

Celuloza kao polialkohol može se oksidisati, a kao rezultat oksidacije pojavljuju se aldehidne, ketonske, karbonilne i karboksilne grupe. Aldehidne grupe nalaze se na mestu 1 na koncu lanca u molekulu celuloze i na mestu 6, takođe na mestima 2 ili 3 ako je obruč piranoze rascepljen. Ketonske grupe se mogu naći na mestima 2 i 3, a karboksilne grupe na mestima 1 i 6, ili na 2 i 3 ako je obruč otvoren. Delimično oksidisana celuloza, tzv. *oksiceluloza*, u pogledu sastava jako je nejednolična i samo je na površini malo oksidisana. U alkalnom medijumu celuloza se može oksidisati i kiseonikom iz vazduha, a rezultat oksidacije se može utvrditi na krajnjim aldehidnim grupama, na primarnim  $\text{CH}_2\text{OH}$ -grupama, ili na sekundarnim hidroksilnim grupama na mestima 2 i 3. Uticaj hlorne vode pri niskoj pH-vrednosti opaža se na cepanje glukozidnih veza uz istovremenu oksidaciju do karboksila na mestu 6. Pod uticajem hipohlorita nastaju aldehidne, a zatim karboksilne grupe na mestu 6, s tim toga nastaju i ketonske grupe na mestima 2 i 3 uz oksidativno cepanje obruča i nastajanje dikarbonskih kiselina; cepaju se i glukozidne veze, kao i obruči između 1 i 2 uz obrazovanje aldehidnih i konačno karboksilnih grupa. Dejstvo perjodata na celulozu je specifično time što se uglavnom odražava na cepanje obruča između 2 i 3, uz nastajanje dialdehida. Azotni dioksid najviše dejstvuje na primarni hidroksil na mestu 6, koji oksidiše do karboksila. Hlordinosid je blag oksidant pri pH 1,7–6,0, ali pri većem pH uvećava se njegovo dejstvo.

**Fizičke osobine celuloze.** C. Nägeli je postavio prvu teoriju o strukturi celuloze na osnovu fizičkih merenja. Po toj teoriji celulozo je izgrađena od veoma malih delića, *micela*, koje su u obliku dugačkih lanaca međusobno vezane u snopice. Novija istraživanja Frey-Wysslinga dokazuju da su osnovni elementi od kojih su izgrađena vlakna celuloze kristalne prirode i lančano međusobno usukani kao struke u konopcu. Obruči glukopiranote nisu dakle samo linearne vezane preko glavnih valenca, nego se mogu do izvesne mere slagati i u kristale pomoću nekih zasada nepoznatih sila. Od lančanih molekula nastaju tako povezivanjem konopci od kristalita, koji se mogu pomoću ultrazvuka izolovati i dokazati pomoću elektronskog mikroskopa. U jednom konopcu vezano je 150–250 lančanih molekula, tako da mu debljina iznosi 5–12 nm, a dužina 2–5 μm. Sledеća veća jedinica sastoji se od 10–25 takvih konopaca, koji sačinjavaju mikrofibre sa promerom  $\sim 25$  nm. Oko 50 mikrofibrila sačinjavaju fibre, koje se već mogu videti pomoću dobrog mikroskopa. Promer tih fibrila iznosi  $\sim 0,2$  μm. Fibre su poslagane u slojevima, između kojih se nalaze pratioci celuloze, i one kao u navojima sačinjavaju lamele ili slojeve u zidovima ćelija (sl. 1). Debljina je lamele  $\sim 0,1$  μm. Grupa tangencijalno

lita, gde su lanci čvrsto međusobno vezani jakim vezama, izmenjuju se u vlaknima sa amorfni područjem, gde je ta veza loša. Tako nedovoljno vezani lanci molekula celuloze dovode do stvaranja veoma tankih kapilara u vlaknu celuloze.

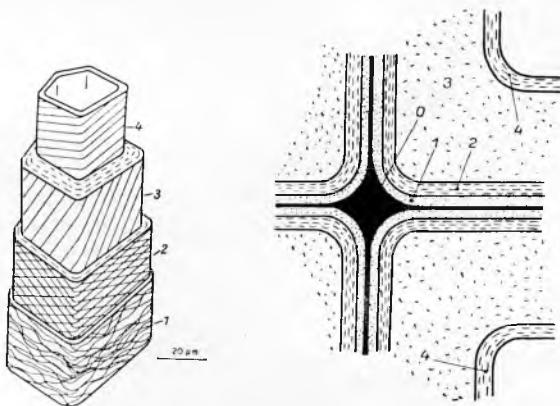
S obzirom na veliki broj jako polarnih hidroksilnih grupa u celulozi, postoji velika privlačnost između celuloze i dipolnih molekula vode. Sorpcijska svojstva celuloze dolaze stoga do izražaja sve dote dok se ne uspostavi ravnoteža. Od sadržaja vlage u celulozi mnogo zavise njene mehaničke i ostale fizičke osobine, a ako je celuloza nakvašena, ona nabubri, i time se te osobine još više menjaju. Struktura i sorpcija vlakana celuloze najviše se menja pod uticajem lužine, a naročito ako se tretira 17–18% tñim NaOH. Tim postupkom, nazvanim mercerizacija (Mercer 1844), vlakna celuloze veoma nabubre, a posle odstranjanja lužine dobiju veliku moć upijanja. Ako se to tretiranje vrši na predivu u nategnutom stanju, vlakna zadrže svoju prvobitnu dužinu, a posle ispiranja dobiju lep sjaj (v. *Apretura*).

Lužinom tretirana celuloza, tzv. *alkalna celuloza*, ima veliku reaktivnu moć, pa služi kao intermedijer pri daljoj hemijskoj preradi. U 17,5%tnom NaOH nerastvorljivi deo celuloze naziva se *alfa-celuloza*, u toj lužini rastvoren deo celuloze koji se dodatkom kiseline taloži naziva se *beta-celuloza*, a onaj deo celuloze koji pri tom ostane u rastvoru naziva se *gamma-celuloza*. Nijedna od te tri frakcije nije hemijski tačno definisana.

Organiski rastvarači, naročito nepolarni, kao na primer ugljen-disulfid i tetrahlorometan, malo prodiru u vlakno celuloze te neznatno utiču na njeno bubreњe. Međutim, polarni rastvarači, kao što su na primer etilni eter, hloroform, benzaldehid, anilin itd., prodiru dublje u vlakna celuloze, a pri tome izazivaju nešto jače bubreњe, ali još uvek neznatno u poređenju sa vodom.

**Rastvarači celuloze.** Za rastvaranje celuloze obično se upotrebljava Schweizerov reagens — kupramonijum-hidroksid (Cuam) — ili kuprietilendiamin (Cuen). To su rastvarači koji se najčešće upotrebljavaju i za viskozimetrijsko određivanje stupnja polimerizacije celuloze. Spravljuju se rastvaranjem čistog kupri-hidroksida u amonijaku ili u etilendiaminu. U kuprietilendiaminu rastvorena celuloza mnogo je otvornija prema oksidativnoj degradaciji u poređenju sa rastvorom u kupramonijum-hidroksidu. U novije vreme je G. Jayme sa saradnicima dokazao da se celuloza može rastvarati sličnim kompleksima drugih metala. Rastvaranjem celuloze u kobalti-etilendiaminu (Cooxenu) dobiva se tamnorveno obojen rastvor koji je malo otporan prema kiseoniku. Rastvor celuloze u cink-etilendiaminu (zincoxen) je malo obojen, a nestabilan. Čisti nikal-hidroksid rastvoren u amonijaku (nioxam) ili, analogno, u etilendiaminu (nioxen), daje modro obojene rastvore celuloze. U poređenju sa odgovarajućim kompleksima s bakrom, rastvarači na bazi nikla manje su osetljivi prema kiseoniku. Naročito je zanimljiv rastvarač na bazi kadmijskog etilendiaminu (Cadoxen), jer daje bezbojne, veoma stabilne rastvore celuloze. Odgovarajući rastvor u amonijaku (cadoxam) teško se spravlja, a uz to je i njegova moć rastvaranja loša. Kompleksi od gvožđa, vinske kiseline i natrijum-hidroksida (EWNN) uz dodatak lužine služi kao veoma dobar i stabilan rastvarač za celulozu. Poznate su dve kompozicije tog rastvarača: jedna je zelene boje, a sadrži, u rastvoru 2 N natrijum-hidroksida, gvožđe, vinsku kiselinu i natrijum u odnosu 1:3:6, druga je mrke boje, u njoj su pomenute komponente u odnosu 1:1:1, a rastvorene su u lužini 2–4 N. Zasada se zeleni rastvor više primenjuje, i to za viskozimetrijska ispitivanja celuloze. G. Jayme je mišljenja da taj rastvarač ne stvara kompleks sa celulozom nego da povećava moć bubrenja do tolike mere da se celuloza rastvari.

**Derivati celuloze.** Kako je napred rečeno, u svakoj od glukoznih jedinica koje sačinjavaju makromolekul celuloze nalaze se po tri alkoholne hidroksilne grupe, jedna primarna na mestu 6 i dve sekundarne na mestima 2 i 3. Sve te grupe, analogno kao hidroksilne grupe običnih nižih alkohola, mogu se esterifikovati, ili eterifikovati, ili na neki drugi način supstituisati. Međutim, za razumevanje reakcija pri preradi celuloze potrebno je uzeti u obzir ne samo hemijsku konstituciju, nego i fizičku strukturu vlakana. Reakcija običnih alkohola odvija se u rastvoru, a celuloza obično ostaje nerastvoren u reakcijskoj smesi i reaktiv teško prodire do hidroksilnih grupa, jer su teško pristupačne u kristalnoj strukturi. Prema tome, najpre će reagovati one hidroksilne grupe koje se nalaze



Sl. 1. Zidovi vlakana celuloze. 0 srednja lamela, 1 primarni zid, 2 spoljni sekundarni zid, 3 srednji sekundarni zid, 4 unutrašnji sekundarni zid

naslaganih lamela sačinjava primarni zid, koji se naslanja na srednju lamelu. Primarni zid sastoji se od neravnomerno poredanih fibri- la, koje su inkrustirane pratiocima celuloze. U pravcu lumenata (šupljine vlakna) nadovezuje se sekundarni zid, koji se sastoji od koncentrično poslaganih lamela. Primarni i sekundarni zidovi mogu se dobro videti pomoću mikroskopa sa polarizovanom svetlošću.

U strukturi vlakana celuloze dokazana je rentgenografski i drugim fizičkim metodama neka neravnomernost. Područja krista-

## CELULOZA

na površini vlakana i one u amorfnom delu skeleta. Tok reakcije u celulozi zavisi, dakle, od više faktora, a naročito od brzine difuzije reaktiva, koja opet zavisi od stupnja bubreženja celuloze u toj smesi. Ako uz to uzmemo u obzir još različitu reaktivnost i položaj hidroksilnih grupa, jasno je da je teško postići potpunu i ravnomernu supstituciju. Potpunost reakcije u stehiometrijskom smislu retko se može postići, a količina supstituisanih grupa je neravnomerna kako u pojedinim lancima molekula tako i u pojedinim delovima vlakana.

Poznat je već veoma velik broj celuloznih derivata koji su sintetički napravljeni; od njih su zasada komercijalno najzanimljiviji esteri i eteri; nastaju pod uticajem kiselina na hidroksilne grupe odn. alkilhalogenida ili alkilsulfata na alkalnu celulozu, a služe kao intermedijeri pri proizvodnji veštačkih vlakana i folija (v. *Celulozni derivati*).

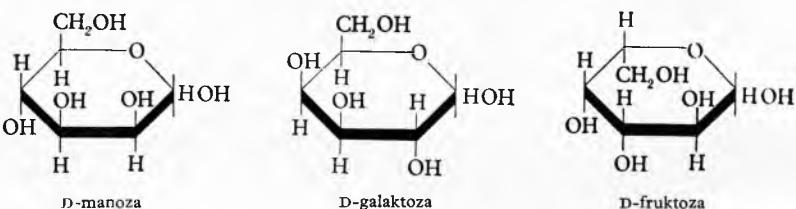
Naročite osobine celuloze mogu se postići uvođenjem novih funkcionalnih grupa na makromolekul celuloze, ili stvaranjem kalemlijenih kopolimera.

**Celuloza od drveta.** Do sada opisane osobine celuloze odnosile su se na čistu celulozu koja je dobivena od očišćenog pamuka. Međutim, celuloza koja se može dobiti od drveta znatno se razlikuje od ranije pomenute celuloze ne samo po spoljašnjem izgledu i dužini vlakana nego i po drugim fizičkim, a naročito i po hemijskim osobinama.

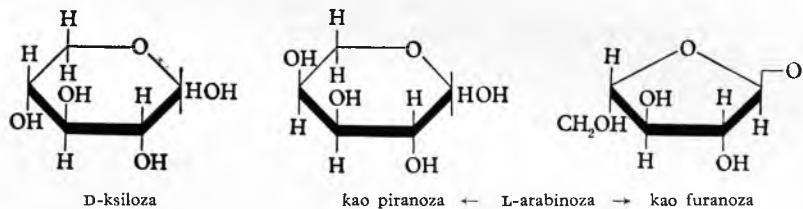
Te razlike potiču od sastava upotrebljenog drveta i od postupka po kojem je celuloza bila izolovana. Za razliku od celuloze od pamuka, celuloza od drveta pri potpunoj hidrolizi ne daje samo čistu glukuzu nego i druge vrste šećera. Apsolutno suva drvna supstanca sadrži uz celulozu i znatnu količinu viših i nižih polimera ugljenih hidrata, koje nazivamo *hemicelulozama*, a uz njih drvna supstanca sadrži još lignin i tzv. *ekstraktivne supstance*, kao što su smole, masti, proteini i mineralne supstance. Prema L. E. Weiseu grafički je prikazan sastav drvne supstance na slici 2.

Svi ugljeni hidrati koji se nalaze u drvnoj supstanci, a koji se sastoje od celuloze i hemiceluloze, nazivaju se zajedničkim imenom *holoceluloza*. Taj deo drvne supstance prvi je izolovao E. Schmidt pomoću hlorodioksida. Na čistu celulozu u drvetu naslanjavaju se polisaharidi koji, u poređenju sa čistom celulozom, imaju kraći lanac u molekulu. U tu grupu spadaju polisaharidi koji uglavnom sačinjavaju beta-celulozu, te su rastvorljivi u lužini, a kiselina ih hidrolizira. Slične osobine pokazuju i ostale hemiceluloze. Pod uticajem hidrolize raspadaju se heksozani u pentozani u pentoze. Uz pentozane nalaze se u manjoj količini još i

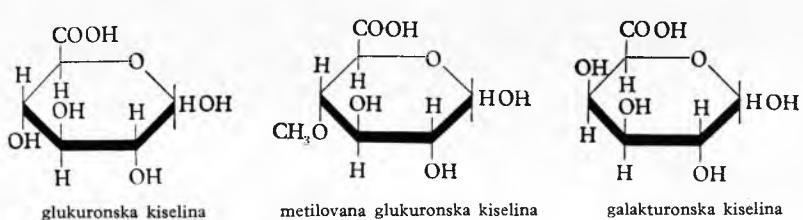
metilpentozani i pektini. U drvetu četinara dolazi uvek u najvećoj količini manan kao glavni predstavnik heksozana; u drvetu lišćara i travama nalazi se manje heksozana, a više pentozana. U poređenju sa celulozom imaju heksozani znatno kraći lanac u molekulu. Pokraj manana nalaze se u nekim vrstama četinara i lišćara iz grupe heksozana još galaktan i levulan, koji se pri hidrolizi raspadaju u galaktozu i fruktozu. Osnovne jedinice od kojih su izgrađeni heksozani jesu dakle D-manoza, D-galaktoza i D-fruktoza:



Od pentozana najviše je zastupljen ksilan, koji je izgrađen u obliku kraćeg lanca od D-ksiloze, i araban, koji je izgrađen od L-arabinoze. Osnovne jedinice od kojih su izgrađeni pentozani, prikazane su dakle ovim formulama:



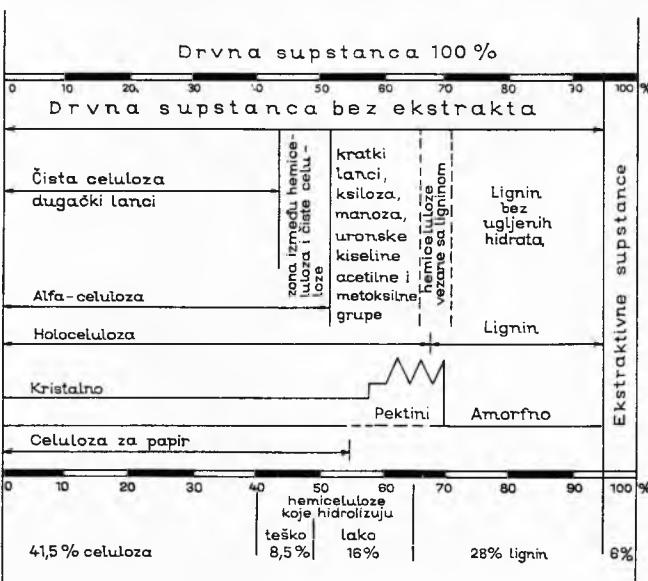
Uz pomenute polimere nalaze se još i uronske kiseline, glukuronska i galakturonska kiselina, koje su delimično metilovane:



Pod uticajem hlorovodonične kiseline pentozani se raspadaju u pentoze, a ove usled hidrolize daju furfural. Analogno, od metilpentozana dobiva se pri destilaciji sa hlorovodoničnom kiselinom metilfurfural. Pokraj heksozana u pentozama nalaze se u drvetu još i mešani polisaharidi kao što su glukomanan, galaktoglukomanan, araboksilan, metilglukuronoksilan itd.

Polisaharidi koji imaju u molekulu ostatke uronske kiseline nazivaju se poliuronidi. To su amorfne supstance rastvorljive u vodi i u slabim lužinama, a nerastvorljive u alkoholu. U hidrolizatu tih supstanci može se dokazati D-glukuron i D-galakturonska kiselina, a iz njihove prisutnosti može se zaključiti da su prisutni i pektini, jer se smatra da su oni izgrađeni u obliku lanca od ostataka α-D-galakturonske kiseline na kojoj su karboksilne grupe većim delom metilovane.

*Lignin* je amorfna svetložuta ili mrka materija kojom su obložena celulozna vlakna u drvetu. Ta materija daje celulozi odrvenjen karakter, a drvetu potrebnu čvrstinu. Lignin je sakupljen u drvetu većim delom u srednjoj lameli, a u znatnim količinama, naročito lignin četinara, nalazi se i u unutrašnjosti vlakana između ćelija. Sadržaj lignina u drvetu zavisi od vrste, starosti i mesta u stablu, a iznosi 20–30%. Danas još nije poznat metod koji bi omogućio kvantitativno izolovanje lignina u nativnom, tj. prirodnom stanju. Zasada su nam samo poznata dva, u principu potpuno različita postupka za kvantitativno razdvajanje lignina od ugljenih hidrata iz drvne mase: jedan se zasniva na rastvaranju ugljenih hidrata da bi se izolovao lignin, a drugi na rastvaranju lignina da bi se izolovali ugljeni hidrati. U oba slučaja imamo dakle uslove



Sl. 2. Hemijski sastav drveta

koji negativno utiču na prirodne osobine lignina. Ako se drvo hidrolizira pomoću sumporne kiseline, dobiva se Klasonov lignin, a hidroliza jako koncentrovanom hlorovodoničnom kiselinom daje Willstätterov lignin. Oksidacijom pomoću perjodne kiseline i naknadnom hidrolizom može se izolovati »perjodatni« ili Purvesov lignin, a Freudenbergov lignin ili »Cupro-xam-lignin« može se izolovati pomoću Schweizerova reagensa. Nativni lignin može se zasada samo delimično izolovati rastvaranjem, i za to su poznata dva metoda: po Braunsu to se postiže ekstrakcijom etanolom pri sobnoj temperaturi i naknadnim prečišćavanjem do konstantnog sadržaja metoksila, a po Björkmanu mlevenjem drvnog brašna u toluolu i naknadnim rastvaranjem u dioksanu sa malim sadržajem vode. Nativni lignin je svetložute boje, a hemijskom promenom menja mu se ne samo boja nego takođe rastvorljivost i ostale fizičke osobine. Molekulskla težina lignina zavisi od postupka upotrebljenog za njegovo izolovanje. Značajni su za lignin ultraljubičasti i infracrveni spektri, pomoću kojih se mogu dokazati vrsta lignina i njegove funkcionalne grupe. Konstitucija lignina još nije tačno utvrđena, ali se smatra da je izgrađen kao heteropolimer od supstituisanih fenilpropanskih jedinica.

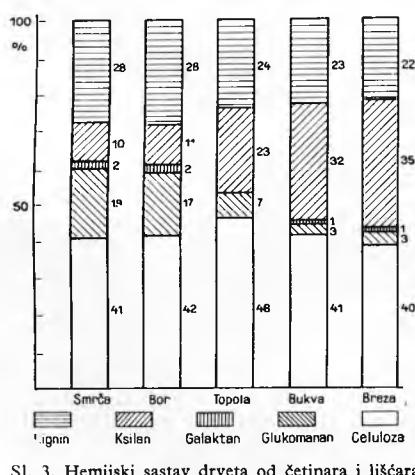
Još nije sa sigurnošću utvrđeno da li je lignin hemijski vezan na hemiceluloze i na celulozu.

*Ekstraktivne supstance* kao što su smole, masti, štavila, boje i azotna jedinjenja mogu se odvojiti iz drveta pomoću odgovarajućih neutralnih rastvarača. Količina tih supstanci je relativno mala, a veoma različna u zavisnosti od vrste drveta. Od mineralnih supstanica obično se nalaze u drvetu kalcijum-oksalat i silikati.

Prema napred rečenom glavne su komponente u drvetu: celuloza, hemiceluloze i lignin. Njihov međusobni odnos, međutim, nije uvek isti, već se razlikuje prema vrsti drveta, kao što se vidi na sl. 3.

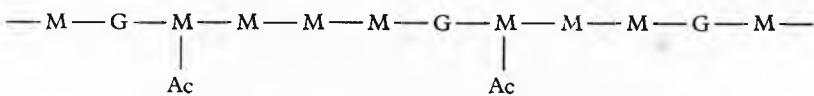
Sadržaj celuloze obično iznosi nešto više od 40%, samo u topoli je ima  $\sim$  46%. Karakteristično je za lišćare da im se hemi-celuloze sastoje uglavnom od ksilana, a da je sadržaj glukomanana neznatan. Hemiceluloze četinara sastoje se uglavnom od glukomana uz znatan sadržaj ksilana.

Znatna razlika je između četinara i lišćara i u sadržaju lignina

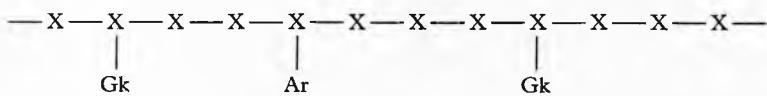


### Sl. 3. Hemski sastav drveta od četinara i lišćara

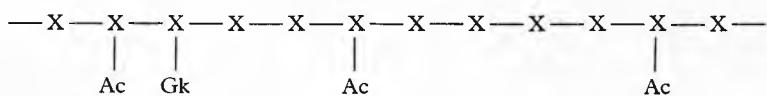
pomenute razlike između hemiceluloza lišćara i četinara prikazane su ovim shemama:



Glukomanan od četinara. G = glukoza, M = manzoza, Ac = acetil

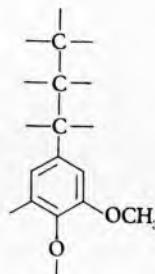


Ksilan od četinara. X = ksiloza, Gk = glukuronska kiselina, Ar = arabinosa

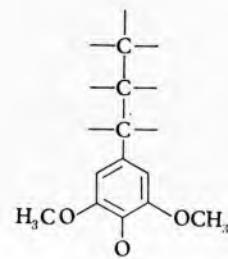


Ksilan od lišćara. X = ksiloza, Gk = glukuronska kiselina, Ac = acetil

I u pogledu konstitucije lignina postoji razlika između četinara i lišćara. Dok se na jedinicama fenilpropana, od kojih je izgrađen lignin, nalazi u ligninu četinara samo po jedna metoksilna grupa, u ligninu lišćara obično su po dve:



### osnovna jedinica lignina od četinara



### osnovna jedinica lignina od lišćara

U lišćarima nalazi se  $\sim 90\%$  lignina u srednjoj lameli između vlakana, a u četinarima na tom mestu nalazi se samo  $\sim 70\%$ ; preostala količina lignina nalazi se u unutrašnjosti ćelija.

Razlika između četinara i lišćara postoji i u pogledu sadržaja i sastava ekstraktivnih supstanci. Tako se ekstraktive supstance lišćara uglavnom sastoje od masnih kiselina, a ekstraktivne supstance četinara od smese smolnih i masnih kiselina. U boru se obično nalaze još sterini i viši alkoholi.

Između četinara i lišćara postoji velika razlika i sa morfološkog gledišta. Ta se razlika odražava naročito na dužini i obliku vlakana celuloze. Tako je utvrđeno da je dužina vlakana celuloze od smrče 3,4 mm, od bora 3,1 mm, od breze 1,2 mm, od topole 1,1 mm, a od bukve 0,9 mm. Debljina vlakana i odnos debljine vlakana prema debljini zida znatno se razlikuju naročito kod lišćara. Bukva ima naročito debeo zid, a mali lumen, te su stoga njena vlakna mnogo kraća u poređenju sa vlaknima topole. Razumljivo je da dužina i debljina vlakana celuloze zavise od starosti i mesta u stablu. Za lišćare je karakteristična prisutnost traheja i znatna količina sržnih zrakova (parenhima), koji imaju veliki uticaj na hemijske i fizičke osobine celuloze. Razlika u sastavu celuloze između četinara i lišćara u tom pogledu je znatna, jer četinari imaju  $\sim 95\%$  vlakana u obliku traheida, a samo  $\sim 5\%$  parenhima iz sržnih zrakova. Lišćari, kao topola i breza, imaju  $\sim 25\%$  traheja, 10% parenhima, a ostalo su vlakna kao traheide. Bukva, međutim, ima  $\sim 32\%$  parenhima i 31% traheja, dakle ima srazmerno malu količinu vlakana u obliku traheida. Postoji znatna razlika između četinara i lišćara i u zapreminskoj težini drveta, a i to dolazi do izražaja pri hemijskoj preradi. Prosečne vrednosti za zapreminsku težinu drveta teško je odrediti, a može se uzeti za smrču 0,40, za bor 0,41, za brezu 0,51, za topolu 0,43, a za bukvu 0,58 kp/dm<sup>3</sup>. Treba još napomenuti da četinari sadrže pritisnuto drvo sa debelim okruglim celijama uz veliki sadržaj lignina, a lišćari izvučeno drvo sa velikim sadržajem celuloze,

a malim sadržajem lignina. Te razlike između četinara i lišćara znatno se odražavaju kako na hemijskim tako i na mehaničkim osobinama celuloze koja se iz njih izoluje.

#### INDUSTRISKA PROIZVODNJA CELULOZE

U svom početku proizvodnja celuloze za izradu papira bila je zasnovana na preradi pamučnih i lanenih krpa, koje su posle seckanja i kvašenja ostavljene u vlažnom stanju da bi pod uticajem mikroorganizama omekšale. Tako delimično istruke krpe bile su oprane i razvlaknjene te upotrebljene za izradu papira. Prvi počeci rada na proizvodnji celuloze na hemijsko-tehnološkoj osnovi zabeleženi su tek oko 1853, kada je Francuz Mellier dobio celulozu od slame, a Englez Watt i Amerikanac Burgess iz drvene sečke, izlužujući te sirovine lužinom na višoj temperaturi. Na istom principu osnovana je prva fabrika natronskih celuloza oko 1860 u Pensylvaniji. Taj natrionski postupak usavršili su Nemci Dresel (1870) i Dahl (1879), tako da se sada po tzv. sulfatnom postupku proizvodi celuloza bolje kakvoće na ekonomičniji način.

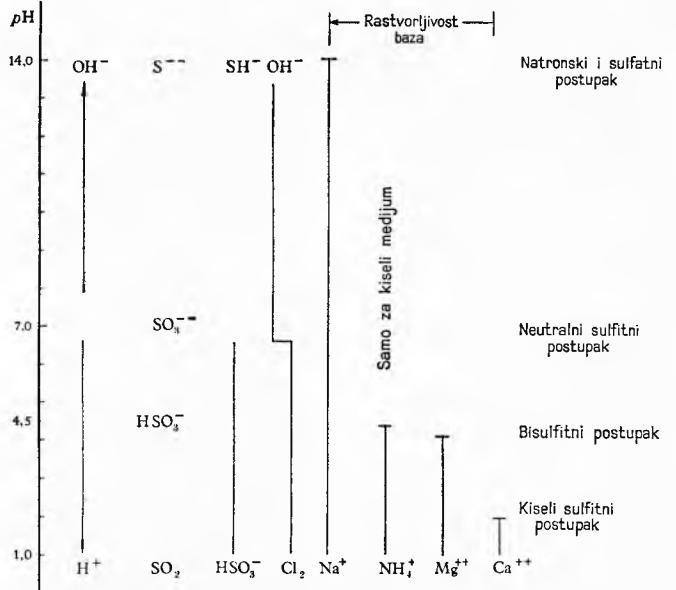
Amerikanac Tilghman našao je (oko 1863) postupak za razvlaknjivanje drveta pomoću sumporatne kiseline u dodatak kreča. Nezavisno od njega započeli su Ekman (1874) u Švedskoj i Mitscherlich (1876) u Nemačkoj sa proizvodnjom celuloze na istoj osnovi. Na našoj teritoriji u Podgori kod Gorice zasnovali su Austrijanci Ritter i Kellner (1878) proizvodnju celuloze po istom postupku, ali direktnim zagrevanjem reakcijske smese.

Na bazi hrana i lužine započeo je proizvodnju celuloze od slame Francuz de Vain (1921), a taj postupak je kasnije usavršio Pomilio u Italiji (1938). Na istom principu proizvodi se sada celuloza od slame kontinuelno po postupku Pomilio-Celdecor.

Najnovijim istraživanjima razrađuju se postupci koji treba da omoguće što veće iskorишćenje drvene mase ako je u pitanju proizvodnja celuloze za izradu papira. Ako je, pak, u pitanju proizvodnja celuloze za dalju hemijsku preradu, traže se naročiti postupci za njeno oplemenjivanje, da bi bila po hemijskim osobinama što sličnija pamuku.

Svi do sada poznati industrijski postupci za delignifikaciju drveta i travā zasnivaju se na iskorištavanju dejstva svega nekoliko neorganskih jedinjenja u baznom, neutralnom i kiselim medijumu, a prikazani su u sl. 4. To su natronski i sulfatni postupak u baznom medijumu, neutralni sulfitni u slabo baznom i neutralnom medijumu, bisulfitni u slabo kiselim, a kiseli sulfitni u jako kiselim medijumu. Za bisulfitni i kiseli sulfitni postupak mogu se upotrebljavati kako lako rastvorljive tako i samo delimično rastvorljive baze, za neutralni i bazni sulfitni postupak mogu se upotrebljavati samo lako rastvorljive baze. Primenuju se još i kombinovani i višestepeni postupci, koji omogućuju naročite efekte s obzirom na prinos i na osobine proizvoda. Kombinovana upotreba lužine i hrana primenjuje se za preradu slame i drugih poljoprivrednih otpadaka.

Sirovina za proizvodnju celuloze uglavnom je drvo od četinara, kao smrča, jela i bor, i od lišćara kao topola, bukvica i breza; od travā (*Gramineae*) dolaze u obzir, iz naših krajeva: stabljike od svih vrsta žita, a pod naročitim uslovima i od kukuruza i sirkice; iz Sredozemlja: stabljike od pirinča i trave esparto; iz tropskih krajeva: bambus i šećerna trska posle ekstrakcije šećera (bagasa). U Rumuniji, na delti Dunava, kultivira se i iskorišćava trska *Phragmites communis*, a u Italiji i Indiji, trska *Arundo donax*.



Sl. 4. Pregled hemijsko-tehnoloških postupaka za proizvodnju celuloze od drveta i travā

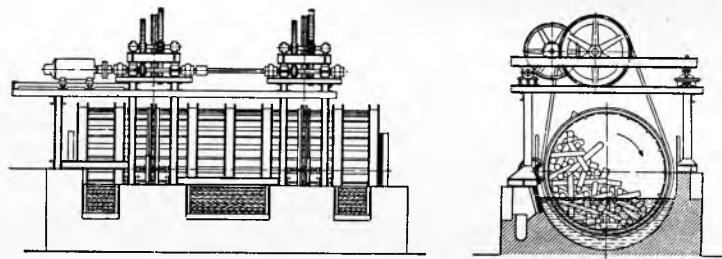
#### Transport i priprema drveta za hemijsku preradu

Drvo se transportuje u obliku balvana, oblica ili cepanica. Najeffektivniji je transport vodom, a ako on nije moguć, drvo se transportira železnicom ili kamionima. Isporučeno drvo ostavlja se na drvnom prostoru u skladištima ili na gomilama; u svakom slučaju treba paziti da se spriči požar i razvitak mikroorganizama koji štetno utiču na te sirovine. Ako drvo leži na drvnom prostoru više meseci, gube se iz njega ekstraktivne supstance pa se lakše prerade, jer se pri preradi ne pojavljuje smola. U pogledu mehaničkih osobina celuloze, međutim, bolje je ako se drvo preradi u potpuno svežem stanju.

**Priprema drveta za hemijsku preradu** sastoji se od čišćenja drveta, izrade sečke i skladištenja sečke.

**Cišćenje drveta** vrši se obično u fabrici pomoću naročitih uređaja na jedan od ovih načina: a) ljuštenje pomoću rotirajućih noževa; b) trenje pomoću oruđa koje je tvrde od drveta; c) trenje oblice o oblicu nasuvo ili u vodi; d) hidraulički (s jakim mlazom vode).

Za sve postupke, sem prvoga, preporučljivo je da se drvo prethodno namaka u hladnoj ili toploj vodi. Razumljivo je da se prema prilikama odabira najpodesniji uređaj, da bi se postigao najbolji efekt uz najmanji gubitak drvene mase, jer gubitak drveta iznosi pri ljuštenju noževima 10...20%; trenjem oblice jedne o drugu 1...2%, ljuštenjem zupčastim oruđem (Cambio) 0...2%, a hidraulički 2...3%. Stoga se najčešće upotrebljavaju uređaji u

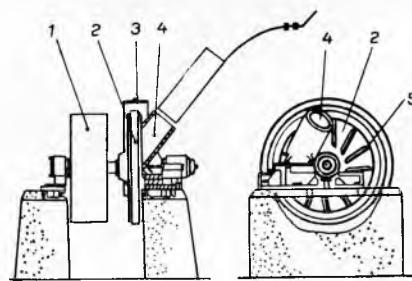


Sl. 5. Bubanj za odstranjivanje kore

kojima se drvo čisti trenjem oblice o oblicu dok prolazi kroz velike rotirajuće bubnjeve koji su delom zaronjeni u vodu (sl. 5).

U novije vreme prave se ogledi s postupkom za odstranjivanje kore u šumi, koji se osniva na tome da se uvođe naročiti otrovi u transpiracijski tok živa drveta, usled čega drvo ugine, pa se kora odeli od kambijuma i može se bez teškoća odstraniti.

**Izrada sečke** predstavlja veoma značajan deo tehnološkog procesa u hemijskoj preradi drveta, jer je za svaki proces delignifikacije neophodno da se omogući ravnomerna impregnacija drveta upotrebljenim hemijskim sredstvom u što kraćem vremenu. Stoga se očišćeno drvo mora iseckati na određenu veličinu sečke,



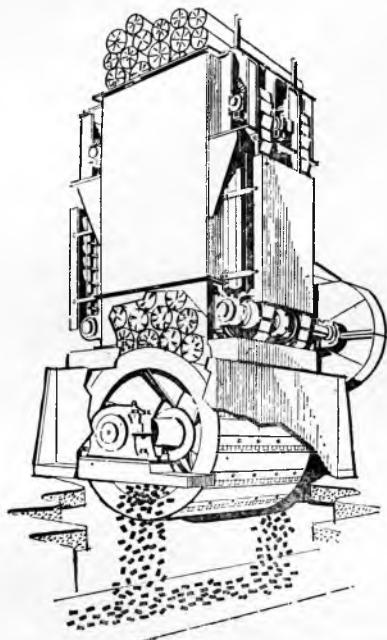
Sl. 6. Sekira za izradu drvene sečke. 1. zamajac, 2. obrtna ploča s noževima, 3. zaštitno kućište, 4. žleb za dovodenje drveta

sa što manje otpadaka u obliku velikih kvrga ili sitno izdrobljene piljive. Velike kvrge moraju se ponovo drobiti uz znatnu potrošnju energije, a sitno izdrobljeno drvo predstavlja veoma loš materijal te se obično spaljuje.

Sa povećanjem dužine sečke povećava se prosečna dužina vlakanica, ali ako je dužina veća od 40 mm, ostaje sredina sečke neraskuvana zbog nedovoljne impregnacije. I u pogledu debljine

sečke postavljaju se strogi propisi, jer previše debela sečka ostaje u sredini neraskuvana i tamno obojena zbog kondenzacije lignina, a previše tanka sečka izložena je prenaglo hemijskom procesu, što loše utiče na osobine i prinos proizvoda.

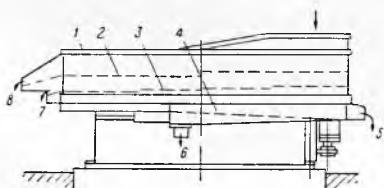
Sekira za izradu sečke sastoji se od jake čelične ploče na kojoj je pričvršćeno 4, 8, 10 ili 12 noževa pod kutom od  $45^\circ$  prema ravni te ploče. Ploča se okreće sa 300–400 obrtaja u minuti (sl. 6).



Sl. 7. Uredaj za sečanje drveta (Söderhamns)

U novije vreme uvodi se u upotrebu novi tip uređaja za sečanje drveta, kojim bi trebalo da se postigne mnogo ravnomerniji oblik sečke. Taj uređaj je prikazan na sl. 7.

Dobivena sečka mora se prebrati pomoću naročitih uređaja, kao što je npr. Beznerov (sl. 8), da bi se odstranilo sitno izdrobljeno drvo i veće kvrge. Ako su noževi na sekiri oštiri i pravilno postavljeni, ne sme biti više od 0,7–1,2% tog izdrobljenog materijala, a količina kvrge zavisi od vrste drveta, no obično ne prelazi 1,0%.



Sl. 8. Uredaj za prebiranje drvne sečke.  
1 sanduk za sita, 2, 3, 4 sita, 5, 6 izdrobljeno  
drvno, 7 sečka za kuvanje, 8 kvrge

Tako pripremljena sečka ostavlja se u silosima ili u velikim gomilama na otvorenom drvnom prostoru i odande se pneumatski ili pomoću transporterata prenosi na preradu. Ako je sečka uskladištena na otvorenom prostoru, lakše se odstranjuju terpentinska ulja a smola je izložena jačoj oksidaciji, pa se stoga taj materijal lakše preraduje. Opoža se, međutim, neznatan gubitak drvne supstance, sečka je tamnije boje, pa je stoga i celuloza u nebeljenom stanju tamnija, a ako se beli, troši se nešto više hlora. Pomenuti nedostaci mogu se ipak tolerisati u poředenju sa troškovima za gradnju silosa i za potrebnu manipulaciju.

#### Kuvanje celuloze i regeneracija luga

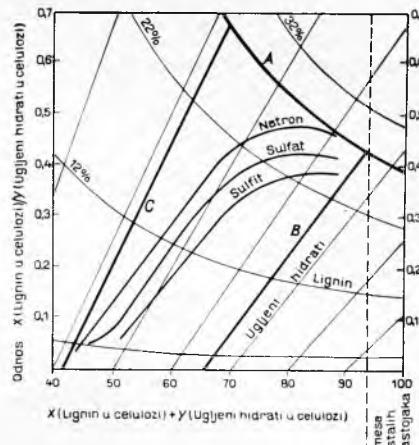
Kuvanje celuloze provodi se u naročitim kotlovima diskontinuelno ili kontinuelno do određenog stepena delignifikacije pod odgovarajućim tehničkim uslovima. Pri tome se uz lignin odstranjuju u većoj ili manjoj meri takođe hemiceluloze i ekstraktivne supstance, prema vrsti i osobinama celuloze koja treba da

se proizvede. Kako se lignin većim delom nalazi u srednjoj lameli, to znači da se taj proces mora uglavnom odigravati oko te lamele da bi se postiglo potrebno razvlaknjivanje sečke. Ako se, pak, zahteva veći stepen delignifikacije uz potpunije odstranjivanje hemiceluloza, taj proces zadire i u unutrašnjost zidova ćelija.

Postignuti stepen delignifikacije određuje se na osnovu direktnog ili indirektnog određivanja sadržaja lignina u proizvedenoj celulozi, pomoću hlora, permanganata ili hipohlorita. Najčešće se stepen delignifikacije sada određuje pomoću permanganata, a izražava se kao »Kappa-broj«.

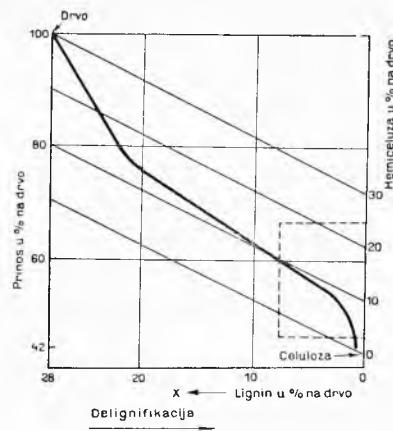
Proces kuvanja celuloze može se grafički prikazati pomoću Rossova dijagrama, ili dijagrama LH (lignin-hemiceluloze) po Giertzu, ili Schmiedova dijagrama.

U Rossovom dijagramu (sl. 9) prikazano je poređenje kuvanja celuloze od iste vrste drveta po natronskom (soda-postupku), kraft-postupku i sulfitnom postupku. Na ordinati su nanesene vrednosti za odnos  $x/y$ , a na apscisi za zbir  $x + y$ , gde  $x$  predstavlja količinu lignina, a  $y$  količinu ugljenih hidrata u celulozi. Debela crta  $A$  predstavlja početni sadržaj lignina, debela crta  $B$  početni sadržaj ugljenih hidrata u drvetu, a debela crta  $C$  najmanji sadržaj ugljenih hidrata koji se može postići pri kuvanju te vrste drveta. Vertikalna isprekidana tanka crta kroz presek crte  $A$  i  $B$  prikazuje maksimalni sadržaj ugljenih hidrata i lignina u nekuvanom



Sl. 9. Rossov dijagram

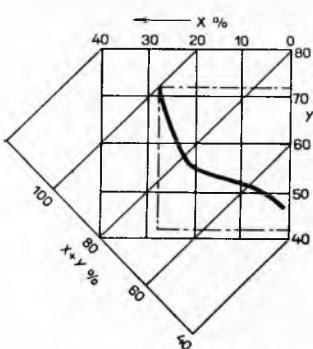
drvetu, koji iznosi  $\sim 94\%$ ; preostalih 6% predstavlja smesu ostalih primesa u drvetu. Ako se prati proces kuvanja drveta po tom dijagramu zdesna nalevo, vidi se da se sa trajanjem kuvanja umanjuju vrednosti za prinos ( $x + y$ ), kao i za odnos sadržaja lignina prema sadržaju ugljenih hidrata ( $x/y$ ), jer se lignin rastvara.



Sl. 10. LH-dijagram

Analogno je prikazan proces kuvanja celuloze po sulfitnom postupku na dijagramu LH po Giertzu (sl. 10) i Schmiedovom dijagramu (sl. 11).

U početku kuvanja najpre se rastvaraju hemiceluloze, a lignin prelazi u rastvor samo delimično; u drugom stepenu kuvanja uglavnom se rastvara lignin. U poslednjem stepenu kuvanja lignin se malo rastvara, a započinje rastvaranje celuloze. Pri proizvodnji celuloze treba naročito paziti da se proces delignifikacije vodi tako da se uz odvajanje lignina odvoji samo onaj deo ugljenih hidrata, kao hemiceluloze, koji nije potreban u konačnom proizvodu, a da se celuloza u svakom slučaju očuva u neštećenom stanju. Ako je u pitanju proizvodnja celuloze za dalju hemijsku preradu, zahteva se proizvod sa što većim sadržajem alfa-celuloze, a što manjim sadržajem njenih pratićaca. Za proizvodnju papira potrebna je celuloza sa određenim sadržajem hemiceluloze, a zato naročito prozirne



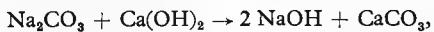
Sl. 11. Schmiedov dijagram

papire, kao što je crtaći papir ili pergamin, zahteva se da su u celulozi pokraj hemiceluloza očuvane i pektinske supstance. Za omotne papire, a naročito za valoviti karton, upotrebljava se proizvod koji se, s obzirom na sadržaj lignina i drugih pratićaca, još ne može smatrati celulozom, pa se naziva *poluceluloza*. U tom slučaju postiže se visok stepen iskorišćenja drvene mase: 75%. Primjenom još blažih hemijsko-tehnoloških uslova za omekšavanje drvene sečke i naknadnim defibrovanjem pomoću naročitih rifajnera (v. str. 577), postiže se prinos do 88%. Najviši stepen iskorišćenja drvene mase (95–98%) postiže se brušenjem, dakle samom mehaničkom preradom drveta; tako dobiveni proizvod, *drvjeniča*, upotrebljava se najviše za proizvodnju novinskog papira. Postoje, dakle, mogućnost da se primenom naročitih hemijskih, hemijsko-mehaničkih i mehaničko-tehnoloških postupaka iz drveta dobije niz proizvoda različitih osobina: od celuloze preko poluceluloze do hemijske i mehaničke drveniča.

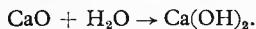
#### NATRONSKI I SULFATNI POSTUPAK

Natronski (soda-) i sulfatni postupak za proizvodnju celuloze u osnovi oba upotrebljavaju natrijum-hidroksid za delignifikaciju drveta, a razlikuju se po tome što se pri regeneraciji otpadnog luga izgubljeni natrijum pri natronskom (soda-) postupku nadoknađuje karbonatom ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), a pri sulfatnom sulfatom ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

U prvom slučaju se dodati natrijum-karbonat, zajedno sa karbonatom koji nastaje pri spaljivanju organske supstance u otpadnom lugu, kausticiranjem pretvara u hidroksid:



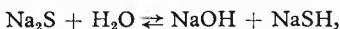
koji se onda ponovo upotrebljava za kuvanje celuloze. Kalcijum-karbonat koji se pri kausticiranju taloži pretvara se u rotirajućim pećima u oksid, da bi se ponovo upotreboio za kausticiranje:



U drugom slučaju, tj. kad se natrijum nadoknađuje sulfatom, taj se pri spaljivanju otpadnog luga redukuje u sulfid,



koji se u vodenom rastvoru hidrolizuje,



tako da uvećava sadržaj hidroksida, a istovremeno nastali hidrosulfid pozitivno utiče kao aktivni reagens na tok reakcije u procesu delignifikacije. Aktivne su alkalije u lužini, dakle, u natronskom postupku  $\text{NaOH}$ , a u sulfatnom  $\text{NaOH}$  i  $\text{Na}_2\text{S}$ , pri čemu se kao količina efektivnih alkalija smatra sadržaj  $\text{NaOH} + 0,5 \text{Na}_2\text{S}$  u lužini. Sadržaj sulfida u odnosu prema količini celokupnih ili prema količini aktivnih alkalija u lužini predstavlja vrednost koja se naziva *sulfiditet*. U novije vreme ta se vrednost obično uzima u odnosu na sadržaj aktivnih alkalija, pa se izražava kao:

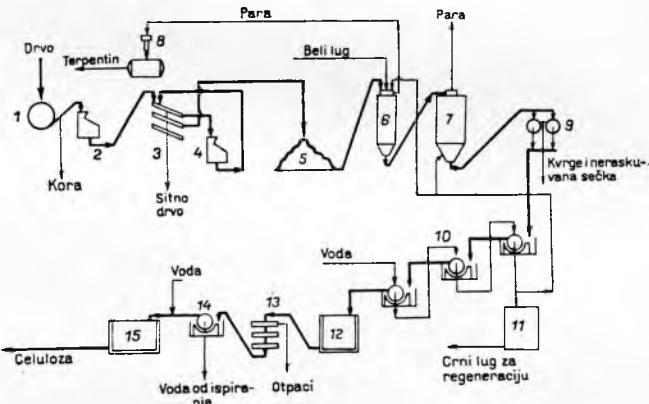
$$\frac{(\text{Na}_2\text{S}) \cdot 100\%}{(\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S})},$$

a sve se preračunava na  $\text{Na}_2\text{S}$ . Sulfiditet zavisi od efekta regeneracije upotrebljenih hemikalija.

S obzirom na preimcušta sulfatnog postupka, sada se natronski postupak veoma retko primenjuje, a i tamo gde dolazi u obzir, obično se radi sa malim dodatkom sulfida.

**Sulfatni postupak** (sl. 12). Na proces delignifikacije drveta po sulfatnom postupku i na osobine proizvoda utiču mnogi faktori, a naročito vrsta i kakvoća drveta, koncentracija i sastav upotrebljenog luga, visina temperature i trajanje kuvanja.

Što se tiče vrste i kakvoće drveta karakteristično je za sulfatni postupak da je upotrebljiv za preradu drveta svih vrsta, četinara i lišćara (i za stabljike svih vrsta trava), a kakvoća i čistoća drveta podešava se prema vrsti konačnog proizvoda. Važan faktor za svaku vrstu drveta je njegova zapreminska težina, jer od te težine zavisi prinos celuloze i stupanj korišćenja zapremine kotla. Sem toga od gustoće drveta zavisi takođe brzina impregnacije sečke i trajanje kuvanja. U alkalnom postupku lužina prodire u sečku sa svih strana usled bubrežnog strukturnih elemenata, pa je time omogućena mnogo brža impregnacija nego u neutralnom i kiselom postupku, gde upotrebljeni rastvor prodire uglavnom u pravcu traheida.



Sl. 12. Sulfatni postupak proizvodnje celuloze. 1 bubanj za čišćenje drveta, 2 sekira, 3 prebirac sečke, 4 drobilica, 5 skladište sečke, 6 kotač za kuvanje celuloze, 7 zbirni kotač za kuvanu celulozu, 8 kondenzator terpentina, 9 hvatači kvrga, 10 filtri za pranje celuloze, 11 rezervoar crnog luga, 12 rezervoar oprane celuloze, 13 prebiraci celuloze, 14 uređaj za odvodnjavanje, 15 rezervoar celuloze

**Koncentracija lužine** zavisi od količine upotrebljenih alkalija i od količine upotrebljene tečnosti u odnosu prema količini drvene sečke. Ako je obezbedena dobra cirkulacija luga u kotlu, može se upotrebiti manji odnos tečnosti prema drvetu, jer time se uvećava koncentracija, a istovremeno se rasterećuje regeneracija luga. Potrebna količina aktivnih alkalija zavisi od vrste sirovine koja se preradi i od vrste proizvoda. Za proizvodnju tvrdke (kraft-) celuloze od četinara potrebitno je 15–18% aktivnih alkalija, računato kao  $\text{Na}_2\text{O}$ , na težinu apsolutno suvog drveta, a za mekanu celulozu koja treba da se beli uvećava se ta količina na 24–28%. Za postizanje potrebe koncentracije, odnosno potrebnog odnosa drvo : tečnost, razblažuje se lužina crnim otpadnim lugom na 40–60%. Time se uvećava gustoća otpadnog luga, smanjuje se potrošnja pare za isparivanje i uvećava se njegova kalorična vrednost pri spaljivanju. Početna koncentracija lužine s obzirom na sadržaj aktivnih alkalija iznosi 50–40 g/l  $\text{Na}_2\text{O}$ . Sirovine sa manjim sadržajem lignina preradju se sa manjim količinama alkalija.

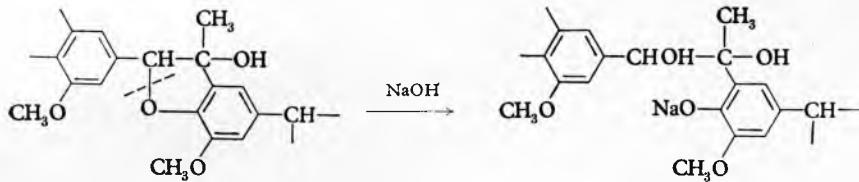
Brzina reakcije zavisi od koncentracije i sastava upotrebljene lužine ne samo s obzirom na sadržaj  $\text{NaOH}$  nego i na sadržaj  $\text{Na}_2\text{S}$ . Negoželjni uticaj slobodnih OH-jona u velikoj koncentraciji na rastvaranje ugljenih hidrata može se ublažiti dodatkom  $\text{Na}_2\text{S}$ . Ako je sulfiditet manji od 12%, što odgovara dodatku ~3%  $\text{Na}_2\text{S}$ , dobiva se proizvod koji po osobinama odgovara više natronskoj nego sulfatnoj celulozi. Obično se održava sulfiditet pri preradi četinara na ~30%, a za lišćare na 25%.

**Trajanje kuvanja** zavisi, dakle, od količine i koncentracije upotrebljenih efektivnih alkalija, od sulfiditeta i naročito od visine temperature. Uvećavanjem bilo kojeg od tih faktora u određenim granicama može se skratiti trajanje kuvanja uz odgovarajući prinos i osobine proizvoda. Obično se celuloza kuva po natronskom i sulfatnom postupku na temperaturi ~175 °C, a već male razlike u

temperaturi jako utiču na trajanje kuvanja za isti stepen delignifikacije. Hägglund i Hedlund su utvrdili da povećanje temperature za  $10^{\circ}\text{C}$  skraćuje trajanje kuvanja na polovinu vremena pri istom prinosu, a u temperaturnom intervalu od  $150$  do  $170^{\circ}\text{C}$  i kod sulfiditeta od 31%. Vrednosti za trajanje i temperaturu kuvanja mogu se izraziti kao jedna promenljiva pomoću takozvanog H-faktora. Taj faktor izražava površinu pod krivom koja predstavlja zavisnost relativne reakcijske brzine od vremena. Bilo kojom kombinacijom vremena i temperature kuvanja sa istim H-faktorom postiže se proizvod sličnih osobina, jer je stepen delignifikacije funkcija toga faktora. Značaj H-faktora dolazi najviše do izražaja pri kontinuelnom postupku delignifikacije drveta.

*Hemizam delignifikacije drveta* po natronskom i sulfatnom postupku još nije dovoljno ispitani i objašnjen. Utvrđeno je, međutim, da se taj proces i pri prvom i pri drugom pomenutom postupku može podeliti u tri razdela. U prvom razdelu apsorbuje drvna sečka lužinu, u drugom stupa apsorbovanu lužinu u reakciju sa ligninom, a u trećem prelaze u rastvor proizvodi koji su nastali raspadanjem lignina. Razumljivo je da nedovoljno poznavanje konstitucije lignina otežava rešavanje problema hemijskih reakcija u procesu delignifikacije, pa pojedini autori imaju različita mišljenja o tom procesu.

Po mišljenju K. Freudenberg, pri natronskom postupku rastvara se lignin cepljanjem kiseonikovih mostova u kompleksu lignina uz nastajanje fenolata, a u smislu ove sheme:



Pod uticajem hidrolize pri istom postupku delignifikacije otcepljuju se metoksilne grupe iz lignina uz nastajanje fenolnih hidroksilnih grupa i metanola u smislu ove jednačine:



u kojoj je radi jednostavnosti označen kompleks lignina sa R.

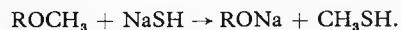
Takvim otcepljivanjem metoksilnih grupa uvećava se rastvorljivost lignina u vidu fenolata. Ako je u reakcijskoj smesi prisutan sulfid, taj stupa, po mišljenju E. Hägglunda, u reakciju sa istim, ranije pomenutim aktivnim grupama lignina, pri čemu lignin ostaje u čvrstom stanju. Tek u drugom razdelu tog procesa, u prisutnosti lužine, hidrolitički se raspada kompleks lignina uz nastajanje slobodne fenolne grupe, odnosno fenolata, što omogućava njegovu rastvorljivost u lugu. Ako sadržaj sumpora u ligninu prelazi 5%, uvećava se ta rastvorljivost. T. Enkvist je tvrdio da se na početku reakcije sulfatnog postupka vezuje velika količina sumpora na lignin, a pri povišenju temperature do  $160^{\circ}\text{C}$  da prelazi veći deo sumpora ponovo u rastvor, tako da konačno ostaje vezano na lignin samo 2–4%. Moglo bi se, dakle, zamisliti da se pri tom odigrava neki kružni proces u kojem sumporni joni  $\text{S}^{2-}$  i  $\text{SH}^-$  imaju ulogu katalizatora.

T. Enkvist i M. Moilanen su mišljenja da se delignifikacija u alkalnom medijumu zasniva na cepljanju eterskih veza među fenilpropanovim jedinicama usled reakcije sa sumporom na tim mestima.

J. V. Žigalov i D. V. Tiščenko dokazuju da je veoma mala količina sumpora hemijski vezana na lignin, ukoliko je uopšte vezana, pa prema tome smatraju da veza lignina sa sumporom nema onaj uticaj na proces delignifikacije koji bi hteli da dokažu pristalice teorije o hemijskoj vezi lignina sa sumporom. N. P. Ščegolev i V. M. Nikitin isto tako dokazuju da se sumpor praktično ne jedini sa ligninom, već da ga ostaje do 99% u rastvoru lužine. Prema tim autorima učešće sumpora pri sulfatnom postupku ne zasniva se na hemijskoj vezi sa ligninom, nego na oksidativno-reduktivnim reakcijama sa njim. Natrijum-sulfid uspostavlja reduktivnu sredinu, koja uvećava rastvorljivost lignina a umanjuje rastvorljivost ugljenih hidrata.

Kao sporedne reakcije u toku procesa delignifikacije treba još pomenuti uticaj natrijum-hidrosulfida na metoksilne grupe lignina,

pri čemu se razvija tioalkohol, odnosno metilmerkaptan, u smislu reakcije:

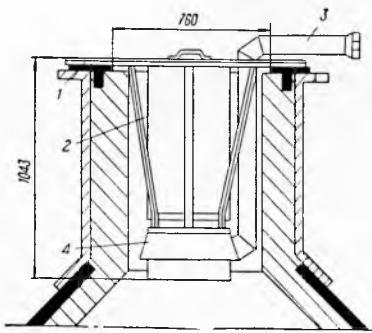


(Taj proizvod prouzročava neprijatni miris u okolini fabrike sulfatne celuloze.)

Aktivne alkalije utiču i na ugljene hidrate u toku procesa delignifikacije tako da se delimično hidroliziraju uz nastajanje oksikiselina.

*Proces kuvanja celuloze* po sulfatnom (a također po natronskom) postupku obično se deli na tri razdela. U prvom se vrši zakuvavanje sa impregnacijom sečke, u drugom kuvanje pri maksimalnom pritisku, a u trećem kuvanje pri sniženom pritisku. Taj treći razdeo kuvanja može se izostaviti pri proizvodnji tvrde kraft-celuloze i poluceluloze koja se upotrebljava za izradu kartona za kutije, pa se skuvana masa prazni iz kotla čim se postigne maksimalni pritisak. U toku zakuvavanja do  $140^{\circ}\text{C}$  odstranjuje se terpentinski ulje, a na koncu kuvanja pri proizvodnji obične kraft-celuloze i mekanе celuloze po drugi put se odvajaju gasovi da bi se snizio pritisak do 5,5 ataps. pre pražnjenja kotla. Pri tom procesu se odvajaju i merkaptani, koji prouzročavaju neprijatan miris u atmosferi. Temperatura i pritisak kuvanja određuju se prema upotrebljenoj sirovini i vrsti proizvoda, a nalaze se u intervalu temperature od 160 do  $180^{\circ}\text{C}$  i apsolutnog pritiska od 7 do 10 at. I trajanje procesa kuvanja različito je prema vrsti proizvoda. Tako, na primer, zakuvavanje traje 1,5–2,5 časa, a kuvanje na maksimalnoj temperaturi za kraft-celulozu traje 0,75–1 čas. Za celulozu koja treba da se beli mora se to vreme znatno produžiti. Razumljivo je da prinos celuloze mnogo zavisi od vrste upotrebljene sirovine i od načina kuvanja, a iznosi za tvrdnu kraft-celulozu i polucelulozu od smrče 60–65%, za običnu kraft-celulozu 48–52%, a za mekanu celulozu koja može da se beli, 40–45%. Ako uzmemimo da zapreminska težina drveta iznosi  $\sim 400 \text{ kg/m}^3$ , potrebno je za tonu tvrde kraft-celuloze  $4 \text{ m}^3$  drveta, za običnu kraft-celulozu  $5 \text{ m}^3$ , a za mekanu celulozu  $6 \text{ m}^3$ .

Kuvanje se vrši u gvozdenim kotlovima sa zapreminom od 80...160  $\text{m}^3$ . Kotlovi su spolja toplotno izolovani a vezani su sa izmenjivačima toplotne; u njima se zagreva lužina koja preko crpke za vreme kuvanja stalno cirkuliše kroz kotao. Kotlovi se pune drvnom sečkom pomoću naročitog parnog uredaja (Svensson) da bi se postiglo što gušće punjenje i da bi se istovremeno odstranio vazduh iz sečke. Taj je uredaj prikazan na slici 13. Para sa 2,5 ataps.

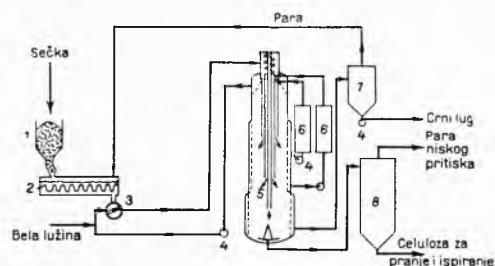


Sl. 13. Uredaj za zgušnjavanje sečke pri punjenju u kotao za kuvanje (Svensson). 1 obod, 2 levak, 3 dovod pare, 4 komora s mlaznicama

ulazi kroz otvore ugradene na dnu levka kroz koji pada drvna sečka. Parnim pritiskom postiže se veliko ubrzanje i 35% veća gustoća punjenja. Kotao od  $250 \text{ m}^3$  napuni se drvenom sečkom pomoću toga aparata u vremenu od  $\sim 90$  minuta uz potrošnju pare od  $\sim 4000 \text{ kg}$  na čas.

U novije vreme dolaze u upotrebu kotlovi za kontinuelno kuvanje celuloze. Na sl. 14 prikazan je princip toga postupka koji ima neka preimucevstva u poređenju sa običnim diskontinuelnim postupkom. Tako, na primer, ne gubi se toploplota pri pražnjenju i punjenju kotlova, a potrošnja pare je jednakomernija. Osobine proizvoda

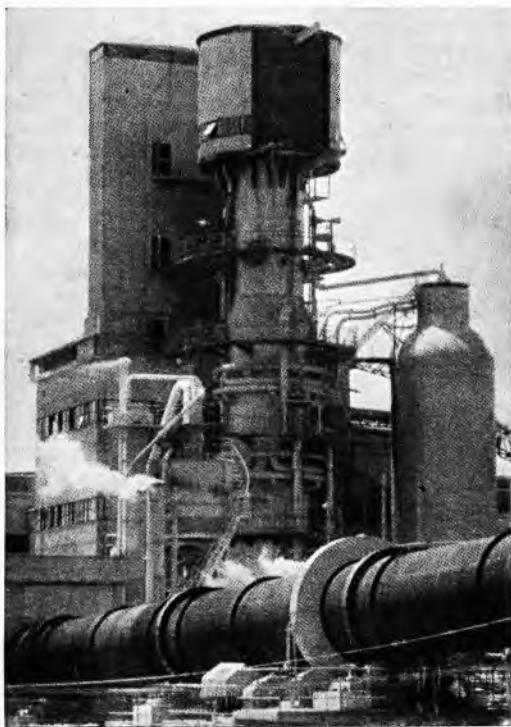
mogu se lakše održavati jednake ako se proizvodi jedna vrsta celuloze od iste sirovine. Međutim, nedostaci toga postupka se najčešće pojavljuju na zasunu visokog pritiska pri ubacivanju sečke u kotao, a svaki defekt prouzročava zastoj celog pogona, uz znatan gubitak



Sl. 14. Kontinuelno kuvanje celuloze po sulfatnom postupku. 1 dodavač sečke, 2 pužna prenosilica kao predgrevajuć sečke, 3, 4 pumpe, 5 kotao za kontinuelno kuvanje, 6 izmenjivači topline, 7 ciklon, 8 zbirni rezervoar za celulozu

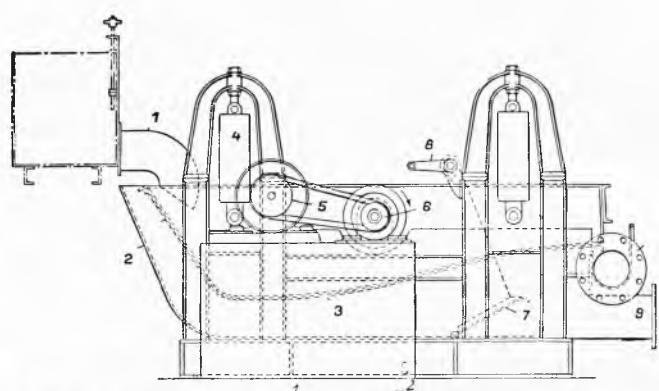
materijala. Za pravilan rad sa kontinuelnim kotlom neophodno je da su svi instrumenti za automatski rad u dobrom stanju.

Skuvana masa prazni se pod pritiskom u veliki zbirni kotao (blow tank), a para koja se pri tome oslobada iskorišćava se preko kondenzatora i izmenjivača toplote za zagrevanje vode. U tome zbirnom kotlu razblažuje se skuvana masa gustim crnim lugom, pa se sa dna crpe na vibracijske prebirače da se odstrane kvrge i neraskuvana sečka. Taj materijal se može ponovo kuvati, ili se defibruje pa se upotrebljava za lošiju vrstu papira. Grubo prebrana celuloza pada u natočno korito prvog filtra za pranje, na kome se ispira filtratom od drugog filtra. Tako dobiveni gusti crni lug upotrebljava se za razblaživanje belog luga za kuvanje celuloze i za razblaživanje skuvane mase u zbirnom kotlu, a preostali deo crpe se na regeneraciju. Celuloza sa prvog filtra pada u natočno korito drugog filtra, u kome se razblažuje filtratom od drugog filtra, a pere se filtratom od trećeg filtra. Celuloza sa drugog filtra



Sl. 15. Kotao za kontinuelno kuvanje celuloze, sa zbirnim rezervoarom. Spreda se vidi peć za regeneraciju kreča

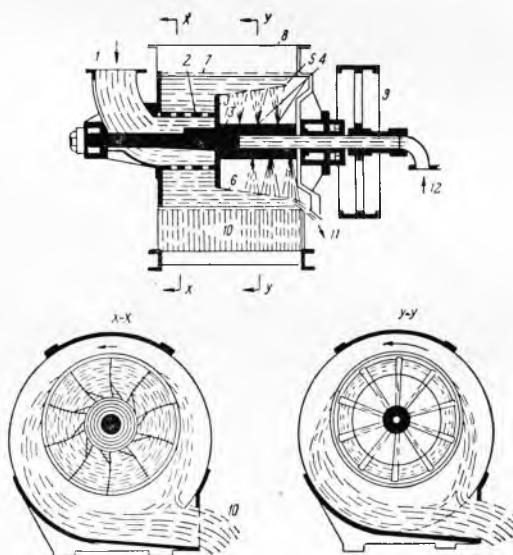
pada u natočno korito trećeg, razblažuje se filtratom trećeg filtra, i pere se čistom vrelom vodom ( $\sim 70^{\circ}\text{C}$ ). Previsoka temperatura vode i prejak vakuum prouzročavaju teškoće zbog pene. Za pranje



Sl. 16. Grubi prebirač celuloze po Jonssonu. 1 ulaz celulozne suspenzije, 2 korito, 3 sito, 4 opruge, 5 ekscentar, 6 motor, 7 ustava za regulaciju razine suspenzije, 8 ručica za nameštanje ustave 7, 9 izlaz čiste suspenzije

se troši 7–8 l vode za 1 kg celuloze, a gubitak hemikalija ne sme biti veći od 12–20 kg na tonu celuloze.

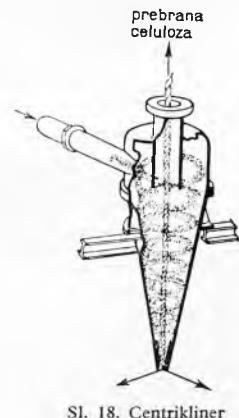
U nekim fabrikama celuloza se ispira pomoću difuzera koji su među sobom vezani u bateriji, kroz koju cirkuliše voda u smeru



Sl. 17. Fini prebirač celuloze po Cowanu. 1 ulaz suspenzije, 2 razdjeљivač suspenzije, 3 obrtna ploča, 4 ubrizgavanje vode za isplakivanje iveraka, 5 prsten, 6 konični doboš s lopaticama, 7 sito, 8 kućište, 9 remenica, 10 izlaz prebrane celuloze, 11 izlaz iveraka, 12 vratilo

suprotnom smeru punjenja celulozom. Za pranje u difuzerima troši se više vode i ono duže traje, ali je manji gubitak hemikalija.

Oprana celuloza čisti se najpre od grubih neraskuvanih delova sečke pomoću naročitih vibracijskih sita kao što je Jonssonovo (sl. 16), a zatim se odstranjuju iverci pomoću različitih prebirača sa sitima, npr. Cowanova (sl. 17). Konačno se celuloza čisti pomoću prebirača »centrikliner« (centricleaners), koji na dnu izbacuju specifično teže primese, a na vrhu izlazi očišćena suspenzija celuloze (sl. 18). Očišćena (prebrana) natronска i sulfatna celuloza u nebeljenom stanju je mrke boje, pa je stoga upotrebljiva samo za izradu omotnih papira, vreća i kartonskih kutija. Karakteristična je visoka mehanička otpornost te celuloze, a isto tako i otpornost prema visokoj temperaturi, pa se stoga upotrebljava za izradu cementnih vreća. Ta otpornost se zasniva na sadržaju viših polimera hemice-



Sl. 18. Centrikliner

luloza. Beljenje te celuloze je skopčano sa znatnom potrošnjom hlorja uz naročite uslove, jer je lignin u toj celulozi delimično kondenzovan, a nalazi se u unutrašnjosti ćelija pa je teško pristupačan i malo reaktivran. Beljena natronska i sulfatna celuloza upotrebljava se za razne vrste pisačih i štamparskih papira.

*Regeneracija crnog luga* (sl. 19) sastoji se od tri razdela: isparavanja, spaljivanja i kausticiranja. Količina crnog luga koju treba regenerisati iznosi 8···12 m<sup>3</sup> na tonu celuloze, sa 15···22% suve materije. Ta koncentracija može se iz gustoće (na 15,5 °C) približno izračunati po empirijskoj formuli:  $\text{Bé} \times 1,5$ . Obično se dobije na tonu tvrde celuloze 900···1000 kg, a na tonu mekane, 1800···2200 kg suve materije.

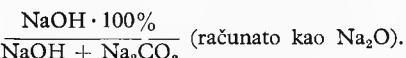
Isparavanje se provodi u bateriji od 4...6 isparivača, sa indirektnim zagrevanjem luga koji prolazi kroz snop vertikalno ugrađenih cevi. Sveža para (sa 3,5 at aps.) uводи се у први и други isparivač, а шести je vezan na kondenzator da bi se postigao potreban vakuum u poslednjim isparivačima. Sekundarna (bridova) para dobivena u svakom isparivaču služi za zagrevanje narednog. Prema tome, u prvom isparivaču se tečnost isparava na temperaturi  $\sim 150^{\circ}\text{C}$ , a u poslednjem u vakuumu od 660...710 mm Hg na temperaturi  $\sim 75^{\circ}\text{C}$ .

Crni lug sa prvog vakuum filtra ( $7\cdots9^{\circ}\text{Bé}$ ) crpe se, preko naročitih uređaja za oksidaciju (radi boljeg korišćenja sumpora) ili direktno, na isparavanje u poslednja dva isparivača (5 i 6). Lug koncentrovan na  $\sim 20^{\circ}\text{Bé}$  pušta se iz tih isparivača u poseban rezervoar da bi se odelio smolni sapun, a iz tog rezervoara ubacuje se preko izmenjivača toploće (u kojem se greje kondenzatom bridove pare) u četvrti, pa kroz treći i drugi do prvog isparivača.

Konačni rezultat svih tih reakcija predstavlja rastopljeni pepeo, koji sadrži uglavnom natrijum-karbonat i natrijum-sulfid i koji se skuplja.

Spaljivanje luga provodi se u naročitim parnim kotlovima sa podesnim ložištem u koje se pod pritiskom ubacuje koncentrovan crni lug, kome je primešano natrijum-sulfata 75–175 kg na tonu celuloze. U gornjem delu ložišta isparava se ostatak tečnosti i tamo takođe sagorevaju gasovi i jedan deo ugljenika. Osišene soli padaju u donji deo ložišta, u kome treba da sagori i preostali deo ugljenika uz redukciju sulfata u sulfid. Ta redukcija treba da bude što potpunija, jer neredukskovani sulfat nema nikakav pozitivan učinak na proces delignifikacije. Efekt te redukcije obično iznosi 88–92%, a u retkim slučajevima i 94%. Da bi se spaljivanje izvršilo što ekonomičnije, postoje na kotlovima za spaljivanje uređaji za dodavanje potrebnog vazduha. U donjem delu ložišta, gde se sulfat redukuje u sulfid, dodaje se ~ 65% od teorijske količine vazduha (primarni vazduh), a u gornjem delu ložišta dodaje se sekundarni vazduh da bi sagorevanje monoksida u dioksid bilo što potpunije. Temperatura u ložištu iznosi 975–1200°C, a sagoreli gasovi pri ulazu u pregrevач pare imaju ~800°C. Kalorična vrednost crnog luga iznosi 3300–3900 kcal/kg, a u peći i u kotlu regeneriše se u obliku pare ~ 65% te toploće. Ta količina kalorične energije treba da bude dovoljna za pokrivanje svih potreba na toj energiji u fabrici celuloze. Sa otpadnim gasovima iz kotla odlazi 40–75 kg sulfata, računato na tonu celuloze, i on se hvata u naročitim uređajima, kao što su elektrofiltr ili Venturi-skruberi. Sa dna ložišta sakupljeni karbonat i sulfid u obliku rastopca teče u mešalice, gde se rastvara u slaboj beloj lužini koja se dobiva pri ispiranju kalcijum-karbonata u procesu kausticiranja. Tako dobiveni rastvor naziva se zeleni lug, jer ima zelenkastu boju od prisutnih jedinjenja gvožđa. U tom rastvoru se nalazi još znatna količina stranih primesa, koje se odstranjuju u dekanterima. Čišćenje zelenog luga može se ubrzati dodatkom nekog odgovarajućeg koagulanta.

Kausticiranje zelenog luga zasniva se na pretvaranju natrijum-karbonata u hidroksid i njime se regeneriše, odnosno proizvodi, bela lužina za kuvanje celuloze. Očišćeni zeleni lug crpe se kroz izmenjivač toplove u uređaj za gašenje kreča, u koji se kontinuelno dodaje količina kreča koja odgovara sadržaju karbonata u zelenom lugu. Dobivena suspenzija krečnog mleka u zelenom lugu vodi se preko hvatača peska u kausticirne mešalice u kojima se završava reakcija između kreča i natrijum-karbonata. Teorijski je potrebno za 100 težinskih delova natrijum-karbonata 53 težinska dela kreča. Prevelik dodatak kreča otežava razbistranje lužine. Kausticiranje se obično vrši na temperaturi od 99–104°C. Prisutnost sulfida usporava reakciju, sprečava taloženje i sniže stepen kausticiranja, koji se izražava odnosom



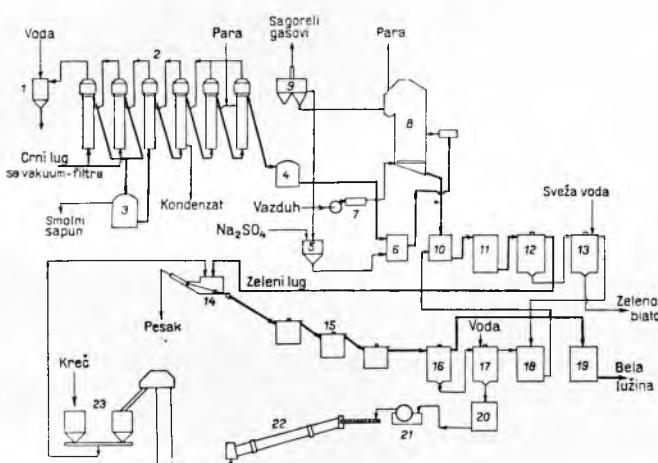
Iz kausticirnih rezervoara teče lug u dekantere u kojima se taloži kausticirno blato ( $\text{CaCO}_3$ ), koje se na dnu tih uređaja stalno oduzima, a na vrhu pretače se bistra bela lužina u rezervoare iz kojih se crne u kuhaonu.

Kaustično blato sadrži sem kalcijum-karbonata još znatnu količinu lužine, koja se mora odstraniti. Blato se inspira po principu strujanja u suprotnim smerovima slabim lugom koji se dobiva pri inspiranju zelenog blata. Konačno se filtruje vakuum-filtrom i na filteru pere svežom vodom. Dobiveni slabi lug upotrebljava se, kao što je već rečeno, za rastvaranje rastopa dobivenog u kotlu za spaljivanje crnog luga.

Na vakuum-filtru isprano kausticirno blato ( $\text{CaCO}_3$ ) prenosi se transporterima u rotirajuću peć za regeneraciju kreča. Ta se peć zagreva sagorevanjem mazuta ili generatorskog gasa. Disocijacija karbonata počinje na temperaturi oko  $900^\circ\text{C}$ , a optimalna je temperatura u zoni kalciniranja na  $1250\text{--}1310^\circ\text{C}$ . Za tonu blata sa 40% vode potrebno je  $\sim 1860$  kcal.

Celokupni gubitak lužine pri kontinuelnom kausticiranju ne sme preći 12,5–15 kg na tonu celuloze (računato kao  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ); gubitak kreća obično iznosi 12,5–25 kg, a u naročitim slučajevima 5–7,5 kg na tonu celuloze.

*Smolni sapun* (tal-ulje) sastoji se od smese natrijumskih soli smolnih i masnih kiselina, a količina i sastav zavisi od vrste i starosti upotrebljenog drveta. Pri preradi borovine dobiva se 45...90



Sl. 19. Regeneracija otpadnog luga sulfatnog postupka. 1 barometarski kondenzator, 2 baterija isparivača, 3 odvajač smolnog sapuna, 4 rezervoar uparenog crnog luga, 5 dodavač natrijum-sulfata, 6 mešalice, 7 grejalica za vazduh, 9 kotač za spaljivanje luga, 9 elektrofiltrat, 10 rastvarač rastopa, 11 rezervoar za zeleni lug, 12 dekanter za zeleni lug, 13 praonik za blato, 14 uređaj za gašenje kreča, 15 mešalice za kausticiranje, 16 dekanter za belu lužinu, 17 praonik za belo (kaustičirno) blato, 18 rezervoar za slabu belu lužinu, 19 rezervoar za jaku belu lužinu, 20 rezervoar za suspenziju kalcijum-karbonata, 21 filter, 22 rotirajuća peć za kalcinaciju, 23 snemrešta za kreč

Isparen lug mora biti još u tečnom stanju, tako da se pušta u rezervoar u kome se pomeša s određenom količinom natrijum-sulfata i iz koga se u vrelom stanju crpe na spaljivanje. Na sličan način isparava se crni lug i u baterijama sa manjim brojem isparivača. Pod opisanim uslovima postiže se koncentracija 50...55%, a primenom dodatnih isparivača kaskadnog tipa, koji se zagrevaju otpadnim gasovima iz kotla za spaljivanje luga, može se koncentracija povećati na 55...70%.

Spaljivanjem luga regeneriše se lužina, iskorističava se kalorična energija za proizvodnju pare i sprečava se zagađivanje otpadnih voda i vazduha. Osnovne reakcije pri tom procesu sastoje se u pretvaranju organski vezanog natrijuma u natrijum-karbonat i u redukciji sulfata u sulfid. Uz to se odigravaju i druge sporedne reakcije kao što su: nastajanje sumporovodonika i ugljen-dioksida, oksidacija sumporovodonika u sumpor-dioksid i njegovo reagovanje sa natrijum-karbonatom uz nastajanje natrijum-sulfita, redukcija sulfita u sulfid i konačno reakcija ugljen-dioksida sa natrijum-hidroksidom uz nastajanje natrijum-karbonata.

kg smole na tonu celuloze, a iz drveta od smrče dobiva se jedva polovina te količine. Odnos količina smolnih i masnih kiselina je različan, a zavisi od podneblja u kome je drvo raslo. U Finskoj na primer sastoji se ta smola od 51...59% smolnih kiselina, 29...36% masnih kiselina i 9...11% neosapunjivih supstanci. Smolne kiseline sastoje se uglavnom od abietinske kiseline, koja služi za tutkalisanje papira i za lakove, a masne od oleinske, stearinske i palmitinske kiseline, koje služe za proizvodnju sapuna. Neke vrste te smole sadrže znatne količine fitosterina, koji se upotrebljava za proizvodnju vitamina D i nekih hormona.

#### SULFITNI POSTUPAK

Sulfitni postupak za proizvodnju celuloze zasniva se na deligrifikaciji drveta smesom sumporaste kiseline i kalcijum-bisulfita. Taj postupak je u početku svog naglog razvitka već bio gotovo potpuno potisnuo sulfatni, jer je po sulfitnom postupku proizvedena celuloza mnogo svetlijе boje pa se u nebeljenom stanju može upotrebljavati za proizvodnju srednje finih i svetlih omotnih papira. Sem toga ta vrsta celuloze se lako melje, a može se dobro beliti i oplemenjivati do visokog sadržaja alfa-celuloze. Međutim, kad je izrađen postupak za višestepeno beljenje, što je omogućilo da se i sulfatna celuloza beli na ekonomičan način, ponovo je sulfatni postupak preuzeo dominantni položaj u industriji celuloze. U novije vreme, otkako je uspela regeneracija otpadnog luga i od sulfitne celuloze, a s tim u vezi i upotreba lako rastvorljivih baza, opet se pokreće pitanje kojemu od ta dva postupka treba dati preim秉tvo zbog veće ekonomičnosti. Ranije je pomenuti klasični sulfitni postupak na bazi CaO, zbog loše rastvorljivosti te baze, bio vezan samo na kiseli medijum sa pH 2...1, danas, pak, može se primenom lako rastvorljivih baza taj proces obavljati po potrebi pri različitim pH-vrednostima, u medijumima od kiselog preko neutralnog do baznog. Razumljivo je da je time sulfitni postupak opet postao vrlo primamljiv, jer se prema vrsti željenog proizvoda može upotrebiti najpodesnija pH-vrednost u jednostepenom ili višestepenom postupku deligrifikacije. Tako dolaze u obzir kiseli sulfitni postupak ( $\text{NaHSO}_3 + \text{SO}_2$ ), pri čemu se Na može zamjeniti sa  $\text{NH}_4$ , Mg, ili Ca; bisulfitni postupak ( $\text{NaHSO}_3$ ) s time da se Na može zamjeniti sa  $\text{NH}_4$  ili Mg, neutralni ( $\text{NaHSO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3$ ) i bazni sulfitni postupak ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaOH}$ ).

U svakom slučaju, osnovna je reakcija sulfoniranje lignina i rastvaranje dobivene ligninsulfonske kiseline pod uticajem hidrolize. Pod jednakim uslovima reaguju delimično i ugljeni hidrati, te i oni, u zavisnosti od tih uslova, više ili manje prelaze u rastvor. Tima dvema osnovnim reakcijama može se po potrebi, odnosno prema vrsti proizvoda, upravljati u željenom pravcu, menjajući sastav upotrebljene kiseline, temperaturu i trajanje zagrevanja. Zasada se još ne zna tačno na kojem se mestu molekul lignina sulfonira, ali je utvrđeno da se pod različitim uslovima postiže različit stepen sulfoniranja, tako da se odnos sumpora prema metoksilnoj grupi kreće od 4:1 do 1:1. Rastvorljivost lignina može se već postići ako je količina sumpora u ligninu tolika da na jedan atom sumpora dolaze dve metoksilne grupe, a što je manji sadržaj sumpora to je manja rastvorljivost lignina. Drvo se po sulfitnom postupku, prema mišljenju Hägglanda, deligrifikuje u dva razdela. U prvom razdelu započinje reakcija na temperaturi od 60...70°C nastajanjem ligninsulfonske kiseline u čvrstom stanju. U drugom razdelu se pod uticajem hidrolize cepaju veze između lignina i ugljenih hidrata, što omogućuje dalje sulfoniranje lignina i rastvaranje lignin-sulfonske kiseline. Maass, Yorston i njihovi saradnici utvrdili su da je brzina deligrifikacije proporcionalna koncentraciji slobodnog  $\text{SO}_2$  u rastvoru, koncentraciji sumporaste kiseline u rastvoru i produktu koncentracije jona vodonika i bisulfita. Ako je u kiselinu visok sadržaj slobodnog  $\text{SO}_2$ , mogu se upotrebiti niža temperatura i kraće vreme zagrevanja, a time se postiže bolje osobine i veći prinos proizvoda. Prema tome je slobodni  $\text{SO}_2$  aktivni učesnik u tim reakcijama, jer od količine slobodnog  $\text{SO}_2$ , pri određenoj temperaturi i pristisku, zavisi brzina impregnacije drvene sečke i sulfoniranja lignina; od te količine zavisi još i koncentracija H-jona, a time i svi procesi hidrolitskog karaktera, tj. rastvaranje lignina, hidroliza hemiceluloza i depolimerizacija celuloze. Kako se vidi, proces je hidrolize pri sulfitnom postupku za rastvaranje lignina neophodan, a u pogledu ugljenih hidrata može biti delimično poželjan, a delimično i štetan. Naime, ako je posredi

proizvodnja celuloze za dalju hemijsku preradu, potrebno je da se hemiceluloze pod uticajem hidrolize odstrane u što većoj meri, a pri proizvodnji celuloze za papir potrebno je da se prema vrsti proizvoda očuvaju u optimalnoj količini. Pod uticajem hidrolize može nastupiti u poslednjem stadijumu kuvanja i depolimerizacija celuloze. Taj pojav je poželjan samo do izvesne mere pri proizvodnji celuloze za dalju hemijsku preradu, a inače je veoma štetan, jer loše utiče na mehaničke osobine proizvoda.

Ceo proces, kao što se vidi, veoma je komplikovan, jer H-joni, koji su neophodni za rastvaranje ligninsulfonske kiseline, istovremeno katalitički utiču i na kondenzaciju lignina te ga čine nerastvorljivim. Podešavanjem tehničkih uslova za što brži i što potpuniji proces deligrifikacije stvaraju se, dakle, nehoti i uslovi za brži i jači hidrolitski proces rastvaranja hemiceluloza i delimične depolimerizacije celuloze. Sastav kiseline može se menjati u pogledu sadržaja slobodnog i vezanog  $\text{SO}_2$  kao i u pogledu vrste upotrebljene baze. Prisustvom baze u reakcijskoj smesi postiže se određena koncentracija  $\text{HSO}_3^-$ -jona, a time se omogućuje potpuno sulfoniranje lignina, jer se sprečava njegova kondenzacija pri povišenju temperature, koje je potrebno radi ubrzanja reakcije. Istovremeno se postiže i smanjivanje koncentracije H-jona u upotrebljenoj tečnosti, jer baza dejstvuje kao pufer pa održava tu koncentraciju na određenoj visini. Time se umanjuje njen uticaj na hidrolizu hemiceluloza, a i same celuloze. Pod uticajem nekih stranih primesa u kiselinu, kao što su sumpor, selen i arsen, ruši se stabilnost kiseline, jer te supstance dejstvuju kao katalizatori, pa talože nerastvorljive sulfate, a umanjuju u rastvoru sadržaj baze do ispod vrednosti koja je potrebna za potpuno sulfoniranje i sprečavanje kondenzacije lignina.

Zasada se u industriji sulfitne celuloze još uglavnom upotrebljava kalcijum kao baza pri spravljanju kiseline za proizvodnju celuloze, jer je kalcit veoma rasprostranjen, a uz to je i njegova cena najniža, što je od naročitog značaja ako se otpadni lug ne iskoriscava. Glavna karakteristika ostalih ranije pomenutih baza je u tome što one imaju veću rastvorljivost, pa se može upotrebljavati kiselina sa većim sadržajem vezanog  $\text{SO}_2$ , a da joj se ipak očuva dovoljna stabilnost, te da ne postoji opasnost taloženja monosulfita; kako im je cena visoka, moraju se bezuslovno regenerisati. Od tih lako rastvorljivih baza zasada je magnezijum-hidroksid najprivlačniji i najekonomičniji jer je regeneracija otpadnog luga za taj postupak najbolje rešena. Za ostale baze to pitanje još uvek nije rešeno na potpuno zadovoljiv način.

**Kiseli sulfitni postupak na bazi kalcijuma** primenjuje se za proizvodnju celuloze od četinara i liščara. Od četinara dolazi u obzir smrča i jela, a od liščara topola, bukva i breza. Drvo koje sadrži veliku količinu smole ne dolazi u obzir za taj postupak, isto tako ne dolaze u obzir one vrste drva koje sadrže aromatična jedinjenja iz grupe stilbena i flavona. Ta jedinjenja se brzo kondenzuju sa ligninom pri niskom pH i na visokoj temperaturi, pa sprečavaju sulfoniranje i rastvaranje lignina. Drvo mora biti dobro očišćeno, iseckano i prebrano na normalnu veličinu sečke, kao što je bilo ranije opisano. Za postizanje ekonomičnosti i potrebne kakvoće proizvedene celuloze neophodno je da je kotač za kuvanje celuloze pravilno napunjeno pomoću odgovarajućih mehaničkih, vazdušnih ili parnih uređaja koji omogućavaju ravnometerno punjenje do 290 kg sečke (sa 40% vlage) na 1 m<sup>3</sup> zapremine kotla. Osnovni zadatak za pravilni proces deligrifikacije je impregnacija sečke upotrebljennom kiselinom. Kiselina prodire u sečku mnogo teže nego lužina, jer ulazi uglavnom u pravcu vlakana, pri čemu ona nabubri u radialnom i tangencijalnom pravcu, a neznatno i po dužini. Nedovoljno impregnisana sečka prouzročava prevelike gubitke drvene mase u obliku neraskuvanih kvrga i iveraka. Impregnacija se postiže hidrostatičkim pritiskom i difuzijom. Ako je drvo potpuno nasićeno vodom, impregnacija se kiselinom zasniva samo na difuziji rastvorene supstance. Mnogo brže se postiže impregnacija ako vlažnost drveta iznosi 30...40%. Slobodni  $\text{SO}_2$  koji se nalazi u kiselinu prodire u sečku mnogo brže nego vezani, a ako temperatura kuvanja pređe određenu kritičnu granicu, ~ 110°C, pre nego što je sečka impregnisana potrebnom količinom vezanog  $\text{SO}_2$ , ostaje unutrašnjošć sečke mrko obojena i neraskvana zbog kondenzacije lignina. Visok sadržaj  $\text{SO}_2$  znatno ubrzava impregnaciju, naročito ako je iz sečke odstranjen vazduh. To odstranjivanje vazduha postiže se na više načina, na primer parnim pu-

njenjem (Svensson) i parenjem ili naknadnim ubacivanjama hladne kiseline. Pri tome nastaje u sečki vakuum koji usisava kiselinu. Upotreba kiseline zagrejane na  $70\text{--}85^{\circ}\text{C}$ , uz povećanje hidrostatičkog pritiska i cirkulaciju kiseline, znatno ubrzava impregnaciju. To se postiže u fabrikama koje imaju uredaj za regeneraciju toploste sa rezervoarima za kiselinu pod niskim i visokim pritiskom. Naglim izmeničnim uvećavanjem i snižavanjem hidrostatičkog pritiska u kotlu u znatnoj se meri odstranjuje vazduh iz sečke. Postoje i neki hemijski preparati koji omogućavaju brzu impregnaciju sečke. Beljika se lakše impregniše kiselinom nego srčevina, zbog različite veličine pora u tim delovima drveta. Vlakna sa debljim zidovima trebaju duže vreme da se impregnišu nego vlakna sa tankim zidovima, stoga postoji razlika u tom pogledu između proletnjeg i jesenjeg drveta.

*Proizvodnja kiseline za delignifikaciju drveta* deli se na proizvodnju sumpor-dioksida, izradu sumporaste kiseline sa određenim sadržajem bisulfita i regeneraciju otpadnih gasova i toploste za koncentrovanje i zagrevanje te kiseline. Za proizvodnju sumpor-dioksida obično se upotrebljavaju pirit ili sumpor, koji se spaljuju u naročitim pećima pod određenim uslovima. Za detaljan opis tih peći i uslove proizvodnje  $\text{SO}_2$ -gasa v. *Sumportna kiselina*.

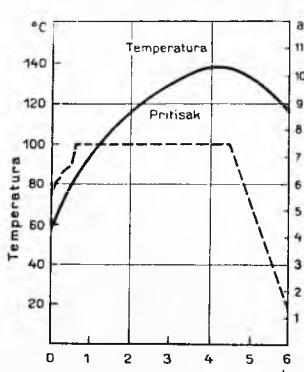
Ako je posredi proizvodnja sumpor-dioksida za spravljanje kiseline za sulfitni postupak, mora se sprečiti ili bar svesti na minimum nastajanje sumpor-trioksida ( $\text{SO}_3$ ). Stoga je potrebno da se izbegava temperatura između  $600$  i  $850^{\circ}\text{C}$  i da se gas što pre očisti od prašine i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i zatim ohladi. Gas se pere vodom u izolovanim tornjevima sa istosmernim ili suprotnim strujanjem gasa i vode. Za pranje gasa obično se upotrebljava voda na  $60\text{--}70^{\circ}\text{C}$  jer se time smanjuje gubitak  $\text{SO}_2$  a uvećava rastvaranje  $\text{SO}_3$ . Tako opran gas vodi se kroz olovne hladnjake sa velikom površinom, preko kojih teče hladna voda. Za  $1000 \text{ kg SO}_2$  potrebna je površina hlađenja od  $\sim 10,5 \text{ m}^2$ . Tako ohlađen gas obično sadrži još neznatnu količinu  $\text{SO}_3$  u obliku magle; da se ona odstrani, vodi se ohlađeni gas još kroz električne filtre u kojima se zadržavaju kapljice sumporne kiseline, selen i arsen. Efekt električnog čišćenja zavisi od brzine strujanja gase kroz električno polje i od upotrebljenog električnog napona. Strujanje gasea od izlaza iz peći do ubacivanja u apsorpcijske tornjeve obezbeđuje naročiti ventilator, koji je ugrađen ispred tih tornjeva. Broj obrata tog ventilatora može se po potrebi menjati, da bi se održavala potrebna brzina strujanja gasea. Gas koji je očišćen i ohlađen na temperaturu od  $25\text{--}30^{\circ}\text{C}$  ulazi u sistem od dva apsorpcijska tornja, koji su na unutrašnjoj strani izolovani i napunjeni su kalcitom. Apsorpcija se obavlja u sistemu strujanja protivnog smera u smislu zakona o apsorpciji gasova (v. *Apsorpcija plinova*). Gas ulazi na dnu prvog tornja u koji se na vrhu ubacuje slaba kiselina sa dna drugog tornja. U prvom tornju apsorbuje se  $75\text{--}95\%$   $\text{SO}_2$ , a preostali gas ubacuje se na dnu drugog tornja gde struji ususret svežoj vodi koja treba da ima temperaturu  $10\text{--}15^{\circ}\text{C}$ . Viša temperatura je dozvoljena ako je rastvorljivost kalcita mala, ili ako je potreban veći sadržaj bisulfita u proizvedenoj kiselinici. U prvom stadijumu  $\text{SO}_2$  ulazi u reakciju sa vodom, pri čemu nastaje sumporasta kiselina. Ta kiselina deluje na kalcit, pa nastaje kalcijum-sulfit, koji zbog loše rastvorljivosti ispada iz rastvora, a u suvišku sumporaste kiseline ponovo se rastvara u obliku bisulfita. Dobiveni rastvor sadrži konačno bisulfit, sumporastu kiselinu i slobodni  $\text{SO}_2$ , pa je stoga veoma korozivan, te se mora čuvati u rezervoarima od drveta, olova ili čelika otpornog prema kiselinama.

Mesto tornjeva sa kalcitom može se upotrebiti za proizvodnju kiseline sistem apsorpcijskih kada sa krečnim mlekom. U tom slučaju preporučuje se upotreba krečnog mleka sa većim sadržajem magnezijuma, da bi se sprečilo zagipsavanje cirkulacijskog sistema, jer su magnezijumske soli lakše rastvorljive.

Tako proizvedena kiselina (toranska) sadrži  $3\text{--}3,5 \text{ g}/100 \text{ ml}$  celokupnog  $\text{SO}_2$  sa  $1,3\text{--}1,5 \text{ g}/100 \text{ ml}$  vezanog  $\text{SO}_2$ . Ako se održava visok parcijalni pritisak  $\text{SO}_2$  u gasnoj fazi, može se znatno povećati koncentracija slobodnog  $\text{SO}_2$  u rastvoru kiseline. To se postiže iskorušavanjem, po hladnom ili toploem postupku, otpadnih gasova koji se razvijaju u toku kuvanja celuloze. Pri hladnom postupku vode se otpadni gas i lug kroz separator u kome se gas odeliće od tekućine pa se u ohladenom stanju uvodi u rezervoar proizvedene kiseline. Nedostatak je toga postupka što se gubi znatna količina toploste, koja se po toploem postupku može

iskoristiti. U tom slučaju uvode se otpadni gasovi u početku kuvanja direktno u cisternu sa koncentrovanom kiselinom pod visokim pritiskom, a na svršetku kuvanja u drugu cisternu sa slabom kiselinom pod niskim pritiskom. Tako se može dobiti kiselina sa  $6\text{--}7 \text{ g}/100 \text{ ml}$  slobodnog  $\text{SO}_2$  na temperaturi  $70\text{--}85^{\circ}\text{C}$  uz odgovarajući pritisak koji zavisi od koncentracije gase i temperature, a obično iznosi  $\sim 4,5 \text{ at ps}$ . Veća koncentracija kiseline može se još postići uvođenjem  $\text{SO}_2$ -gasa iz cisterne za komprimovanje toga gase ili iz uredaja za proizvodnju čistog  $\text{SO}_2$ -gase isparavanjem  $\text{SO}_2$ -vode. Sastav kiseline izražava se sadržajem celokupnog, slobodnog i vezanog  $\text{SO}_2$ . Slobodni  $\text{SO}_2$  je zbir rastvorenog  $\text{SO}_2$  i polovine  $\text{SO}_2$  u bisulfitu. Vezani  $\text{SO}_2$  predstavlja drugu polovinu  $\text{SO}_2$  u bisulfitu, tj. onu količinu koja je vezana kao sulfit; izračunava se iz razlike celokupnog i slobodnog  $\text{SO}_2$ . Obično se upotrebljava kiselina sa 6% celokupnog, 4,8% slobodnog i 1,2% vezanog  $\text{SO}_2$ . Maksimalna količina vezanog  $\text{SO}_2$  iznosi 1,5%. Neke fabrike u novije vreme upotrebljavaju kiselini sa znatno većim sadržajem celokupnog  $\text{SO}_2$ , i preko 8%. Razumljivo je da je za to potrebna naročita konstrukcija kotla u kojem se kuva celuloza, da bi podneo odgovarajući pritisak.

*Kuvanje celuloze*. Pri punjenju kotla za kuvanje celuloze obično se dodaje na 1 kg drvene sečke  $\sim 4,5$  litra kiseline, a ako kiselina sadrži  $\sim 6\%$  celokupnog  $\text{SO}_2$ , to znači da je dodato  $\text{SO}_2 \sim 27\%$  od težine apsolutno suvog drveta. Od te količine, kao što je rečeno, obično je  $\sim 80\%$  u vidu slobodnog  $\text{SO}_2$ , tj.  $\sim 21,6\%$  od težine drveta, a ostatak, tj.  $\sim 5,4\%$  od težine drveta, vezani je  $\text{SO}_2$ . Ako se preradi bukovo drvo, treba imati na umu da se na jedinicu zapremine kotla dodaje znatno veća količina drvene mase nego pri preradi smrče i topole. Prema tome mora se dodati potrebna količina kiseline kako u pogledu slobodnog tako i vezanog  $\text{SO}_2$ .



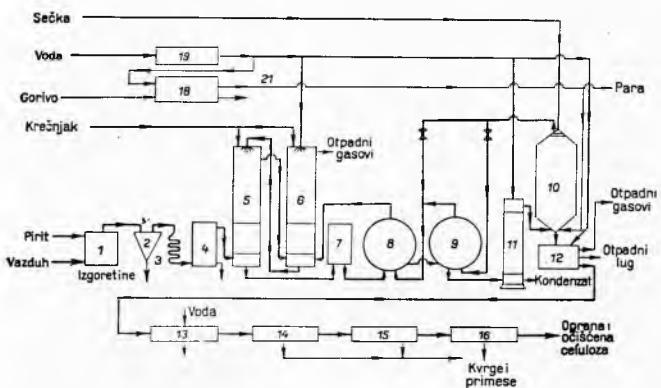
Sl. 20. Dijagram temperature i pritiska pri kuvanju celuloze po sulfitnom postupku

Napunjeni kotao se zakuva direktnim zagrevanjem, po Ritter-Kellneru, ili indirektnim zagrevanjem preko izmenjivača toploste. To zagrevanje mora se izvršiti veoma oprezno da se kritična temperatura od  $\sim 110^{\circ}\text{C}$  ne bi prešla pre nego što je sečka potpuno impregnirana, jer bi u tom slučaju, kako je već bilo pomenuto, nastala kondenzacija lignina, nastupilo bi tzv. »crno kuvanje«. Za vreme kuvanja, posle završetka impregnacije i sulfoniranja, od velikog je značaja visina temperature i trajanje zagrevanja. Maksimalna temperatura kuvanja pri sulfitnom postupku

obično se kreće od  $125$  do  $145^{\circ}\text{C}$ , a zavisi od vrste sirovine koja se preradi i od vrste celuloze koja se proizvodi. S obzirom na dozvoljeni pogonski pritisak kotla u kome se kuva celuloza, mora se u toku zagrevanja odvoditi suvišni gas, te se on iskorušava za koncentrovanje proizvedene kiseline, kao što je bilo ranije opisano. Tim odvođenjem gasea znatno se umanjuje sadržaj slobodnog  $\text{SO}_2$  u kiselinici, pa se mora paziti da se ne poremeti potrebna ravnoteža u reakcijskoj smesi. Na sl. 20 prikazan je dijagram temperature i pritiska za kuvanje celuloze po sulfitnom postupku.

Nižom temperaturom i kraćim trajanjem zagrevanja postiže se niži stepen delignifikacije i veći prinos proizvoda, a pri višoj temperaturi i dužem trajanju zagrevanja postiže se veći stepen delignifikacije sa znatno manjim prinosom. Vrednosti za prinos kreću se s obzirom na sirovinu i na upotrebljene uslove kuvanja otprilike od  $40$  do  $50\%$  od apsolutno suve polazne supstance. Tok hemijskog procesa za vreme kuvanja prati se tako da se iz kotla povremeno uzima uzorak kiseline i analizira u pogledu sadržaja  $\text{SO}_2$  i intenziteta boje. Kad je postignut potreben stepen delignifikacije, gas se odvodi najpre u cisternu sa kiselinom pod visokim pritiskom, a zatim u drugu pod niskim pritiskom. Istovremeno odvodi se i otpadni lug. Kotao se prazni pod pritiskom od  $2\text{--}3 \text{ at ps}$  u jamu za pranje celuloze, ili sa većim pritiskom u difuzere, ako se iskorušava otpadni lug. Opisani tehnološki proces prikazan je na sl. 21.

Količina sirovina potrebnih za tonu proizvedene celuloze zavisi o čakovec tih sirovina, vrste proizvoda i od lokalnih prilika u pojedinim fabrikama. Tako, npr., za tonu tvrde nebeljene celuloze potrebno je  $4,7 \text{ m}^3$  očišćenog drveta od smrče, 90 kg sumpora i  $\sim 150$  kg kalcita, a za istu količinu mekane celuloze koja se može beliti troši se  $\sim 5,4 \text{ m}^3$  drva, 120 kg sumpora i 175 kg kalcita.



Sl. 21. Sulfitni postupak proizvodnje celuloze. 1 piritna peć, 2 odvajač izgoreotine, 3 hladnjak, 4 elektrofilter, 5 toranj za jaku kiselinu, 6 toranj za slabu kiselinu, 7 rezervoar za toransku kiselinu, 8 rezervoar za kiselinu pod slabim pritiskom, 9 rezervoar za kiselinu pod jakim pritiskom, 10 kotao za kuhanje celuloze, 11 izmenjivač toplosti, 12 jama za skuvanje celuloze, 13 filtri za pranje, 14 grubo prebiranje, 15 fino prebiranje, 16 čišćenje celuloze, 18 parni kotao, 19 čišćenje vode

**Iskorišćavanje otpadnog luga** od kiselog sulfitnog postupka na bazi kalcijuma donedavna nije dolazilo u obzir, i još se danas otpadni lug većinom pušta u reku. To pitanje, međutim, postaje veoma aktuelno, jer se više ne dozvoljava zagadivanje otpadnih voda. Postoji, istina, više mogućnosti za iskorišćavanje toga luga, ali način nijedan nije dovoljno ekonomičan. Spaljivanjem rastvorene organske supstance u tom lugu moglo bi se teorijski dobiti toliko kalorične energije koliko je potrebno za kuhanje celuloze, ali postoje velike teškoće pri isparavanju zborog taloženja sulfata na cevima isparavača. Delimično isparen lug može se iskorišćavati na mnogim mestima kao sredstvo za dispergiranje ili kao vezivo. Ako se prethodno odstrane mineralne supstance, upotrebljava se kao pomoćno sredstvo za štavljenje kože. S obzirom na sadržaj šećera može se taj lug upotrebljavati za proizvodnju alkohola ili kvasca. Za proizvodnju alkohola dolazi u obzir samo lug od četinara, s obzirom na sadržaj heksozana. Obično se dobiva na tonu celuloze  $65\cdots75$  l etilnog alkohola. Za proizvodnju kvasca *Saccharomyces cerevisiae* upotrebljava se otpadni lug od četinara, a od liščara, naročito od bukve, proizvodi se kvasac *Torula utilis*, koji sadrži veliku količinu belančevina pa se upotrebljava za stočnu hrancu. Konačno dolazi sulfitni otpadni lug u obzir za proizvodnju vanilina, ali potrebe su za taj proizvod neznatne, pa se traži mogućnost primene i za dalju hemijsku preradu.

**Bisulfitni postupak na osnovi amonijuma, natrijuma i magnezijuma.** U poređenju sa kalcijum-bisulfitonom, bisulfiti amonijuma, natrijuma i magnezijuma imaju veću brzinu difuzije, pa se može postići u kraćem vremenu potpuna impregnacija sećke upotrebljenom kiselinom. To omogućava brže zagrevanje reakcijske snese, a s obzirom na veći sadržaj  $\text{HSO}_3^-$ -jona može se provesti kuhanje na višoj temperaturi. Jasno je da sve to znatno povećava proizvodnju po jedinici zapremine kotla, a uz to se postiže veći prinos i bolje mehaničke osobine proizvedene celuloze. Rastvorima sa većim sadržajem baze (te neutralnim i baznim sulfitnim postupcima) mogu se preraditi i vrste drva koje se ne mogu preradivati po kiselim sulfitnom postupku.

Od svih pomennih baza najlakše se može regenerisati magnezijum-oksidi jer se pri spaljivanju otpadnog luga magnezijum-sulfat raspada na  $\text{MgO}$  i  $\text{SO}_2$ . To spaljivanje se obavlja na niskoj temperaturi, da bi se sprečilo nastajanje neaktivnog  $\text{MgO}$ . Otpadni gasovi nose sa sobom dobiveni  $\text{MgO}$ , koji se hvata u sistemu separatora sa ciklonima, da bi se ponovo iskoristio. U suspenziji tog  $\text{MgO}$ , uz dodatak svežeg, uводи se toliko očišćenog i ohladenog  $\text{SO}_2$ -gasa, dobivenog regeneracijom i proizvodnjom iz sumporne peći, da se dobije rastvor koji ima  $pH \sim 3,5\cdots4,5$ .

Ako rastvor ima  $pH 4,2$ , kao pri postupku »Magnefite«, on ne sadrži slobodni  $\text{SO}_2$ . Preradom otpadnog luga može se regenerisati  $75\cdots88\%$   $\text{MgO}$  i  $65\cdots70\%$  sumpora uz zнатну količinu kalorične energije. Neophodno je za opisani postupak regeneracije da se upotrebljava  $\text{MgO}$  sa propisanim fizičkim i hemijskim osobinama, jer inače nastaju velike teškoće pri proizvodnji kiseline zbog loše reaktivnosti  $\text{MgO}$ . Taj nedostatak se obično pojavljuje ako magnezit nije dovoljno čist i ako se žari na nepravilnoj temperaturi. Ako se ne raspolaze pogodnim magnezitom, preporučuje se uzeti mesto njega magnezijum-sulfat kao polaznu supstancu, jer se uz jednoličan oksid s potrebnom reaktivnosti istovremeno dobiva i odgovarajuća količina  $\text{SO}_2$ , što omogućuje uštedu sumpora.

Regeneracija otpadnog luga na bazi natrijuma nije tako jednostavna, jer se pri spaljivanju ne dobije  $\text{SO}_2$ , nego  $\text{SO}_3$ . Rastavljen pepeo dakle sadrži sulfid i sulfat natrijuma i može se, prema tome, jednostavno iskoristiti u proizvodnji sulfatne celuloze. Za regeneraciju kao bisulfita (postupak Arbiso) potrebni su naročiti dodatni uređaji. Rastop dobiven pri spaljivanju luga može se po postupku Stora Kopparberg karbonizovati uvođenjem čistog  $\text{CO}_2$  u njegov rastvor. Iz sumpor-vodonika koji se pri tome oslobođava dobiva se tretiranjem sa  $\text{SO}_2$  po Chance-Clausu elementarni sumpor, koji se spaljivanjem ponovo upotrebljava za proizvodnju bisulfita. Rastvor bisulfita meša se sa rastvorom bikarbonata koji je dobiven karbonizacijom. Pri tome se oslobođava  $\text{CO}_2$  koji ide ponovo u reakciju, a preostali rastvor sulfita ponovo se iskorištava za apsorpciju  $\text{SO}_2$ . Po Meadowu postupku se pri karbonizaciji dobiveni  $\text{H}_2\text{S}$  spaljuje u peći, pa se kao  $\text{SO}_2$  apsorbuje u rastvoru sode i bikarbonata. Postoje predlozi da se otpadni lug bez prethodnog spaljivanja upotrebi direktno za proces pirolize. Drugi opet predlažu upotrebu izmenjivača jona bez prethodnog isparivanja otpadnog luga.

Za regeneraciju otpadnog luga na bazi amonijuma predlaže se piroliza, kao i upotreba izmenjivača jona, ali zasada ni za taj postupak pitanje regeneracije još nije rešeno na ekonomičan način. Sem toga, pri upotrebi amonijuma kao baze u sulfitnom postupku pojavljuju se još velike teškoće zbog razmnožavanja alga u cevnim vodomovima i kanalima.

**Neutralni sulfitni postupak** dolazi u obzir za proizvodnju celuloze od slame, a naročito za proizvodnju poluceluloze kako od slame i drugih otpadaka tako i od različitih vrsta liščara i četinara. Sem toga upotrebljava se natrijum-sulfit i za sulfoniranje lignina pri višestepenom postupku kuvanja celuloze od četinara. S obzirom na veliku rastvorljivost natrijum-bisulfita, može se po želji spravljati rastvor sa različitim odnosom sulfita i bisulfita, a to se postiže uvođenjem  $\text{SO}_2$ -gasa u rastvor natrijum-karbonata ili natrijum-hidroksida. U svakom slučaju rastvor treba da sadrži izvesnu količinu natrijum-karbonata, ili natrijum-bikarbonata, ili natrijum-hidroksida, jer oni deluju kao pufer, te služe za neutralizaciju organskih kiselina koje nastaju u toku kuhanja; sprečavaju, dakle, hidrolitičko raspadanje hemiceluloza i koroziju na mašinskim uredajima. Ako je posredni proizvodnja celuloze od slame, potrebljeno je  $7\cdots10\%$   $\text{Na}_2\text{SO}_3$  i  $2\cdots4\%$   $\text{NaOH}$  računato na težinu suve slame. Kuhanje se obično obavlja u rotirajućim kotlovima ili u stacionarnim kotlovima sa cirkulacijom lužine. Slama se mora prethodno očistiti pa iseckati na dužinu sećke od  $2\cdots3$  cm, a zatim se zajedno sa lužinom dodaje u kotao, tako da se spravi  $180\cdots190$  kg na  $\text{m}^3$  zapremine kotla. Temperatura i trajanje zagrevanja upravljaju se po potrebi, a prema vrsti proizvoda. Na temperaturi od  $130\cdots150^\circ\text{C}$  kuhanje traje do 7 časova, a primenom više temperature, do  $170^\circ\text{C}$ , skraćuje se trajanje celog procesa kuhanja na 4 časa. Prinos nebeljene celuloze iznosi  $50\cdots56\%$  od polazne supstance, a zavisi od vrste upotrebljene slame i stepena delignifikacije.

Najčešće se neutralni sulfitni postupak upotrebljava za proizvodnju poluceluloze. (Tako se naziva proizvod od slame i drugih poljoprivrednih otpadaka, ili od drveta, koji se po hemijskom sastavu ne razlikuje mnogo od upotrebljene sirovine, a po izgledu i po mehaničkim osobinama sličan je celulozi). Prinos poluceluloze je znatno veći u poređenju sa prinosom celuloze: iznosi  $60\cdots80\%$  od polazne supstance. Da bi se postigao toliki prinos, potrebno je da se defibrovanje drvene mase, tj. razdvajanje vlakana, izvrši na srednjoj lameli sa što manjim gubitkom materijala i uz što manju potrošnju energije. Čvrstina veze u srednjoj lameli može se oslabiti upotrebotom blagih hemijsko-tehnoloških uslova, a od stepena deli-

gnifikacije, odnosno omekšavanja sečke, zavisi mogućnost defibrovanja upotrebljom veće ili manje količine mehaničke energije. Proizvodnja poluceluloze zasniva se, dakle, na hemijskom i mehaničkom procesu. Primenom blagog hemijskog procesa cepaju se veze između lignina i ugljenih hidrata, a time se sečka toliko omekša da se može defibrovati. I u tom slučaju dodaje se rastvor sulfita  $1,5\cdots 3,0\%$  pufera, računato kao  $\text{Na}_2\text{O}$  na apsolutno suvo drvo. Količina i vrsta pufera određuje se prema upotrebljenoj sirovini i kakvoći proizvoda. Bikarbonat daje najsvetliju a hidroksid najtamniju polucelulozu.

Količina  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  određuje se takođe prema vrsti sirovine i kakvoći proizvoda, a iznosi od 5 do 20% ( $2,6\cdots 10,8\%$  kao  $\text{Na}_2\text{O}$ ) od apsolutno suve polazne sirovine. Koncentracija upotrebljenog rastvora podešava se tako da se na 1 kg apsolutno suvog drveta doda 4 l rastvora. Taj odnos količine drveta i rastvora može biti znatno manji ako je sečka prethodno bila impregnisana lužinom. U tom slučaju troši se manje pare za zagrevanje, a otpadni lug ima veću koncentraciju. Kuvanje se obavlja diskontinuelno ili konti-

drugom razdelu delignifikacije pri nižem  $p\text{H}$ , te se tako postiže znatno veći prinos proizvoda. Upotrebljeni rastvor sulfita može se koncentrovati i ponovo iskoristiti za istu svrhu.

**Bazni sulfitni postupak** dolazi u obzir za višestepeni postupak delignifikacije, a pri proizvodnji specijalnih vrsta celuloze. U prvom razdelu kuvanja, po postupku Sivola, sulfonira se lignin pri  $p\text{H } 3\cdots 3,9$  u vremenu od  $2\cdots 3$  časa na temperaturi  $160^\circ\text{C}$ . Zatim se odstrani slobodni  $\text{SO}_2$ , pa se doda pod pritiskom natrijum-karbonat do  $p\text{H } 7,2\cdots 9,0$ . Kuvanje se nastavi na istoj temperaturi još  $1\frac{1}{2}\cdots 2$  časa. Od količine dodatog karbonata, odnosno od  $p\text{H}$ -vrednosti upotrebljene u drugom razdelu kuvanja, zavise prinos i osobine proizvoda. Tim postupkom može se dobiti celuloza koja je po mehaničkim osobinama slična sulfatnoj celulozi, ali za razliku od nje ima svetu boju i može se lako beliti. Uz upotrebu više  $p\text{H}$ -vrednosti može se dobiti proizvod sa visokim sadržajem alfa-celuloze.

Primena višestepenog postupka delignifikacije dobiva u novije vreme velik značaj, jer se izborom tehnoloških uslova kako za prvi tako i za drugi stepen delignifikacije mogu postići veoma različite osobine proizvedene celuloze. Naročito treba istaći kombinaciju prethodne hidrolize sa sulfatnim postupkom, kojom se može postići visok sadržaj alfa-celuloze u proizvodu, a kombinacijom neutralnog sulfita u prvom i bisulfita u drugom stepenu kuvanja može se postići veoma visok sadržaj hemiceluloze.

**Dvostepena delignifikacija** primenjuje se u industriji celuloze još u postupcima delignifikacije hlorom (Pomilio-Celdecor) i azotnom kiselinom (Bayerl, Delbay).

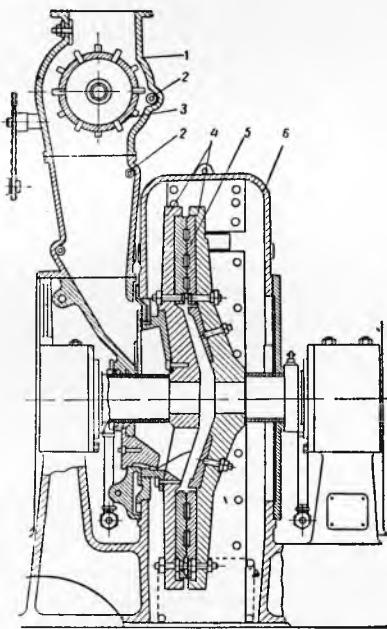
**Postupak Pomilio-Celdecor** dolazi u obzir samo za preradu poljoprivrednih otpadaka, i to naročito za slamu. Očišćena i iseckana slama meša se sa  $1\cdots 3\%$ tnim rastvorom natrijumske lužine ( $\text{NaOH}$ ) i onda pada u toranj za alkalizovanje, koji je visok  $10\cdots 20$  m. Prolazeći kontinuelno kroz taj toranj u vremenu od 2 časa, smesa slame i lužine, u odnosu 1:3, zagревa se parom. Na donjem delu tornja nalazi se uređaj koji izvlači slamu, a time se reguliše i brzina prolaska kroz toranj. Slama tretirana lužinom ulazi zatim u presu u kojoj se iscedi lužina tako da se suvoća slame povisi sa 12% na 35%. Iscedena slama prolazi kroz uređaj za rastresanje i nato pada u toranj za hlorovanje. Taj je izgrađen od većeg broja izolovanih betonskih cevi u koje se uvodi hlor koji je pomešan sa vazduhom da bi se bolje mešao sa slalom i da bi se snizila temperatura u tornju. Trajanje reakcije treba da bude što kraće a temperatura što niža da bi se postigao što bolji efekt. Na donjem delu tornja za hlorovanje nalazi se sličan uređaj za izvlačenje slame kao na tornju za alkalizovanje, sa razlikom da je gumiran. Tako hlorovana masa pada u kadu iz koje se crpe na filter za pranje, a posle pranja vodom dodaje se  $1\cdots 3,5\%$   $\text{NaOH}$  da bi se rastvorio hlorlignin, koji se onda pranjem odstrani. Dobivena celuloza prolazi kroz uređaje za prebiranje i zatim se crpe u belionicu. Ako se doda manje lužine i hrana i poveća brzina prolaska slame kroz opisani uređaj, može se dobiti proizvod sa osobinama poluceluloze.

Potrebni hlor i lužina obično se proizvode elektrolizom u istom pogonu, jer je samo u tom slučaju proizvodnja ekonomična. Za tonu celuloze troši se  $550\cdots 600$  kg kuhijske soli i  $1100 \text{ kWh}$ .

**Delignifikacija azotnom kiselinom** zasniva se na tretiraju sečke 15%tnom azotnom kiselinom na temperaturi  $40\cdots 45^\circ\text{C}$ , pod pritiskom od 4 at ps. u vremenu od 3 časa. Impregnisana sečka ispira se vodom uz stalno povećanje temperature, a konačno se ispera otpadnom lužinom koja sadrži  $1\cdots 1,5\%$   $\text{NaOH}$ . Tako tretirana sečka kuva se još u drugom razdelu sa 4%tnom lužinom na  $80^\circ\text{C}$  kroz 2 časa. Ovaj postupak je Bayerl popravio time što on za delignifikaciju upotrebljava  $5\cdots 6\%$ tnu azotnu kiselinu, pa je na koncu reakcije koncentracija kiseline toliko niska da nema opasnosti oksidacije. Na istom principu izrađen je postupak Delbay; on upotrebljava naročito sitno iseckanu sečku koja se tretira pri običnoj temperaturi  $42\%$ tnom  $\text{HNO}_3$ . Posle pranja i neutralizacije tretira se sečka 1%tnom lužinom, da bi se odstranio nitrolignin. Dobivena celuloza preraduje se po običnim postupcima.

#### Razvlaknjivanje, prebiranje i čišćenje proizvedene celuloze

Te operacije moraju se izvršiti da bi se odstranile nedovoljno raskuvane drvne sečke, kvrge, iverci i strane primese. Količina tog nepoželjnog materijala zavisi od kakvoće i načina čišćenja upotrebljene sirovine i od postignutog stepena delignifikacije.



Sl. 22. Rifajner po Baueru. 1 kućište ventila, 2 dovod vode, 3 dodavač, 4 obrtnje ploče koje nose segmente 5, 6 kućište rifajnera

nuelno na temperaturi od  $165\cdots 185^\circ\text{C}$ . Praktično se postiže isti prinos i stepen delignifikacije ako zagrevanje traje  $2\frac{1}{2}$  časa na  $165^\circ\text{C}$ ;  $\frac{1}{2}\cdots \frac{3}{4}$  časa na  $175^\circ\text{C}$ , ili  $\frac{1}{4}$  časa na  $185^\circ\text{C}$ .

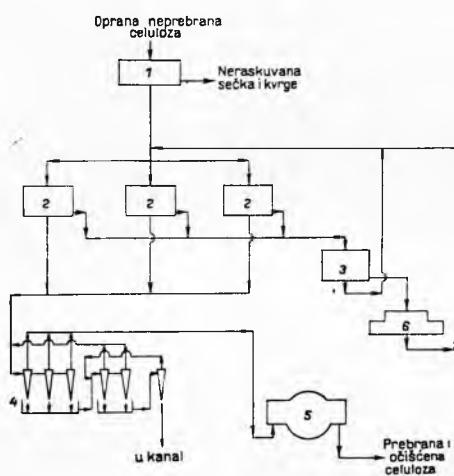
Skuvana ili omekšana sečka defibruje se još u vrelom stanju pomoću rifajnera (engl. refiner) na naročito podešenim pločama. Na sl. 22 prikazan je rifajner firme Bauer u kome rotiraju obe ploče u suprotnim smerovima. Postoje i sistemi u kojima rotira samo jedna ploča.

Otpadni lug od neutralnog sulfitnog postupka, pri proizvodnji kako celuloze od slame tako i poluceluloze, danas se još u većini slučajeva ne iskoristi, već se pušta u kanal. Najjednostavnije i najekonomičnije se taj lug iskoristi ako se fabrika poluceluloze nalazi u neposrednoj blizini fabrike sulfatne celuloze, gde se može upotrebiti pri regeneraciji sulfatnog luga. Inače dolaze u obzir postupci za regeneraciju opisani ranije pri bisulfitnom postupku. (Pobliže o polucelulozi v. Papir.)

Kao što je bilo već ranije pomenuto, primena neutralnog sulfitnog postupka dolazi još u obzir za sulfoniranje lignina pri dobivanju celuloze višestepenim kuvanjem. Taj se postupak primenjuje pri preradi drveta koje se ne može preradivati po kiselim sulfitnom postupku, ili ako se želi da se očuva što veća količina hemiceluloza u proizvedenoj celulozi. Lignin se sulfonira u tom slučaju pri  $p\text{H } 6\cdots 7$  na temperaturi  $\sim 110^\circ\text{C}$ . Pri tome se po S. Rydholmu cepaju esterske veze ili otcepljuju acetilne grupe sa glukomananom, pa se time omogućuje adsorpcija nastalih fragmenata na celulozu bez veće degradacije. Glukomanan ostaje stabilan i u toku hidrolize u

## CELULOZA

Skuvana masa posle pranja prolazi kroz uređaje za razvlaknivanje, koji imaju zadat da razvlakne skuvanu sečku kako bi se odvojila celulozna vlakna od primesâ. Ako se proizvodi tvrdna celuloza, skuvana masa sadrži, uz krvge, znatnu količinu nedovoljno raskuvane sečke i ta je količina to veća što je manje pažnje bilo posvećeno impregnaciji sečke i što je zakuvavanje bilo brže izvedeno. Razvlaknjena masa razblaži se vodom na 0,75–1,25% pa se vodi preko uređaja za hvatanje tog grubog materijala. Ti uređaji mogu biti različite konstrukcije, na principu rotirajućih ili vibracijskih sita. Pri proizvodnji kraft-celuloze taj se materijal može ponovo upotrebiti pri punjenju kotla, inače se samelje pomoću naročitih rifajnera pa se upotrebljava za proizvodnju



Sl. 23. Prebiranje celuloze. 1 grubo prebiranje, 2 primarno fino prebiranje, 3 sekundarno prebiranje, 4 centriklineri, 5 uguščivač

lošijih vrsta omotnih papira. Iz tako grubo prebrane suspenzije u prebiračima sa finim sitima, pri koncentraciji od ~ 0,5%, odeljuje se gruba suspenzija vlakana sa ivercima, koja se vodi na sekundarno prebiranje. Izdvojeni iverci mogu se samleti pa ponovo ubaciti u isti sistem prebiranja, ili se mogu direktno upotrebiti za proizvodnju lošijih vrsta papira. Fina suspenzija celuloznih vlakana vodi se na uređaje u kojima se pomoću odvajača centriklinera (centri-cleaners) iz nje uklanjuju specifično teže strane primeće. Tako prečišćena suspenzija celuloze vodi se u proizvodnju papira direktno ili preko uguščivača na beljenje. Opisani postupak dorade proizvedene celuloze prikazan je na sl. 23.

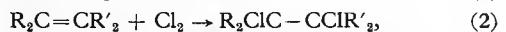
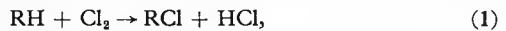
#### Beljenje i oplemenjivanje celuloze

**Beljenje celuloze.** Celuloza se beli hlorom, hipohloritom, hlor-dioksidom i peroksidom; jedna od tih sredstava bele celulozu rastvaranjem i odstranjivanjem obojenih pratićaca celuloze, druga samo prevode obojena tela u bezbojno stanje. Hlor se u stvari ne može smatrati sredstvom za beljenje jer se upotrebljava za delignifikaciju; ostala pomenuta hlorna jedinjenja, u zavisnosti od pH, mogu delovati i kao sredstva za delignifikaciju i kao sredstva za beljenje; peroksići samo odstranjuju boju. Prema tome, beljenje se može smatrati nastavkom procesa delignifikacije koji se vrši pri kuvanju, uz dodatno odstranjivanje boje. Kako je delignifikacija u procesu kuvanja jeventinija, to se za beljenje obično upotrebljava celuloza sa niskim sadržajem lignina.

Celuloza se može beliti po jednostepenom i po višestepenom postupku, a u svakom slučaju se mora paziti da se izbegne veće oštećenje celuloze kako u hemijskom tako i u fizičkom pogledu i da se izgubi što manje materijala. **Jednostepenim postupkom** beli se pomoću hipohlorita na bazi kalcijuma ili natrijuma; taj postupak dolazi u obzir za poluproizvod od krpa, a upotrebljava se još i u nekim zastarem fabrikama sulfitne celuloze. Hipohlorit deluje uglavnom na lignin i organske boje, a delimično i na celulozu ako se ne održavaju potrebni tehnološki uslovi, naročito u pogledu pH. U početku tog procesa teče reakcija pri pH 11–9, a sa produženjem reakcije ta vrednost pada na 7–6 usled nastajanja kiselina koje troše lužinu. U tom području (pH 6–7) dolazi naglo

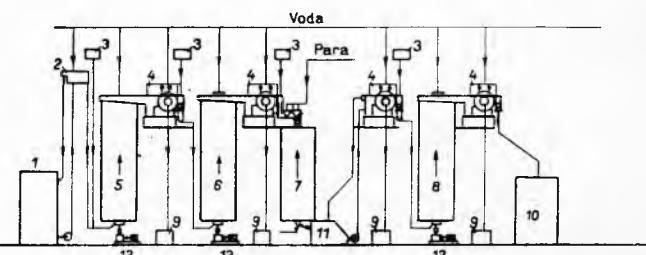
do izražaja hipohlorasta kiselina, koja destruktivno deluje na celulozu. Stoga je neophodno u toku beljenja dodati lužinu kao pufer, da pH-vrednost ne bi pala ispod 8. Brzina reakcije zavisi od temperature tako da se povišenjem za 7–15° skraćuje reakcijsko vreme na polovinu. Pri koncentraciji mase od ~ 8%, temperatura ne sme preći 38°C, jer bi to negativno uticalo na tok reakcije. Za pravilan tok reakcije treba da se analitički odredi potrebna količina hipohlorita, a po svršetku reakcije mora se višak slobodnog hloru odstraniti dodatkom SO<sub>2</sub>. Rastvoreni proizvodi moraju se iz reakcijske smese isprati vodom. Jednostepeni postupak beljenja nije ekonomičan jer se troši prevelika količina hlor-a i dobiva se celuloza loših osobina, naročito ako sadrži veliku količinu lignina. Taj postupak nije upotrebljiv za beljenje tvrde sulfitne celuloze sa velikim prinosom, a ni za sulfatnu celulozu. **Višestepenim beljenjem** mogu se bez teškoća beliti i te vrste celuloze, jer se pojedina sredstva kako za odstranjivanje obojenih pratićaca celuloze tako i za beljenje dodaju pojedinačno, a reakcijski proizvodi odstranjuju se ispiranjem lužinom ili vodom posle svakog razdela. Za beljenje sulfitne celuloze primenjuje se obično trostopeni postupak, a za sulfatnu, postupak sa četiri do šest stepena. Potrebna sredstva za beljenje dovoze se u male pogone cisternama, a za postrojenja većeg kapaciteta proizvode se elektrolizom u istom pogonu. Hlor-dioksid proizvodi se uvek uz pogon belionice jer se ne može transportovati.

Prvi razdeo višestepenog postupka beljenja sastoji se u hlorovanju lignina i izvodi se tako da se hlor dodaje na dnu tornja za hlorovanje u suspenziju celuloze od 3–4% uz pH 1–2. Od celokupne količine hlor-a koja je potrebna za beljenje, a koja se izračuna na osnovu određenog Kappa-broja, dodaje se za hlorovanje 40–75%, prema vrsti celuloze. Pri tom procesu hlor može reagovati sa ligninom u smislu ovih reakcija:



Supstitucijom vodonika u molekulu lignina hlorom prema jedn. (1) nastaje od svakog molekula hlor-a koji je stupio u reakciju po jedan molekul hlorovodonične kiseline. Ako hlor ulazi u reakciju sa ligninom na mestu nezasićene dvojne veze prema jedn. (2), ne nastaju sporedni proizvodi.

U vodenom rastvoru hlor deluje i kao oksidant u smislu reakcije (3), pri čemu nastaju na svaki molekul hlor-a po dva molekula hlorovodonične kiseline. Za rastvorljivost lignina odlučna je reakcija supstitucije. Od celokupne količine dodatog hlor-a za hlorovanje prelazi 50–75% u hlorovodoničnu kiselinu, a preostali deo ostaje vezan kao hlorlignin. Ne zna se tačno na koje mesto ulazi hlor u molekul lignina; po mišljenju Hibberta i njegovih saradnika dolazi na para-položaj prema metoksilnoj grupi, što prouzročava otцепljivanje te grupe. Što je veći stepen hlorovanja to je manji sadržaj metoksila u ligninu. Proces hlorovanja traje obično 30–60 min; temperatura vode ne sme preći 27°C. Pod opisanim uslovima hlorovanja od ugljenih hidrata u celulozi praktično se ništa ne izgubi. Hlorovana celuloza razblažuje se vodom i zatim pere na vakuum-filtru. Posle pranja hlorlignin se ekstrahuje lužinom. Za ekstrakciju hlorlignina iz lako beljive celuloze potrebno je 0,1–1,0% NaOH, a za teško beljivu celulozu troši se 1,5–3,0% NaOH. Koncentracija mase pri ekstrakciji treba da iznosi 10–12%, da bi se povećala koncentracija lužine u toj smesi i da bi se štedela para za zagrevanje.



Sl. 24. Trostopeni postupak beljenja celuloze. 1 rezervoar nebeljene celuloze, 2 regulatori količine i gustine, 3 dodavaci sredstava za beljenje, 4 filtri, 5 toranj za hlorovanje, 6 toranj za ekstrakciju, 7 toranj za beljenje hipohloritom u gустој suspenziji, 8 toranj za beljenje hipohloritom u razredenoj suspenziji, 9 posude za preliv otpadne vode, 10 rezervoar beljene celuloze, 11 rezervoar za polubeljenu celulozu, 12 mešalice

Temperatura obično ne prelazi  $60^{\circ}$ , a zagrevanje traje  $60\text{--}90$  min. Dodatkom veće količine lužine na temperaturi  $90\text{--}100^{\circ}\text{C}$  mogu se po potrebi odstraniti veće količine hemiceluloza, da bi se povećao sadržaj alfa-celuloze. Ceo proces obavlja se kontinuelno u tornju za alkalizovanje. Posle ekstrakcije celuloza oprana na vakuum-filtru ima još tamnu boju, pa se ova odstranjuje u poslednjem razdelu beljenja hipohloritom. Ranije opisani uslovi za jednostepeno beljenje važe i za ovaj razdej, samo sa razlikom da se za poslednji stepen beljenja mora naročito paziti na doziranje hipohlorita, jer su vlakna celuloze nezaštićena, pa su jače izložena reakciji. Sulfatna celuloza obično se beli hipohloritom u dva razdela, s time da se za prvi upotrebi veća koncentracija mase i veća količina hipohlorita, a za drugi niža koncentracija sa manjom količinom hipohlorita. Ako se proizvodi celuloza za papir, prekida se proces beljenja hipohloritom kad se postigne propisana belina, a pri proizvodnji celuloze za dalju hemijsku preradu mora se sem beline postići i propisani viskozitet celuloze. Posle završenog beljenja i pranja na vakuum-filtru, celuloza se mora još zakiseliti sumporastom kiselom, da se odstrane tragovi hlora, poveća stabilnost boje i po potrebi smanji sadržaj mineralnih supstanci. Obično se za taj proces troši  $0,5\text{--}0,75\%$   $\text{SO}_2$  u masi koncentracije 3%, a na temperaturi  $\sim 15^{\circ}\text{C}$ . Rastvor sumporaste kiseline dozira se na  $\text{pH } 6\text{--}6,5$ ; ako se radi odstranjanja mineralnih supstanci doda veća količina  $\text{SO}_2$  do  $\text{pH } 4,5$ , treba da se višak odstrani, da ne bi došlo do korozije na mašini za odvodnjavanje. Ovaj najobičniji trostopeni postupak beljenja prikazan je na slici 24.

Ako je posredi beljenje sulfatne celuloze, mora se hlorovanje i beljenje hipohloritom protegnuti na dva razdela, jer se od sulfatne celuloze obično zahteva naročita čvrstina, pa se ne sme pri kuhanju oduzeti prevelika količina lignina. Veći sadržaj lignina još smanjuje beljivost te vrste celuloze koja se i pri malom sadržaju lignina teško beli zbog delimične kondenzacije lignina, prisutnosti sumpora u ligninu i zbog sadržaja organske boje od crnog luga i različitih jedinjenja gvožđa. Sem toga ta vrsta celuloze sadrži znatnu količinu lignina u sekundarnoj lameli, do koje teško prodiru sredstva za beljenje. Stoga se pri sulfatnoj celulozi obično menjaju uslovi ranije opisani za sulfitnu celulozu, pa se za prvi razdeo hlorovanja upotrebi 75%, a za drugi 10% od potrebne količine hlora. Ako se masa dobro meša, dozvoljena je veća koncentracija i temperatura do  $30^{\circ}\text{C}$  u prvom razdelu. U naročitim slučajevima može hlorovanje trajati  $60\text{--}90$  minuta. Za prvu ekstrakciju lužinom troši se 3%, a za drugu 1%  $\text{NaOH}$  na temperaturi  $60\text{--}70^{\circ}\text{C}$ . U prvom razdelu beljenja hipohloritom dodaje se 10%, a u drugom 5% propisane količine hlora. Pri tom treba naročito paziti da  $\text{pH}$  ne padne ispod 9. Pomoću hlor-dioksida postižu se veoma dobri rezultati pri beljenju celuloze jer to sredstvo za beljenje razara samo lignin i ostale obojene primese, a na celulozu i hemiceluloze praktično ne deluje štetno. Stoga se upotrebljava na koncu beljenja da bi se postigla što veća belina, a da se pri tom ne ošteti celuloza ni u fizičkom ni u hemijskom pogledu. S obzirom na to da je hlor-dioksid veoma otrovan, korozivan, a u većoj koncentraciji i eksplozivan, neophodno je da se pri upotrebi tog sredstva strogo pazi na tehnološke propise. Beljenje se obavlja u zatvorenim tornjevima koji su na unutrašnjoj strani izolovani keramikom ili politetrafluoretilenom (Teflonom). Hlor-dioksid razblažen inertnim gasom na koncentraciju ispod 10% nije više eksplozivan; njegov rastvor u vodi obično sadrži  $6\text{--}8 \text{ g/l}$ . Za beljenje se troši  $0,5\text{--}1,5\%$ , računato kao  $\text{Cl}_2$ , pri čemu je u oksidativnom pogledu odnos hlor-dioksiha prema hloru kao  $1:2,6$ . Koncentracija mase pri beljenju treba da bude  $12\text{--}17\%$ , a  $\text{pH } 3,0\text{--}5,5$ . Na temperaturi  $60\text{--}80^{\circ}\text{C}$  traje beljenje  $2,5\text{--}4$  časa. Ako se mesto beljenja hipohloritom upotrebe dva razdela beljenja hlor-dioksidom uz alkalnu ekstrakciju, tj. ako se primeni beljenje i ekstrakcija po shemi:  $\text{Cl}_2$  —  $\text{NaOH}$  —  $\text{ClO}_2$  —  $\text{NaOH}$  —  $\text{ClO}_2$ , može se postići naročito dobar efekt u pogledu beline i mehaničkih osobina celuloze.

Peroksidi dolaze u obzir kao sredstva za beljenje celuloze samo u poslednjim razdelima toga procesa, da bi se poboljšala i stabilizovala postignuta belina. Praktično se može dobiti isti efekt u pogledu beline ako se beljenje vrši natrijum-peroksidom ili ekvivalentnom količinom vodonik-peroksiha pod istim tehnološkim uslovima. Glavnu ulogu ima u svakom slučaju ion  $\text{HO}_2^-$ , koji nastaje pri jonizaciji peroksiha a koji uništava tamnu organsku boju svih pratileaca celuloze, bez loših posledica u pogledu prinosa i

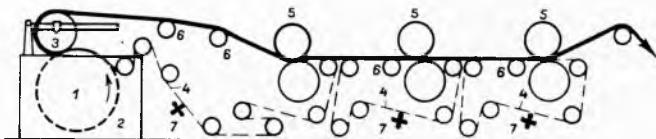
osobina proizvoda. Stoga se taj postupak još primenjuje i za beljenje tvrde celuloze i poluceluloze.

Za beljenje celuloze u poslednjem razdelu troši se obično  $\sim 0,5\%$   $\text{H}_2\text{O}_2$  (100%) pri koncentraciji mase  $\sim 12\%$ . Proces beljenja traje 1–3 časa, a zavisi od koncentracije mase i od temperature, koja se prema potrebi drži na  $50\text{--}80^{\circ}\text{C}$ . Ako je za beljenje upotrebljen natrijum-peroksid, mora se dodatkom sumporne kiseline, a pri upotrebi vodonik-peroksiha dodatkom  $\text{NaOH}$ , dovesti  $\text{pH}$  na  $10\text{--}10,5$ . Kao stabilizator, penetrant i pufer dodaje se  $\sim 5\%$  natrijum-silikata (rastvora vodenog stakla  $42^{\circ}\text{Bé}$ ) a za sprečavanje katalitičkog uticaja metala na raspadanje peroksiha dodaje se  $0,025\text{--}0,05\%$   $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ . Na kraju beljenja mora se masa pranjem neutralizovati, a dodatkom  $\text{SO}_2$  ili nekim drugim reducentom odstranjuje se ostatak peroksiha. Višestepenim beljenjem pri pravilnom izboru odgovarajuće raspodele pojedinih razdela mogu se po želji postići različiti stepeni beline do  $\sim 94\%$  ( $\text{MgO} = 100\%$ ), ali pri tome treba imati na umu da je svaki percent beline iznad 85% skopčan sa znatnim troškovima.

**Oplemenjivanje celuloze** zasniva se na odstranjuvanju pentozana, heksozana, poliuronida i drugih pratileaca koji su pri dajući preradi celuloze nepoželjni ili čak štetni. Odstranjuvanjem tih pratileaca može se po potrebi povećati sadržaj alfa-celuloze od 88% do 98%, održavajući pri tome viskozitet (tj. stepen polimerizacije) celuloze na potreboj visini. Oplemenjena celuloza sa određenim sadržajem alfa-celuloze upotrebljava se za proizvodnju naročitih vrsta papira i voluminoznih kartona koji se upotrebljavaju za izradu pergament-papira, fibera i filtera impregnisanih veštačkim smolama. Naročito oplemenjena celuloza dolazi u obzir za dalju hemijsku preradu, a i tada se, prema vrsti proizvoda, zahteva različit sadržaj alfa-celuloze uz određeni viskozitet. Odstranjuvanje pomenutih pratileaca celuloze postiže se do određene mere alkalmom ekstrakcijom, koja se može izvesti posle hlorovanja, tj. u drugom razdelu beljenja, dodatkom potrebnih količina lužine uz odgovarajući količinu polifosfata. Za oplemenjivanje se upotrebljava sulfitna celuloza, koja treba da sadrži najmanje 88% alfa-celuloze. Pri koncentraciji mase  $10\text{--}12\%$ , na temperaturi  $\sim 100^{\circ}\text{C}$  i dvočasovnom trajanju zagrevanja potrebno je za 91% alfa-celuloze 2–3%  $\text{NaOH}$ , za 92% alfa-celuloze 3–5%, a za 95% alfa-celuloze 10–15%. Gubitak mase za svaki procenat alfa-celuloze iznosi  $\sim 3\%$ . Potrošnja lužine može se smanjiti ako se ekstrakcija izvodi pod pritiskom na višoj temperaturi. Ako je potrebna proizvodnja celuloze sa 96–98% alfa-celuloze, posle tople ekstrakcije treba uključiti još hladnu ekstrakciju 12%nom lužinom pri koncentraciji mase  $8\text{--}10\%$ , na temperaturi  $25^{\circ}\text{C}$ , a za vreme od dva časa. Posle određenog trajanja ekstrakcije lužina se mora ocediti, uz što manji dodir sa vazduhom, a onda se celuloza mora neutralizovati i oprati. Dok se pri toploj ekstrakciji odstranjuju pratioci celuloze samo sa lako pristupačnih amorfnih delova vlakana celuloze, pri naknadnoj hladnoj ekstrakciji postiže se još bolji efekt jer je omogućeno prodiranje lužine i medu kristalite. Ekonomičnost toga postupka zavisi od mogućnosti iskorištavanja otpadnog luga.

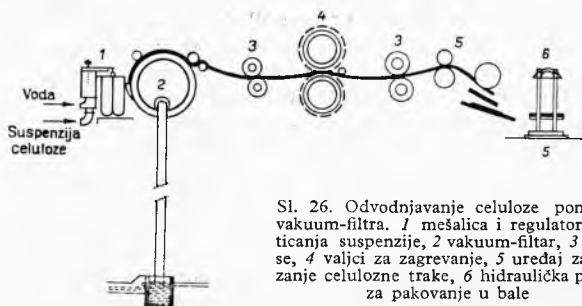
#### Odvodnjavanje i sušenje celuloze

Ako se fabrika za proizvodnju papira nalazi u neposrednoj blizini, prebrana se i očišćena celuloza crpe u obliku suspenzije direktno na preradu; ako se celuloza mora prevoziti u druge fabrike na preradu, ona se odvodnjavanjem i, po potrebi, naknadnim sušenjem doveđe u oblik koji je podesan za prevoz i preradu. Odvodnjavanje celuloze, a naročito njeni sušenje, vezano je sa velikim troškovima pa se prema odstojanju tih fabrika, odnosno u zavisnosti od prevoznih troškova, celuloza ili samo odvodnjava ili se posle odvodnjavanja još i suši. Vlažna celuloza, koja se dobiva odvodnjavanjem, prevozi se u obliku svitaka ili lepenke složene u palete, a sadrži 45–47% suve materije. Ako se celuloza naknadno još suši do 90% suve materije, obično se izrađuje u obliku kartona,



Sl. 25. Odvodnjavanje celuloze na cilindričnom situ. (Objašnjenje u tekstu)

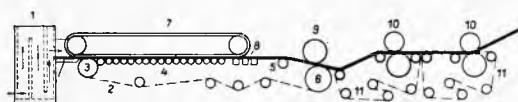
koji se, izrezan na odgovarajući format, automatski pakuje, ili se osušena celuloza u obliku pahuljica presuje u bale koje su pogodne za prevoz. Sl. 25 prikazuje princip odvodnjavanja celuloze na cilindričnom situ. Sito 1 se vrti u koritu 2, u koje se dovodi



Sl. 26. Odvodnjavanje celuloze pomoću vakuum-filtra. 1 mešalica i regulator do-ticanja suspenzije, 2 vakuum-filtar, 3 prese, 4 valjci za zagrevanje, 5 uređaj za rezanje celulozne trake, 6 hidraulička presa za pakovanje u bale

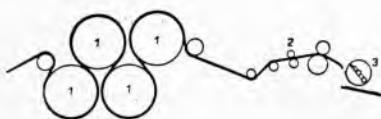
suspenzija celuloze. Celuloza se hvata na sito, a pomoću valjka 3, preko kojeg prelazi beskrajna traka 4 od filca, prenosi se redom na tri prese 5, nošena beskrajnim trakama od filca 4 i podržana valjcima 6. Uredajima 7 se beskrajne trake od filca kontinuelno Peru. Celuloza tako ispresovana na 35...40% suve materije namotava se u svitke ili se reže pa slaže u palete.

Bolji efekt u pogledu odvodnjavanja postiže se primenom vakuum-filtra mesto običnog cilindričnog sita. Na sl. 26 prikazan



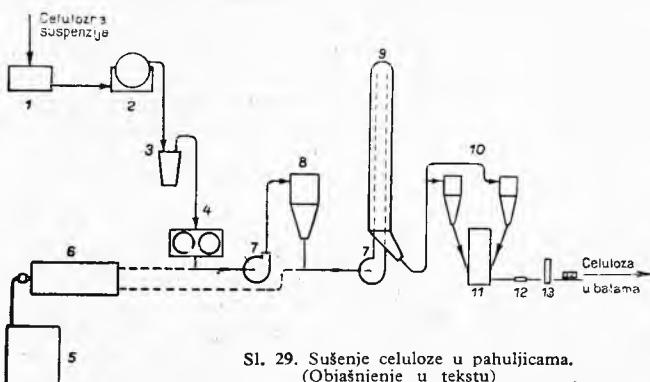
Sl. 27. Odvodnjavanje celuloze na dugačkom situ. 1 natok suspenzije, 2 beskrajno sito od bronce ili sintetičkog materijala, 3 prsnji valjak, 4 valjci za podržavanje sita, 5 valjak za regulisanje pravca kretanja sita, 6 usisni valjak (vezan na pogon), 7 gumene trake na rubovima sita (održavaju potrebbi nivo suspenzije), 8 usisivači, 9 valjak za presovanje celulozne trake, 10 prese, 11 beskrajne trake od filca

je takav uređaj. Celuloza, pošto je ocedena na vakuum-filtru, prenosi se na prvu presu, pa preko dva valjka za zagrevanje, i onda na drugu presu. Gumeni donji valjci na tim presama imaju urezane brazde da bi se postiglo bolje odvodnjavanje bez upotrebe



Sl. 28. Sušenje celuloze zagrejanim valjcima. 1 valjci za sušenje, 2 uređaj za udužno rezanje celulozne trake, 3 uređaj za poprečno rezanje celulozne trake

prenosnog filca. Konačno se celuloza ispresovana na suvoću od 48...52% reže i slaže na palete ili se namotava u svitke. Ako je potrebno da se celuloza suši na 88...90%, obično se upotrebljava za odvodnjavanje dugačko sito (sl. 27) a posle njega gaučna pre-sa, uz dve ili tri obične prese (3 i 4). Ispresovana celuloza suši se pomoću zagrejanih čeličnih valjaka u koje se uvodi para. Broj



Sl. 29. Sušenje celuloze u pahuljicama.  
(Objašnjenje u tekstu)

takvih valjaka, odnosno veličina sušne površine, određuje se prema propisanoj suvoći i kapacitetu proizvodnje. Princip sušenja celuloze pomoću zagrejanih valjaka prikazan je na sl. 28. Bolji efekt sušenja uz manje oštećenje celuloze postiže se u kanalnoj sušnici pomoću zagrejanog vazduha. Takva sušnica predstavlja horizontalan kanal po visini razdeljen na više etaže, kroz koje se traka celuloze, nošena valjcima, provlači izmenično u jednom i drugom smeru, ulazeći na donjem delu jednog kraja, a izlazeći gore na drugom kraju. Zagrejan vazduh ubacuje se u taj kanal u pravcu suprotnom pravcu kretanja celulozne trake, a toplota ovlaženog vazduha iskorističava se u prvoj zoni sušenja.

U novije vreme uvodi se novi postupak sušenja celuloze u obliku pahuljica pomoću zagrejanog vazduha. Na taj način postiže se veoma brzo sušenje (*flash drying*), bez oštećenja celuloze u hemijskom i fizičkom pogledu. Princip tog postupka prikazan je na sl. 29. Suspenzija celuloze 1 odvodnjava se na vakuum-filtru 2 i onda se ispresuje u presi 3. U drobilici 4 izdrobe se listovi celuloze na male pahuljice; one dolaze nato u dodir sa toplim vazduhom koji vuče ventilator 7 iz peći 6, grejane uljem (5). U ciklonu 8 obavljaju se prvi razdeo sušenja, a nato dolazi celuloza ponovo u dodir sa suvim zagrejanim vazduhom u sušnici 9. Osušena celuloza pada preko ciklona 10 u presu 14, gde se ispresuje u bale i nakon merenja na vagi 12 pakuje u mašini 13 za transport. Tako osušena i ispresovana celuloza može se bez teškoća prerađivati jer u vodi veoma brzo prelazi u suspenziju.

#### PROIZVODNJA CELULOZE U JUGOSLAVIJI I U SVETU

Pre Drugog svetskog rata bile su u Jugoslaviji četiri fabrike sulfitne celuloze, sa celokupnim kapacitetom od 42 kt godišnje. Od te količine proizvodila je naša najstarija fabrika celuloze, Goričane (Medvode), 9 kt, Videm-Krško 9 kt, Zagreb 6 kt i Drvar 18 kt. Fabrike u Goričanima (Medvode) i Zagrebu bile su priključene fabrikama papira, a fabrika Videm-Krško i Drvar snabdevale su delimično celulozom ostalu jugoslovensku industriju papira. Fabrikā sulfatne celuloze pre rata u Jugoslaviji nije bilo.

Sada ima u Jugoslaviji pet fabrika sulfitne celuloze sa celokupnim kapacitetom od ~ 170 kt godišnje. Od te količine proizvodi Medvode 16 kt, Videm-Krško 50 kt, Zagreb 10 kt, Prijedor 35 kt i Banja Luka 60 kt. Sve pomenute fabrike, sem poslednje, proizvode nebeljenu i beljenu celulozu od četinara i lišćara za papir, a poslednja, tj. Banja Luka, proizvodi celulozu od bukve za viskozu.

Sulfatnim postupkom rade sada u nas četiri fabrike sa celokupnim kapacitetom od ~ 170 kt godišnje. Od te količine proizvodi diskontinuelno Maglaj 45 kt kraft-celuloze, koju prerađuje u papir za kablove i vreće, Ivangrad proizvodi kontinuelno 30 kt beljene celuloze od smrče i bukve, koju prerađuje u papir za pisanje i štampu, Sremska Mitrovica proizvodi diskontinuelno 35 kt beljene i polubeljene celuloze. Beljenu celulozu prerađuje za pisače i štamparske papire, a polubeljenu za novinski papir. Plaški proizvodi kontinuelno godišnje 35 kt kraft-celuloze koju prerađuje za omotne papire i kartone (testliner). Fabrika u Drvaru izgrađena je za diskontinuelnu proizvodnju 25 kt/god. beljene celuloze od smrče i bukve, od koje će proizvoditi pisače i štamparske papire. U Maglaju je u izgradnji novi deo fabrike kojim će se njezin kapacitet udvostručiti.

Za proizvodnju beljene celuloze od slame postupkom Pomilića izgrađena je fabrika Kočani sa kapacitetom 7,5 kt godišnje; ona će proizvoditi papir za pisanje i štampu.

U izgradnji je fabrika u Loznici za godišnju proizvodnju 45 kt oplemenjene celuloze za veštacku svilu. Celuloza će se u toj fabrići proizvoditi po kombinovanom postupku prethodna hidroliza-sulfat.

Poluceluloza proizvodi se u Jugoslaviji zasada u tri fabrike sa celokupnim kapacitetom od 32 kt god. Od te količine proizvodi Belišće kontinuelno po neutralnom sulfitnom postupku od tanninskih otpadaka (kesten i hrast) 15 kt poluceluloze od koje proizvodi karton za valovitu lepenku; Vladičin Han od bukovine kontinuelno po neutralnom sulfitnom postupku 15 kt poluceluloze, od koje proizvodi karton za valovitu lepenku i dupleks-karton; Lipjan diskontinuelno od slame sa krečom i lužinom 2 kt poluceluloze od koje proizvodi lepenku.

Ukupna proizvodnja celuloze u Jugoslaviji u 1965 iznosila je 293 419 t, prema 28 324 t u 1939.

Svetska proizvodnja celuloze danas iznosi  $\sim 50$  Mt, a računa se da će se povećati do godine 1975 na 120 Mt.

LIT.: I. N. Stephenson, Pulp and paper, Manufacture, New York 1950. — A. Guillemonat, Le bois, matière première de la chimie moderne, Paris 1951. — E. Hägglund, Chemistry of wood, New York 1951. — F. Kollmann, Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe, Bd. 1, Berlin 1951. — L. E. Wise, E. C. Jahn, Wood chemistry, New York 1952. — E. Ott, H. M. Spurin, M. W. Graffin, Cellulose and cellulose derivatives, New York 1952/55. — Lensi, La cellulosa e le sue applicazioni industriali, Firenze 1953. — A. J. Stamm, E. E. Harris, Chemical processing of wood, New York 1953. — Z. A. Pozovin, H. H. Шоршина, Химия целлюлозы и ее спутников, Москва 1953. — A. C. Сергеева, Химия древесины и целлюлозы, Москва 1954. — H. Friedler, Sulfitzellstoff, Heidelberg 1954. — W. Sandermann, Grundlagen der Chemie und chemischen Technologie des Holzes, Leipzig 1956. — F. Kožmál, Výroba papíra v teorii i praxi. I. Výroba vlaknitéých papírenských hmôt, Bratislava 1958. — J. Grant, Cellulose pulp and allied products, New York 1959. — J. P. Casey, Pulp and paper, vol. I, New York 1960. — O. Wurz, Zellstoff- und Papierherstellung aus Einjahrespflanzen, Darmstadt 1960. — E. Ziegler, Technologie der Holzentrindung, Leipzig 1960. — A. A. Canonničuk, Использование сульфитных щелков, Москва 1960. — I. Viltars, Aspects techniques de la fabrication des pâtes et du papier, Paris 1962. — H. Hentschel, Chemische Technologie der Zellstoff- und Papierherstellung, Berlin 1962. — C. E. Libby, Pulp and paper science and technology, vol. I, New York 1962. — H. И. Никишин, Химия древесины и целлюлозы, Москва 1963. — H. H. Hennion, Технология целлюлозы, Москва 1963. — The bleaching of pulp, TAPPI Monograph No. 27, New York 1963. — W. Sandermann, Chemische Holzverwertung, München 1963. — K. W. Britt, Handbook of pulp and paper technology, New York 1964. — С. Г. Журо, Проектирование предприятий целлюлозно-бумажной промышленности, Москва 1964. — П. А. Жуков, Процессы сушки в целлюлозно-бумажной промышленности, Москва 1964. — Н. А. Баранов, Технология древесной массы и целлюлозы, Москва 1965. — S. A. Rydholm, Pulping processes, New York 1965. — D. Maširević

**CELULOZNI DERIVATI**, kemijski proizvodi koji se dobivaju supstitucijom hidroksilnih grupa u molekuli celuloze. Takvim postupkom proizvodi se niz tehnički značajnih celuloznih estera i etera koji se upotrebljavaju kao plastične mase, umjetna vlakna, folije, filmovi, lakovi, ljepila, sredstva za zgušćivanje i eksplozivi. Celulozni derivati topljivi u organskim otapalima bili su, zajedno s kaučukom, prvi industrijski važni visokomolekularni spojevi s termoplastičnim svojstvima. Pred nekoliko decenija znatno su više nego danas služili kao materijal za plastične mase i umjetna vlakna. Danas su takvi proizvodi (npr. celulozni nitrat, celulozni acetat, etilceluloza) jednim dijelom zamjenjeni sintetskim polimerima. Međutim, u novije vrijeme raste proizvodnja i primjena celuloznih derivata topljivih u vodi, kao što su natrijum-karboksimetil-celuloza, metilceluloza i hidroksietilceluloza.

Tehnički važni esteri i eteri celuloze sastavljeni su od molekula različite veličine i različitog opsega supstitucije te sadrže i znatnu količinu nesupstituiranih hidroksilnih grupa. Mogućnost reagiranja svake pojedine hidroksilne grupe u molekuli celuloze ovisi o njenom položaju u jedinicama anhidroglukoze (primarne OH-grupe reaktivnije su od sekundarnih), o prisutnosti susjednih hidroksilnih grupa i o poziciji same molekule u strukturi vlakna. Prosječan broj supstituiranih hidroksilnih grupa u jedinicama anhidroglukoze nekog celulozog derivata naziva se *stupnjem supstitucije* (DS, prema engl. degree of substitution). Budući da jedna anhidroglukoza ima tri hidroksilne grupe koje se mogu supstituirati (jednu primarnu i dvije sekundarne), najviša DS-vrijednost u celuloznim derivatima teoretski iznosi 3. Međutim, potpunu i ravnomjernu supstituciju teško je postići, kako zbog kemijske tako i zbog fizičke strukture vlakna. Brzina reagiranja celuloze ovisi o brzini bubreњa vlakna i difundiranja reagensa do pojedinih hidroksilnih grupa; difuzija je brža u amorfnim područjima vlakna, a znatno sporija u kristalnim. Za pravilan tok reakcije važno je da bubreњe vlakanaca teče što jednoličnije. Najravnomjernija supstitucija postiže se reakcijom medju otopeninama; u tom slučaju utjecaj strukture vlakna posve je eliminiran, a raspodjela supstituiranih grupa duž molekule ovisi o slučajnosti i o relativnoj reaktivnosti pojedinih hidroksilnih grupa. Zato se takve »topokemijske« reakcije ne mogu izražavati stehiometrijskim omjerima. Producate sa DS-vrijednostima ispod 3, koji nisu cijeli brojevi, ne treba prema tome smatrati smjesama celuloze i stehiometrijskih derivata sa DS-vrijednostima 1, 2 ili 3. O stupnju supstitucije ovisi topljivost pojedinih celuloznih derivata u različitim otapalima. Svi tehnički važni celulozni derivati topljivi u organskim otapalima imaju DS-vrijednosti između 2 i 3, a derivati topljivi u vodi mogu pokazivati i niže vrijednosti.

Osim supstituiranja hidroksilnih grupa, pri proizvodnji derivata celuloze dolazi i do depolimerizacije, tj. do smanjenja molekula produkta cijepanjem veze između pojedinih jedinica anhidroglukoze. To se postiže hidrolizom pomoću kiselina, oksidacijom (npr. djelovanjem natrijum-hipoklorita ili natrijum-peroksida),

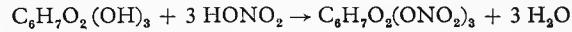
toplinskom razgradnjom, mehaničkom razgradnjom (mljevenjem, ultrazvučnim valovima) ili mikrobiološkom razgradnjom. Veličina molekula celuloznih derivata izražava se *stupnjem polimerizacije* (DP, prema engl. degree of polymerisation). Stupanj polimerizacije odgovara prosječnom broju jedinica anhidroglukoze u molekuli produkta. Od DP-vrijednosti zavisi viskozitet, a i mnoga mehanička svojstva celuloznih derivata, kao vlačna čvrstoća, udarna čvrstoća, otpornost prema savijanju, rastezljivost itd.; stupanj polimerizacije i mehanička svojstva takvih produkata mogu se procijeniti mjerjenjem viskoziteta njihovih otopina. Prirodna celuloza ima DP-vrijednost 3500–10 000. Najmanja DP-vrijednost celuloznih derivata koji još mogu služiti kao plastične mase, za vlakna ili filmove, iznosi 50–100. Povišenjem DP-vrijednosti od 100 na 250 mehanička svojstva proizvoda naglo se poboljšavaju. Dalje povišenje (preko 250) dovodi do znatno sporijeg poboljšanja mehaničkih svojstava. Na svojstva celuloznih derivata utječe i distribucija molekula s različitim težinama. Tako npr. prisutnost relativno malenih molekula u produktu odredene DP-vrijednosti negativno utječe na njegovu čvrstoću.

### CELULOZNI ESTERI

**Celulozni nitrat** je najzajedniciji anorganski ester celuloze. Nije nitrospoj, pa je prema tome pogrešan naziv »nitroceluloza«, pod kojim je također poznat. Prvi je put proizveden 1845 (Schöbein), no u velikim količinama počeo se upotrebljavati kao eksploziv (bezdimni barut) tek u vrijeme Prvoga svjetskog rata.

Celulozni nitrat je bijela, vlaknasta, lako zapaljiva masa,  $d\ 1,66$ , netopljiva u vodi i u koncentriranoj sumpornoj kiselini, po strukturi slična nenitriranoj celulozi. Zapaljen odmah izgori žutim plamenom bez razvijanja dima.

Tehnički se celulozni nitrat dobiva nitriranjem celuloze pomoću smjese dušične kiseline, sumporne kiseline i vode, prema jednadžbi:



Opseg nitracije, koji se obično izražava sadržajem dušika, i druga svojstva celulozognog nitrata mogu se podesiti samim sastavom kiselinske smjese i mijenjanjem različitih uvjeta reakcije. Sumporna kiselina u tom procesu ima funkciju vezanja vode, i one koja nastaje reakcijom i one iz dušične kiseline, jer dušična kiselina u vodenoj otopini postoji kao hidrat  $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Optimalni molarni omjeri sumporne kiseline, dušične kiseline i vode iznose nakon završene reakcije 2:1:2; u tom slučaju dušična kiselina potpuno je dehidrirana, pa dolazi do maksimalne moguće nitracije. Pri procesu nitracije smjesom sumporne i dušične kiseline također je važno da smjesa kiselina bude sastavljena tako da ne otapa celulozni nitrat, odn. tako da daje produkt željenog stupnja supstitucije i da se održi njegova vlaknasta struktura.

Najpoznatiji postupak za dobivanje celulozognog nitrata je postupak firme E. I. du Pont de Nemours & Co. Oko 15 kg celuloze (pamučni lintersi ili bijeljena drvna celuloza) sa  $< 1\%$  vlagе pomiješa se u reaktoru sa oko 800 kg kiselinske smjese koja je pretходno dovedena na određenu temperaturu. Postrojenje ima četiri reaktora, a njihovim pogonom upravlja jedna osoba. Nakon završene nitracije (20–30 minuta) smjesa se ispusti u centrifugu. Tu se brzim postupkom uklanja najveći dio upotrijebljene kiseline i crpe u rezervoar, gdje se dodavanjem koncentrirane kiseline ponovo dovede do koncentracije potrebne za nitriranje. Celulozni nitrat ispusti se kroz dno centrifuge u posebni bazen gdje se miša s velikom količinom vode i crpe u prostor za pročišćavanje. Za vrijeme centrifugiranja celulozni nitrat nakvašen kiselinama apsorbira vlagu iz zraka, što dovodi do izvjesne denitracije uz razvijanje topline. Zbog toga samo centrifugiranje i potapanje celulozognog nitrata u vodi treba izvoditi brzo. Jedna centrifuga naizmjenice obrađuje proizvode iz svih četiri reaktora.

U novije vrijeme sirovi celulozni nitrat ispiri se i kontinuiranim protustrujnim postupkom; time postaje nepotrebno potapanje sirovog produkta u vodi, a razmjerno veći dio upotrijebljene kiseline može se ponovo iskoristavati.

Celulozni nitrat vrlo je nestabilan i lako može eksplodirati od udara ili trenja. Eksplozivnost mu se povećava prisutnošću raspadnih produkata koji nastaju ako celulozni nitrat sadrži tragove kiselina, alkalija ili drugih onečišćenja. Stoga je za tehničku primjenu