

loge 16,5·10,5 mm. Ploče mozaik-parketa slažu se u 4×4 polja = 16 polja, a lamel-parket u 4×1 polje = 4 polja. Svako polje je po pravilu sastavljeno od 5 lamela, to znači da dužina lamele treba da bude jednaka pet širina lamela (sl. 56).

LIT.: H. D. Tiamam, Wood technology, New York 1944. — C. И. Ванюш, Древесноведение, Москва-Ленинград 1949. — F. F. Wangaard, The mechanical properties of wood, New York 1950. — K. St. G. Cartwright, W. P. K. Findlay, Decay of timber and its prevention, Brooklyn 1950. — A. Ugrešević, Tehnologija drveta, Zagreb 1952. — H. P. Brown, A. F. Panshin, C. C. Forsaith, Textbook of wood technology, 2 vol., New York 1950/52. — L. E. Wise, E. C. Fahm, Wood chemistry, 2 vol., New York 1952. — H. E. Desch, Timber, its structure and properties, London 1953. — Kolektiv autorā, Drvo, u Šumarskoj enciklopediji, sv. 1, Zagreb 1959. — F. Kollmann, Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe, 2 Bde, Berlin 1955. — W. Sandermann, Grundlagen der Chemie und chemischen Technologie des Holzes, Leipzig 1956. — B. L. Browning, Chemistry of wood, New York 1963. — Л. М. Перельман, Древесноведение, Москва 1963. — P. Rochette, Le bois, Paris 1964. — A. Stamm, Wood and cellulose science, New York 1964. — W. Knigge, H. Schulz, Grundriß der Forstbenutzung, Berlin 1966. — Taschenbuch der Holztechnologie, Leipzig 1966. — F. Kollmann, W. A. Cote, Jr., Solid wood, Berlin-Heidelberg-New York 1968. — V. također literaturu u člancima *Celuloza, Drvo, kemijska prerada i Drvo, mehanička prerada*.

I. Horvat

DRVO, KEMIJSKA PRERADA. U kemijsku preradu drva ubraja se danas svaki način dobivanja pojedinih njegovih sastojaka, kao i postupci za dobivanje produkata njegovog termičkog i kemijskog rastvaranja. Nadalje se u kemijsku preradu ubraja i proizvodnja drvenjača. Nasuprot tome proizvodnja briketā i ploča vlaknatica ne spada ovamo, već se obično ubraja u mehaničku, odnosno finalnu preradu drva. Nastojanje da se poveća otpornost drva protiv razaranja svake vrste u cilju produženja njegove trajnosti i upotrebne vrijednosti pokrenulo je granu prerade koja se bavi unošenjem kemikalija u drvo u svrhu zaštite od štetočina — konzervaciju ili impregnaciju drva. Ova se djelatnost također ubraja u kemijsku preradu drva.

Razvoj i stanje kemijske prerade drva u svijetu i Jugoslaviji. Najvažnija kemijska prerada drva bez sumnje je izrada celuloze i drvenjača, čija je potrošnja stalno u znatnom porastu. Ta proizvodnja u opskrbi prikladnim sirovinama nailazi na sve veće teškoće. To se naročito odnosi na drvo četinjača. Godine 1958 potrošnja celuloznog drva dostigla je samo u zapadnoj Evropi (uključivši i Finsku) 46 000 000 m³ ili gotovo 38% šumske proizvodnje ovog područja. Problem sirovinke baze je dakle ozbiljan, pa se zato radi na ispitivanjima koja imaju cilj: pronalaženje mogućnosti šire upotrebe listača (osobito bukvine i brzo rastuće topolovine) ne samo u svrhu kemijskog preradivanja nego i za industriju papira. Svjetska proizvodnja drvene celuloze iznosila je 1937 oko 14 Mt, a danas preko 50 Mt, dok je proizvodnja drvenjača u istom razdoblju porasla od 9,6 Mt na preko 20 Mt. U proizvodnji drvene celuloze prvo mjesto zauzimaju USA, slijede Kanada (koja je osim toga i najveći producent drvenjača), skandinavske zemlje, SSSR, Japan, Francuska itd.

Poguljivanje drva jedan je od najstarijih obrta koji se je očuvao i do dana današnjega. Industrija suhe destilacije razvila se tek polovinom XVIII vijeka, no prosperitet ove industrije trajao je samo do kraja prvog svjetskog rata. Nagli razvitak acetilenske i naftne kemije ozbiljno je ugrozio opstanak suhe destilacije, te se to ispoljilo u znatnom nazadovanju ove industrije. Dok se još 1924 na čitavom svijetu industrijski poguljilo oko 3 Mt drveta, danas opseg te industrije procjenjuje se na svega 1,8 Mt. Jedino u zemljama s velikim šumskim bogatstvima suha destilacija ima još danas opravdanje.

Proizvodnja sirove borove smole putem smolarenja, i pored uvođenja »stimuliranog smolarenja«, u opadanju je, a raste proizvodnja ekstrakcionog kolofonija i terpentinskog ulja iz panjevine, a naročito od kada je pojačano iskorišćavanje borovine, a time i dobivanje borovog ulja, u modernim tvornicama sulfatne celuloze. Svjetska proizvodnja iznosila je 1960 skoro 1 Mt kolofonija i ~ 0,3 Mt terpentinskog ulja. Najveći proizvođači su USA, SSSR i Kina.

Svjetska industrija biljnih ekstrakata, naročito iz drveta kvebrača, urundaja, hrastovine i pitome kestenovine, nailazi se već niz godina u teškoj situaciji. Uzrok je tome što se u modernoj proizvodnji kože u sve većoj mjeri upotrebljavaju sintetska štavila. Ovo je stanje dovelo do smanjivanja pa i likvidacije mnogih tvornica štavinih ekstrakata. Stanovito poboljšanje ekonomičnosti donosi iskorišćavanje izluženog triješa za dobivanje furfurala ili, još bolje, za proizvodnju poluceluloze.

Hidroliza drveta relativno je nov postupak iskorišćavanja najsićnijih otpadaka drvene industrije za proizvodnju šećera i etilalkohola. Ali dok se u nekim zemljama (USA, SSSR, Japan) uspješno provodi, u drugima se hidroliza morala obustaviti zbog nerentabilnosti. Za sada naime mogu samo veliki pogoni (s kapacitetom od najmanje 100 t/dan) izdržati konkurenciju etanola proizvedenog na druge načine, a ne smije se izgubiti iz vida ni to da je dobivanje točne hrane iz drva rentabilno samo kad su cijene krme visoke. Unatoč tome saharifikacija ostaje privlačna jer iskorišćuje skoro bezvrijedan otpadak kao što je piljevina, a napretkom tehnike, npr. rješanjem problema iskorištenja lignina, i račun rentabilnosti hidrolize drva mogao bi se izmijeniti u njezinu korist.

Razvitek željeznice, telegrafa i telefona, kao i opće industrijalizacije, nastala je u XIX vijeku potreba efikasnijih mjera za očuvanje tako dragocjenog materijala kakav je drvo. Suzbijanje njegove biološke razgradnje vrši se skoro isključivo impregnacijom, tj. natapanjem zaštitnim sredstvima (antisepticima). Danas se impregnacija željezničkih pragova i stupova redovito provodi po postupcima koji su propisani od strane uprava željezničkih i PTT-poduzeća. Velikim se dijelom provodi i impregnacija drvene građe za vagona, automobile i avione, nadalje mostovske građe i kockica za popločivanje cesta, pa rudničkog drva i druge drvene građe.

Zaštita drva od opasnosti lakog zapaljenja vrši se premazivanjem kemijskim spojevima koji ometaju ili bar usporavaju izgaranje jer sprečavaju atmosferski kisik da dođe u doticaj s drvom.

Jugoslavija spada u zemlje koje su bogate šumama, pa ima zbog toga razvijenu drvenu industriju. Razumljivo je da se tokom vremena razvijalo i kemijsko iskorišćavanje drva u sklopu drveno-industrijskih kombinata ili u posebnim pogonima. Početak ovih djelatnosti pada u pretposljednju deceniju prošlog stoljeća. Godine 1884 podignuta je u nas prva tvornica tanina za proizvodnju štavnog ekstrakta iz hrastovine i njezinih otpadaka. Proizvodnja ekstrakta iz pitome kestenovine, smrekove kore, lišća ruja i uvezenog kvebračo-drva kas-

nijeg je datuma. Godine 1885 proradila je prva tvornica celuloze koja se služila isključivo četinjaštom sirovinom, a prva destilacija pojavila se godine 1896. I ostale grane kemijske prerade drva zastupane su u Jugoslaviji, kao impregnacija drva, dobivanje terpentinskog ulja i kolofonija itd. Iznimka je samo hidroliza, za koju ima doduše dovoljno sirovina, kao što su izluženi taninski otpaci, piljevina i drugi najslabiji drveni otpaci koji se ne mogu upotrijebiti ni za celulozu ni za umjetne ploče. Razvojni put kemijske prerade drva u nas jasno se može očitati iz tablice 1.

Tablica 1

PROIZVODNJA PRODUKATA KEMIJSKE PRERADE DRVA U SFRJ

Proizvod	1939	1955	1960	1965
<i>Industrija celuloze</i>				
Drvenjača kt	10	27	57	84
Celuloza kt	28	55	155	293
<i>Suha destilacija</i>				
Retortni ugljen kt		21	26	26
Octena kis. 100% t	41 kt	527	1107	1633
Aceton 100% t		209	334	27
Formaldehid 40% t		480	670	461
<i>Industrija tanina</i>				
Štavni ekstrakti				
čistog tanina kt	11	9	11	7
<i>Impregnacija drva</i>				
Impregnirano drvo				
tisuće m ³	111	139	170	155
<i>Prerada borove smole</i>				
Terpentinsko ulje i Kolofonij kt	0,4	2	3	5

Sirovine za kemijsku preradu drva. Drvo za kemijsku preradu izrađuje se kao cjepanice i oblice, a za izvjesne svrhe također kao panjevina. Troše se također šumski i pilanski otpaci. Ovo drvo treba da ima određena svojstva i prikladan kemijski sastav. Važna je i anatomska struktura. Tipičan primjer za to je fabrikacija celuloze: dugo je vlakno od najvećeg značaja za postizanje čvrstog papira. Smrekovina ima od svih vrsta drva najdužu vlakna, stoga je smrekovina i najcjenjenija sirovina u proizvodnji celuloze, odnosno papira. Sadržaj smole u borovini omogućuje njenu upotrebu kao sirovina za dobivanje terpentinskog ulja i kolofonija. Prisutnost trijeslovine u nekim vrstama drveta i kora iskorišćava tzv. taninska industrija za proizvodnju štavinih ekstrakata. Međutim, pored dostatnog sadržaja nekoga sastojka u biljci, bitna je također raspodjela toga sastojka. Otuda pojava da se npr. za proizvodnju štavila upotrebljava samo srčevina, a za vađenje smole ekstrakcijom ili destilacijom ponajviše preležala panjevina.

Poznavanje kemijskog sastava drvene materije neophodno je za pravilno iskorišćavanje drva kao sirovine pri kemijskotehnološkoj preradi. Za sastav drva v. *Celuloza* (TE 2, str. 566) i *Drvo*.

Za kemijsku preradu upotrebljavaju se danas najrazličitije vrste drva. O tome vidi poglavlja odn. članke o pojedinim granama proizvodnje kemijskom preradom drva.

Privredno značenje kemijske prerade drva veliko je zbog toga što se za ovu svrhu mogu iskoristiti i drveni otpaci koji bi inače propali. Količina tih otpadaka vrlo je velika. U većini slučajeva oni se mogu korisno upotrijebiti jedino kemijskim putem, jer pri tom ne smetaju ni sitne dimenzije ni nezdogni oblici. Neprilika je samo u tome što je transport takvog materijala skup i tegotan. Od šumskih otpadaka može se upotrijebiti: granjevina listača i četinjača od 3 cm prečnika naviše (npr. za suhu destilaciju), borova panjevina (za ekstrakciju u svrhu dobivanja borovog ulja, kolofonija, katrana itd. i za suhu destilaciju), hrastova panjevina (za proizvodnju štavinih ekstrakata). Od otpadaka drvene industrije mogu se kemijski preraditi: krupan pilanski otpadak (porupci, zarupci i okrajci) za suhu destilaciju, štavila, celulozu i saharifikaciju, piljevina za hidrolizu, štavne materije, oksalnu kiselinu, terpentinsko ulje i kolofonij, šuška (talašika) može služiti kao dodatna sirovina za dobivanje celuloze. Pri izvjesnim postupcima, međutim, ne mogu se upotrijebiti otpaci onečišćeni ljepilima, a isto to važi za otpadak koji ima previše kore ili lika.

Postupci kemijske prerade drva. Kemijska prerada drva daje visokovrijedne produkte kao celulozu, papir, smole, terpentinsko ulje, kolofonij, drveni ugljen, drveni šećer, štavila i niz kemikalija. Danas se za preradu drva primjenjuju ovi kemijsko-tehnološki postupci: termičko rastvaranje, rastvaranje pomoću kemikalija i ekstrakcija bez razaranja anatomske strukture.

Prerada termičkim putem osniva se po pravilu na činjenici da se drvo djelovanjem topline (bez pristupa zraka) raspada. Ova pirogena reakcija predstavlja vrlo složen proces pri kojem nastaju (u zavisnosti od temperature i trajanja) primarni i sekundarni produkti. Praktičan značaj danas imaju samo pougljivanje drva u tzv. kopama, suha destilacija i proizvodnja generatorskog plina. I jedan postupak dobivanja terpentinskog ulja iz drva osniva se na istjerivanju vode i ulja djelovanjem topline.

Rastvaranje drva pomoću kemikalija upotrebljava se naveliko pri proizvodnji celuloze i pri hidrolizi drva. Za odvajanje celuloze od lignina («delignifikaciju») iz odrvenjenog tkiva upotrebljavaju se lužine, kiseli sulfiti u prisustvu slobodne sumporaste kiseline, halogeni, dušična kiselina i dr. Ovi reagensi prevode lignin u otopinu, dok celuloza ostaje u vlaknastom obliku kao nepromijenjeni ostatak. To je osnova proizvodnje drvene celuloze. Katalitičkim djelovanjem kiselina na drvenu materiju celuloza i polioze drva prelaze u proste šećere koji se rastapaju u vodi, dok lignin zaostaje kao čvrsti ostatak. Ova hidroliza polisaharidâ drva osnova je tehničke proizvodnje šećera iz drva, tzv. saharifikacije drva.

Ekstrakcija bez razaranja anatomske strukture primjenjuje se u praksi za dobivanje štavila iz biljnih sirovina, terpentinskog ulja i kolofonija iz drva, za dobivanje eteričnih ulja i za dobivanje biljnih boja i ljepkova. Te supstance mogu se iz drva ekstrahirati neutralnim otapalima (vodom, alkoholom, eterom i dr.) pa to ne povlači za sobom razaranja anatomske strukture sirovog drva.

Kako je uvodno rečeno, u kemijsku preradu drva običavaju se ubrajati i neke proizvodnje koje se ne služe prvenstveno kemijskim postupcima: proizvodnja drvenjače i impregnacija drva, a i prerada drvene smole dobivene iz živog drveta.

U ovom članku bit će poblje obrađeni postupci proizvodnje drvenjače, suhe destilacije drva, proizvodnje drvnog šećera, izdvajanja terpentinskog ulja i kolofonija iz drvene smole i iz drva samog, i zaštite drva impregnacijom. Proizvodnja celuloze obrađena je u članku *Celuloza*, a proizvodnja sredstava za štavljenje kože u članku *Štavila*.

PROIZVODNJA DRVENJAČE

Drvenjača (trljanica, drvovina ili bruševina) dobiva se mehaničkim postupkom tako da se okoreno drvo drobi između rotirajućih brusnih kamena. Taj relativno jeftini postupak pronalazio je F. G. Keller godine 1840, a usavršili su ga H. Voelter i J. M. Voith, naročito u pogledu mehaničko-strojne opreme. Novi produkt okončao je doduše ondašnju kroničnu nestašicu sirovina za fabricaciju papira, ali on iz početka nije uživao dobar glas. To je razumljivo jer su dotadašnji papiri bili izrađeni isključivo od krpa i zbog toga bili vrlo trajni i čvrsti i potpuno bijeli, a «drveni papir» nije pokazivao tako dobra svojstva. Drvenjača nije čista celuloza, već sadrži još vlakanca pomiješana s ligninom i ostacima smole. Osobito ligninu treba pripisati da papir požuti i postaje krt uslijed fotokemijske reakcije uzrokovane djelovanjem svjetlosti i atmosfere. Usprkos tome potrošak drvenjače s vremenom se stalno povećavao jer je papir s primjesom drvenjače znatno jeftiniji od bezdrvnog, pa se zato u velikim količinama proizvodi u obliku tzv. srednjefinih papira, roto-papira i nekih vrsta ljepenke.

Razlikuje se bijela i smeđa drvenjača. Bijela drvenjača dobiva se prvenstveno iz smreke, jele, topole i breze, ali se i lipovina, vrbovina, pa čak i bukovina (u novije vrijeme) preraduje u bijelu drvenjaču. Smeđa drvenjača proizvodi se uglavnom iz borovine. Prije brušenja to se drvo parenjem ili kuhanjem podvrgava izvjesnom kemijskom postupku kojim se izoliraju duža i mekša vlakanca slična celuloznim. Smeđa drvenjača upotrebljava se samo za izradu izvjesnih čvrstih omotnih papira i smeđe ljepenke.

Proizvodnja bijele drvenjače

U procesu proizvodnje bijele drvenjače sirovina u obliku oblica najprije se skraćuje piljenjem i onda okorava ljuštenjem. Nakon te pripreme faze procesa oguljeno i čisto drvo podvrgava se tehnološkom procesu koji se sastoji od tri dijela: brušenja drva, sortiranja brušenog drva i odvodnjavanja drvenjače.

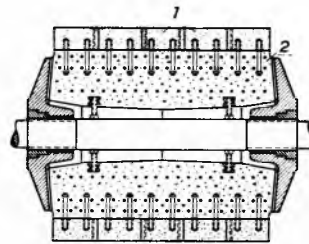
Pripremanje drva. Skraćivanje oblica na odgovarajuću mjeru bolje je vršiti pomoću tračnih pila, a ne cirkularima, jer su ovi uzrok većih gubitaka, a osim toga se vidno povećava sadržaj na

krhotinama u konačnom produktu uslijed hrapavosti čelnih ploha. Ljuštenje se obavlja ručno, strojno ili kemijskim putem. Gubitak drvene mase pri ručnom okoravanju vrlo je malen, ne iznosi više od 5%, ali takvo okoravanje nije ekonomično za velike količine, jer jedan radnik može okorati za 8 sati svega 1...4 prostornih metara oblica. Strojevi za ljuštenje imaju znatno veći učinak. Tako npr. ljuštilica za oblice od 2 m duljine i 10 cm \varnothing ima kapacitet ~ 40 pr. m./8 h, a sličnu oblovinu većeg promjera, npr. 16 cm \varnothing ovaj stroj okorava za 8 sati 70 pr. m. Ovome nasuprot stoji relativno velik gubitak drvene mase, koji se kreće od 9 do 15%. Strojevi koji ljušte debla trenjem (s materijalima tvrdim od drveta ili trljanjem drveta o drvo) rade s lancima ili valjcima. Ima takvih strojeva s bubnjevima u kojima se drvo trlja i tako odstranjuje kora. Nadalje ima postrojenja koja skidaju koru pomoću udaraca mlaza vode. Napokon ima naprave koje rade kombiniranim principima, npr. omekšavanjem drveta parenjem i zatim prskanjem vodenim mlazovima. Baš takve naprave za mokro ljuštenje najviše su se afirmirale u praksi, jer daju visok stupanj ljuštenja uz najmanje gubitke. Preduvjet je svakako da se drvo dovoljno navlaži.

Radi smanjivanja gubitaka drvene mase i radi uštede vremena, energije i troškova, u posljednje se vrijeme sve više primjenjuju kemijska sredstva za skidanje kore s dubećeg stabla. U tu svrhu upotrebljava se otrov koji umrtvljuje živo stablo i olabavljuje koru tako da se ona tada lako može odvojiti. Pored toga ovaj postupak pruža mogućnost iskorišćavanja same kore, koja se dobiva čista i u većim komadima. Od kemikalija koje su se pokazale efikasne treba istaknuti natrijum-arsenit (Na_2HAsO_3).

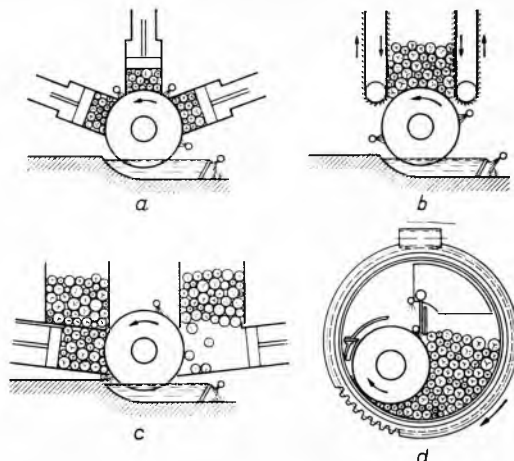
Brušenje drva. Razlikuju se naprave za brušenje s periodičnim i s kontinuiranim pomakom. Način rada, učinak i kvalitet proizvedene drvenjače ovise o mnogim faktorima, od kojih su vrlo važni kvalitet drva, oština brusnih kamena, njihov kvalitet

i brzina njihova okretanja. Brusovi otupe uslijed rada, pa ih treba pravovremeno naoštiti; o tome velikim dijelom zavisi kvalitet i kvantitet dobivene drvenjače. Brusni kamen okreće se brzinom 150...200 min^{-1} . Prvobitno su se upotrebljavali skoro isključivo žrnjeviti od prirodnog kamena, koji su se brzo trošili te ih je trebalo često oštiti; danas se upotrebljavaju umjetni brusovi. Brusni kamen (sl. 1) sastoji se od armiranobetonske jezgre na kojoj su



Sl. 1. Kamen za brušenje drva. 1 Brusni elementi, 2 armiranobetonska jezgra

svornjacima pričvršćeni brusni elementi obrazovani od kvarcnih, aluminijum-oksidsnih ili silicijum-karbidnih zrnaca vezanih keramički ili cementom. Sl. 2 pokazuje tipove brusnih strojeva koji se najčešće upotrebljavaju. U svima njima se oblice (duljine 0,5...1,0 m) pritišću na rotirajuću površinu kamena i to paralelno s osi brusa, koji treba stalno i obilno prskati vodom. Treba nastojati



Sl. 2. Strojevi za brušenje drva. a Stroj sa tri prese, b kontinuirani brusni stroj, c magazinski brusni stroj, d stroj s okretnim bubnjem

da se dobivaju dugačka i gipka vlakanca, a što manje grubog iverja i krhotina.

Kvalitet drvenjače ovisi o primijenjenoj metodi rada. Razlikuju se postupci hladnog, toplog i vrućeg brušenja. Koncentracija vlaknaste mase u koritu pri *hladnom brušenju* treba da iznosi svega ~0,25% suhe supstance. Dodavanjem većih količina hladne vode (~400 l po kilogramu drvene mase) postiže se da brusna površina ostaje uvijek čista i oštra, te se dobiva materijal s krupnim vlakancima i čiste bijele boje. Takav materijal prikladan je za proizvodnju bijele ljepenke koja dobro upija tekućine (npr. podloga za pivske čaše), ali nije zgodna sirovina za pisaci i štamparski papir. Pod *toplim brušenjem* razumijeva se brušenje na malo povišenoj temperaturi (~40°C), a u masi koja sadrži do 4% suhe supstance. Dobivena drvenjača upotrebljava se uglavnom kao sirovina za proizvodnju kartona i ljepenke. Postupak *vrućeg brušenja* izvodi se u dvije varijante: uz primjenu male i uz primjenu veće količine vode. Kad se upotrebljavaju vrlo male količine vode (svega ~60 l/kg) i brušenje provodi tako da brusni kamen stalno gazi po masi, temperatura u koritu naraste na 50...90°C, te drvena kaša postaje ljepljiva i učinak brušenja je malen, a pojavljuje se i sklonost tome da gotova drvenjača poprimi žutu ili smeđastu boju, ali je dobivena drvenjača fino vlaknasta i gipka. Ako se brusni kamen prska većim količinama vruće vode (~50°C), raste učinak brušenja a potrošak energije ostaje malen. Radna temperatura na površini kamena ne prelazi 175°C, a temperatura smjese u koritu se drži na 60...75°C. Koncentracija vlaknaste mase treba da bude 2...3%, a gotova drvenjača izlazi na temperaturi 50...65°C. Ovaj postupak daje najfinija vlakanca, pa je proizvedena drvenjača vrlo prikladna sirovina u industriji papira, čak za čvrsti, zatvoreni papir.

Pri brušenju drva ne zbivaju se kemijske promjene, već su posrijedi fizikalni procesi. Drvo se uslijed trenja prilično ugrije, pa se ponajprije ispari prisutna slobodna voda, što već donekle potpomaže da se zaplet pojedinih vlakanca počine razvezivati. Zatim, pod utjecajem stalne visoke temperature (do 190°C) omekša ligninska supstanca drva, što opet oslobađa jedan dio drvenih vlakanca, a tek nakon toga počinje pravi proces razvlakivanja. Pri tom igra veliku ulogu stanje površine brusnog kamena i kvalitet sirovog drva: ako je površina brusa hrapava i fino-zrnasta a drvo svježije, dobivena drvenjača je dugovlaknasta i gipka; naprotiv tome istrošen, izlizan i tup kamen, a pogotovu uz vrlo suho drvo, proizvodi prljavu i gnjecavu drvenjaču koja sadrži samo malo dugih vlakanca, a mnogo krhotina i sluzave tvari.

Sortiranje drvenjače. Koji se god tehnički postupak primjenjuje, sirova drvenjača sadrži, uz mekane i vlaknaste svežnjice, još uvijek dosta krupnih i nerastvorenih čestica koje treba što potpunije odstraniti. Na kakvoću drvenjače najveći utjecaj ima omjer između vlaknastog i finog materijala. Povećanjem fino izbrušenog dijela povećava se i čvrstoća proizvedenog papira, ali samo do izvjesnog maksimuma, a zatim čvrstoća opet opada. Da bi se dobio uvid u strukturu dobivene vlaknaste mase, potrebno je analizom (pomoću prosijavanja) ustanoviti oblike i količine pojedinih sastojaka. Razlikuju se: iverje (krhotine), dugo i kratko vlakno, sluzave i brašnjave tvari. Iverje i grube krhotine se odstranjuju na ravnim prebiračima, a fino prebiranje se vrši skoro isključivo na oblim strojevima za prebiranje (npr. centrifugalnom prebiraču, Rottrom-sortireru i dr.). Ti strojevi imaju sita s rupicama 0,4...1,5 mm. Prebiranje se vrši jedno-, dvo- ili čak trostepeno, već prema finoći koja se želi postići. Gruba drvena kaša skuplja se u posebnoj posudi pa se obrađuje u finu na specijalnim strojevima, tzv. »rifajnerima« (engl. refiner, v. *Celuloza*, TE 2, str. 577). Grubi ostaci mogu se upotrebljavati kao dodatno gorivo.

Odvodnjavanje drvenjače. Vlaknasta se kaša na kraju prebaci na stroj s oblim sitima za odvodnjavanje, pa se dobivaju svici ili složeni arci sa 30...35% suhe supstance. Odvodnjavanje se može provesti i pomoću pužne preše. To se naročito preporuča ako se proizvedena drvenjača neposredno privodi tvornici papira. Ponekad se drvenjača suši i u pahuljicama, kako je opisano za celulozu.

Često je poželjno da se drvenjača podvrgne bijeljenju, što se provodi prilikom odvodnjavanja ili neposredno prije toga (v. dalje).

Za proizvodnju 1 t bijele drvenjače u prosjeku se troši 3,72 pr. m. drva, dok je za izradu 1 t celuloze potrebno ~6,7 pr. m. drva.

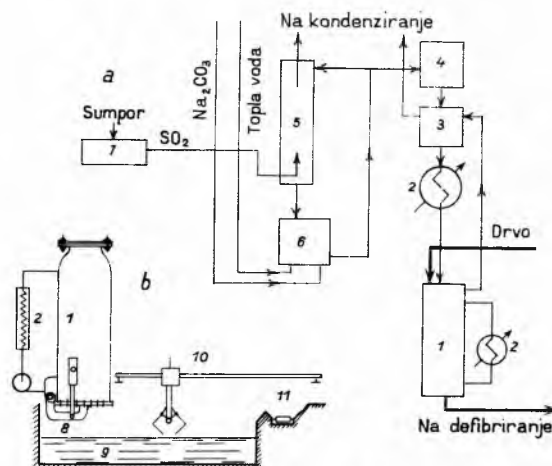
Proizvodnja smeđe i kemijske drvenjače

Smeđa drvenjača. U proizvodnji smeđe drvenjače obično se drvo ne okorava jer kora otpada sama od sebe prilikom parenja, ili nakon toga. Proces parenja se vrši ponajviše u ležecima, željeznim cilindrima (tzv. kuhačima) koji su iznutra obloženi bakrenim limom. Upotrebljavaju se također zidane komore. Parenje se vrši diskontinuirano, tj. drvo ulazi u komoru ili cilindar natovareno na vagonetu, pa ostaje više sati pod utjecajem vodene pare od 4...5 at natpritisaka. Trajanje parenja i pritisak ovisni su o finalnom produktu koji se želi proizvesti, pa variraju u prilično širokim granicama. Uslijed parenja struktura drva se olabavi, a jedan — makar i malen — dio drvene supstance se rastvara. Uslijed toga se vlakanca kod narednog brušenja bez natezanja i obazrivo odvajaju, pa su zato dulja i čvršća od vlakanca dobivenih čisto mehaničkim brušenjem.

Kao sirovina mogu poslužiti smrekovina i borovina, jer ovdje ne smeta ni tamna srževina ni veći sadržaj smole. Čišćenje i ljuštenje drveta nakon parenja, a tako i daljnji postupci (brušenje, prebiranje i odvodnjavanje) identični su i obavljaju se na sličnim aparatima kao za bijele drvenjače. Gotova smeđa drvenjača tamno je obojena i čvrstoća joj je veća nego čvrstoća bijele drvenjače. Ona po svojim svojstvima stoji između čisto mehanički proizvedene bruševine i kemijski dobivene celuloze, pa bi se mogla ocijeniti kao prvi stupanj poluceluloze. Iz 1 t drveta dobiva se ~0,9 t smeđe drvenjače. Smeđa drvenjača služi u velikim količinama za proizvodnju omotnih papira, čvrstih kartona i naročito jake ljepenke (tzv. kožnate ljepenke).

Kemijska drvenjača. U nastojanju da se što bolje riješi problem iskorišćavanja listača, izrađen je postupak kojim se proizvodi iz lisnatog drva drvenjača dovoljne voluminoznosti a time i sposobnosti upijanja štamparske boje. Pri tom se zahtijeva da ovaj materijal ima i čvrstoću što bližu čvrstoći sulfite celuloze. To se postiže obradom lisnatog drva neutralnim natrijum-sulfitom, puferovanim na pH 8,5...9,0.

Sam tehnološki proces sastoji se u tome da se neokorene oblice listača dužine ~1,2 m kuhaju u 18...20% tnoj otopini Na₂SO₃ na određenoj temperaturi i pod stanovitim pritiskom. Da bi se postiglo što bolje i brže prodiranje kemikalija u drvo, postrojenje se stavlja najprije kroz pola sata pod vakuum, kako bi se iz pora drva izvukao zrak. Tek nakon toga se tiska u kuhač reakciona tekućina. Još prije nekoliko godina drvo se kuhalo u kuhačima jednakim onima koji se upotrebljavaju za smeđu drvenjaču; danas se daje prednost uspravnim kotlovima cilindričnog oblika, ~3 m Ø, visine ~18 m. Otopina se zagrijava cirkulacijom kroz predgrijače. Nakon kraće impregnacije povisuje se natpritisak na 12...14 at. Proces kuhanja se vrši na 140...160°C, već prema vrsti pre-rađenog drva. Računa se da treba otprilike 2 sata za podgrijevanje i 4 sata za glavno kuhanje. Nakon toga ispušta se upotrijebljena



Sl. 3. Proizvodnja kemijske drvenjače. a Shema postupka, b kuhač. 1 Kuhač, 2 grijalno, 3 akumulator, 4 spremište lužine, 5...7 priprema lužine: 5 apsorpcijski toranj, 6 posuda za spaljivanje sumpora, 8 hermetičko otvaranje i zatvaranje donjih vrata kuhača, 9 basen s vodom, 10 prenosilo kuhanog drva, 11 transport do otkoravanja i defibriranja

lužina u rezervoar, a oblice se prazne kroz donji otvor u bazen napunjen hladnom vodom. (Drvo se hladi da bi se očuvala svijetla boja konačnog produkta.) Iz bazena se oblice plave u odjeljenje za brušenje. Na tom putu drvo prolazi kroz bubanj za okoravanje pomoću oštrog mlaza vode. Slika 3 daje shematski prikaz postrojenja za proizvodnju kemijske drvenjače. Utrošak snage manji je nego u proizvodnji bruševine iz drvca koje nije bilo pretходно obrađeno parom. Prinos iznosi 80...90% računato na suho drvo. Kemijska drvenjača upotrebljava se uglavnom u proizvodnji roto-papira. Najbolji rezultati postižu se preradom breze, topole i javora; s bukvinom još nije uspjelo postići potpuno zadovoljavajuće rezultate.

Upotrijebljena lužina se miješanjem sa svježim neutralnim natrijum-sulfitom regenerira tako da se ponovo postiže traženi sastav. Kako se tokom kemijske reakcije izlužuje samo mali dio lignina, otpadni se lug može regenerirati i upotrebljavati ~15...17 puta.

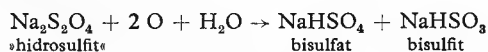
Bijeljenje drvenjača

Bijeljenje biljnih vlaknaca provodi se pomoću kemikalija u prisutnosti vode. U načelu postoje dvije skupine postupaka: oksidativno bijeljenje (dolazi u obzir za celulozu dobivenu iz drvca i krpa) i reduktivno bijeljenje (namijenjeno za drvenjače). Oksidativno bijeljenje putem oksidacije razara obojene primjese koje se nalaze u sirovoj drvenoj celulozi, tako da je učinak trajan. Pri oksidativnom razaranju dolazi redovito do gubitka na supstanci. Ovaj se postupak ne može primijeniti za bijeljenje drvenjače; ona bi iz početka čak i potamnijela, a bjelina bi se pojavila tek nakon potpunog razaranja lignina, a to je s ekonomske strane nepodnošljivo. Stoga se drvenjače bijele redukcijom sredstvima (bisulfitima, »hidrosulfitom« i dr.), koja obojene primjese reduciraju u bezbojne spojeve. Prednost je redukcijom postupaka da njima praktično ne nastaju gubici supstance; nedostatak im je da efekat bijeljenja nije trajan, jer se oksidativnim procesima, koji neminovno nastaju u toku vremena, obojeni spojevi opet stvaraju. Ovo vraćanje nastaje naročito brzo ako se drvenjača bijeli samo plinovitim sumpor-dioksidom. Zbog toga se drvenjača najčešće bijeli natrijum-bisulfitom (NaHSO_3).

Postoji niz postupaka za tehničko provođenje redukcijom bijeljenja. Najjednostavniji je način da se drvna kaša bijeli na stroju za odvodnjavanje. Nije potreban poseban uređaj za bijeljenje, jedino treba ugraditi iznad valjka za oblikovanje gotovih drvenjača prikladnu cijev ili žlijeb kroz koji curi (kap po kap) ~10% tna otopina bisulfitu. Tekućina kvasi drvenjaču koja se namata na kotur. Obrađena drvenjača se zatim ostavlja najmanje 2 dana na miru, da bi se proces potpuno i ravnomjerno okončao. Nedostatak ovog postupka je u tome da kisela bisulfitna otopina korodira željezne dijelove stroja, što može prouzrokovati rđanje i time upropastiti boju gotove robe.

Bijeljenje se može provesti i u drvenoj ili betonskoj posudi koja je opremljena rupičastim međudnom. Ovo »bijeljenje u komori« provodi se tako da se drvenjača sa ~30% suhe supstance u obliku zamotaka ili svitaka slaže na sito i zatim se pušta u komoru odozdo 10% tna otopina NaHSO_3 . Tekućina se penje i postepeno prodire u masu, puneći čitavu komoru. U ovom stanju ostavlja se čitava šarža ~24 sata na miru; potom se ispušta višak tekućine u poseban rezervoar, a bijeljena se drvenjača prebacuje na dalju obradu. Radi potpunijeg iskorišćavanja zaostalog luga za bijeljenje često se dodaje nešto sumporne ili solne kiseline, koje oslobađaju vezani sumpor-dioksid. Također se praktično da se kiseline ubacuje odozdo direktno u punu komoru. Postupak je nešto skuplji, ali je dobivena drvenjača bjelija.

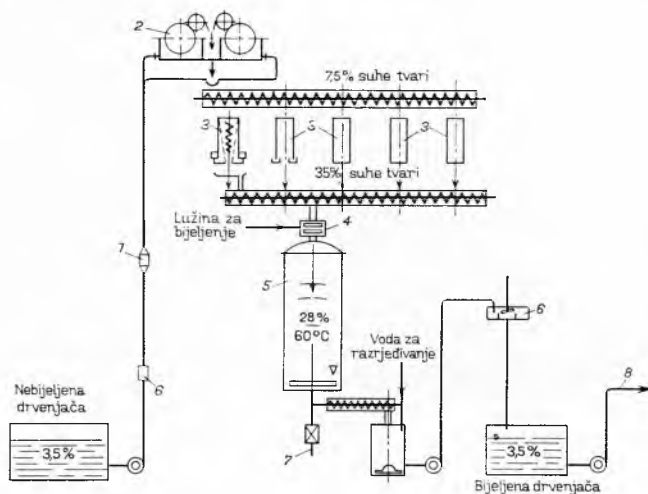
Praktičira se i bijeljenje »hidrosulfitom« u holenderu, tako da se 0,25...2% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ u prahu (računato na suhu drvenjaču) napisa na masu. Proces se odvija vrlo brzo (u roku od 5...10 minuta) prema jednadžbi:



Bijeljenje pomoću peroksida (uglavnom natrijum-peroksida) noviji je postupak koji se najviše primjenjuje u USA. Prednost ovog postupka je u tome da se drvenjača može dotjerati na bjelinu 66...71%, prema svega 55...60%, koliko se jedva postiže bi-

sulfitom ili »hidrosulfitom«. Kemizam bijeljenja peroksidima nije još sasvim objašnjen. To bijeljenje zauzima poseban položaj između oksidativnog i reduktivnog utoliko što — kao pri reduktivnom bijeljenju — ne nastaje razaranje ili uklanjanje drvene supstance, a poput oksidativnog bijeljenja daje bjelinu postojanu prema oksidaciji. Ipak i ovakva drvenjača nije postojana, već požuti pod djelovanjem direktnih sunčanih zraka. Pokriveno uskladištena peroksidom bijeljena drvenjača mnogo je trajnija. (O bijeljenju peroksidom v. i članke *Bijeljenje, pranje i čišćenje tekstila*, TE 2, str. 33, i *Celuloza*, TE 2, str. 579.)

Tehnološki proces se odvija kontinuirano (sl. 4), tako da se direktnom parom zagrijana drvenjača pomiješa s odmjerenom količinom peroksida. Smjesa se prepumpava odozgo u toranj



Sl. 4. Bijeljenje drvenjače po Du Pontu. 1 Mjerilo protoka, 2 zgušnjivač, 3 pužne prese, 4 rafiner-mješalica, 5 toranj za bijeljenje, 6 regulator gustoće, 7 neutralizacija, 8 vod do stroja za proizvodnju papira

za bijeljenje. Trajanje reakcije ovisi o gustoći priredene smjese: gusta se kaša (15% suhog ostatka) izbjeljuje znatno brže (za ~2 sata) nego rijetka (kaša sa 4...5% suhog ostatka iziskuje do 8 sati). Kad je dostignuta željena bjelina, masa se prebaci u mješalicu radi neutralizacije. Najprije treba razoriti višak peroksida, što se postiže dodatkom nekog redukcijom sredstva (npr. bisulfitu, sulfita ili sumporaste kiseline) a zatim treba brižljivo neutralizirati. Konačno se bijeljena drvenjača prebacuje na dalju preradu. Ovaj postupak se primjenjuje također za bijeljenje mješavine drvenjače sa čistom celulozom i u regeneraciji štampanog starog papira — razumljivo, uz naknadno bijeljenje hipokloritom.

R. Stricker

SUHA DESTILACIJA DRVA

Suha destilacija drvca, zvana također *pougljivanje drvca*, jest kemijskotehnički proces u kojem se drvo bez pristupa zraka podvrgava pirogenoj reakciji, tj. reakciji razgradnje na visokoj temperaturi. Pri tom niz kemijskih spojeva izlazi u plinovitom i parovitom stanju, a u čvrstom stanju zaostaje drveni ugljen.

Drveni je ugljen bio jedino gorivo i redukcijom sredstvo pri topljenju metala od prethistorijskih vremena do XVII st. Stoga se čovjek bavio pougljivanjem drvca otkad se bavio dobivanjem metala, tj. od pamtivijeka. Najprije je to radio u jamama koje je iskopao u zemlji, a kasnije su ugljenari to radili u tzv. *kopama*, hrpama drvca pravilno naslaganog i pokritog slojem zemlje; pripuštanjem ograničene količine zraka zapaljenom drvu ovo je jednim dijelom izgorilo, a ostatak je nastalo toplinom pougljen u drveni ugljen. Glavna svrha postupka bilo je dobivanje drvnog ugljena za potrebe metalurgije; u jarcima iskopanim kraj kopā hvatale su se i male količine drvnog octa s drvnim katranom. Stari su Egipćani upotrebljavali sirovi drveni ocat, u kojemu ima otopljenih fenola, za balzamiranje mrtvaca, a drveni katran za premazivanje i šuperenje čamaca. U XVIII st. razvija se postupak pougljivanja drvca uz istovremeno dobivanje gorivog plina. Počinje sistematsko proučavanje produkata dobivenih suhom destilacijom drvca, što je omogućilo i naglim razvitkom kemije. U XIX st. uveden je i usavršavan tehnološki proces pougljivanja drvca u retortama i prerada poluprodukata na metilalkohol i octenu kiselinu, za kojima je nastala velika potražnja uslijed razvika kemijske industrije.

U XX st. prelazi se na kontinuirane postupke pougljivanja uz neposredno zagrijavanje retorta destilacijskim plinom i uz preradu poluprodukata u finalne proizvode usavršenim postupcima.

Na području današnje Jugoslavije počelo se pougljivati drvo u industrijskom mjerilu pod konac XIX stoljeća. Glavna svrha većini podignutih destilacija drvca bila je industrijska proizvodnja metalurškog drvnog ugljena, a sirovi drveni ocat bio je sporedni poluproizvod koji se dalje prerađivao na osnovne grupe: sirovi drveni špirit (ili, kako se naziva u našim tvornicama, sirovu drvnu žestu), drveni

katran i sirovi ocat, koji se opet dalje prerađivao na drvno vapno (sirovi kalcijum-acetat).

U početku su utjecale na kapacitet i daljnji razvoj industrije destilacije drva topionice željeza, koje su bile glavni potrošač retortnog drvnog ugljena. Kako je u to vrijeme najveća topionica željeza bila u Bosni, to je u Bosni bila i najveća destilacija drva (u Tesliću). Tvornice destilacije drva građene su na području današnje Jugoslavije 1896 u Tesliću, 1900 u Belišću, a zatim u Cerniku. Danas još radi s manjim kapacitetom destilacija drva u Tesliću, s povećanim kapacitetom destilacija u Belišću, a destilacija u Cerniku prestala je s radom pred početak prvog svjetskog rata.

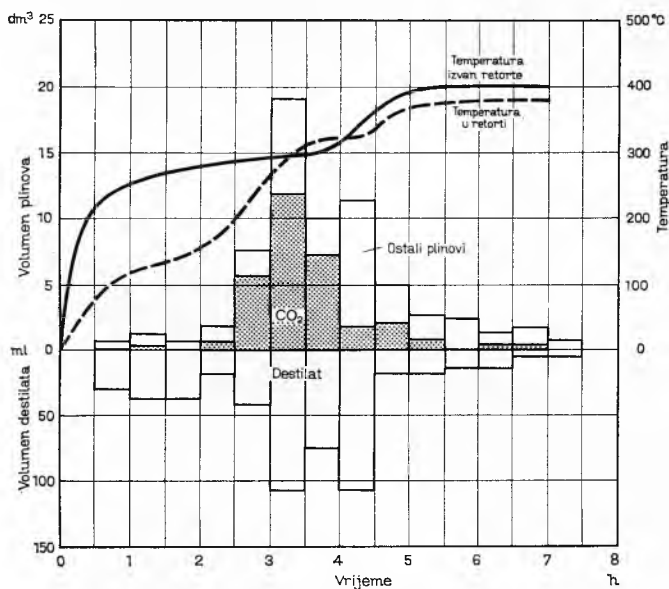
U jako industrijaliziranim zemljama suha destilacija drva sve više odumire jer joj nedostaje jeftina sirovina, budući da se cjelokupna drvena masa troši u mehaničkoj preradi i za dobivanje celuloze. Postojeće destilacije drva još se mogu nekako održati na životu zbog velike potražnje i dobre cijene za kvalitetni retortni drveni ugljen koji se troši za specijalne svrhe u metalurškoj i u kemijskoj industriji. Za tekuće produkte: metilalkohol, octenu kiselinu i dr. opada potražnja jer im snažno konkuriraju na svjetskom tržištu sintetski produkti petrokemijske industrije. Sasvim rentabilno mogu danas poslovati suhe destilacije drva u zemljama gdje još ima mnogo šuma (Kanada, Južna Amerika i Indija).

Sirovina za pougljivanje i njen kvalitet. Za suhu destilaciju drva upotrebljava se u nas tvrdo drvo, i to bukovo i grabovo, u obliku cjepanica; u nordijskim zemljama dolazi u obzir breza i eventualno jela. Preradom tih vrsta drva dobiva se najveće iskorišćenje na octenoj kiselini i metilalkoholu, a drveni ugljen je čvrst i velike kalorične vrijednosti.

Uz drvo u cjepanicama mogu se prerađivati i otpaci koji nastaju pri mehaničkoj preradi drva, zatim oblice i sječenica. Važno je da drvo bude zdravo, ni prozuko ni trulo, i da je zračno suho, tj. sušeno na zraku dok nije postignuta ravnoteža između vlage drva i vlage atmosfere. To se postiže sušenjem drva u vitlovima na zračnim skladištima bar godinu dana.

Preporuča se da destilacijskog drva bude na skladištu koliko se potroši za $1\frac{1}{4}$ – $1\frac{1}{2}$ godine.

Tok procesa suhe destilacije drva. U dijagramu sl. 5 prikazan je tok pougljivanja i dobivene količine plinova i destilata prema pokusu što su ga izveli P. Klason i suradnici sa 1 kg bukova drva uz pougljivanje kroz osam sati do temperature 400°C.



Sl. 5. Tok pougljivanja i količine produkata pirolize drva

Pravokutnicima ispod nul-linije prikazana je količina destilata dobivenog u pojedinim intervalima vremena, u kubnim centimetrima. Tačkicama osjenčani pravokutnici iznad nul-linije prikazuju količinu ugljik-dioksida (CO_2) u kubnim decimetrima (dm^3), a nesjenčani pravokutnici iznad nul-linije prikazuju količine ostalih nastalih plinova u kubnim decimetrima (dm^3).

Prema zapažanjima u pogonu i iskustvima koje navodi M. Klar, taj laboratorijski pokus Klasona podudara se s radom u praksi ako se u retorti prerađuje 10 tona bukova drva kroz 24 sata. U pogonu se dobiva jedino nešto više sirovog drvnog špirita a manje drvnog katrana, jer se ovaj duljim zadržavanjem u retorti cijepa (krekuje).

Proces suhe destilacije drva u retorti dijeli se na četiri faze navedene u nastavku. Prva faza obuhvaća isparavanje vode koja se nalazi u drvu, i to u početku djelovanjem topline samih vrućih zidova retorte, a zatim dovođenjem topline izvana. Ta faza ide do

170°C; za to vrijeme dobiva se kao destilat voda sa minimalnim količinama octene kiseline i drvnog špirita, nastalim u onom dijelu retorte gdje je drvo najbliže izvoru topline, dakle iznad samih kalorifera. Druga je faza grijanje retorte od 170°C do početka egzotermne reakcije, tj. do temperature 270°C. Za vrijeme te faze pougljivanja počinju se razvijati plinovi: ugljik-dioksid, ugljik-monoksid i octena kiselina, uz veoma malo katrana. Treća faza je egzotermna reakcija koja se zbiva između 270 i 280°C; u toj fazi pougljivanja mora se izvana dovoditi minimalna količina topline, jer proces pougljivanja teče sam od sebe (samopougljivanje). Na toj temperaturi razvijaju se plinovi koji sadrže veliku količinu ugljikovodika i para octene kiseline, metilalkohola i drvnog katrana. Četvrta faza ide od završetka egzotermne reakcije pa do temperature 380–400°C na kojoj se završava stvaranje drvnog ugljena u atmosferi ugljikovodika.

U procesu suhe destilacije drva naročito je važno da proces pougljivanja teče jednolično i polagano. To se u praksi postiže tako da se toplina retortama dovodi postepeno, tj. u početku procesa pougljivanja dovodi se više topline, u trećoj fazi polagano se prestaje s dovođenjem topline, a na temperaturi od 280°C proces se najduže zadržava. Pod konac se opet dovodi toplina, pa se na 400–420°C završava proces pougljivanja. Polaganim pougljivanjem postiže se mnogo veća iskorišćenja na octenoj kiselini i metilalkoholu nego brzom pougljivanjem zbog toga što se ti osnovni proizvodi djelovanjem visoke temperature i katalizatora u samoj retorti (drvnog ugljena, željeznih zidova retorte i koksa nastalog od katrana) pretvaraju u druge, manje vrijedne proizvode.

Toplina potrebna za proces pougljivanja u retortama dobiva se spaljivanjem otpadnog drva, generatorskog plina i pećnog plina.

Pri suhoj destilaciji drva u retortama dobiva se retortni drveni ugljen kao prvi gotovi proizvod, pećni plin koji se upotrebljava za loženje retorti i sirovi drveni ocat, koji predstavlja međuprodukt za dobivanje drugih gotovih proizvoda destilacije drva.

Količina i elementarna analiza retortnog drvnog ugljena ovisi o temperaturi koja je vladala u retorti. Kako je konačna temperatura u retortama ~ 400°C, dobiveni drveni ugljen sadrži 80–82% ugljika, a dobiva ga se ~ 37% od ukupne količine polazne suhe drvene tvari. Drveni ugljen nije, dakle, čisti ugljik, nego, kako se vidi iz elementarne analize, predstavlja spoj ugljika s vodikom i kisikom, u kome ugljik jako prevladava. Drveni ugljen dobiven na 400°C imao bi, prema elementarnoj analizi, empirijsku kemijsku formulu $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}$ (Klason piše $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2$).

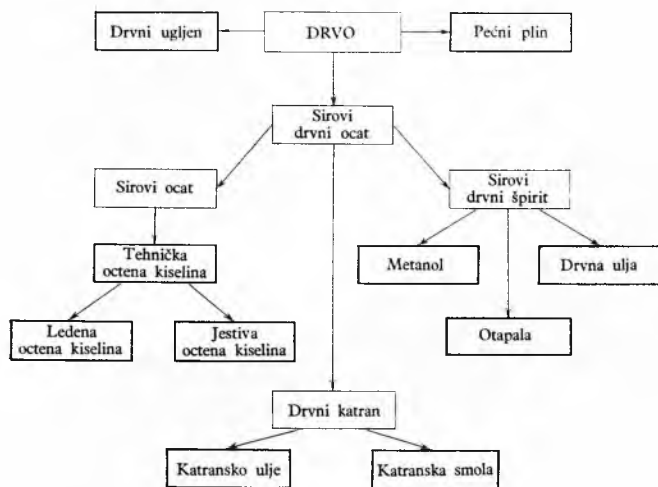
Pećnog plina dobiva se 19–20% od ukupne suhe drvene tvari, ili 12,5 m^3/kg (na 20°C i 760 mm Hg). Kemijski je sastav (po volumenu) tipičnog pećnog plina ovaj: CO 34%, H_2 2%, CH_4 10%, C_2H_4 2%, CO_2 52%. Specifična masa mu je 1,55 kg/m^3 p. s. u., specifična toplota 0,41 $\text{kcal}/\text{m}^3\text{°C}$ p. s. u., a toplota sagorijevanja 2130 kcal/m^3 p. s. u.

Sirovog drvnog octa (sa drvnim katranom) dobiva se 43–44% od suhe drvene tvari. Kako se za industrijsko pougljivanje ne uzima sasvim suho drvo, već zračno suho sa ~ 20% vlage, to se (prema M. Klaru) dobivaju od 100 kg zračno suhog drva ove (približne) količine produkata suhe destilacije: 29 kg drvnog ugljena, 45 kg sirovog drvnog octa (bez katrana) i 18 kg pećnog plina. Nakon odjeljivanja drvnog katrana od sirovog drvnog octa, ovaj se sastoji od 8–10% niskomolekularnih hlapljivih masnih kiselina (računato kao octena kiselina), 3% sastojaka drvnog špirita (bez drvnih ulja), 7% otopljenih katranskih ulja i tvari koje stvaraju katran (furfural) i 80–82% vode. U 100 g niskomolekularnih hlapljivih masnih kiselina ima ~ 3 g mravlje kiseline i ~ 4 g viših homologa octene kiseline. U 100 g sastojaka sirovog drvnog špirita ima 1–3 g acetaldehida, 10–15 g acetona, 10–15 g metilacetata, 0,5–1 g alil- i propil-alkohola i 65–70 g metilalkohola, ne uzimajući u obzir acetale, zasićene i nezasićene ugljikovodike niske i visoke tačke ključanja, aldehide, ketone itd.

Iz sirovog drvnog octa uklanja se stajanjem drveni katran i zatim se destilacijom rastavi na sirovi drveni špirit i sirovi ocat. Sirovi ocat se frakcioniranom destilacijom rastavlja na mravlju kiselinu, octenu kiselinu, druge niskomolekularne masne kiseline (maslačnu, propionsku, krotonsku i dr.). Sirovi drveni špirit rastavlja se frakcioniranom destilacijom na metilalkohol, alil- i propilalkohol, drvena ulja (silvan, furan itd.), acetaldehid, metilacetat, aceton, furfural itd. Drveni katran, zvan i taložni katran,

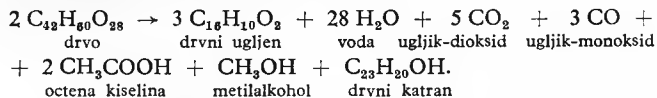
rastavlja se destilacijom na vodeni dio s octenom kiselinom i laganim drvnim uljima, na lako i teško katransko ulje i na katransku smolu.

Sl. 6 pokazuje shematski osnovne poluproizvode i proizvode suhe destilacije drva.



Sl. 6. Osnovni poluproizvodi i proizvodi suhe destilacije drva

Prema P. Klasonu i suradnicima može se nastajanje produkata pri suhoj destilaciji drva i njihove relativne količine prikazati shematski ovom kemijskom jednačbom:



Aparati za pougljivanje drva

Proces suhe destilacije drva izvodi se u zatvorenim posudama zvanim *retortama*, i to bilo kontinuirano bilo polukontinuirano. Retorte koje se danas još upotrebljavaju u industriji destilacije drva dijele se na retorte s izvanjskim, posrednim zagrijavanjem i retorte s neposrednim zagrijavanjem.

Retorte s posrednim zagrijavanjem zagrijavaju se ili kroz zidove retorti ili pomoću kalorifera koji se ugrađuju u retorte. Toplina se dobiva od sagorijevanja generatorskog plina, pećnog plina, drvnih otpadaka ili kamenog ugljena na ložištu. U tu grupu ubrajaju se vertikalne mobilne željezne retorte, horizontalne stabilne željezne retorte i stabilne zidane retorte.

Vertikalna mobilna željezna retorta ima normalni kapacitet 4-6 prostornih metara destilacijskog drva za 24 sata. Izgrađena je od mekog čelika a ložište i plašt su od vatrostalne i obične opeke. Po završetku pougljivanja retorte se s pregrijanim drvnim ugljenom pomoću dizalice izvade iz peći i prenesu do mjesta za hlađenje. U peć se stavlja druga retorta napunjena drvom. Rad na takvim retortama je polukontinuiran.

Horizontalna stabilna željezna retorta ima kapacitet 20-30 pr. metara destilacijskog drva za 24 sata. Izgrađena je od mekog čelika, a ložište i plašt su od vatrostalne i obične opeke. Retorta se mehaničkim uređajem pomoću željeznih vagoneta puni i prazni. Po završetku pougljivanja, vagoni s pregrijanim drvnim ugljenom ulaze u željezne komore koje se nepropusno zatvore i hlade vodom. Rad u toj retorti je polukontinuiran. U praksi su takve retorte još uvijek raširene; upotrebljava ih 75% destilacija drva koje još rade.

Horizontalne stabilne retorte zidane od opeke mogu preraditi 24 pr. metara destilacijskog drva za 24-32 sata. Takve se retorte izvode u dvije dimenzije: 12 × 3 × 2 m ili 6 × 3 × 4 m, tj. kao niske a duge ili kao kratke a visoke. Rad s takvim retortama odvija se kako je opisano u nastavku (sl. 7). Zračno suho drvo tovari se u željezne odozdoo perforirane vagone (1) i ovi se sta-

vljaju u komore na sušenje. Osušeno drvo prebacuje se na vagonima iz komora za sušenje u retorte (2) na pougljivanje.

Vagonima se rukuje pomoću prenosnog-putujućeg mosta. Otvor na retorti kroz koji se obavlja punjenje i pražnjenje (šaržiranje) zatvara se vratima koja imaju čelični kostur ozidan opekama ili su sasvim željezna, a pomiču se na kotačima, ili se dižu dizalicom, ili se otvaraju na šarnirima.

Vrijeme pougljivanja ovisno je o suhoći i debljini drva, godišnjem doba i atmosferskim prilikama, a kreće se od 24 do 32 sata. Za vrijeme pougljivanja stvoreni plinoviti proizvodi odvođe se kroz otvor na stropu ili na dnu retorte prelaznom cijevi u hladilo na kondenzaciju (3). Što se nije kondenziralo (pečni plin koji sa sobom nosi izvjesnu količinu destilacijskih proizvoda u obliku sumaglice) odlazi iz skruber (4) na pranje vodom. Iz njega se očišćeni pečni plin odvođi cijevnim vodom na spaljivanje pod retorte.

Po završetku procesa pougljivanja otvore se na retorti vrata i brzo se mehaničkim uređajem vagoni s vrućim retortnim drvnim ugljenom izvuku, pa pomoću putujućeg mosta prebace u komoru na hlađenje (7). Tu se drveni ugljen bez pristupa zraka hladi vodom koja curi izvana niz zidove komora. Takvim retortama se radi u destilaciji drva u Belsišu.

Retorte s neposrednim zagrijavanjem. U tu grupu retorta spadaju retorte koje se zagrijavaju same i retorte koje se zagrijavaju pomoću kružnog plina.

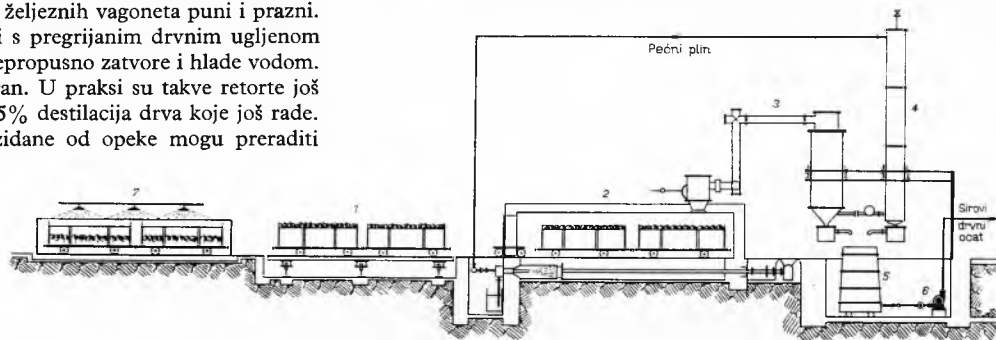
Retorta koja se sama zagrijava je *vertikalna retorta Badger-Stafford* za kontinuirano pougljivanje drvnih otpadaka. Dnevni je kapacitet retorte ~ 400 t drvnih otpadaka od mehaničke prerade drva. Retorta je visoka ~ 12 m, promjer joj je 3 m. Retorta se prazna zagrije na 400-510°C, zatim se puni suhim (sa ~ 0,5% vlage) i predgrijanim (na ~ 150°C) drvnim otpacima veličine 20 × 5 × 2 cm. Otpaci se suše u 30 m dugoj rotirajućoj sušnici oko 3 h. Za daljnje zagrijavanje iskorištava se toplina egzotermne reakcije. Na gornjem dijelu retorte se vade plinoviti i paroviti produkti, a na donjem dijelu drveni ugljen, koji pada u rotirajući hladeni bubanj. Svakih 14 dana mora se obustaviti rad radi čišćenja zidova retorte od nagomilanog čvrstog obljepla katrana.

Retorte koje se griju pomoću kružnog plina mogu biti za polukontinuiran i za kontinuiran rad. Kao primjer retorte za polukontinuiran rad navodi se Reichertova retorta, a od kontinuiranih postupaka opisan je tzv. postupak SIFIC.

U Reichertovoj retorti za polukontinuirano pougljivanje drva ne dovodi se toplina potrebna za pougljivanje drvnog masi posredno kroz zid retorte, već neposredno putem vrućih plinova koji prolaze (kruže) kroz retortu i oplakuju drvo. Proces pougljivanja drvene mase teče od zone do zone odozgo prema dolje, a nastali plinovi i pare predaju veći dio svoje topline hladnijoj drvnog masi koja se nalazi niže. Time se postiže dobro korištenje topline, a termička razgradnja nastalih destilacijskih proizvoda sprečava se time što se oni brzo izvlače iz vrućih zona retorte. Brzina toka procesa pougljivanja regulira se količinom i temperaturom struje kružnog plina, koji prima toplinu u zagrijaču.

Dimenzije Reichertove retorte jesu obično ove: promjer 500 mm, visina 8500 mm, zapremina ~ 100 m³. Proces pougljivanja u takvoj retorti traje ~ 20 sati, a punjenje retorte drvom i pražnjenje drvnog ugljena ~ 10 sati.

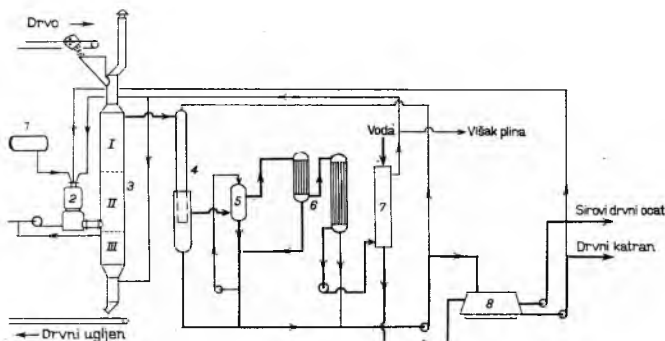
Retortu SIFIC za kontinuirano pougljivanje drva razvilo je belgijsko poduzeće Lambiotte & Co u Bruxellesu na osnovu isku-



Sl. 7. Postrojenje za suhu destilaciju drva sa zidanim horizontalnim retortama sistema Margina. 1 Vagoni sa sirovinom na prenosnom mostu pred šaržiranje, 2 retorte, 3 odvod plinova, hlađenje i odvajanje katrana, 4 skruber, 5 sabirni rezervoar za destilat, 6 pumpa, 7 komore za hlađenje drvnog ugljena

stava s polukontinuiranim retortama koje se zagrijavaju vrućim cirkulacijskim (kružnim) plinovima, a kontinuirani postupak s tim retortama u praksu je uvelo švicarsko poduzeće Société Industrielle et Financière pour l'Industrie Chimique, S. A., Glarus, pod nazivom »postupak pougljivanja SIFIC« (sl. 8).

Osušeno destilacijsko drvo dodaje se kontinuirano odozgo kroz lijevak u retortu. Toplina potrebna za proces pougljivanja dovodi se u retortu putem kružnog zagrijanog plina. Proces pougljivanja odvija se u drugoj zoni retorte, a u prvoj zoni se plinovitim i parovitim proizvodima suhe destilacije predgrijava drvo koje polagano klizi u retorti odozgo prema dolje. Stanovit dio kružnog plina uvodi se u treću zonu, tzv. zonu hlađenja, gdje se njime drveni ugljen hladi a on sam se pri tom zagrijava.



Sl. 8. Postupak SIFIC za kontinuirano pougljivanje drva. 1 Rezervoar za gorivo potrebno pri stavljanju u pogon, 2 peč za grijanje plina spaljivanjem katrana, 3 retorta (I zona predgrijavanja, II zona pougljivanja, III zona hlađenja drvnog ugljena), 4 prehladilo, 5 taložnik katrana, 6 hladila, 7 skruber, 8 spremnik sirovog drvnog octa. Radi veće preglednosti izostavljene su kolone za preradu katrana i vodene faze, kao i kolona za dobivanje kemijski čiste octene kiseline

Uređaj za punjenje retorte destilacijskim drvom i uređaj za pražnjenje drvnog ugljena mehanizirani su, pa je za taj posao potrebna minimalna radna snaga. Paroviti i plinoviti sastojci odlaze iz retorte 3 u prehladilo 4, gdje se odozgo prska drveni katran; time se oni djelomično ohlade i dio drvnog katrana se istaloži; odavde plinovi prelaze na pranje sirovim octom u taložniku drvnog katrana 5, gdje se odstrane daljnje količine drvnog katrana, onda na kondenzaciju i hlađenje u hladila 6, pa u spremnik 8. Iz drugog hladila se plinovi sišu ventilatorom i tiskaju u skruber 7 na pranje vodom i konačno većim dijelom na spaljivanje u peč zagrijača kružnog plina.

U spremnik 8 primaju se svi tekući produkti dobiveni pougljivanjem i sva voda iz skrubera. U tom se spremniku taloži drveni katran iz sirovog drvnog octa. Pumpama se izvlači odozdo drveni katran i prebacuje u zagrijač plina na spaljivanje i u prehladilo, a odozgo se odsisava sirovi drveni ocat i šalje dalje u preradu.

Postupak SIFIC je veoma dobro razrađen u pogledu štednje pogonskom energijom. Prethodno sušenje destilacijskog drva omogućava rad s manjom količinom kružnog plina, što opet olakšava izoliranje produkata iz struje plinova, a smanjuje se i utrošak energije potrebne za cirkulaciju plinova i zagrijavanje.

Prerada sirovog drvnog octa

Sirovi drveni ocat, nakon što je iz njega izdvojen katran, rastavlja se u sirovi ocat i sirovi drveni špirit u destilacijskoj koloni.

Pri klasičnoj metodi sirovi drveni ocat ulazi u tekućem predgrijanom stanju u kolonu za rastavljanje (v. Rektifikacija) te se rastavlja na sirovi metilalkohol koji izlazi na vrhu kolone u deflegmator i hladnjak, a odozdo se stalno otpušta preko izmjenjivača topline u hladnjak sirovi ocat.

U metodi rastavljanja sirovog drvnog octa po Suidi sirovi drveni ocat ulazi u kolonu u parovitom stanju. Taj se postupak može primijeniti samo kada se suha destilacija drva vrši u retortama s posrednim zagrijavanjem. On je veoma ekonomičan jer se šteti vodena para i voda za hlađenje uslijed toga što se sirovi drveni ocat iz retorte ne mora prevesti iz parovitog u tekuće stanje pa onda opet zagrijavati pri destilaciji.

Prerada sirovog octa. U starije vrijeme sirovi se drveni ocat preradio tako da se on podvrgavao destilaciji radi odvajanja od topljivog katrana; pare s octenom kiselinom uvodile su se u vapneno

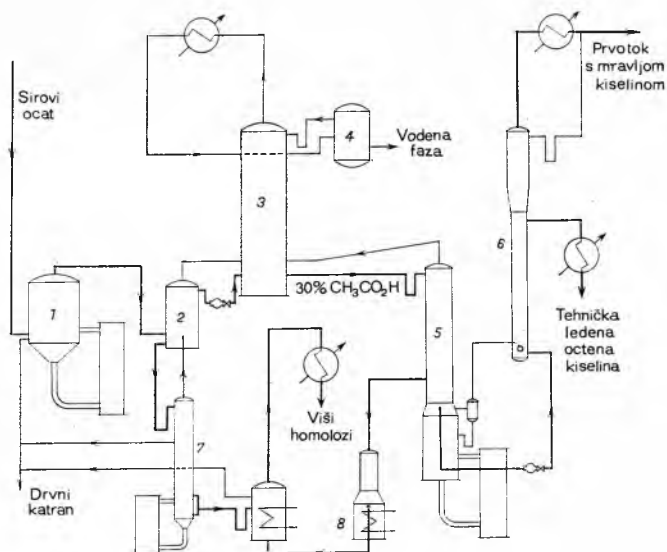
mlijeko, te se dobivala otopina kalcijum-acetata. Uparivanjem te otopine dosuha dobilo se tzv. drveno ili sivo vapno (sa ~ 80% kalcijum-acetata), iz koga se proizvodila ili octena kiselina grijanjem sa sumpornom kiselinom u miješalicama ili acetom grijanjem sivog vapna bez pristupa zraka na 400–500 °C. Danas se octena kiselina dobiva iz sirovog drvnog octa, prethodno oslobođenog od drvnog špirta, direktnim postupcima, koji se osnivaju bilo na uklanjanju vode dehidrirajućim sredstvima ili azeotropskom destilacijom, bilo na ekstrakciji octene kiseline iz tekućeg drvnog octa ili iz njegovih para.

U nastavku bit će opisano nekoliko modernih postupaka za direktno dobivanje octene kiseline iz sirovog octa nakon uklanjanja drvnog špirta.

Postupak Suida osniva se na kombinaciji ekstrakcije i destilacije. Octena kiselina se iz parovite smjese kiseline i vode pogodnim uljem kontinuirano ekstrahira, a zatim se otopina kiseline u ulju kontinuiranom destilacijom razdvaja na ulje i octenu kiselinu. Ekstrakcijsko ulje se regenerira i vraća u proces, a octena kiselina se koncentrira do koncentracije 80%. Ona se mora dalje rektificirati u posebnoj aparaturi pa zatim u drugoj aparaturi rafinirati da se konačno dobije octena kiselina kemijski čista 99,5%tna (ledena octena kiselina).

Kao ekstrakcijsko ulje uzima se proizvod suhe destilacije drva — frakcija katranskog ulja s tačkom ključanja iznad 200 °C.

Postupak Clamecy (Société des produits chimiques de Clamecy) služi se azeotropskom destilacijom (sl. 9). U destilacijsku kolonu, kojoj se na sredini dovodi sirova octena kiselina, na vrhu se dodaje pogodno ulje (antrener, franc. *entraîneur*) koje s octenom kiselinom i vodom daje lako isparljivu ternarnu azeotropnu smjesu s velikim sadržajem ulja, srednjim sadržajem vode i malim sadržajem octene kiseline. Pare te smjese izlaze gore iz kolone te se hlađenjem i destilacijom razdvajaju u vodu i ulje. Dolje iz kolone izlazi ~ 30%tna octena kiselina, koja se u drugoj aparaturi dalje koncentrira, rektificira i rafinira na ledenu octenu kiselinu (99,5%tnu). Antrener se regenerira i vraća u proces.



Sl. 9. Shema kontinuirane prerade drvnog octa po postupku Clamecy. 1 Isparivač, 2 kolona za odvajanje katrana i viših homologa octene kiseline, 3 kolona za azeotropsku destilaciju, 4 florentinska posuda za odvajanje antrenera od vodene faze, 5 i 6 kolone za rektifikaciju, 7 i 8 kolone za dobivanje viših homologa

Na sl. 9 shematski je prikazan postupak Clamecy. Sirovi ocat isparuje se u isparivaču 1; pare se nakon prolaza kroz kolonu za uklanjanje katrana (2) uvode u kolonu za azeotropsku destilaciju 3. S vrha te kolone ide u kondenzator para koja sadrži uglavnom antrener i vodu, uz nešto drvnog špirta. Kondenzat se u florentinskoj posudi 4 razdvaja na antrener, koji se vraća na vrh kolone, i vodenu fazu koja ide u uređaj za rekuperiranje drvnog špirta (taj na slici nije prikazan). Sa dna kolone za azeotropsku destilaciju izlazi nečista octena kiselina koncentracije ~ 30%, ona se u koloni 5 dalje koncentrira i čisti, a onda se u koloni 6 rektificira. Kiselina koja se oduzi-

ma iznad sredine kolone 6 ima koncentraciju 99,5% (ledena octena kiselina); jedan dio te kiseline se u posebnom uređaju (koji na slici nije prikazan) rafinira na kemijski čistu kiselinu. Sa dna kolone 5 izlazi frakcija iz koje se, po odvajanju katrana, u kolonama 7 i 8 izdvajaju viši homolozi octene kiseline (ostatak se vraća u kolonu 2). S vrha kolone 6 izlazi prvotok koji sadrži niži homolog octene kiseline, mravlju kiselinu. Katran izdvojen u različitim fazama procesa oslobađa se od kiseline u centralnom uređaju, koji na slici nije prikazan.

Kao antrener uzima se proizvod suhe destilacije drva koji ima tačku ključanja između 85 i 95°C. Gustoća mu se kreće oko 0,9, topljivost u vodi može biti najviše 12...17 vol%, a koeficijent odjeljivanja između 0,7 i 0,9. Upotrebljava se i butilacetat.

Približni utrošak pogonske energije za preradu 1 t% sirovog octa iznosi: 1,8 t vodene pare, 0,5 kWh električne struje i 26 m³ vode.

Postupak Göring-Klar osniva se na hladnoj ekstrakciji octene kiseline iz njezine otopine pogodnim otapalom. Sirova octena kiselina, ohlađena nakon uklanjanja drvnog špirita, uvodi se u mehaničku kolonu za ekstrakciju, kroz koju prolazi u protustruji prema ekstrakcijskom sredstvu, etilacetatu (upotrebljavaju se također dietileter i izopropileter). Sa dna kolone izlazi voda zasićena etilacetatom; iz nje se izdestilira binarna smjesa para koja se pri kondenzaciji razdjeljuje u dva sloja tekućine: etilacetat se u florentinskoj posudi odijeli od vodenog sloja i vraća u proces. Gore iz kolone izlazi etilacetat zasićen octenom kiselinom i sastojcima visokog vrelišta koji su bili otopljeni u sirovom octu. U posebnoj koloni za frakcioniranje razdvaja se ta smjesa na etilacetat i octenu kiselinu s homolozima. Razrijedeno ekstrakcijsko sredstvo odlazi na regeneraciju, a octena kiselina odlazi na koncentraciju isparavanjem u vakuumu. Tako se dobivaju, s jedne strane, octena kiselina 97%tna, a s druge strane homolozi octene kiseline s katranskim tvarima.

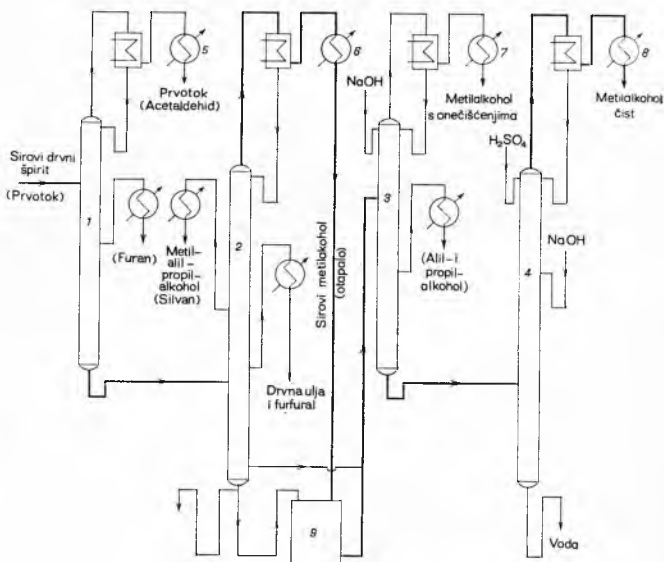
U drugom dijelu aparature rastavlja se tehnička octena kiselina 97%tna frakcioniranom destilacijom na prvotok (jak 30...75%) koji sadrži mravlju kiselinu (on se može prodavati kao tehnička octena kiselina), na vodu s lakim drvnim uljima i ledenu tehničku octenu kiselinu 99,5%tnu. Za dobivanje jestive octene kiseline 80%tne uzima se ledena tehnička kiselina, kojoj se doda kalijum-permanganat ili koje drugo oksidacijsko sredstvo, da se oksidiraju ostaci mravlje kiseline i empirumatski sastojci.

Rastavljanje sirovog drvnog špirita na frakcije. Sirovi drveni špirit koncentracije 50...60% prije daljnje prerade razrijedi se dvostrukom količinom vode, pri čemu se odijele i dignu na površinu drvena ulja koja su u njemu bila otopljena. Razrijeđeni sirovi drveni špirit preraduje se u aparaturi za kontinuiranu frakcioniranu destilaciju po Klar-Miklau i dobiva: a) prvotok sirovog drvnog špirita, koji se sastoji od acetaldehida, furana, metilalkohola, metilacetata, acetona, silvana itd., b) srednji tok sirovog drvnog špirita, koji se sastoji uglavnom od metilalkohola s veoma malom količinom metilacetata i acetona i c) posljednji tok sirovog drvnog špirita koji se sastoji od metilalkohola, alilalkohola, propilalkohola i manje količine furfurala.

Na aparaturi (sl. 10) može se u isto vrijeme kontinuirano preradivati u prvom dijelu aparature (kolona 1 i 2) sirovi drveni špirit na prvotok, srednji tok i posljednji tok, a na drugom dijelu (kolona 3, 4) srednji tok na metilalkohol i ostale sastojke. Rad na aparaturi za kontinuiranu destilaciju odvija se ovako: 12...19%tni sirovi drveni špirit ulazi u kolonu 1 na frakcioniranje, gdje se razdvajaju na sastojke niske i visoke tačke ključanja. Sastojci niske tačke ključanja odlaze s vrha kolone 1 u deflegmator koji propušta sastojke t. k. 65...67°C, a sve sastojke više tačke ključanja vraća u kolonu. Iz deflegmatora lakše hlapljivi sastojci ulaze u hladilo 5, gdje se kondenziraju i ohlade, pa iz njega izlazi prvotok sirovog špirita. Teže hlapljivi sastojci ulaze na daljnju preradu u kolonu 2, gdje iz gornjeg dijela kolone preko deflegmatora i hladila 6 izdestilira sirovi metilalkohol, koji curi u rezervoar 9. Iz sredine kolone se oduzima na jednom mjestu smjesa metil-, alil- i propilalkohola a na drugom drvena ulja i furfural.

Sirovi metilalkohol se vodom razrijedi na ~ 25 vol% i dalje preraduje u koloni 3. U gornji dio kolone pušta se razrijedena otopina natrijum-hidroksida (6 °Bé). Iz te kolone izlazi preko deflegmatora i hladila 7 metilalkohol s onečišćenjima u re-

zervoar. Sa dna kolone 3 prelazi tekućina na konačnu preradu u kolonu 4, gdje se na vrhu dodaje razrijedena sumporna kiselina. Pare pročišćenog metilalkohola kondenziraju se u hladilu 8 kao produkt sa najviše 0,02% acetona. Sa dna kolone odlazi otpadna voda u kanal.



Sl. 10. Prerada sirovog drvnog špirita po postupku Klar-Miklau. 1 Kolona za odvajanje prvotoka, odn. acetaldehida, 2 kolona za odvajanje viših homologa, drvnog ulja i furfurala, odn. silvana, 3 i 4 kolone za čišćenje i rektifikaciju metilalkohola. Na svim kolonama postoji mogućnost oduzimanja frakcija sa različitim visinama; ti su uređaji radi veće preglednosti izostavljeni. U zagradama je materijal koji se odnosi na preradu prvotoka

Prerada prvotoka sirovog drvnog špirita. Prvotok sirovog drvnog špirita podvrgava se u toj aparaturi ponovnoj frakcioniranoj destilaciji. Prethodno se razrijedi vodom na 12...19 vol%; pri tom ponovo isplivaju na površinu ranije otopljena drvena ulja te se stajanjem odjeljuju. Ovako pripremljen prvotok ulazi na preradu u aparaturu, gdje se u koloni 1 odjeljuje sastojak sa najnižom tačkom ključanja; iz hladila 5 izlazi acetaldehid 90...95%tni (po volumu). Temperatura na vrhu kolone drži se na najviše 32°C. Iz sredine kolone oduzima se drveno ulje furan; sastojci više tačke ključanja prelaze iz kolone 1 u kolonu 2. Na gornjem dijelu kolone 2 oduzima se iz hladila na temperaturi 54...56°C azeotropna smjesa metilacetata, acetona i metilalkohola, zvana *otapalo*. To otapalo sadrži 35...45% metilacetata, 30...40% acetona; ostatak je metilalkohol. Iz sredine kolone oduzima se drveno ulje silvan.

Ostatak sa sastojcima još više tačke ključanja odlazi iz kolone 2 u kolonu 3, iz koje se dobiva sirovi metilalkohol sa 4...5% acetona. Na hladilu 8 oduzima se smjesa alil- i propilalkohola. Ostatak odlazi iz kolone na donju izlaznu cijev kao otpadna voda u kanal.

Prerada drvnog katrana

Način provedbe procesa suhe destilacije drva utječe na sastav drvnog katrana. Razlikuju se *taložni katran*, koji se istaloži stajanjem u rezervoaru sirovog drvnog octa, i *katlovski katran*, koji zaostaje u kotlovima nakon izdestiliranja sirovog octa, a sastoji se jednim dijelom od katrana koji je bio otopljen u octenoj kiselini te se izlučio, a drugim dijelom od spojeva nastalih sekundarnim kemijskim reakcijama (polimerizacijom, kondenzacijom) između aldehida i fenola. 100 kg kotlovskog katrana destilacijom daje ~ 8 kg octene kiseline, 32 kg vode i 60 kg katranske smole. *Ekstrakcijski katran* sastoji se od topljivih sastojaka kotlovskog katrana otopljenih u sredstvu za ekstrakciju.

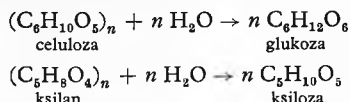
Za daljnju preradu dolazi u obzir taložni katran; on se rastavlja na sastojke frakcioniranom destilacijom u kotlovima koji se zagrijavaju direktnom vatrom. Dobije se najprije vodeni destilat koji sadrži octenu kiselinu i lagana (neutralna) ulja, a onda frakcije katranskog ulja (laganog i teškog). U kotlu zaostane katranska smola, koja se u pregrijanom stanju ispušta u bazene za hlađenje.

Katransko ulje se frakcioniranom destilacijom može rastaviti na frakciju kreozotnog ulja koja destilira između 180 i 225°C, i frakciju iznad 225°C, ulje za impregniranje, koje se može upotrebljavati kao ulje za ekstrakciju octene kiseline ili flotacijsko ulje.

A. Gorjanović

HIDROLIZA (SAHARIFIKACIJA) DRVA

Polisaharidi od kojih je sastavljen velik dio (do 70%) drvene supstance (celuloza i hemiceluloza) mogu se pod utjecajem kiseline, kao katalizatora, hidrolizirati u jednostavne šećere (monoze). U procesu hidrolize razaraju se kisični mostovi koji povezuju ostatke monoza u makromolekuli, uz istodobno vezanje vode na mjestima razdvajanja. Celuloza pri tom prelazi u glukozu, a hemiceluloza, koja osim heksozana sadrži poglavito pentozane (pretežno ksilan, v. *Celuloza*, TE 2, str. 566) prelazi u smjesu odgovarajućih heksoza i pentoza. Kemijski proces može se, dakle, shematski prikazati ovim jednadžbama:



Pretvaranje celuloze (drva) u šećer ostvaruje se laboratorijski razmjerno lako i kvantitativno, ali se industrijska provedba na ekonomičan način pokazala neobično teškom. Ako se za hidrolizu upotrebljava razrijeđena kiselina, nastali se šećer kiselinom dalje rastvara; stoga ga treba, čim nastane, stalno i što brže uklanjati iz reakcionog sistema, što čini nemale teškoće. Pri hidrolizi koncentriranim kiselinama, pak, troškovi za kiselinu su veliki, te se ona mora obavezno regenerirati, što iziskuje dodatne investicione troškove, a ovi su ionako vrlo veliki, kao i troškovi obnove i održanja aparature s obzirom na veliku korozivnost kiseline.

U industriji su početkom XX vijeka uvedena dva tehnološka postupka hidrolize: obrada koncentriranim mineralnim kiselinama na običnoj temperaturi (postupak Bergius - Rheinau) i obrada razblaženim mineralnim kiselinama pod pritiskom na temperaturi iznad 100 °C (postupak Scholler - Tornesch i njegove modifikacije). Oba procesa razvijala su se samostalno i oba se danas primjenjuju u praksi, ali postupak Scholler - Tornesch više nego postupak Bergius-Rheinau.

U imenima ovih postupaka prvi je dio prezime izumitelja: F. Bergiusa i H. Schollera, a drugi ime mjesta gdje je postupak uveden u praksu: Rheinau u Švicarskoj i Tornesch u Schleswig-Holsteinu.

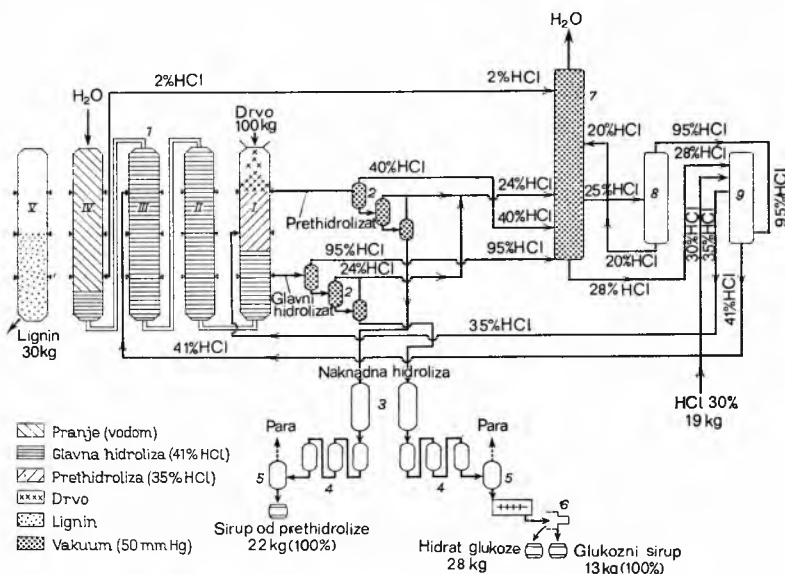
Sirovine za saharifikaciju drva. U pogledu drvene sirovine ne postavljaju se naročiti zahtjevi. Drvo ne treba okoravati, ali ako se prerađuje koncentriranom kiselinom, treba da je suho i takvog oblika da propušta tekućinu kroz debele slojeve. Prema tome za postupak koncentriranom kiselinom ne dolazi u obzir svježe drvo ni piljevina. U postupku razrijeđenom kiselinom, naprotiv, piljevina je glavna sirovina. Budući da se samo heksoze mogu provreti u alkohol, dok se pentoze mogu iskoristiti samo za proizvodnju kvasca ili furfurala, postoje izvjesne razlike u prinosima uz upotrebu četinjača ili listača kao sirovina: četinjače daju 65...69% šećera, od toga 55...58% šećera koji se mogu provreti u alkohol; bukovina pak, (koja sadrži manje lignina a više pentozana nego četinjače) daje 74% šećera, ali od njih se može provreti samo 50%. Ipak bukovina, zbog veće specifične težine, daje po kubnom metru veće prinose alkohola nego drvo četinjača.

Kiselina upotrijebljena za saharifikaciju drva djeluje to snažnije katalitički što je jača; stoga se saharifikacija drva u tehničkoj praksi vrši isključivo mineralnim kiselinama (po pravilu H₂SO₄ ili HCl).

Hidroliza drva koncentriranom kiselinom. Tipičan predstavnik tog procesa je *postupak Bergius-Rheinau*; u njemu se hidroliza provodi hladnom koncentriranom solnom kiselinom, a glavni mu je produkt kristalizirana glukoza. Kako čista glukoza ne kristalizira iz otopine koja sadrži pentoze, hidroliza se izvodi u dva

stepena: u prvom stepenu (prehidrolizi) razrijeđenijom kiselinom (35% HCl) hidrolizira se, i time iz drva ukloni, hemiceluloza (koja sadrži pentozane drva), a onda se u drugom stepenu (glavnoj hidrolizi) heksozani hidroliziraju koncentriranom kiselinom (41% HCl) na glukozu. Oba se stepena hidrolize (sl. 11) provode u tornjevima visine 20 m i sadržaja 100 m³; u njima se kroz usitnjeno drvo pušta redom razrijeđenija pa koncentriranija kiselina, i na kraju voda radi ispiranja solne kiseline iz zaostalog lignina. Iz oba hidrolizata (prehidrolizata i glavnog) istjera se po izlasku iz tornja glavna kiselina klorovodika isparavanjem u više stepena, a onda se razrijede vodom na sadržaj HCl 0,5% i odvojeno podvrgnu naknadnoj hidrolizi grijanjem na 120 °C pod pritiskom. (Ta je naknadna hidroliza potrebna zbog toga što se u hidrolizatima nalaze još znatne količine polisaharida, zaostalih u njima i uslijed toga što hidroliza koncentriranom kiselinom, zbog nedostatka vode, nije potpuna, i nastalih ponovnom polimerizacijom glukoze.) Nakon toga se otopine izbičele sredstvima za bijeljenje, iz njih se pomoću izmjenjivača iona uklanja solna kiselina i soli izlužene iz drva, a onda se odvojeno uparaju. Iz glavnog hidrolizata uparenog na konsistenciju sirupa (80% šećera) iskristalizira glukoza čistoće 99,9%, iz prehidrolizata od četinjača dobiva se svijetli sirup koji sadrži heksoze i pentoze, iz prehidrolizata od listača može se dobiti kristalizirana ksiloza. Ukupno se iz 100 kg suhe drvene tvari dobiva u prosjeku ~ 30 kg kristalne glukoze, ~ 13 kg glukoze u obliku sirupa, ~ 22 kg mješavine heksoze i pentoze u obliku sirupa i ~ 30 kg lignina (sve računato na suhu tvar). Iz miješanog sirupa od listača može se dobiti ~13 kg kristalne ksiloze.

Za ekonomiku procesa je važna rekuperacija solne kiseline. Pare s klorovodikom u različitoj koncentraciji (24...95%) koje nastaju u pojedinim stepenima isparavanja hidrolizata, kao i 2%tna



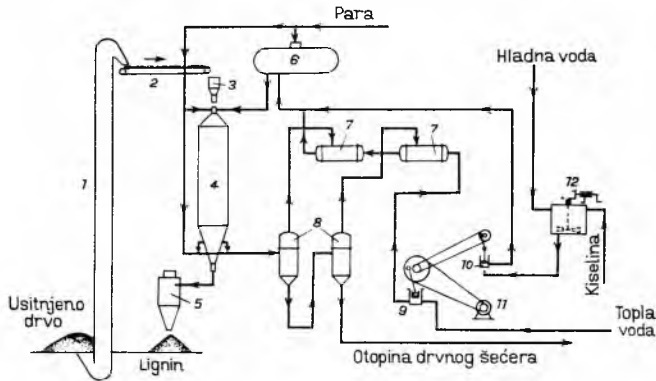
Sl. 11. Hidroliza drva po postupku Bergius-Rheinau. 1 Tornjevi za hidrolizu (u različitim stadijima procesa I...V), 2 isparivači klorovodika, 3 kotlovi za naknadnu hidrolizu, 4 odbjeljivanje i čišćenje hidrolizata, 5 uparivanje hidrolizata, 6 kristalizacija i centrifugiranje, 7 centralna kolona za koncentraciju solne kiseline u vakuumu, 8 kolona za istjeravanje klorovodika, 9 kolona za apsorpciju klorovodika

solna kiselina dobivena ispiranjem lignina, vode se u centralnu kolonu koja radi pod pritiskom od 50 mm Hg; iz nje se negdje na sredini oduzima 25%tna kiselina, a na dnu 28%tna. Prva se vodi u rektifikacionu kolonu gdje se razdvaja na slabiju kiselinu (koja se vraća u centralnu kolonu) i klorovodik koji se u apsorpcijskoj koloni apsorbira u kiselini iz dna centralne kolone. Iz sredine apsorpcijske kolone oduzima se kiselina sa 35% HCl za prehidrolizu, a iz dna kolone izlazi kiselina sa 41% za glavnu hidrolizu. U apsorpcijsku kolonu se dovodi izvana i 30%tna solna kiselina u količini koja odgovara gubicima klorovodika u procesu (6 kg HCl na 100 kg suhe drvene tvari).

Hidroliza drva razrijeđenom kiselinom provodi se redovito — budući da kiselinu ne treba regenerirati — jeftinijom sumpornom kiselinom. Najrasprostranjenija je metoda saharifi-

kacije drva razrijeđenom kiselinom, i ujedno najrasprostranjenija metoda u industriji saharifikacije drva uopće, *postupak Scholler-Tornesch* sa svojim modifikacijama. U njemu se proces odvija kako je navedeno u nastavku (sl. 12).

Drvo u obliku piljevine i drugih sitnih otpadaka sipa se u bateriju perkolatora unutrašnjeg promjera 2,5 m i visine cilindričnog dijela 10...15 m i ponovljenim udarcima vodene pare odozgo zgusne. Uvođenjem vodene pare odozdo u perkolator istjera se iz njega zrak i zagrije se drvo na ~150°C. Sumporna kiselina razrijedi se na potrebnu koncentraciju miješanjem koncentrirane kiseline i hladne vode i pumpa se u posudu za doziranje, u kojoj se parom zagrije na potrebnu temperaturu. Sadržaj



Sl. 12. Hidroliza po postupku Scholler-Tornesch. 1. Elevator, 2 transporter, 3 lijevak za drvo, 4 perkolator, 5 ciklon, 6 posuda za dodjeljivanje kiseline, 7 kondenzatori sekundarnih para, 8 posude za ekspanziju, 9 pumpe, 10 pumpe za vodu, 11 motor, 12 miješalica

te posude protjera se kroz perkolator odozgo dolje u roku od 20 minuta i parom se iz njega izbaci. Onda se sadržaj perkolatora ponovo zagrije parom i na nj se pusti nova doza kiseline. To se u roku od 10...14 sati ponavlja 10...20 puta, pri čemu se koncentracija kiseline postepeno snižuje od 1,2...1,5% na 0,4...0,5%, a temperatura povisuje od 140...150°C na 180...185°C. Nakon toga se zaostali lignin ispere vodom i naglim otvaranjem donjeg ventila izbaci. Pri tom se zbog smanjenja pritiska ispari voda i lignin se dobiva u obliku suhog praha. Hidrolizat, koji sadrži 3,5...4% šećera, redovito se provre u alkohol, te pentoze nastale od pentozana iz hemiceluloze zaostaju u džibri nakon rektifikacije provrele komine. Ali moguće je također frakcije hidrolizata dobivene na različitim temperaturama hvatati odvojeno i tako razdvojiti prethidrolizat od glavnog hidrolizata radi proizvodnje kvasca ili furfurala iz pentozna. Hidrolizat po izlasku iz perkolatora u stepenima se ekspandira i time ohladi (nastalom parom se grije voda za ispiranje lignina, a u kondenzatu se nalazi furfural), onda se bistri, neutralizira vapnom, filtrira ili centrifugira i nakon dodatka hranjivih soli i kvasca provre na alkohol. Ako je prethidrolizat hvatan odvojeno, mogu se, kao i u postupku Bergius-Rheinau, iz njega dobiti furfural, kvasac i ksilozu, a iz glavnog hidrolizata kristalizirana glukoza. Iz 100 kg suhe drvene tvari četinjača dobiva se 50 kg reduktivnih šećera i 30 kg lignina. Lignin služi zasad uglavnom kao gorivo (suh daje 5000...6000 kcal/kg), a nastoji se upotrebljavati sve više kao sirovina u kemijskoj industriji (za dobivanje fenola, umjetne smole, vanilina, sintetske trijeslovine i dr.). Za te svrhe, međutim, ne bi se mogle iskoristiti vrlo velike količine lignina.

Najzad treba još spomenuti američki *postupak po Madisonu*. Ovaj je postupak u stvari poboljšana Schollerova metoda, s tim da se provodi kontinuirano. Za hidrolizu se i ovdje upotrebljavaju razrijeđene kiseline pod pritiskom i na povišenoj temperaturi. Rastvaranje se namjerno provodi samo nepotpuno, tako da jedan dio celuloze i hemiceluloze ostaje nerastvoren; time se štedi toplinska energija i znatno se skraćuje trajanje procesa.

DOBITVANJE TERPENTINSKOG ULJA I KOLOFONIJA

Terpentin ili borova smola je ekskret koji curi iz borovog stabla kad mu se povrijedi površina. To je smjesa fiziološke smole koja se nalazi u nepovrijeđenom drvetu i patološke smole koja se

stvara povrijedom. Glavni sastojci sirovog terpentina jesu terpentinsko ulje i kolofonij; oni i predstavljaju konačne produkte prerade sirove smole dobivene iz živih stabala smolarenjem. Dobivaju se osim toga i iz fiziološke smole ekstrahirane iz drva, naročito panjevine, pogodnim otapalima, a također iz smole koja se izdvaja iz otpadnih lugova pri proizvodnji tehničke celuloze iz drva četinjača.

Već su stari Egipćani borovu smolu upotrebljavali u velikim količinama za konzerviranje lešina, u brodarstvu, u medicini i dr. Grci su cijedili smolu sa listača; ulje iz smole smrdljike (*Pistacia terebinthus*) zvali su *τερεβινθίνος χυμῶς* terebinthinos hrma, odakle potječe naziv terpentin (franc. *térébenthine*).

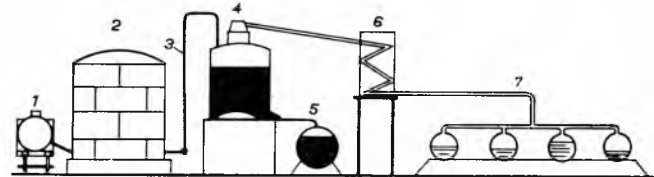
Kolofonij ima ime po antičkom mjestu Kolofon u Maloj Aziji. Danas se u svijetu proizvodi godišnje više od 1 Mt smole, a iz nje dobiveni glavni produkti, terpentinsko ulje i kolofonij, služe kao sirovina u mnogim granama kemijske industrije. Glavni su potrošači: industrija sapuna, papira, boja, lakova, firmisa, linooleuma, sintetičkog kamfora, kaučuka, eksploziva, insekticida i dr.

Pod *smolarenjem* razumijeva se dobivanje smole iz živih dubočih stabala četinjača, u prvom redu borova toplijih regija. Od sporednog su značenja smreka, ariš i jela. Smolarenje predstavlja danas prostrano područje iskorišćavanja šuma. Predmetom smolarenja je isključivo donji dio debla od žilišta do negdje oko 4 m visine. Glavni rad oko smolarenja obavlja se za vrijeme trajanja vegetacije, dakle otprilike od početka marta do kraja septembra. Naročitim alatom oštra sječiva na deblu se otvara rana iz koje počinje da curi smola. Otprilike svake sedmice ta se rana obnavlja i produžuje ili se otvara nova rana. Iscurjela smola hvata se u naročite posudice, a iz njih se prelijeva u veće posude i otprema u tvornice. Tako dobivena smola, viskozna prozirna tekućina aromatična mirisa, različitog je sastava zavisno ne samo od vrste i fiziološkog stanja drveta, već i od postupka s njome prije preuzimanja u tvornici. Randman prerade zavisi i od sadržaja sirove smole na vodi i nečistoćama, te ovaj ne smije prekoračiti 5...8%. Neposredno po izlasku iz stabla smola sadrži 30...35% terpentinskog ulja i 60...75% kolofonija. Budući da je terpentinsko ulje dragocijenije od kolofonija, prerada je to rentabilnija što se dobije više ulja.

Industrijska prerada borove smole osniva se na specifičnim osobinama njenih glavnih sastojaka. Terpentinsko ulje je hlapljivo a kolofonij nije, terpentinsko ulje u tekućem stanju se s vodom ne miješa, a ključa bez raspadanja na temperaturi nižoj od temperature na kojoj počinje raspad kolofonija. Stoga se terpentinsko ulje odvaja od smolne kiseline pomoću destilacije s vodenom parom. Pri ovoj destilaciji pare terpentinskog ulja odlaze sa strujom vodene pare u hladionik, gdje se kondenziraju, a u posudi za hvatanje (predlošku) destilat se dijeli na dva sloja: gornji (terpentinsko ulje) i donji (kondenzirana voda). Smolne kiseline (kolofonij) ostaju na dnu kotla, odakle se izvlače.

Destilacija sirove smole može se provesti na različite načine. U manjim pogonima prevladava još danas tip diskontinuirane destilacije; u većim pogonima daje se prednost postrojenjima koja rade kontinuirano.

Najprimitivnija aparatura za *diskontinuiranu destilaciju* (sl. 13) sastoji se od bakrenog destilacionog kotla (zapremine 50...300 l)



Sl. 13. Proizvodnja kolofonija i terpentinskog ulja iz borove smole destilacijom. 1 Vagon-cisterna, 2 rezervoar za sirovinu, 3 pojni vod, 4 destilacioni kotao, 5 predložak za kolofonij, 6 hladilo, 7 predložak za terpentinsko ulje

s nastavkom koji je spojen sa zmijastim hladionikom i predložkom. Kotao je uzidan u peć od opeka, a ima posebnu napravu koja omogućava nadolijevanje vode za vrijeme destilacije. Kotao se puni sirovom smolom, pa se zagrijava direktnom vatrom. Ispareno terpentinsko ulje kondenzira se u hladioniku i kaplje u predložak. Od vremena do vremena dodaju se u sam kotao manje količine vode. Ovaj primitivni način rada ne daje besprijeorne

produkte, napose je tako proizvedeni kolofonij vrlo taman uslijed neminovnog pregrijavanja na direktnoj vatri.

Radi racionalnije prerade i da bi se dobivali što kvalitetniji proizvodi, usavršena je aparatura. Grijanje se ne vrši direktnom vatrom već se upotrebljava indirektna, pregrijana para. Dodavanje vode zamjenjuje se dodavanjem direktne pare, a cijeli uređaj se nalazi pod vakuumom. Osim toga se posvećuje naročita pažnja odstranjivanju nečistoća, šta se postiže prethodnim taljenjem i filtriranjem sirove smole. Na taj se način destilacija odvija na nižim temperaturama, pa se izbjegavaju lokalna pregrijavanja i razgradnja. Umjesto temperature 160...190°C dovoljno je 95...135°C. I takve aparature rade diskontinuirano.

Uređaji za *kontinuiranu destilaciju* rentabilni su samo kad se prerađuju veće količine smole. Ovakva postrojenja rade na način opisan u nastavku. Iz bunkera se sirova smola prebacuje u kotao za taljenje. U ovom kotlu se ona pomoću indirektnih pare drži trajno na temperaturi 95...97°C. Rastaljena masa se u određenim razmacima vremena prebacuje u filtracioni uređaj, gdje se odstranjuju grube nečistoće. Nakon toga se smola, koja se pri toj operaciji nešto ohladila, ponovo podgrije, pa ulazi u veliki rezervoar s koničnim dnom. U njemu ostaje ~ 12 sati i za to vrijeme se ohladi na 80...90°C. Za vrijeme tog mirovanja zaostala nečistoća i voda skupljaju se u koničnom dnu, odakle se povremeno otpuštaju. Očišćena smola prebacuje se u valjkasti ležeći destilacioni kotao, u kojem su na dnu po duljini ugrađene cijevi za indirektno grijanje. Osim toga u kotlu su smještene cijevi radi dovoda direktne pare u sam prostor kotla. Smola ulazi u kotao na jednom kraju i teče uzduž cijevi za grijanje, pa se hlapljivi sastojci izdestiliraju. Destilat izlazi pomiješan s direktnom parom na drugom kraju kotla, pa se prebacuje u kondenzator. Nastali kondenzat (smjesa vode i terpentinskog ulja) dovodi se u predložak, gdje se razdvoji voda od ulja na osnovu razlike specifičnih težina. Ostatak u kotlu je kolofonij; on se izvlači na drugom kraju kotla i vruć prebacuje u rezervoar iz koga se puni u pogodnu ambalažu. U nekim pogonima se kolofonij izbjeljuje, tj. oplemenjuje izvrgavanjem suncu ili djelovanju ultravioletnih zraka.

Dobivanje terpentinskog ulja izravno iz drva. Osim iz sirove smole, terpentinsko ulje se može dobiti i neposredno iz drva i to na dva načina: ekstrakcijom i suhom destilacijom.

Kao sirovina za *ekstrakciju* dolazi u obzir drvo četinjača, prije svega borova panjevina i razni otpaci, koji sadrže do 9% smole. Drvo treba što bolje i jednoličnije usitniti, ali nema smisla sirovinu usitniti ispod 8...10 mm debljine, jer to iziskuje nerazmjerno veliku mehaničku energiju a ne poboljšava učinak ekstrakcije. Usitnjena sirovina prebacuje se kontinuirano pomoću elevatora nad ekstrakcionu bateriju, koja se sastoji od niza bakrenih ekstraktora (uspravnih kotlova). Sirovina se automatski pušta u pojedini ekstraktor, pa se gornji poklopac zatvara. Ekstraktori su povezani vodovima tako da se tekućina može prebacivati iz jednog ekstraktora u drugi, a osim toga ona može i cirkulirati unutar istog ekstraktora. Pored toga ekstraktori su opremljeni parnim vodovima za indirektno i direktno grijanje.

Ekstrakcija se vrši po protustrujnom principu pomoću otapala koje treba da se lako odvaja od terpentina. U tu svrhu se najviše upotrebljavaju određene frakcije benzina. Izluženi materijal obrađuje se vodenom parom, a zatim se izbacuje kroz otvor na dnu ekstraktora i odlazi u bunker ispred parnog kotla kojemu služi kao gorivo.

Dobiveni ekstrakt prolazi kroz tri isparivača. U prvom se odvaja skoro cijelo otapalo, i ono se vraća u rezervoar. Ostatak se šalje u drugi isparivač. Pare iz ovog idu na frakcioniranje gdje se odvaja i posljednji ostatak otapala. Iz sredine kolone za frakcioniranje odvaja se sirovo terpentinsko ulje u frakcijama, a ostatak se vraća u treći isparivač u kojem zaostaje skoro čisti kolofonij. Pare iz trećeg isparivača idu također na frakcioniranje.

Za ekstrakciju borovih panjeva i drugih drvenih otpadaka upotrebljavaju se osim organskih otapala (benzina, benzola, petrolejskog etera) i alkalni reagensi, npr. soda ili kalijum-karbonat. U tom slučaju smolne kiseline se izdvajaju u obliku soli, a terpentinsko ulje se izdestilira vodenom parom. Ovako dobiveno ulje po kemijskom se sastavu samo malo razlikuje od ulja dobivenog na drugi način.

Pri proizvodnji terpentinskog ulja *suhom destilacijom* iz borovih panjevina drvo se zagrijava bez pristupa zraka, dakle u hermetički zatvorenoj posudi, pri čemu ono postepeno otpušta vodu koja sa sobom povlači veći dio terpentinskog ulja. Tako dobiveno ulje (zvano prženo, rusko, poljsko ulje ili »Kienöl«) lošije je po kvalitetu jer je dosta promijenjeno uslijed prisustva fenola i drugih produkata pirogene razgradnje.

Dobivanje terpentinskog ulja kao nusprodukta pri drugim tehnološkim postupcima kemijske prerade drva. Pri proizvodnji sulfatne celuloze terpentinsko ulje se isparava iz kotla za rastvaranje drva, a pri kondenzaciji nastalih para razlučuju se dva sloja: gornji uljni i donji vodeni. Uljni se sloj sastoji od tzv. sulfatnog ulja (Tallöl), kojemu je glavni sastojak terpentinsko ulje, ali pored njega sadrži i sumporne spojeve neugodnog mirisa. Sulfatno ulje se prečišćava i razdvaja frakcioniranjem pomoću vodene pare. Zatim se predestilira, pere klornim vaponom i obrađuje aktivnim ugljenom. Tako priređeni sulfatni terpentini skoro se ne razlikuje po svojstvima od terpentinskog ulja dobivenog iz sirove borove smole. Prinos po toni jelovine iznosi ~ 1 kg ulja, ili ~ 6,5 kg po toni tehničke celuloze iz borovine.

U sulfitnom postupku dobivanja tehničke celuloze može se također izdvojiti iz isparnih plinova terpentinsko ulje u znatnim količinama. Ovo tzv. sulfitno ulje svježe priređeno je svijetložuto, ali pri dužem stajanju oksidira se i potamni uslijed nastajanja furfurala.

Pri hidrolizi drva, naročito borovine bogate smolom, izdvajaju se znatne količine terpentinskog ulja u obliku žutog uljastog sloja koji pliva na površini reakcione posude; ono se skida i prebacuje na dalju preradu.

Terpentinsko ulje je mješavina cikličnih ugljikovodika zvanih terpeni. Pored njih ulje sadrži i spojeve koji sadrže kisik, kao alkohole, aldehide i ketone. Svježe priređeno ulje je rijetka tekućina, bezbojna do žućkasta, d 0,855...0,876, t. k. 156...161 °C. Za farmaceutsku upotrebu obavezno je čišćenje putem destilacije s vodenom parom jer se ulje na zraku djelomično razgrađuje. Pare terpentinskog ulja udisane djeluju štetno na ljudski organizam, a ne smiju se uzimati ni veće doze tekućeg ulja iznutra. Terpentinsko ulje dolazi u trgovinu u limenim bačvama i u cisternama. Najvažnije vrste su: francusko, rusko, grčko, austrijsko i američko ulje. Svjetska proizvodnja je 1955 iznosila 161 kt i popela se godine 1963 na 278 kt.

Kolofonij dolazi na tržište u obliku čvrste staklaste mase školjkastog loma, slaba mirisa, okusa po terpentinu. Najbolje su vrste svijetle i potpuno prozirne. Relativna gustoća različitih vrsta kolofonija varira između 1,01 i 1,08. Kolofonij grijan omekša na 70 °C, a tali se na 100...135 °C. Topljiv je u organskim otapalima (alkoholu, eteru, uljima) i alkalnim lužinama, netopljiv je u vodi. Kolofonij se sastoji uglavnom od smolnih kiselina, koje nastaju iz prirodnih smolnih kiselina izomerizacijom. Do 90% kolofonija tvori abietinska kiselina (C₁₉H₂₉COOH) i njeni izomeri (pimarne kiseline i dr.). Pored smolnih kiselina u kolofoniju se nalaze i njihovi anhidridi i produkti oksidacije.

IMPREGNACIJA DRVA

Drvo kao organska tvar ne samo da je izloženo razaranjima prouzročenim napadima biljnih mikroorganizama i životinjskih štetočina, već je također zapaljivo i vrlo osjetljivo na vlagu. Razaranja i smanjivanja vrijednosti drva mogu se spriječiti zaštitnim mjerama koje održavaju dobra svojstva drva i u izvjesnim granicama produljuju njegovu upotrebu trajnost. Ekonomska opravdanost tih mjera uočljiva je ako se uspoređuje trajnost nezaštićenog drva s trajnošću zaštićenog drva. Suzbijanje razgradnje vrši se isključivo impregnacijom, tj. natapanjem zaštitnim sredstvima, antisepticima. Pri tome zaštitna sredstva prodiru različito duboko u drvo, već prema vrsti i svojstvu drva, kao i prema upotrijebljenom konzervansu i primijenjenom postupku. Ako je prosječna dubina prodiranja konzervansa do 1 mm, govori se o *zaštiti plašta*, kad je od 2 do 8 mm, o *zaštiti ruba*, a kad je više od 10 mm o *dubinskoj impregnaciji*. Drvo koje je skroz natopljeno konzervansom zove se *puno impregnirano*. Zaštita drveta od opasnosti zapaljenja postiže se premazivanjem kemijskim spojevima koji sprečavaju ili bar usporavaju gorenje. Suzbijanje bubrenja, uvijanja i ute-

zanja drveta uspijeva često pogodnim sredstvima za ličenje (uljanim bojama), impregnacijom parafinom, bitumenom, voskom i sličnim sredstvima koja odbijaju vodu.

O biljnim i životinjskim štetnicima drva v. *Drvo*, str. 437. Najopasniji neprijatelji drva su gljive, koje napadaju ne samo živo deblo u šumi već i mrtvo drvo na skladištima, štaviše, i ugrađeno drvo. Za razvitak gljivica od najvećeg je značaja vlažnost. Ako je nema, gljiva više ne raste. Međutim, time gljiva još nije uginula, već počinje faza koja se zove suha ukočenost (obamrlost), a koja može potrajati vrlo dugo. Ako se ponovo uspostavi potrebna vlažnost, rast gljivica se nastavlja. Razvitak gljiva ovisan je također o temperaturi. Područje temperature u kojem je njihov razvoj moguć proteže se između 3 i 40°C. Nasuprot tome utjecaj svjetla na rast gljivica je minimalan, jer se gljivice kao biljke bez klorofila razvijaju čak i bolje u mraku.

Gorivost drva ovisna je o njegovom sastavu, tj. njegovim kemijskim i fizikalnim svojstvima. Izgaranje će biti to brže što je manja njegova specifična težina i što je sloj drva tanji, a površina koja je pristupačna izgaranju veća. I stanje površine ima utjecaja na zapaljivost, pa se npr. glatko blanžano drvo teže zapali od hrapavog. Gorivost ovisi i o vrsti drva, te je npr. hrastovina otpornija od drva četinjača, a prisutnost smole, gume i sličnih tvari znatno povećava gorivost. Budući da je drvo slab vodič topline, to plamen koji zahvaća najprije vanjsku površinu napreduje sporo prema unutrašnjosti. Ako je drvo u krupnim komadima (grede, potpornjaci i sl.) gorenje često samo od sebe prestane uslijed stvaranja sloja uglja koji štiti unutrašnjost od širenja vatre, čak i pored velike vrućine.

Za gorenje drva potrebno je prisustvo dovoljne količine kisika i određena temperatura. Ako se drvo grije do 100°C, iz njega se istjera uglavnom samo voda (vlaga). Termičko razaranje počinje tek na temperaturi iznad 150°C, a počevši od 230°C drvo se upali (plamište). Ako se dalje dovodi toplota, dostiže se na ~260°C žarište, tj. temperatura od koje dalje drvo gori i bez dovodenja topline izvana. Preko 400°C razvijeni plinovi se sami od sebe upale na zraku i nastaje plamen (palište).

Sredstva za zaštitu drva. Djelovanje pojedinih sredstava za zaštitu drva je specifično. Neka djeluju otrovno isključivo protiv gljiva (fungicidno), neka samo protiv kukaca (insekticidno), a neka zaštićuju drvo jedino protiv požara. Sva sredstva mogu korisno djelovati samo ako se unesu u drvo u dovoljnim količinama, ako se u njemu ravnomjerno rasporede i ako je penetracija što dublja. Normiranim laboratorijskim ispitivanjima određuje se najmanja količina sredstva koja pouzdano sprečava razvoj gljivica, insekata ili drugih nametnika. Ova vrijednost se izražava u kilogramima na kubni metar. Efikasnost sredstava za zaštitu protiv požara ispituje se tako da se mjeri brzina paljenja ili izgaranja. Pri tom se posmatra gubitak drva na težini i dostignuta temperatura. Količina zaštitnog sredstva koja uspješno sprečava zapaljenu označava se ili također u kilogramima na kubni metar ili u gramima na kvadratni metar.

Kao zaštitna sredstva upotrebljava se priličan broj vrlo različitih kemijskih spojeva i preparata. Ta se sredstva mogu svrstati u grupe prema ovoj podjeli:

U vodi topljiva sredstva: cink-klorid, modra galica, živa-klorid, fluorni spojevi, arsenske soli, bikromati, dinitrofenol, natrijum-pentafenolat. Sve navedene kemikalije rijetko se upotrebljavaju pojedinačno, redovito se primjenjuju prikladne mješavine. Te dolaze u promet pod različitim oznakama, povezanim s tipiziranim simbolima koji omogućuju raspoznavanje glavne sastojine i svojstava.

Sredstva topljiva u organskim otapalima: poliklor-fenolnafenati.

Uljasta zaštitna sredstva: kreozotno ulje, karbolineum, klor-naftalini.

Kontaktne insekticidi: DDT (diklor-difenil-trikloretan), HCH (heksaklor-cikloheksan).

Sredstva za kvašenje: otopine osapunjenih krezola, soli alkin-naftalen-sulfokiselina i izvjesne emulzije.

Sredstva protiv gorenja: soli amonijuma, borati, karbonati, sulfati, silikati, azbestno brašno, vodeno staklo.

Postupci impregnacije. Suвременa tehnika raspolaže mnogobrojnim postupcima impregniranja, počevši od impregniranja oborenih stabala pa sve do konzerviranja izrađenih polufabrikata i gotovih proizvoda. Postoje jednostavni načini kao: pougljivanje onih dijelova koji dolaze u zemlju (stupovi), premazivanje ili prskanje antiseptičnim sredstvima, bojama i sl., potapanje u solnim otopinama ili katranskim uljima. Međutim, što se više uviđa ekonomsko značenje impregnacije, to se više prelazi na postupke vakuumom i pritiskom, koji jedini daju jamstvo za punovrijednu zaštitu.

Svako se drvo ne može tretirati bilo kojim konzervansom, niti u ma kojem stanju. Neke vrste drva se daju lakše impregnirati od drugih. Tome je glavni uzrok različita anatomska struktura i kemijsko-fizikalno djelovanje provodnih sudova. S time je usko povezan i utjecaj pravca vlaknaca, vlažnost i prisutnost zraka u drvetu. Primanje konzervansa ovisno je osim toga i o osobinama zaštitnih sredstava kao i o impregnacionom postupku.

Premazivanje anorganskim ili organskim sredstvima je najprimitivniji način konzerviranja. Prosušeno drvo se premazuje kreozotom ili karbolineumom, a vlažno otopinama fluornih soli. Efikasni premazi zahtijevaju do 600 g/m² uljaste tekućine ili do 500 g/m² solne otopine, što se može postići samo višestrukim premazivanjem. Dubina prodiranja prilično je mala, pa se zbog toga često moraju dodati specijalna sredstva za kvašenje koja smanjuju površinsku napetost i time pogoduju dubljem prodiranju konzervansa.

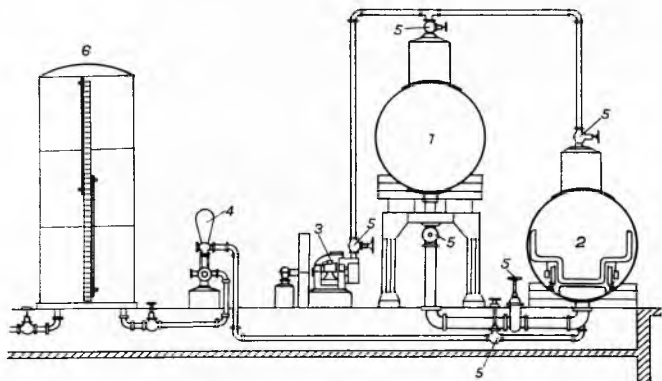
Prskanje je zapravo samo varijanta prethodnog postupka. Tekući konzervans se prska na očišćenu površinu pomoću uobičajene naprave za prskanje (štrcaljke). Djelotvornost ovog postupka nije bolja od prijašnjeg. Ipak u izvjesnim slučajevima postupak je koristan jer rad napreduje znatno brže.

Potapanje daje bolje rezultate od premazivanja ili prskanja, a primjenljivo je kako za suho tako i za svježe drvo. Drvo se slaže u otvorenu posudu (oblika dubokog korita), zaglavi klinovima da ne bi zaplivalo u tekućini, a otopina konzervansa se pusti u korito tako da potpuno prekrije drveni materijal. Uslijed djelovanja kapilarnih sila otopina prodire u drvo. Potapanje se izvodi u dvije varijante: hladnim i toplim konzervansom. Natapanje u hladnom konzervansu traje 2-10 dana, ovisno o vrsti i debljini drvnog materijala. Ovaj postupak, poznat pod imenom *kijaniziranje*, provodi se najviše u impregnaciji telefonskih, telegrafskih i dalekovodnih stupova i željezničkih pragova, i to 0,66% tnom otopinom sublimata (živa-klorida), ili 4% tnom otopinom fluornih soli (U-soli), ili jednako jakom otopinom cink-klorida s dodatkom 10-20% bikromata. Natapanje vrućim konzervansom traje znatno kraće vrijeme. Drvo se zagnjuri u korito koje je opremljeno napravom za grijanje, pa se puni vrućim katranskim uljem ili vreloom solnom otopinom. Temperaturu treba držati na 70-80°C. Proces je završen nakon nekoliko sati ili dana, što ovisi o tome koliko konzervansa treba unijeti u drvo. Drveni materijal treba rezati i obraditi u finalne dimenzije još prije impregnacije. Nakon natapanja drvo se mora sušiti na slobodnom prostoru (složeno u vitlove) ili u komorama (sušnicama). Trajanje prirodnog isušivanja ovisi ponajviše o procesu fiksiranja konzervansa na drvenu upstancu. Uz upotrebu uobičajenih U-soli vrijeme fiksiranja iznosi bar 8-10 sedmica.

Postupci s vakuumom i pritiskom, kao najefikasniji, u nastavku su detaljnije prikazani.

Postupci s vakuumom i pritiskom. Impregnacija pod pritiskom ekonomski je opravdana samo kad se radi o velikim količinama, jer su investicije visoke. Postoji čitav niz ovakvih postupaka, koji se razlikuju samo po radnoj shemi, a svi se temelje ili na postupku po Rütgersu (puno natapanje) ili na postupku po Rüpingu (štedno natapanje). Po Rütgersu se drvo najprije evakuira, a zatim se u nj utiskuje vruća impregnaciona tekućina do zasićenosti. Moguća je upotreba gotovo svakog impregnacionog sredstva, ali najviše se primjenjuju solne otopine. Pri tom višak vode kasnije sam od sebe ishlapi, a na zidovima drvnih ćelija i unutar stanica ostaje konzervans. Treba spomenuti da se izraz »puno natapanje« ne odnosi na čitav poprečni presjek, tj. ne znači da je drvo bilo skroz naskroz natopljeno, već se odnosi na činjenicu da je čitav prostor onih ćelija koje su bile dokučive ispunjen konzervansom. Rüpingova metoda ima svrhu da štedi impregnans bez smanjenja djelotvornosti. To se postiže time što

se impregnacija vrši najprije pod pritiskom, a tek zatim se provodi evakuacija radi isisavanja suviška impregnansa. Na ovaj način se može uštedjeti 50...70% antiseptika. Kao takvi se upotrebljavaju većinom katranska ulja, kreozoti i druga uljasta sredstva. Postrojenje (sl. 14) za oba postupka skoro je jednako: sastoji se uglavnom od cilindra (kotla) za impregnaciju, agregata za proizvodnju vakuuma i pritiska, rezervoara za impregnans, mjerne posude, pumpe za tekućinu, predgrijača, vagoneta za drvo i armature.



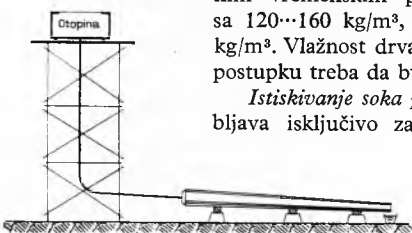
Sl. 14. Impregnacija drveta po postupku vakuomom i pritiskom. 1 Predgrijač za impregnaciono sredstvo, 2 kotao za impregniranje, 3 pumpa za tlak i vakuum, 4 pumpa za impregnaciono sredstvo, 5 ventili, 6 posuda za odmjerenje impregnacionog sredstva

Postupak po Rütgersu provodi se kako je kratko navedeno u nastavku.

U kotao se doprema drvo natovareno na vagonetima, pa se zatvore svi otvori. Onda se uspostavlja vakuum od 600 mm Hg i u njemu se drvo drži kroz najmanje 30 minuta prije nego se — uz održavanje vakuuma — pušta u kotao otopina konzervansa. Zatim se uspostavlja natpritisak od ~7 at i pod njime se drži borovina 60 minuta, a bukovina i hrastovina 90 minuta. Poslije toga vremena otpušta se pritisak i njime se izbacuje ostatak impregnacione tekućine, kotao se ponovo evakuira na 400 mm Hg vakuuma i drvo drži u njemu kroz 10 minuta, nakon toga se impregnirano drvo izvlači iz kotla i uskladištjuje radi sušenja i fiksiranja konzervansa. Solna otopina grije se u predgrijaču na 50...60°C prije nego se prebacuje u impregnacioni prostor. Često prethodi pravoj impregnaciji još i parenje drveta. Ovo parenje neobično povoljno djeluje na tok impregniranja.

Postupak po Rüpingu postao je prototip mnogobrojnih načina impregnacije koji idu za tim da se štede konzervansi. Pri napajanju drveta katranskim uljem po ovom postupku drvo se uvozi u kotao, zatvore se svi otvori kotla, uspostavlja se natpritisak 1...4 at i drži kroz 5...10 minuta; uz zadržavanje pritiska crpe se impregnaciono ulje u kotao, a natpritisak se povisuje na 7...8 at. Temperatura ulja u predgrijaču treba da iznosi 105...110°C a u kotlu ne više od 105°C. Uljni pritisak drži se tako dugo dok drvo nije primilo željenu količinu impregnansa, što se ustanovljuje pomoću mjerne posude; onda se otpušta pritisak i njime istiskuje iz kotla sav višak ulja, uspostavlja se vakuum od ~600 mm Hg i održava kroz najmanje 10 minuta; impregnirano drvo izvlači se iz kotla, suši i uskladištjuje. Količina ulja koju drvo treba da primi pod pritiskom određuje se empirijski tako da se količini ulja koju drvo treba da na kraju sadrži doda količina koja se dobije natrag prilikom otpuštanja pritiska i uspostavljanja vakuuma. Proces traje 3...5 sati. Drvo koje dolazi u dodir sa zemljom ili je izloženo ekstremnim vremenskim prilikama treba napajati sa 120...160 kg/m³, a ostalo drvo sa 80...120 kg/m³. Vlažnost drveta koje se natapa po ovom postupku treba da bude 17...20%.

Istiskivanje soka po Boucherieu se upotrebljava isključivo za impregnaciju neoguljenih svježih i sočnih debala. Postupak se vrši bez naročite aparature pod hidrostatičkim pritiskom koji se uspostavlja time



Sl. 15. Impregnacija drveta istiskivanjem soka po Boucherieu

što se dosta visoko smjesti rezervoar u kojem se nalazi impregnaciona tekućina. Trupci se smještaju na podnožju 10...15 m visoke skele na nosače tako da su njihovi krajevi viši (sl. 15). Ležeći trupci se zatim opremaju prikladnim drvenim kapama koje čine komore nepropusne za zrak, pa se cijevima povezuju s rezervoarom. Pod hidrostatičkim pritiskom konzervans prodire u unutrašnjost debela i na svom putu istiskuje drveni sok. U pogledu penetracije konzervansa ovaj stari postupak još do danas nije nadmašen. Nedostatak mu je što je proces razmjerno dugotrajan (8...14 dana). Najčešće se utiskuje 1,5%tna otopina modre galice. Budući da bakar-sulfat ne pruža efikasnu zaštitu u vapnenastim tlima (stvaraju se netopljivi bazni karbonati), uzimaju se danas radije U-soli. Svršetak procesa određuje se mjerenjem koncentracije tekućine što izlazi. Tako impregnirano neokoreno drvo odmah se slaže u vitlove radi sušenja i fiksiranja konzervansa, a tek kasnije se skida kora.

Drugi postupci zaštite drveta. Osim opisanih postupaka ima još priličan broj drugih, koji se upotrebljavaju u manjoj mjeri ili samo mjestimično, npr. postupno utiskivanje, dvostruki Rüping, dvojako natapanje, isisavanje soka, difuzioni postupak, metoda injekcije, metoda izbušenih rupa i dr.

Na kraju treba se dotaći tzv. *naknadne zaštite*, koja ima svrhu da produži trajnost ugrađene impregnirane grade. U toku vremena djelovanje konzervansa slabi uslijed različitih procesa kemijske i fizikalne prirode. Zbog toga je potrebno da se od vremena na vrijeme, ali najkasnije nakon 6 godina, kontrolira stanje ugrađenog materijala i količina antiseptika ranijeg impregniranja nadopuni ili pojača drugim efikasnim zaštitnim sredstvima. To se naročito odnosi na sortiman masovne potrošnje, kao jamska i brodska grada, piloti, stupovi i željeznički pragovi. R. Stricker

LIT.: M. Klar, Technologie der Holzverkohlung, Berlin 1922. — M. Vöres, G. Dupont, Résines et térébenthines, Paris 1924. — H. M. Bumbury, W. Elsner, Die trockene Destillation des Holzes, Berlin 1925. — L. F. Hawley, A. Schreiber, Holz-Destillation, Berlin 1926. — G. Bugge, Industrie der Holzdestillationsprodukte, Dresden-Leipzig 1927. — H. И. Никитин (ред.), Лесохимические производства, Ленинград 1938. — F. C. Mariotte, C. Graevés, Utilisation chimique du bois, Ottawa 1940. — H. A. Буценин, Огнезащитные составы, Москва-Ленинград 1944. — Я. В. Эпштейн, Получение и очистка гидролизатов из древесины, Ленинград 1945. — Э. К. Нордштрём, Смолокипядларное производство, Москва 1946. — A. Ugronović, Upotreba drveta i srodnih produkata šume, Zagreb 1948. — С. Станковић, Основни хемиске прераде дрвета, Београд 1948. — A. Novak, Holzschutz, Wien 1950. — В. И. Шарков, Гидролизное производство, 3 ч., Москва 1945/50. — В. С. Васечкин, Технология экстрактивных веществ дерева, Москва-Ленинград 1953. — H. Gläser, F. Flugge, H. Scholler, P. Praetorius, Chemische Technologie des Holzes, München 1954. — H. Gläser, Verwendung des Holzes unter Auflösung seines Gefüges, Stuttgart 1954. — Ф. А. Медников, Подсочка леса, Москва-Ленинград 1955. — E. Treiber, Das Holz als Rohstoff, München 1955. — W. Sandermann, Grundlagen der Chemie und chemischen Technologie des Holzes, Leipzig 1956. — W. Pohl, Holzverkohlung, u djelu: W. Foerst, Herausg., Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 8, München-Berlin 1957. — K. H. Klemm, Neuzzeitliche Holzschliffherzeugung, Wiesbaden 1957. — R. O. H. Runkel, K. F. Patt, Halbzellstoffe, Biberach/Riß 1958. — A. Gorjanović, Destilacija drveta, u djelu: Šumarska enciklopedija, sv. 1, Zagreb 1959. — W. Sandermann, Naturharze, Terpentinöl, Tallöl, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1960. — N. Marković, Hemija drveta, Beograd 1960. — G. Langendorf, Handbuch für den Holzschutz, Leipzig 1961. — В. И. Коржик, Термическое разложение древесины, Москва 1962. — W. Sandermann, Chemische Holzverwertung, München-Wien 1963.

A. Gorjanović R. Stricker

DRVO, MEHANIČKA PRERADA. Pod ovim naslovom obradit će se u nastavku proizvodnja piljenog drveta, izrada furnira, proizvodnja šperovanog drveta i proizvodnja lakih građevinskih ploča, iverica i vlaknatica.

PROIZVODNJA PILJENOG DRVA

Proizvodnja piljenog drveta jedna je od najstarijih i danas još uvijek, po količini prerađenog industrijskog drveta, jedna od najvažnijih grana drvne industrije.

Osnovna operacija u proizvodnji piljenog drveta, piljenje, sastoji se u rastavljanju oblog drveta (trupca) na više dijelova, po pravilu prizmatiskog oblika, pomoću posebnog oruđa (alata) koji se zove pila. Pila se može pokretati ručno ili mehanički; u pilanskoj preradi upotrebljavaju se isključivo pile koje se pokreću mehanički. O vrstama pila koje se upotrebljavaju za obradu i preradu drveta v. članak *Alatni strojevi za obradu drveta*, TE 1, str. 177...182.

Do danas još nije posve tačno utvrđeno gdje i kada je podignuta prva pilana s mehanički pokretanim pilama. To su bile pilane pokretane kinetičkom energijom vode, a list pile bio je upregnut u drveni jaram. Prema nekim autorima, prve pilane potočare u Evropi pojavile su se u IV st., a prema drugima početkom XI st. (U nas su prve pilane potočare podignute polovinom XIV st.) Veće značenje u preradi drveta pilane potočare dobivaju tek krajem XVII st. Sve do početka XIX st. pilane su pokretane isključivo snagom vode. Pronalazak parnog stroja (Watt, 1770) izazvao je revoluciju i u drvnjoj industriji. Prva evropska parna pilana podignuta je 1803 u Engleskoj, a u nas 1849 u Prezidu (Gorski Kotar).