

201

**UNIVERZITET U NOVOM SADU**  
**TEHNOLOŠKI FAKULTET**

mr. Bojana KLAŠNJA, Dipl.ing. tehnologije

ISPITIVANJE UTICAJA STRUKTURNIH, FIZIČKIH I HEMIJSKIH  
SVOJSTAVA DRVETA POJEDINIH KLONOVA TOPOLA NA  
PROCES DOBIJANJA I OSOBINE SULFATNE CELULOZE

- doktorska disertacija -

NOVI SAD, oktobar 1990. godine

1. UVOD 1

2. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.1. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.2. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.2.1. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.2.2. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.2.3. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.2.4. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.3. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.3.1. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.1. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.2. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.3. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.4. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.5. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.6. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.7. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.8. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.9. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.10. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.11. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.12. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.13. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.14. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.15. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.16. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.17. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.18. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.19. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.20. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.21. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.22. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.23. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.24. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.25. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.26. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.27. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.28. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.29. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.30. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.31. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.32. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.33. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.34. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.35. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.36. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.37. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.38. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.39. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.40. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.41. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.42. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.43. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.44. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.45. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.46. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.47. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.48. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.49. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.50. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.51. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.52. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.53. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.54. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.55. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.56. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.57. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.58. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.59. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.60. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.61. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.62. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.63. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.64. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.65. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.66. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.67. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.68. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.69. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.70. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.71. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.72. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.73. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.74. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.75. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.76. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.77. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.78. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.79. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.80. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.81. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.82. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.83. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.84. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.85. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.86. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.87. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.88. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.89. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.90. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.91. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.92. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.93. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.94. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.95. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.96. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.97. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.98. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.99. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

2.4.100. OPŠTI DELOVANJE IZRADE 2

Zahvaljujem se svom cenjenom profesoru dr Špiri Kopitoviću, koji mi je svojim korisnim predlozima, savetima i sugestijama puno pomogao tokom izrade ovog rada.

Takodje, zahvaljujem svima koji su mi na bilo koji način pomogli u radu.

## S a d r ž a j

1.	U V O D	1
2.	OPŠTI DEO	4
2.1	SIROVINE ZA PROIZVODNJU CELULOZE	4
2.2	ZNAČAJNE KARAKTERISTIKE DRVNE SIROVINE I NJIHOV UTICAJ NA OSOBINE CELULOZE	6
2.2.1	Struktura drveta	6
	Makroskopske karakteristike	6
	Mikroskopske karakteristike	6
2.2.2	Hemijski sastav drveta	10
2.2.3	Zapreminska masa drveta	12
2.2.4	Ponašanje sistema drvo-tečnost (voda)	13
2.3	DRVO LIŠĆARA KAO SIROVINA ZA PROIZVODNJU CELULOZE	15
2.3.1	Kvalitet topolovog drveta sa aspekta proizvodnje celuloze	17
	Strukturne karakteristike	17
	Širina godova i zapreminska masa drveta	19
	Hemijski sastav	19
2.4	SULFATNI POSTUPAK ZA DOBIJANJE CELULOZE	24
2.4.1	Delignifikacija kao ekstraktivni proces	25
2.4.2	Hemizam sulfatnog postupka	27
	Reakcije ugljenohidratne komponente	27
	Reakcije lignina	30
	Promene ekstraktivnih materija	31
	Promene sa morfološkog i topohemijskog aspekta	32
2.3.2	Kinetika sulfatnog kuvanja	33
2.4.4	Osnovni tehnološki parametri procesa sulfatnog kuvanja	38

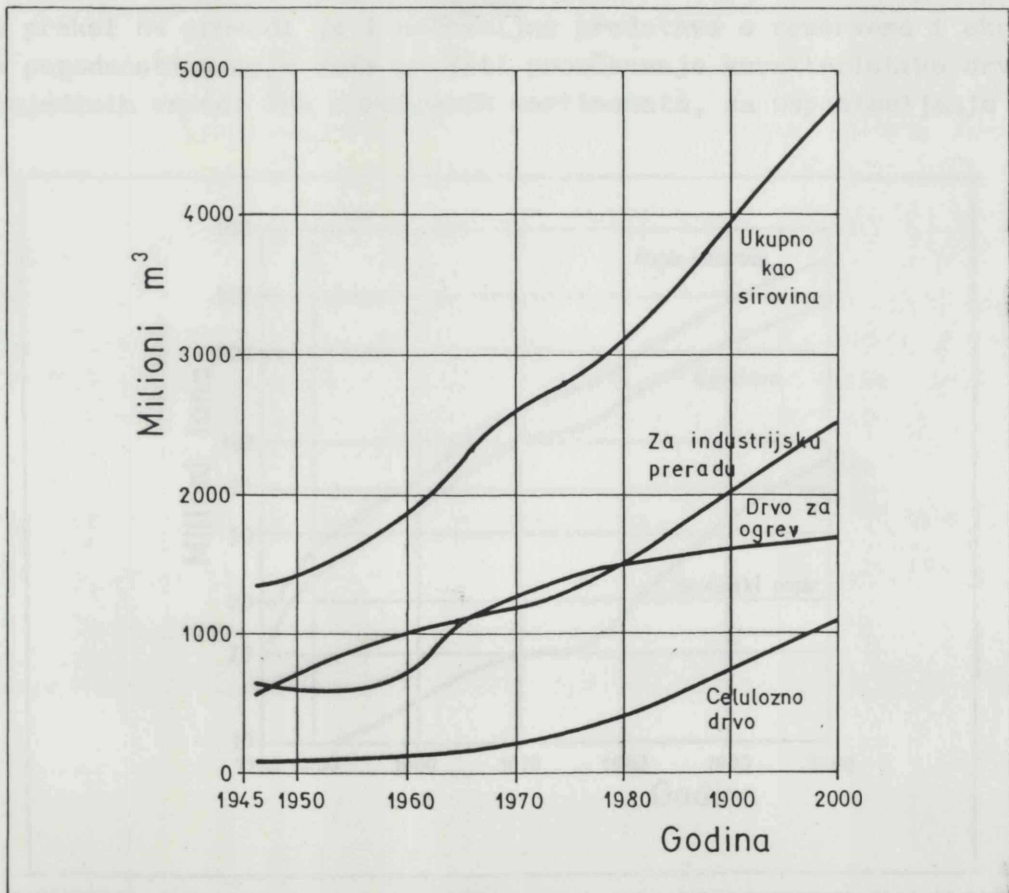
2.4.4.1	Ukupne, aktivne i efektivne alkalije	39
2.4.4.2	Sulfiditet luga	40
2.4.4.3	Temperatura i vreme kuvanja	43
2.4.4.4	Hidromodul i sastav tečnosti (luga) za kuvanje	44
2.4.4.5	Osnovne karakteristike drvne sečke	46
2.5	MOGUĆNOSTI MODELOVANJA PROCESA SULFATNOG KUVANJA	48
3.	E K S P E R I M E N T A L N I D E O	54
3.1	MATERIJAL I METODOLOGIJA RADA	54
3.1.1	Plan eksperimental- nog rada	54
3.1.2	Priprema i ispitiva- nje drveta	56
3.1.2.1	Izbor stabala i dendrometrijska analiza	56
3.1.2.2	Ispitivanje strukturnih svojstava	57
3.1.2.3	Ispitivanje hemijskih svojstava	58
3.1.2.4	Ispitivanje zapreminske mase	59
3.1.2.5	Izrada i morfološke karakteristike sečke	59
	Nasipna masa	60
	Frakcioni sastav	60
	Sadržaj kore	60
3.1.3	Dobijanje i ispiti- vanje celuloze	60
3.1.3.1	Analiza belog luga	60
	Aktivne alkalije	60
	Sulfiditet luga	60
3.1.3.2	Proračun punjenja kuvača i la- boratorijsko kuvanje sečke	60
3.1.3.3	Analiza crnog luga	61
	pH vrednost	61
	Gustina luga	61
	Sadržaj suve materije	61
	Sulfatni pepeo i organska materija	62
	Preostale alkalije	62
3.1.3.4	Ispitivanje strukturnih osobina celuloze	62
3.1.3.5	Ispitivanje hemijskih osobina celuloze	62

	Kappa broj	62
	Sadržaj lignina	62
	Sadržaj pentozana	62
3.1.3.6	Ispitivanje mehaničkih osobina celuloze	62
	Gramatura lista	62
	Debljina lista	63
	Dužina kidanja	63
	Otpor na probijanje	63
	Broj dvostrukih savijanja	63
	Kapilarno upijanje vode	63
3.2	REZULTATI ISPITIVANJA	63
3.2.1	Rezultati ispitivanja drveta	63
3.2.1.1	Dendrometrijska analiza odabranih stabala	63
3.2.1.2	Osnovna strukturna svojstva drveta	64
3.2.1.3	Osnovna hemijska svojstva drveta	64
3.2.1.4	Nominalna zapreminska masa drveta	66
3.2.1.5	Rezultati ispitivanja drvne sečke	67
3.2.2	Rezultati ispitivanja celuloze	68
3.2.2.1	Analiza belog luga	68
3.2.2.2	Proračun punjenja kuvača, šema kuvanja i prinos celuloze	68
3.2.2.3	Analiza crnog luga	70
3.2.2.4	Osnovna strukturna svojstva celuloze	70
3.2.2.5	Osnovna hemijska svojstva celuloze	72
3.2.2.6	Osnovne fizičko-mehaničke karakteristike celuloze	74
4.	DISKUSIJA REZULTATA	80
4.1	MEDJUSOBNA POVEZANOST ULAZNIH I IZLAZNIH PARAMETARA PROCESA SULFATNOG KUVANJA	80
4.1.1	Varijacije hemijskog sastava drveta	80
4.1.2	Potpuni faktorijelni ogled tipa 2 <sup>3</sup>	92
4.1.2.1	Faktorijelni ogled za prinos celuloze	94
4.1.2.2	Faktorijelni ogled za sadržaj lignina u celulozi	96

4.1.2.3	Faktorijelni ogled za sadržaj ksilana u celulozi	98
4.1.3	Potpuni faktorijelni ogled tipa 2 <sup>4</sup>	100
4.1.3.1	Faktorijelni ogled za dužinu kidanja celuloze	100
4.1.3.2	Faktorijelni ogled za otpor na probijanje	106
4.1.3.3	Faktorijelni ogled za otpor na cepanje	111
4.2	MEDJUSOBNA POVEZANOST IZLAZNIH PARAMETARA PROCESA SULFATNOG KUVANJA	118
4.2.1	Zavisnost mehaničkih karakteristika celuloze od prinosa	118
4.2.2	Zavisnost mehaničkih karakteristika celuloze od stepena mlevenja	124
4.2.3	Zavisnost mehaničkih karakteristika celuloze od sadržaja ksilana	131
4.3	POSTAVKA I INTERPRETACIJA MODELA KUVANJA TOPOLOVOG DRVETA PO SULFATNOM POSTUPKU	137
4.3.1	Definisanje uslova kuvanja	137
4.3.2	Postavka i interpretacija modela kuvanja	138
5.	ZAKLJUČCI	149
6.	LITERATURA	153
	Summary	161

# 1 U V O D

Nije preterano ako se kaže da je drvo jedan od najvažnijih produkata prirode. Oko jedne trećine, od ukupne zemljine površine, je pokriveno šumom, od čega se svake godine poseče oko 2600 miliona kubnih metara drveta. Ova zapremina sadrži oko 1300 miliona tona drveta, što je približno jednako svetskoj proizvodnji kukuruza ( $1500 \times 10^6$  t), dva puta više od proizvodnje čelika ( $700 \times 10^6$  t), ili cementa ( $760 \times 10^6$  t), ili čak 27 puta više od proizvodnje plastičnih masa ( $48 \times 10^6$  t), /Statistisches Bundesamt, 1981/.

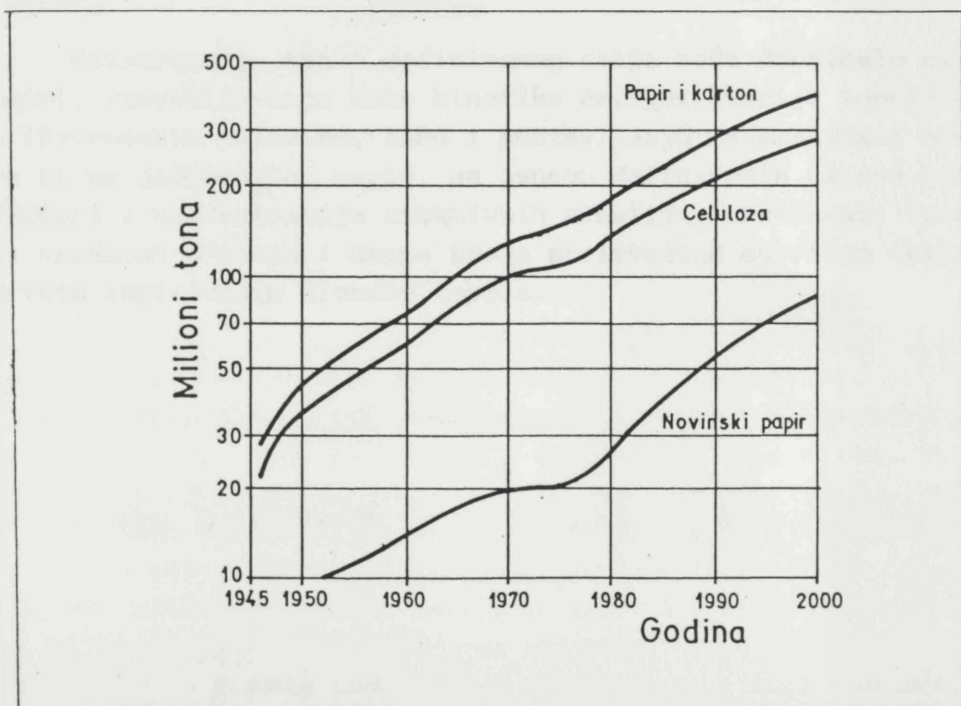


Slika 1. Svetska potrošnja drveta i prognoza za period 1946-2000 /FAO, 1966; 1981/



Tokom ovog stoleća svetska potrošnja drveta se kontinualno povećavala, a prognoza do 2000. godine predviđa njen značajan rast /FAO, 1981/. Prognoze pokazuju da će potrošnja tehničkog drveta 2000. godine biti dvostruka, celuloznog drveta skoro trostruka u odnosu na poslednjih 20 godina ovog veka (slika 1). Relativno velika potrošnja drveta za ogrev (oko 1500 miliona kubnih metara u 1979) će se, prema očekivanju, u navedenom periodu blago povećati. Najvažniji proizvod hemijske konverzije drveta je tehnička celuloza. Svetska proizvodnja celuloze u 1980. godini je iznosila oko 123 miliona tona (slika 2). Ukupna potrošnja papira i kartona u istom periodu, iznosila je 171 milion tona. Proizvodnja papira i kartona u 1986. je konačno premašila "magičnu" brojku od 200 miliona tona (202,4 mil.t), /Sutton i sar. 1987/, od čega je oko 146 miliona tona tehnička celuloza. Prema istom izvoru proizvodnja vlakana i papira u Jugoslaviji je u 1986. iznosila 1,350 mil. tona, od čega je oko 840.000 t tehnička celuloza.

Prethodni podaci ukazuju na neophodnu optimizaciju izbora drvene sirovine za proizvodnju vlakana i papira. Jedan od razloga što se to u praksi ne provodi je i nedovoljna predstava o rezervama i ekonomskim pogodnostima koje može pružiti proučavanje karakteristika drveta pojedinih vrsta, čak odredjenih sortimenata, za uspostavljanje



Slika 2. Svetska proizvodnja tehničke celuloze, papira i kartona i novinskog papira u periodu 1946-2000. godine /FAO, 1966; 1981/



zavisnosti izmedju odredjenih karakteristika drvne sirovine s jedne, i prinosa i osobina dobijenih produkata, uz poštovanje postojećih ekonomskih zakonitosti, s druge strane.

U okviru ovog rada predvidjeno je definisanje svih značajnih (strukturnih, fizičkih i hemijskih) svojstava drveta tri karakteristična klona topole P. euramericana cl. I-214, P. deltoides cl. 618 i P. euramericana cv. robusta, kao polazne sirovine. Izvršen je izbor svih osnovnih parametara procesa sulfatnog kuvanja. Svrha je laboratorijska proizvodnja tehničke nebeljene sulfatne celuloze zadovoljavajućih osobina, mehaničkih pre svega. Metodama faktorijelnog planiranja odredjeni su faktori koji, pojedinačno ili u višestrukim interakcijama, mogu da utiču na karakteristike celuloze. Odabrana su četiri osnovna faktora: maksimalna temperatura kuvanja, dužina trajanja kuvanja na maksimalnoj temperaturi, hidromodul i vrsta (klon) drveta. Ispitan je njihov uticaj (svi faktori su zastupljeni na dva nivoa - gornji i donji) na indeks kidanja, indeks probijanja i indeks cepanja celuloze (faktorijelni ogled <sup>24</sup>). Takodje je (u ogledu tipa <sup>23</sup>) ispitana zavisnost prinosa, sadržaja lignina i ksilana (pentozana) u celulozi i navedenih mehaničkih karakteristika celuloze. Predvidjeno je uspostavljanje zavisnosti i izlaznih parametara procesa međusobno, kao i postavljanje matematičkog modela sulfatnog kuvanja topolovog drveta.

Ostvarivanje ovako definisanog cilja rada doprinelo bi, u znatnoj meri, rasvetljavanju kako kinetike delignifikacije topolovog drveta u izotermnim uslovima, tako i postavljanju matematičkog modela kojim bi se jednoznačno moglo, na osnovu definisanih uslova kuvanja (H-faktori i koncentracija efektivnih alkalija) izračunati (predvideti) vrednost prinosa i Kappa broja proizvedene sulfatne celuloze od drveta ispitivanih klonova topola.



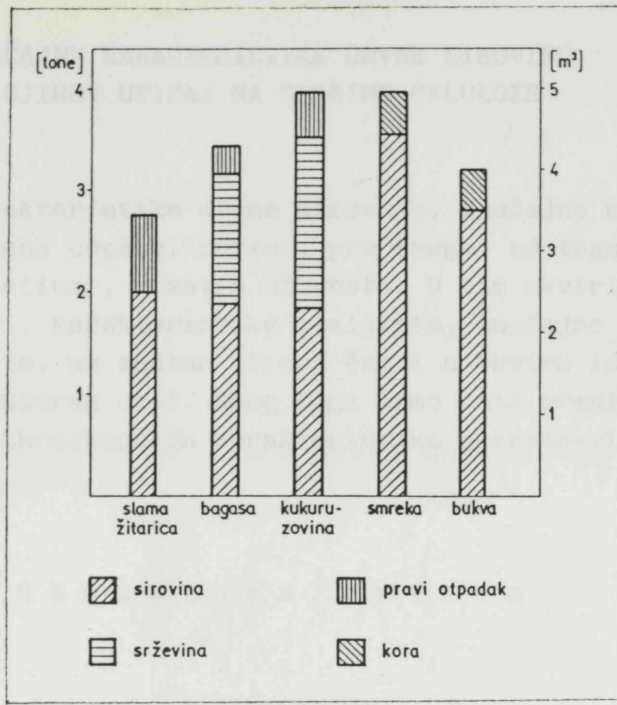
## 2 O P Š T I D E O

### 2.1 SIROVINE ZA PROIZVODNJU CELULOZE

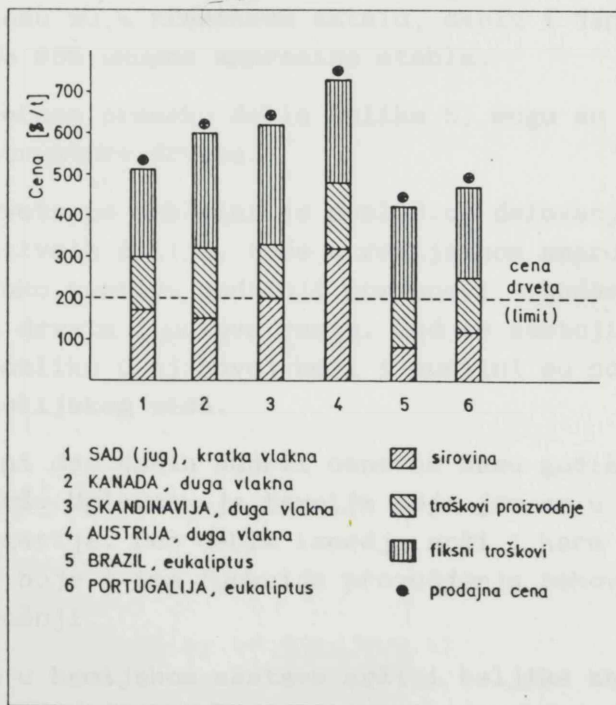
Pošto je drvo, danas, i u bližoj budućnosti, osnovna sirovina za proizvodnju celuloze, interesantno je pogledati sledeće podatke: od ukupne količine celuloze proizvedene u svetu, oko 95% je proizvedeno od drveta. Preostalih 5% je poreklom od ostalih lignoceluloznih sirovina (slama žitarica, bagasa, kukuruzovina, konoplja) čiji je udeo u sirovinskoj osnovi veoma različit, zavisno od zemlje proizvođača. Industrija celuloze troši oko 1/7 do 1/3 ukupno proizvedenog drveta u pojedinim ekonomski razvijenim zemljama; u svetskim razmerama vrednost tog pokazatelja je oko 18%, odnosno približno 35% od ukupne količine drveta za industrijsku preradu, /Surevič, 1983/.

Alternativne nedrvne sirovine, ako se mogu obezbediti u dovoljnim količinama, su jeftinije u poredjenju sa drvetom, pri istim proizvodnim troškovima proizvodnje vlakana, iz dva osnovna razloga: zbog ukupno manjeg utroška za proizvodnju jedne tone celuloze (slika 3) i zbog niže cene polazne sirovine (slika 4), /Barovic, 1987/. Naravno, celuloza proizvedena na ovaj način, mora da se koristi samo za odredjene vrste, odnosno kvalitet papira.

Podaci dati na slikama 3 i 4 očito govore o tome da je vreme u kojem se celuloza proizvodila isključivo od četinarskog drveta daleko iza nas (pogotovo u zemljama koje su siromašne četinarskim šumama). Brzorastuće vrste koje se gaje plantažno (četinarske, liščarske - topola i vrba, eukaliptus) i to sa relativno kratkim ophodnjama su sirovinska osnova čijem se proučavanju poslednjih decenija poklanja znatna pažnja. Potvrda za to je podatak da je za proizvodnju 1 t beljene celuloze potrebna površina šuma od 1,2 ha za smrču i 0,7 ha za topolu /Barovic, 1987/, uz napomenu da je prosečna starost četinara 40 do 70 godina (tehnološka zrelost), a liščara iz kratke ophodnje 10 do 15 godina.



Slika 3. Potrošnja sirovina za proizvodnju jedne tone beljene celuloze /Barovic, 1987/



Slika 4. Udeo cene sirovine i troškova proizvodnje u prodajnoj ceni beljene celuloze /Barovic, 1987/

## 2.2 ZNAČAJNE KARAKTERISTIKE DRVNE SIROVINE I NJIHOV UTICAJ NA OSOBINE CELULOZE

Sve karakteristike drvne sirovine, značajne za proizvodnju celuloze i vlakana uopšte, zavise, pre svega, od toga da li je drvo lišćar ili četinar, a zatim od vrste. U tim okvirima, starost, klimatski uslovi, karakteristike zemljišta, značajno utiču na osnovne osobine drveta, uz znatan uticaj čak i u okviru istog stabla, mesta sa kojeg je uzorak uzet. Zbog toga ćemo dati pregled osnovnih makroskopskih i mikroskopskih karakteristika porozno-vlaknastog drvnog tkiva.

### 2.2.1 S t r u k t u r a   d r v e t a

#### a) Makroskopske karakteristike

Rastuće drvo stabla se sastoji iz tri dela (1) korenov sistema, (2) debla i (3) krošnja (grane i lišće). Najvažniji delovi za preradu u celulozu su, u klasičnom smislu, debla i deblje grane, što iznosi oko 60 do 95% ukupne zapremine stabla.

Na poprečnom preseku debla (slika 5) mogu se videti osnovni elementi makrostrukture drveta.

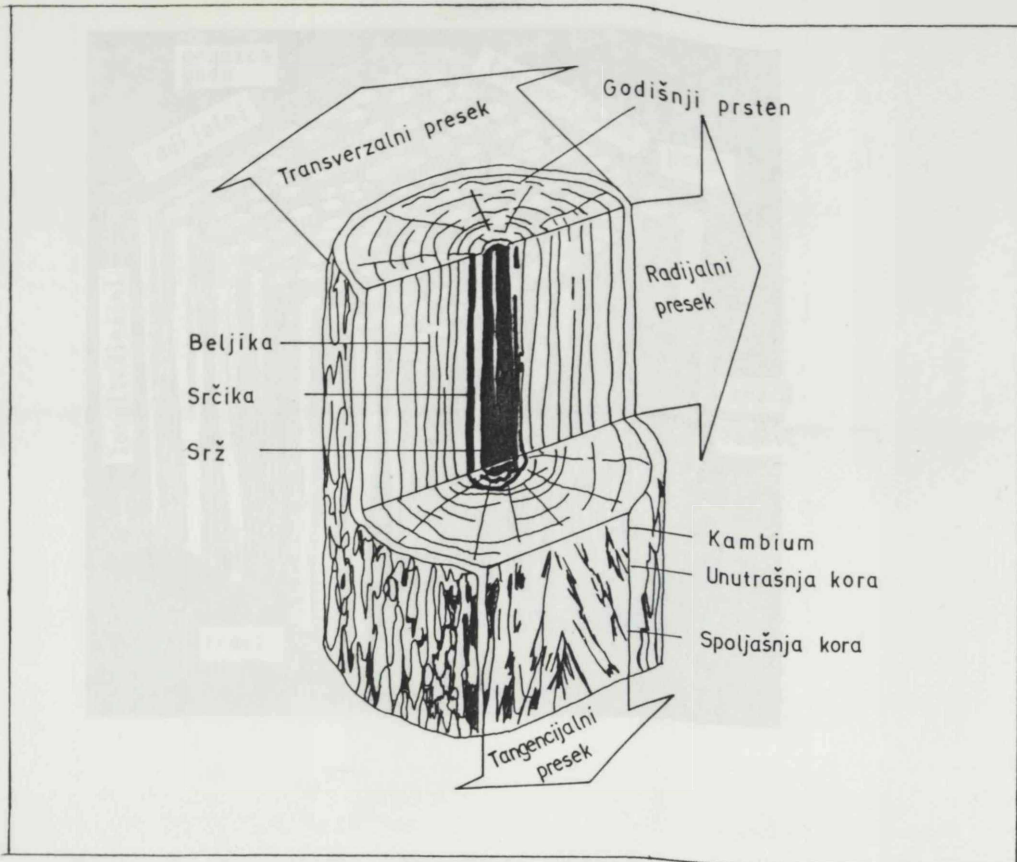
Rast drveta po debljini je posledica delovanja kambijuma - sloja živih, aktivnih ćelija, teče u radialnom smeru i prilično je neravnomeran. Tako nastaju godišnji prstenovi - godovi čija širina zavisi od vrste drveta i uslova rasta. God se sastoji iz poznog i ranog dela, a razlike u njihovoj boji i gustini su posledica različite debljine ćelijskog zida.

Centralni deo debla sadrži osnovnu masu godišnjih prstenova i predstavlja srž. Uglavnom je tamnije boje jer se u njoj skupljaju ekstraktivne materije. Deo debla između srži i kore se zove beljika, ona je svetlije boje i ima funkciju provodjenja sokova duž stabla, od korena ka krošnji.

Razlika u hemijskom sastavu srži i beljike se manifestuje u procesu proizvodnje celuloze i ima odraza na kvalitet proizvoda.

#### b) Mikroskopske karakteristike

Mikrostruktura drveta podrazumeva ćelijsku gradju drvnog

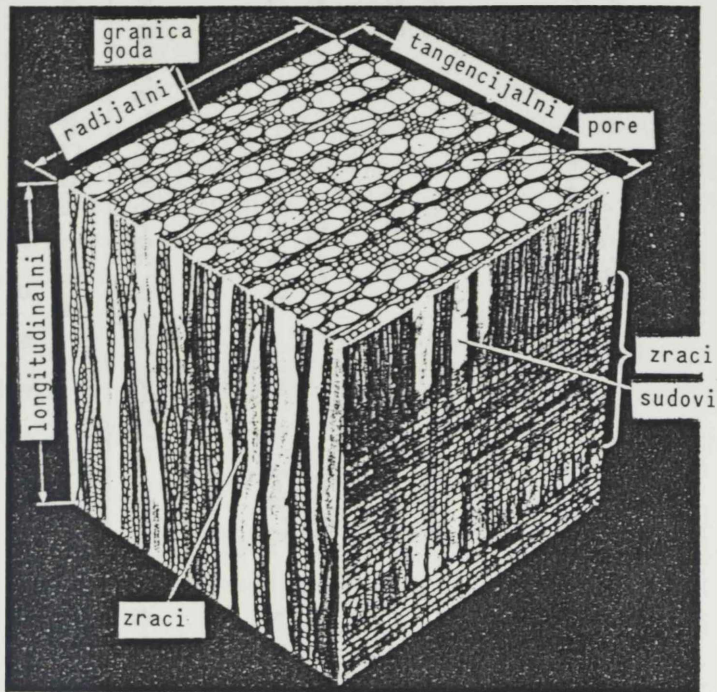


Slika 5. Karakterističan presek debla drveta

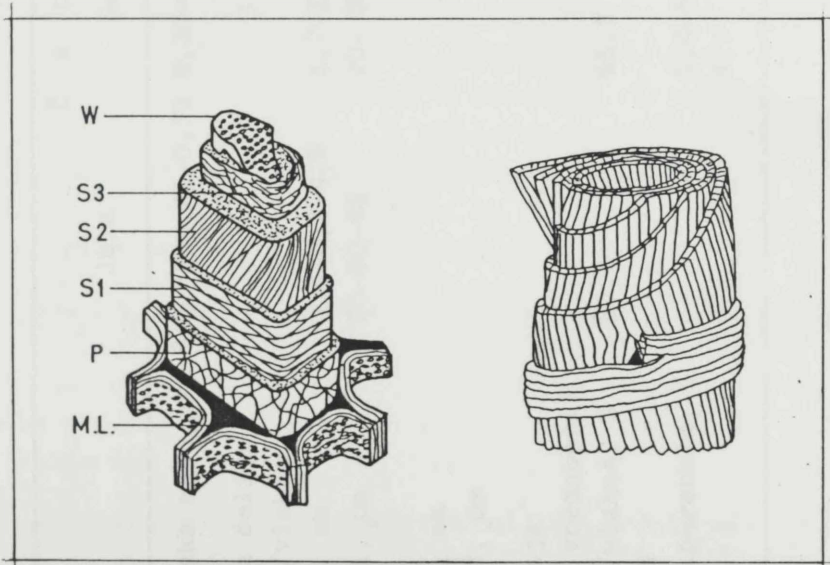
tkiva. Drvo lišćara se uglavnom sastoji od relativno dugih libri-formnih vlakana i kraćih ćelija većeg prečnika nazvanih - sudovi; zatim su tu ćelije parenhima - vertikalne i horizontalne, tzv. radijalni parenhim, zraci. Šematski prikaz anatomske strukture je dat na slici 6.

Dimenzije osnovnih strukturnih elemenata su veoma različite; tabela 1 ilustruje osnovne podatke za najčešće korišćene četinarske i lišćarske vrste /Fengel i Wegener, 1984/.

Ultrastruktura (nadmolekulska, fina struktura) ćelijskog zida obuhvata gradju zidova vlakana, odnosno podelu na (P) primarni, (S) sekundarni - sastoji se od spoljnog  $S_1$  sloja, srednjeg  $S_2$  najdebljeg sloja i unutrašnjeg  $S_3$  sloja, kao i još nedovoljno ispitanog bradavičastog (W) sloja, najbližeg ćelijskom lumenu. Ova podela je karakteristična za sve drvne vrste a uslovljena je orijentacijom mikrofibrila.



Slika 6. Anatomska struktura difuzno-poroznog lišćarskog drveta



Slika 7. Model strukture ćelijskog zida traheide četinarara i libriformnog vlakna lišćara

Tabela 1. Zapreminska masa, dimenzije anatomskih elemenata i njihov udeo kod pojedinih vrsta drveta

	Č e t i n a r i					L i š ć a r i		Topola
	Jela	Smrča	Beli bor	Bukva	Hrast lužnjak			
Zapreminska masa, g/cm <sup>3</sup>	0,32-0,41-0,71	0,30-0,43-0,64	0,30-0,49-0,86	0,49-0,68-0,88	0,39-0,65-0,93	0,40		
Dimenzije ćelija								
Traheide/vlakna								
- dužina, mm	3,4-4,3-4,6	1,7-2,9-3,7	1,4-3,1-4,4	0,6-1,3	0,6-1,6	0,7-1,6		
- prečnik, μm	25-50-65	20-30-40	10-30-50	15-20	10-30	20-40		
Sudovi								
- dužina, mm				300-700	100-400	500		
- prečnik, μm				5-100	10-400	20-150		
Udeo ćelija								
(srednje vrednosti)								
Traheide/vlakna, %	90,4	95,3	93,1	37,4	44,3-58,1	61,8		
Sudovi, %				31,0	39,5-7	26,9		
Longitud.parenhim, %		1,4-5,8	1,4-5,8	4,6	4,9			
Zruci, %	9,6	4,7	5,5	27,0	16,2-29,3	11,3		

Pojedinačne ćelije su međusobno povezane srednjom lamelom (ML) a šematski prikaz je dat na slici 7.

Vlakna u drvetu su povezana u koherentnu strukturu (intercelularni prostori se mogu naći samo kod reakcionog drveta). Najmanja strukturalna jedinica u ćelijskim zidovima vlakana je mikrofibril, koji se sastoji od nekoliko lančastih molekula celuloze, orijentisanih i sredjenih u kristalnim oblastima. Molekuli celuloze su čvrsto međusobno povezani vodonikovim mostovima. Kristaliničnost varira i različita je u srži i beljici, u ranom i poznom drvetu, a takodje i unutar samog ćelijskog zida.

### 2.2.2 H e m i j s k i s a s t a v d r v e t a

Zidovi drvnih ćelija su, uglavnom, izgradjeni od tri glavne hemijske komponente: celuloze, hemiceluloza i lignina, polimera sa velikom molekulskom masom. Niskomolekulske komponente se, u principu, mogu podeliti u dve grupe: organske, tzv. ekstraktivi, akcesorne materije i neorganske, mineralne materije, pepeo.

Celuloza je osnovna skeletna materija koja obezbedjuje visoku čvrstoću kompleksne strukture drveta. Funkcija hemiceluloza je da obezbeduju privremenu matricu pre lignifikacije, dok je uloga lignina da obezbedi čvrsto povezivanje vlakana i da obezbedi čvrstoću i trajnost drveta.

Ako se zna uloga pojedinih, osnovnih konstituenata gradje drveta, onda je sasvim razumljiva njihova raspodela u ćelijskom zidu. Lignin je uglavnom skoncentrisan u srednjoj lameli, po uglovima ćelija i u primarnom zidu ćelije. U složenoj srednjoj lameli (ML+P) je visoka koncentracija pektinskih supstanci. Celuloza je osnovni element gradje sekundarnog ćelijskog zida (preko 50%) i njen sadržaj opada prema primarnom zidu (oko 10-20%).

Sadržaj hemiceluloza raste, idući od primarnog zida ka lumen ćelije. Ekstraktivne materije nisu izraziti sastojci ćelijskog zida, nego su deponovane u kavitetima ćelija i ćelijskih zidova i međućelijskim prostorima. Mineralne materije su, uglavnom u srednjoj lameli i primarnom zidu.

Hemijska analiza drveta različitih drvnih vrsta daje veoma slične rezultate elementarnog sastava: oko 50% ugljenika, 43% kiseonika i oko 5% vodonika. Ostatak (oko 1%) predstavljaju azot i neorganski elementi iz pepela. Što se tiče analize po osnovnim grupama



jedinjenja, podaci se razlikuju, zavisno od primenjene metodologije i drvene vrste, uz sve ranije pomenute teškoće oko izbora uzorka zbog izrazite nehomogenosti i anizotropije drvnog tkiva.

U tabeli 2 su dati podaci za hemijski sastav nekoliko osnovnih četinarskih i lišćarskih vrsta koje su glavna sirovinska baza za proizvodnju celuloze.

Tabela 2. Hemijska analiza drveta (procentualni sastav na apsolutno suvo drvo)

Drvena vrsta	Holo- celul.	Celu- loza	Hemi- celul.	Pento- zani	Lignin	Et.Ben. ekstr.	Vrući vod.ek.	Pepeo	Izvor podataka
Jela <i>Abies alba</i>	-	42,3	-	11,5	28,9	2,3	-	0,8	Wagenführ i Scheiber, 1974
Smrča <i>Picea excelsa</i>	80,9	46,0	15,3	8,3	27,3	2,0	2,0	-	Fengel, 1966a,b
Bor sa Goča <i>Pinus nigra</i>	82,5	40,4	31,1	-	28,2	1,4	-	0,3	Wegener, 1974; Fengel i sar.1978
Breza <i>Betula verrucosa</i>	-	49,5	-	11,0	27,1	-	-	0,2	Marković i sar.1966
Bukva <i>Fagus silvatica</i>	-	48,5	-	25,1	19,4	-	2,5	0,3	Varakšina i sar.1967
Bela topola <i>Populus alba</i>	-	45,3	-	25,3	23,9	2,1	-	0,4	Wagenführ, Scheiber, 1974
Jasika <i>P. tremuloides</i>	85,6	49,1	-	22,0	23,8	0,8	-	0,3	Kirschner, Mel- cerova, 1965
Topola <i>Populus spec.</i>	85,8	44,5	30,2	20,6	22,2	-	-	-	Fengel i sar.1979
Vrba bela <i>Salix alba L.</i>	-	49,0	-	25,6	23,1	-	-	0,2	Marković i sar.1966
Vrba <i>Salix spec.</i>	80,3	49,4	21,2	17,2	18,1	3,8	2,8	0,4	Clermont i Schwartz, 1951
	78,4	-	31,7	15,9	20,9	3,3	4,3	-	Lal i sar. 1977
	-	49,6	-	26,7	22,7	-	-	0,3	Marković i sar.1966
	77,8	-	24,5	17,0	25,4	2,0	5,3	-	Lal i sar. 1977

### 2.2.3 Zapreminska masa drveta

Zapreminska masa (gustina) drveta je definisana odnosom mase i jedinice zapremine. Kao što je već napomenuto, zahvaljujući poroznoj strukturi drveta, ono može da sadrži veliku količinu vode. Drugim rečima sadržaj vlage u drvetu određen je njegovom, kako masom, tako i zapreminom jer drvena supstanca bubri u prisustvu vode (molekuli vode se smeštaju između polimernih lamela celuloze gradeći vodonične veze i "razmičući" molekule celuloze, a zatim ispunjavaju ćelijske lumene). Prema tome, apsolutno suvo drvo se sastoji od čvrste drvene supstance, pri čemu su ćelijski lumeni (šupljine, kaviteti) ispunjeni vazduhom i vrlo malom količinom konstituenata biljnih sokova (proteini, minerali, smole i sl.). Gustina, zapreminska masa drvene supstance je skoro identična za sve drvene vrste i iznosi oko  $1500 \text{ kg/m}^3$  (idealna fizička veličina za lignifikovane celulozne ćelijske zidove, bez pora). Pošto kapilari, šupljine u ćelijskom zidu, kao i lumeni postoje, i mogu biti u različitoj meri ispunjeni vodom ili vazduhom, potrebno je definisati uslove (sadržaj vlage) pri određivanju zapreminske mase drveta. Tako postoje nekoliko definicija za zapreminsku masu:

(1) zapreminska masa apsolutno suvog drveta, definisana odnosom mase i zapremine apsolutno suvog drveta,

(2) zapreminska masa definisana odnosom mase apsolutno suvog drveta i zapremine pri 12% sadržaja vlage,

(3) nominalna zapreminska masa definisana odnosom mase apsolutno suvog drveta i tzv. "zelene" zapremine tj. zapremine drveta zasićenog vodom /Kollmann, 1968/.

Varijabilnost zapreminske mase drveta potiče od razlika u strukturi drvene supstance i prisustva ekstraktivnih materija. Pošto je mikrostruktura karakterisana različitim tipovima ćelija (traheide, libriformna vlakna, sudovi, sržni zraci, smoni kanali, ćelije parenhima) njihove dimenzije, posebno debljine ćelijskog zida, direktno utiče na masu drveta, a samim tim i na zapreminsku masu. Fiziološki i mehanički spoljašnji uticaji (zemljište, klima, vetrovi) su u direktnoj vezi sa rastom drveta, pa zajedno sa starošću, takodje doprinose promeni zapreminske mase drveta.

Odnosi i korelacije, u okviru jedne drvene vrste, između vrednosti zapreminske mase i drugih pokazatelja: visine debla, širine godova, starosti, udela poznog i ranog drveta, reakcionog drveta

i sl.; su proučavani kroz dugi niz godina i dali su niz empirijskih zavisnosti koje su primenljive u strogo definisanim uslovima.

Zapreminska masa drveta ima višestruki značaj za industrijsku preradu u celulozu (ili bilo koju vrstu vlakana) i sa ekonomskog i sa tehnološkog aspekta. Osnovni razlog je što se drvo kao sirovina često još uvek kupuje i obračunava u zapreminskim jedinicama, a dobijeni proizvodi se mere u jedinicama mase. Zbog toga, zapreminska masa (odnosno masa  $1 \text{ m}^3$  drveta) direktno utiče na rentabilnost njegove hemijske prerade. Drugi važan faktor je prinos celuloze po jedinici zapremine kuvača u jedinici vremena, što je, takodje, neposredno vezano za veličinu zapreminske mase drveta, odnosno sa vrednošću nasipne mase sečke.

Tehnološki značaj zapreminske mase drveta u proizvodnji celuloze je vezan za sposobnost impregnacije sečke lugom za kuvanje, što je prvi stadijum procesa hemijske prerade drveta. Zakonitosti difuzionih procesa su direktno vezane za udeo i strukturu sistema pora, kapilara i šupljina u drvetu, što je opet uslovljeno, između ostalog, i zapreminskom masom.

Kod odredjenih drvnih vrsta, zapreminska masa se povećava sa starošću (u odredjenim granicama) i sa povećanjem prečnika debbla. To je obično vezano i za povećanje dužine vlakana, a takodje i za pozitivne promene u hemijskom sastavu (veći sadržaj celuloze). Zbog toga su veći prinos i povoljnije mehaničke karakteristike celuloze, između ostalog, posledica efekata povećanja zapreminske mase drveta.

#### 2.2.4 P o n a š a n j e s i s t e m a d r v o - t e č n o s t ( v o d a )

Obzirom na poroznu strukturu drveta i njegovu higroskopnost, drvo uvek sadrži odredjenu količinu vode (vlage). Voda u drvetu može biti slobodna i vezana (hemijski vezana, voda u jedinjenjima koja grade drvenu supstancu se obično ne uzima u obzir pri razmatranjima ovakve vrste).

Slobodna voda nalazi se u većim kapilarima i lumenima ćelija. Ona ne utiče na osobine drveta, osim što menja njegovu masu. Zapremina slobodne vode zavisi od zapremine šupljina i iznosi do oko 50% za lišćare i do oko 75% za četinare, od ukupne zapremine drveta.

Vezana (higroskopna) voda je adsorbovana od strane ćelijskih zidova, ona utiče na osobine drveta u oblastima ispod tačke zasićenosti vlakana.

Postojanje submikroskopskog sistema kapilara u celuloznim vlaknima ima veliki značaj za život biljaka, a takodje je neophodan uslov za razne tehnološke procese u preradi drveta. Naime, sistem pora i kapilara je, praktično, put za hemikalije, hemijske reagense u raznim procesima.

Složena, heterogena struktura celuloze, sa obiljem polarnih hidroksilnih grupa je veoma hidrofилna, što dovodi do upijanja vode od strane drveta, do postizanja ravnotežnog sadržaja vlage. Izoterma adsorpcije vode ima karakterističan S-oblik, uz pojavu histerezisa, (različiti tok krivih adsorpcije i desorpcije). Ravnotežni sadržaj vlage zavisi od relativne vlažnosti vazduha okoline i naravno, temperature.

Različite teorije sorpcije vode i drugih rastvarača mogu se uglavnom svrstati u dve grupe: (1) većina istraživača smatra da je sorpcija tečnosti i para površinski proces adsorpcije i da je posledica silno razvijene "unutrašnje površine" vlakana; (2) druga grupa autora posmatra proces sorpcije i bubrenja vlakana kao proces uzajamnog rastvaranja dveju materija uz izdvajanje toplote (proces molekulske disperzije a ne adsorpcije).

Pojava sorpcije je svakako vezana za heterogenu strukturu vlakana, a postoje dva oblika adsorbovane vode: (a) voda koja je vezana za celulozu, energijom koja je veća od medjusobnog delovanja samih molekula vode; (b) voda koja je kondenzovana unutar strukture celuloze, bez toplotnog efekta, analogno procesu kondenzacije slobodnih para /Nikitin, 1962/. Mehanizam sorpcije još nije u potpunosti razjašnjen pa se objašnjava i upijanjem na posebnim aktivnim mestima, stvaranjem multislojeva, kapilarnom kondenzacijom, procesima rastvaranja, a takodje i kombinacijama navedenih faktora.

Kada se govori o ponašanju sistema drvo-nepolarne tečnosti (ugljovodonici, ugljendisulfid, ugljentetrahlid) može se reći da ove tečnosti slabo impregnišu celulozna vlakna i dovode samo do njihovog neznatnog bubrenja. Nešto malo jače polarne tečnosti (etiletar, hloroform, anilin, hlorbenzol) imaju nešto malo jači ali ipak ograničen efekat. Prisustvo vode, čak i u malim količinama, znatno povećava bubrenje vlakana u nepolarnim rastvaračima.

Sistemi drvo-elektrolit omogućuju prodiranje vode i u kristalčna područja molekula celuloze, jer je afinitet pojedinih elektrolita prema hidroksilnim grupama jači od afiniteta hidroksilnih grupa vode medjusobno. Ove pojave se koriste u procesima kuvanja drveta, prilikom prerade u vlakna, jer dodatak NaOH ili bisulfita omogućava dobru impregnaciju i bubrenje vlakana.

Velika sposobnost adsorpcije tečnosti od strane drveta po- tiče i od druge važne komponente njegovog ćelijskog zida - hemice- luloza. Naime, pentozani i heksozani koji su, uglavnom amorfni, ve- oma podstiču hidrataciju, jer imaju slobodne i aktivne hidroksilne grupe i kratke polimerne lance sa većim brojem karboksilnih grupa. Pokazano je da tehnička celuloza (sadrži pored hemijski čiste celu- loze i pentozane i heksozane) ima pet puta veću moć vezivanja vode nego čista celuloza (visoko beljena i oplemenjena) /Opačić, 1967/.

Lignin, kao amorfna i hidrofobna komponenta drvnog supstra- ta nema uticaja na procese sorpcije u sistemima drvo-tečnost.

### 2.3. DRVO LIŠĆARA KAO SIROVINA ZA PROIZVODNJU CELULOZE

Proizvodnja celuloze od drveta lišćarskih vrsta je započeta ne sa namerom da istisne kvalitetnu celulozu dugih vlakana, proiz- vedenu od četinarskog drveta, nego u cilju iznalaženja novih proiz- vodnih rešenja za papire "nižeg" kvaliteta. Razvojem novih tehnološ- kih procesa za proizvodnju raznih tipova vlakana (mehanička, termo- mehanička, hemijsko-termo-mehanička, hemijska itd), a takodje i usa- vršavanjem postupaka beljenja, omogućeno je da lišćarsko drvo pos- tigne značajan udeo u sirovinskoj osnovi za proizvodnju vlakana. Na primer, u SAD je porasla potrošnja lišćarskog drveta za proizvodnju celuloze od svega 10% 1945. godine na oko 25% u 1980. godini. Prog- noza je da će ukupan udeo lišćarskog celuloznog drveta u 2000. go- dini iznositi oko 32%, /Haton, 1982/. Ako se posmatra samo proizvod- nja beljene sulfatne celuloze, odnos lišćara prema četinarima je po- rastao sa 0,3 u šezdesetim godinama na 0,85 u sedamdesetim, i kao takav se stabilizovao do danas /ibid/.

Korišćenje drveta tvrdih lišćara (bukva, grab, javor) i me- kih (topola, vrba, lipa) kao sirovina u industriji celuloze i papi- ra, omogućuju specifične osobine drvene supstance, a pogotovo struk- turne. Naime, literaturni podaci /Amidon, 1981/ govore da je "ključ" za kvalitet vlakana dobijenih iz drveta njihova fleksibilnost, jer fleksibilnija vlakna imaju više interfibrilarnih kontakata, što kas- nije omogućava povoljnije mehaničke osobine dobijene celuloze. Koe- ficient fleksibilnosti (vitkosti) predstavlja odnos prečnika lu- mena i širine vlakna. U istu svrhu se koristi i Runkel-ov odnos, koji karakteriše morfologiju poprečnog preseka vlakna, a izračunava se iz odnosa dvostruke debljine ćelijskog zida i prečnika lumena. U principu, visoka vrednost Runkel-ovog broja (vlakna sa relativno de- belim zidovima) su kruta, manje fleksibilna i od njih nastaje papir slabijih osobina nego od vlakana sa tanjim zidovima. Ovaj efekat

je u korelaciji sa pojavom kolapsa vlakana tokom sušenja, fenomenom koji zavisi od debljine ćelijskog zida i stepena mlevenja vlakana. Takodje, odnos dužine i debljine ćelijskog zida predstavlja pokazatelj fleksibilnosti vlakana - veća vrednost ovog odnosa (manja debljina ćelijskog zida), daje veće šanse za formiranje kvalitetnijeg papirnog lista /Casey, 1980/.

Uticao zapreminske mase drveta na kvalitet celuloze je očigledan preko korelacije sa, prvenstveno, mehaničkim osobinama lista i u direktnoj je vezi sa fleksibilnošću vlakana. Naime, porast zapreminske mase (prvenstveno se misli na tvrde lišćare), ima za posledicu niže čvrstoće savijanja i probijanja, manji broj dvostrukih savijanja, ali veću čvrstoću cepanja /Amidon, 1981/. Promena debljine ćelijskog zida je u direktnoj vezi sa promenom zapreminske mase drveta, a samim tim i u negativnoj korelaciji sa fleksibilnošću vlakana. Pošto povećanje zapreminske mase ima pozitivne efekte na prinos celuloze pribegava se kuvanju mešavine tvrdih ("težih") i mekih ("lakših") lišćara.

Hemijski sastav drveta i njegov uticaj na prinos i osobine celuloze mogu se kratko prikazati (tabela 3).

Tabela 3. Uticaj hemijskog sastava drveta na osobine celuloze /Amidon, 1981/

Komponenta	Uticaj na osobine celuloze
Lignin	Negativna korelacija u odnosu na prinos i čvrstoću vlakana
Holoceluloza	Slaba (pozitivna) korelacija u odnosu na prinos
$\alpha$ - celuloza	Pozitivna korelacija u odnosu na prinos i čvrstoću vlakana
Hemiceluloze	Značajne prilikom lepljenja, bubrenja i plastificiranja
Et-B ekstrakt	Negativna korelacija u odnosu na prinos; primarni izvor tal-ulja u Kraft-procesu
Vrući vodeni ekstrakt	Negativna korelacija u odnosu na prinos

Uopšteno posmatrano, određene vrste papira mogu da se proizvode od vlakana sa debljim zidovima, odnosno od "krutih" vlakana, dok druge vrste zahtevaju vlakna tankih zidova, koja kolabiraju i formiraju jake veze u papirnom listu. To znači da je potrebno svaku vrstu vlakana prilagoditi i usmeriti prilikom dobijanja gotovog proizvoda određenog kvaliteta.

### 2.3.1 K v a l i t e t t o p o l o v o g d r v e t a s a a s p e k t a p r o i z v o d n j e c e l u l o z e

Topole i vrbe sa svojstvima izrazito brzog rasta u juvenilnoj fazi, kao i mogućnostima lakog vegetativnog razmnožavanja i obnavljanja zasada, su najpogodnije vrste šumskog drveća na našem području za proizvodnju biomase u kratkim rotacijama.

Analiza razvoja topolarstva u našoj zemlji pokazuje intenzivno povećanje obima seče: sa 150000 m<sup>3</sup> u 1955. na oko 1200000 m<sup>3</sup> u 1985. godini. Uz to treba dodati da sadašnjih 150000 ha zasada i prirodnih šuma topola i vrba predstavlja svega 1,5% od ukupnog šumskog fonda u zemlji, a da učešće drvene mase topola i vrba iznosi 8% od ukupne seče u Jugoslaviji /Marković, 1986/.

Udeo celuloznog drveta u ukupno posečenoj drvnjoj masi iznosi oko 25%, uz stalni trend povećanja, jer je industrija celuloze i papira, kao grana, daleko najveći potrošač mekih liščara u zemlji. Podatak da je učešće mekih liščara u celokupnoj sirovinskoj osnovi za industriju celuloze i papira oko 15%, govori da su mogućnosti sadašnje domaće proizvodnje mekih liščara vrlo ograničene. Jedan od razloga je i tehnno-ekonomska strana ove problematike, odnosno prava valorizacija mekih liščara u odnosu na ostale vrste drveta. Uvoz drveta u 1980. godini je iznosio 1791000 m<sup>3</sup>, od čega najveći deo predstavlja uvoz za proizvodnju vlakana. Planirane potrebe za 2000. godinu iznose preko 3200000 m<sup>3</sup>, a procena je da se u tom periodu može računati sa oko 200000 ha zasada topola i vrba, uz godišnju proizvodnju od oko 4000000 m<sup>3</sup> drveta /ibid/.

Prva istraživanja u oblasti korišćenja drveta topola za proizvodnju celuloze i poluceluloze po sulfatnom, odnosno neutralno-sulfitnom postupku su provedena pre skoro 30 godina u Institutu industrije papira u Vevču /Maširević, 1960/. Od onda, obzirom na stalno povećavanje udela drveta mekih liščara kao sirovine u industriji celuloze i papira, raste i proširuje se obim ispitivanja, kako u oblasti problematike gajenja, tako i u oblasti seče, transporta i tehnoloških svojstava proizvedenog drveta. Ovde ćemo dati kratak prikaz dosadašnjih istraživanja glavnih osobina klonova topolovog drveta koje smo koristili u eksperimentalnom delu ovog rada.

Strukturne karakteristike Ispitivanje strukturnih karakteristika vlakana različitih klonova topolovog drveta, u zavisnosti od visine stabla, starosti, gustine sadnje, šriine godova itd. se razvijalo uporedo sa razvojem topolarstva u Jugoslaviji. Kratak pregled osnovnih strukturnih pokazatelja za tri ispitivana klona topola je dat u tabeli 4. Opšta tendencija je porast dužine vlakana i debljine ćelijskog zida sa starošću drveta, i njihovo opadanje sa porastom visine stabla.

Tabela 4. Dimenzije vlakana topolovog drveta za klonove  
P. euramericana cl. I-214, P. deltoides  
i P. euramericana cv. robusta

Starost drveta god.	Prečnik stabla cm	Dužina vlakana mm	Širina vlakana $\mu\text{m}$	Debljina zida $\mu\text{m}$	Izvor podataka
<u>P. euramericana cl. I-214</u>					
3	6-8	0,590	-	-	Maširević i
	8-10	0,601	-	-	Oblak, 1966.
5		0,633	24	2,7	Mutibarić, 1967
7		1,022	28	3,0	Mutibarić, 1967
11	25	1,070	-	-	Klobetzova, 1972
5	23-27	1,078	33	4,2	Mutibarić, 1967
12	273 st/ha	1,261	31	3,8	Marković, 1975
8	2000 st/ha	1,003	30	3,3	Marković, 1975
10	grane	0,614	-	-	Klašnja i sar. 1987
16		1,116	29	3,7	Kopitović i sar.1987
4		0,904	29	3,8	Mutibarić, 1969
5		1,078	33	4,1	Mutibarić, 1969
24		1,269	-	-	Kopitović i sar.1989
<u>P. deltoides</u>					
13		1,003	-	-	Marton i sar. 1968
12		1,207	-	-	Marton i sar. 1968
26		1,180	-	-	Bendtsen i Senft, 1986
9	(cl.725)	1,119	-	-	Kopitović i sar.1987
10	(cl.457) grane	0,627	-	-	Klašnja i sar,1987
10	(cl.618) grane	0,659	-	-	Klašnja i sar.1987
14		1,099	25	4,0	Kopitović i sar.1987
4	(cl.618)	0,938	-	-	Klašnja i sar.1987
4	(cl.457)	0,949	-	-	Klašnja i sar.1987
8		1,016	-	-	Kopitović i Klašnja, 1985
9	(cl.725)	1,088	-	-	Kopitović i sar.1988
<u>P. euramericana cv. robusta</u>					
13	36	1,450	-	-	Klobetzova, 1972
13	31	1,300	-	-	Klobetzova, 1972
5	15-22	1,033	27	3,7	Mutibarić, 1967
9		1,078	24	3,7	Kopitović i sar.1987
4		0,892	25	3,4	Mutibarić, 1969
5		1,034	27	3,8	Mutibarić, 1969
24		1,288	-	-	Kopitović i sar.1988



Ako se pogledaju vrednosti za Runkel-ov broj (odnos dvostruke debljine ćelijskog zida i prečnika lumena) za topolovo drvo klona I-214 starosti 12 godina, može se videti da se kreću u granicama od 0,29 do 0,42 (srednja vrednost 0,30) a za drvo istog klona staro 8 godina, od 0,28 do 0,37 (srednja vrednost 0,30) /Marković, 1975/. Prema podacima /Kopitović i sar. 1987/ Runkel-ov broj za cl. I-214 (starost 16 godina) iznosi 0,35, za cv. robusta (starost 14 godina) 0,43 i za cl. 618 (starost 9 godina) 0,46. Odnos dužine i širine vlakana se kreće za cl. I-214 oko 30 /Marković, 1975/ i 39 /Kopitović, 1987/, a za cv. robusta 44 i cl. 618 43, što je u relacijama vrednosti koje su povoljne za proizvodnju papira.

Širina godova i zapreminska masa drveta su pokazatelji koji imaju veliki značaj za kvalitet drveta (fizička i mehanička svojstva). Uglavnom, postoji tendencija da drvo užih godova ima nešto veću zapreminsku masu. Ovom prilikom treba pomenuti pojavu tenzionog drveta, kod kojeg je povećan sadržaj celuloze zbog čega ima drugačije osobine u poredjenju sa "normalnim" drvetom. U tabeli 5 je dat pregled vrednosti zapreminske mase drveta (apsolutno suvog drveta ili nominalne), odredjivan tokom proteklih decenija za drvo klonova koji su u našem eksperimentalnom radu korišćeni. Ispitivanja su usmerena na uticaj starosti drveta, na raspodelu po poprečnom preseku (zavisno od širine godova), kao i na tendenciju promene po visini stabla. Ustanovljeno je, uglavnom, da zapreminska masa raste sa porastom starosti i visine stabla, a da zavisi od udela poznog i ranog, kao i tenzionog drveta.

Hemijski sastav drveta Rezultati ispitivanja hemijskog sastava topolovog drveta (po grupama jedinjenja) se razlikuju, u zavisnosti od klona, starosti, lokaliteta, uslova rasta, od dela stabla sa kojeg je uzorak uzet (deblo po visini, poprečnom preseku, granjevina, korenov sistem i sl.). Zbog toga ćemo dati širi pregled istraživanja hemijskog sastava drveta klonova ispitivanih u ovom radu, uz naglasak na specifičnost svakog odredjivanja (tabela 6).

U drvetu, koje je kao sirovina predviđeno za proizvodnju tehničke celuloze, odnosno papira, osim sadržaja celuloze je veoma važan sadržaj hemiceluloza, naročito frakcija sa visokim stepenom polimerizacije, koje su zahvaljujući visokoj otpornosti na delovanje lugova za kuvanje, najvećim delom sačuvane u vlaknastoj masi. Ovo je potvrđeno novijim istraživanjima vezanim za prirodu i jačinu veza medju vlaknima, koja dokazuju da u formiranju papirnog lista značajnu ulogu igraju hemiceluloze. U tabeli 7 je dat pregled sadržaja pojedinih monosaharidnih komponenti u ugljenhidratnom kompleksu drvnog supstrata pojedinih klonova topola.



Tabela 5. Vrednost zapreminske mase topolovog drveta

Starost drveta god.	Prečnik stabla cm	Zapreminska masa		Izvor: podataka
		aps. suva kg/m <sup>3</sup>	nominalna kg/m <sup>3</sup>	
<u>P. euramericana cl. I-214</u>				
3	6-8	288	-	Maširević i
3	8-10	266	-	Oblak, 1966
10	51	-	312	Giordano i sar, 1966
5	23-28	288	260	Mutibarić, 1967
9	14,7	289	-	Kerridge i sar, 1977
11	25	280	-	Klobetzova, 1972
12	270 st/ha	-	291	Marković, 1975
8	2000 st/ha	-	284	Marković, 1975
4	10,5	291	263	Mutibarić, 1969
5	10,5	290	262	Mutibarić, 1969
10		-	383	Klašnja i sar. 1987
16		-	336	Kopitović i sar. 1987
	razmak 6x6m	433	350	Gašparić i Stanković, 1975
24		325	-	Kopitović i sar. 1989
<u>P. deltoides</u>				
13		370	-	Marton i sar. 1968
12		371	-	Marton i sar. 1968
26		360	-	Bendston i Senft, 1986
2		-	318	Herpka, 1973
2		-	435	Herpka, 1973
3		337	-	Herpka, 1979
2		325	-	Herpka, 1979a
3		337	-	Herpka, 1981
2		352	-	Herpka, 1983
9	(cl.725)	390	-	Kopitović i sar. 1987
10	(cl.457)	-	456	Klašnja i sar. 1987
10	(cl.618)	-	422	Klašnja i sar. 1987
14		-	411	Kopitović i sar. 1987
4	(cl.457)	-	368	Klašnja i sar. 1987
4	(cl.618)	-	365	Klašnja i sar. 1987
8		-	318-402	Kopitović i Klašnja, 1987
<u>P. euramericana cv. robusta</u>				
15	35	424	(12% sadr.vl.)	Mutibarić, 1963
5	15-22	354	311	Mutibarić, 1967
13	36	403	-	Klobetzova, 1972
13	31	403	-	Klobetzova, 1972
15		400	350	Mutibarić, 1968
4	10,3	377	334	Mutibarić, 1969
5		368	325	Mutibarić, 1969
9		-	370	Kopitović i sar. 1987
	prir.šuma	576	-	Gašparić i Stanković, 1975
24		410	-	Kopitović i sar. 1989

Tabela 6. Hemijski sastav drveta topola (u procentima  
na apsolutno suvo drvo)

Starost god.	Sadržaj celuloze	Sadržaj lignina	Sadržaj pentozana	EB ekstr. vruća voda	Ekstraktivi	Sadržaj pepela	Napomena	Izvor podataka
<u>P. euramericana cl. I-214</u>								
3	50,2	25,10	19,5	2,9	-	0,39	prečnik 6-8 cm	Maširević i Oblak, 1966
3	51,2	24,10	21,0	1,8	-	0,36	8-10	
holoceluloza	81,4	23,10	-	2,6	-	0,75	plantaža 6x6m	Gašparić i Stanković, 1975
	81,4	22,10	-	2,7	-	0,45	namenska sadnja	
20 ukupni	69,65	22,87	-	2,48	1,62	0,53	deblo	Fišerova
20 ugljeni	70,10	22,74	-	2,77	1,18	0,60	grane Ø 3-7cm	i sar., 1986
20 hidrati	64,27	28,64	-	3,36	2,09	0,68	koren	
19	50,6	22,80	23,9	2,4*	-	0,49	prečnik 40 cm	Stanković i sar., 1986
19	50,7	21,60	21,3	2,3*	-	0,42	koren	
18	50,93	23,70	-	2,20	1,88	0,64	srčika	Jovanović i Teržan, 1983
18	52,91	23,44	-	2,19	2,82	0,44	beljika	
<u>P. deltoides</u>								
13	-	22,70	21,30	2,80	-	-		Marton i sar. 1968
4		23,06	-	2,82	-	0,70		Moore i sar. 1974
19		24,10	-	3,37	-	0,74		
22		23,96	-	3,32	-	0,46		
9 (c1.725)	51,06	22,34	20,15	3,22*	3,38	0,63	deblo	Kopitović i sar. 1987
9	47,00	22,57	17,48	1,97*	3,77	0,50	grane	

Tabela 6. (nastavak)

10	(cl.457)	46,76	27,86	18,31	1,63*	-	0,28	grane	Klašnja i sar. 1987
10	(cl.618)	46,60	28,08	17,99	1,30*	-	0,27	grane	
4	(cl.618)	49,82	21,71	18,99	3,35*	-	0,34	deblo	Klašnja i sar. 1987
4		46,74	28,07	17,99	1,47*	-	0,27	grane	
4	(cl.457)	50,02	21,11	19,98	3,46*	-	0,34	deblo	Klašnja i sar. 1987
4		46,76	27,86	18,31	1,63*	-	0,28	grane	
4	mešavina klonova	49,99	22,54	19,60	2,93*	-	0,31	deblo	
8		50,40	22,30	24,23	3,63*	-	0,36	deblo	Kopitović i Klašnja, 1986
9	(cl.725)	50,03	22,78	19,76	3,25*	4,23	0,65		Kopitović i sar. 1988
<u>P. euramericana cv. robusta</u>									
	holoceluloza	51,00	23,50	17,50	0,73	-	-		Olszewski i sar. 1975
		80,1	22,30	-	2,30	-	0,51	prirodna šuma	Gašparić i Stanković, 1975
13		61,00	21,80	-	-	-	0,60		Klobetzova, 1972
13		60,00	21,80	-	-	-	0,58		
15		50,43	28,63	-	3,11	5,17	1,29	srčika	Jovanović i Teržan, 1983
15		51,60	21,48	-	3,31	4,71	0,44	beljika	

Tabela 7. Sadržaj pojedinih monosaharidnih jedinica u ugljenohidratnom kompleksu topolovog drveta (u procentima na a.s. drvo)

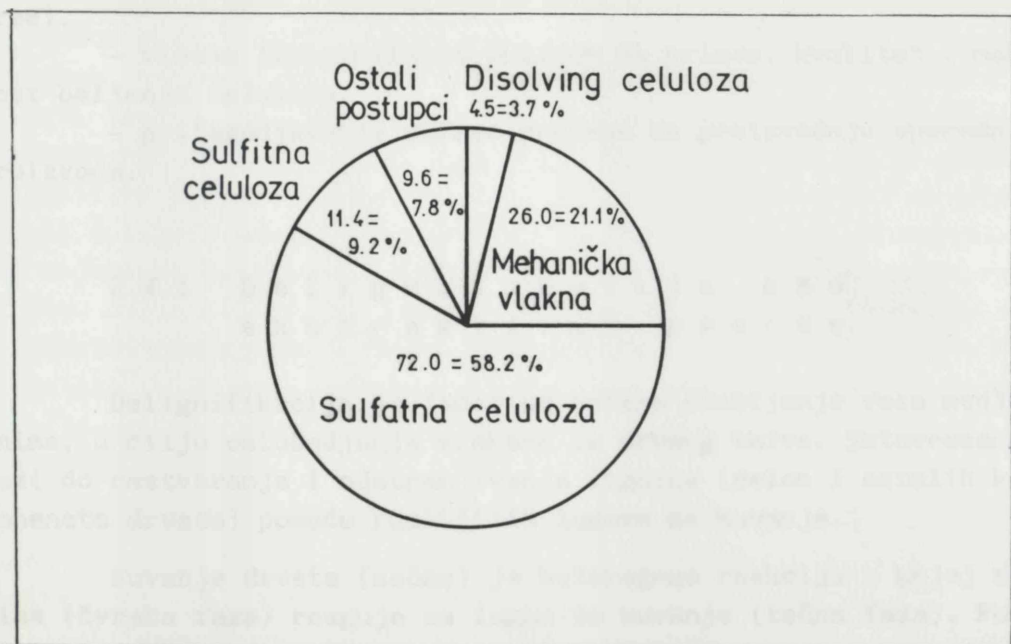
Klon	Ukupan sadržaj		D-		D-		D-		L-		Acetil	Metoksil	Uronske kiseline
	kao glukoza	glukoza	ksiloza	manoz	galaktoza	arabinoza							
Klon I-214 /Fišerova i sar. 1986/													
deblo	69,65	47,9	13,6	4,7	0,9	0,5	-	-	-	-	-	-	2,0
grane $\varnothing > 7$ cm	70,10	46,1	15,9	4,2	1,2	0,4	-	-	-	-	-	-	2,3
koren $\varnothing > 7$ cm	64,27	45,6	12,8	2,6	0,9	0,6	-	-	-	-	-	-	1,8
Klon I-214 /Jovanović, Teržan, 1983/													
srčika	lakohidroliz.	15,24	teškohidrol.		37,40		4,63	6,61	5,00				
beljika	"	13,89	"		38,10		4,80	5,70	4,00				
cv. robusta													
srčika	lakohidroliz.	15,40	teškohidrol.		40,40		4,55	5,44	4,25				
beljika	"	16,28	"		44,32		4,30	6,26	3,53				
P. deltooides /Moore i Effland, 1974/													
unutr. god. 2-4	73,20	64,4	28,49	4,14	2,06	0,91	2,28	6,67	6,10				
spolj. god. 17-19	73,72	69,06	22,88	4,99	2,13	0,94	3,55	6,24	4,84				
unutr. god. 2-4	75,30	72,62	22,05	2,33	2,26	0,74	1,88	5,99	5,00				
spolj. god. 20-22	74,66	69,80	21,74	5,74	1,71	1,01	3,80	6,55	4,49				

## 2.4 SULFATNI POSTUPAK ZA DOBIJANJE CELULOZE

Proizvodnja celuloze je najvažniji način hemijske konverzije drveta. Ovo je ilustrovano u uvodnom delu, prikazom dinamike rasta proizvodnje celuloze i papira uz predviđeni godišnji rast od 2 do 4% do 2000. godine /FAO, 1977/.

Na slici 8 je data struktura proizvodnje tehničke celuloze (prema postupku dobijanja) za svetsku proizvodnju u 1989. godini /Fengel i Wegener, 1984/.

Danas je sulfatni proces ne samo dominantan alkalni proces, nego i najvažniji proces proizvodnje celuloze uopšte. Njegova osnovna karakteristika je zasnovana na činjenici da Kraft-celuloza (Kraft znači čvrstoća ili snaga, na nemačkom ili švedskom) ima veće prinose i povoljnije osobine u odnosu na soda-postupak. Drugo, postoji nekoliko dobro poznatih razloga zašto je svetski trend hemijske prerade drveta u poslednjih 50 godina išao u korist sulfatnog postupka u odnosu na sulfitni. Neke od glavnih prednosti su:



Slika 8. Udeo različitih procesa u ukupnoj proizvodnji tehničke celuloze u svetu (u milionima tona) za 1979. godinu /Fengel i Wegener, 1984/.

- nema posebnih zahteva za vrstom i kvalitetom drveta; mogu se preradjivati sve lišćarske i četinarske vrste i njihove kombinacije, uz toleranciju visokog sadržaja ekstraktivnih materija, kao i gljivama napadnuto drvo;

- kratko vreme kuvanja;

- mogućnost regeneracije dela utrošenih hemikalija, proizvodnja sekundarne energije za proces i proizvodnja niza vrednih sporednih proizvoda u toku prerade otpadnog crnog luga;

- zavidne mehaničke karakteristike tehničke celuloze.

Glavni nedostaci sulfatnog procesa su problem sa neprijatnim sumpornim gasovima, niži prinos u odnosu na bisulfitni proces, tamnija boja nebeljene celuloze i enormno visoki troškovi instalisanja novih pogona.

Pored poboljšanja osobina celuloze i kontrole kvaliteta, važni ciljevi unapredjenja procesa konverzije drveta u celulozu su:

- povećanje prinosa celuloze,

- redukcija potrošnje energije,

- redukcija potrošnje hemikalija za kuvanje, beljenje, uključujući i proces regeneracije,

- smanjenje zagadjivanja vode i vazduha,

- razvoj procesa bez sumpora i hlora (sulfur free, chlorine free),

- visoka fleksibilnost obzirom na prinos, kvalitet i mogućnost beljenja celuloze,

- prilagodjavanje uslova procesa za proizvodnju sporednih proizvoda.

#### 2.4.1 Delignifikacija kao ekstraktivni proces

Delignifikacija je jedan od načina slabljenja veza medju vlaknima, u cilju oslobadjanja vlakana iz drvnog tkiva. Istovremeno dolazi do rastvaranja i odstranjivanja lignina (delom i ostalih komponenata drveta) pomoću različitih lugova za kuvanje.

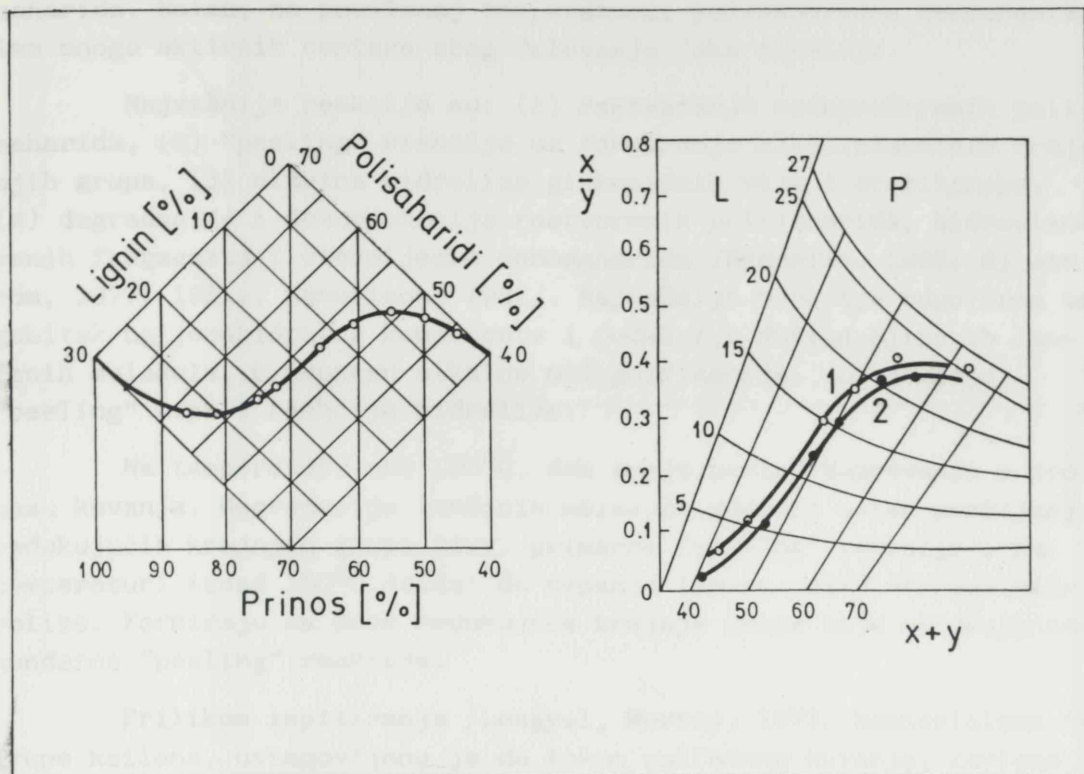
Kuvanje drveta (sečke) je heterogena reakcija u kojoj sirovina (čvrsta faza) reaguje sa lugom za kuvanje (tečna faza). Pošto je i sirovina po svojoj strukturi veoma heterogenog sastava i osobina, očito je da delignifikacija predstavlja skup veoma složenih, kako hemijskih tako i fizičkih, fizičko-hemijskih i difuzionih procesa, čije odvijanje teče pod uticajem različitih i brojnih faktora. Pošto je kinetika višestepenih reakcija odredjena i ograničena brzinom najsporijeg stadijuma (što je u ovom slučaju difuzija, odnosno ekstrakcija) malo ćemo se više zadržati na ovom aspektu delignifikacije.

Još su Larocque i Maass /1941/ podelili reakciju delignifikacije na tri stupnja: (a) adsorpcija luga od strane kiselih grupa lignina; (b) hemijske reakcije lignina; (c) hidrolitičko cepanje i rastvaranje lignina i hemiceluloza. Prema tome, proces kuvanja je davno definisan kao difuzioni proces u kojem hemikalije difunduju u sečku, a proizvodi, nastali hemijskom reakcijom - iz sečke. Za objašnjenje ovih pojava se najčešće koriste Fikovi zakoni, koji brzinu delignifikacije povezuju sa koncentracijom aktivnih alkalija i površinom na granici faza (pomoću karakteristične konstante i koeficijenta difuzije). Nepenin i Schulman /1967/ reakcije sulfatnog kuvanja dele na stupanj difuzije i stupanj hemijske reakcije. Ogledi sa impregnacijom sečke sa "obeležanim" natrijumom i sumporom su pokazali /Lengyel, 1966/, da sumpor difunduje u sečku brže nego natrijum. To je moguće objasniti i teorijom reakcionih zona, koju su kasnije Ekman i Järvelä /1967/ primenili za objašnjenje polisulfidnog kuvanja. Brzina difuzije i impregnacije je, prema istraživanjima Hartler-a /1978/ jednaka u svim strukturnim pravcima samo u slučaju alkalnih lugova. Ako se to primeni na sulfatno kuvanje, onda debljina sečke ima značajan uticaj na brzinu procesa, jer se smanjenjem debljine sečke postiže veća brzina sulfatnog kuvanja.

Kad se delignifikacija posmatra kao ekstraktivni proces (sredstvo za ekstrakciju je lug za kuvanje), treba imati u vidu da su glavne komponente drveta lignin i ugljenohidratna komponenta. Njihov udeo, tokom ekstrakcije i nakon nje, zavisi od polazne sirovine, sastava luga, temperature i trajanja kuvanja, jer se obe komponente ekstrahuju, samo u različitim odnosima. Postoji nekoliko tipova dijagrama zasnovanih na ekstrakciji lignina i dela hemiceluloza, i celuloze, za različite postupke kuvanja, koji omogućavaju da se odredi selektivnost delignifikacije u konkretnim uslovima. Na slici 9 su prikazani dijagrami Schmied-a /Schmied, 1961/ i Ross-a /Šuty, 1982/ za sulfatnu delignifikaciju. Pretpostavka je da se delignifikacija sastoji od tri stadijuma. U prvom stadijumu se ekstrahuju (najbrže) hemiceluloze, u drugom, uglavnom lignin, a u trećem se nastavlja ekstrakcija ugljenohidratne komponente, uz početak degradacije celuloze (preko 53% prinosa).

Kako smo već napomenuli, delignifikacija je veoma heterogen proces, čija je brzina određena brzinom penetracije luga za kuvanje u sečku. Ukoliko je impregnacija potpuna (ravnomerna) nema razlike u delignifikaciji na površini i u unutrašnjosti svakog pojedinačnog ivera. Ako se u stvarnim uslovima postignu slični uslovi za vodjenje procesa, dobija se kvalitetna celuloza homogenih osobina.





Slika 9. Dijagrami Ross-a i Schmied-a za sulfatnu delignifikaciju /Šuty, 1982/

#### 2.4.2 Hemizam sulfatnog postupka

Već je naglašeno da se procesi delignifikacije vode sa ciljem da se iz sirovine oslobode vlakna, uz istovremeno izdvajanje lignina (ekstrakcija i rastvaranje). To se postiže delovanjem različitih luga za kuvanje. U sulfatnom procesu (koji je alkalni po prirodi) osnovne aktivne komponente luga su NaOH i Na<sub>2</sub>S koji u vodenom rastvoru hidrolizuje. Znači, delignifikacija se odvija u alkalnoj sredini, pa sa tog aspekta treba i posmatrati sve hemijske reakcije i to pojedinačno, na svim glavnim komponentama drvnog supstrata. Napomenućemo još, da se prema podacima /Kleppe, 1970/ heterogeni proces delignifikacije odvija u tri faze: (a) inicijalna (početna) delignifikacija ispod 140°C; (b) glavna delignifikacija iznad 140°C, dok se ne rastvori oko 90% prisutnog lignina; (c) rezidualna delignifikacija, kada se izdvaja preostali lignin.

Reakcije ugljenohidratne komponente U procesima alkalnog kuvanja (sulfatni i soda-postupak), najvažnija reakcija celuloze i hemiceluloza je alkalna degradacija. Ona počinje rastvaranjem hidro-

ksilnih grupa pomoću hidroksilnih jona, koji uzrokuju bubrenje polisaharida. Naime, na povišenoj temperaturi, polisaharidna komponenta ima mnogo aktivnih centara zbog delovanja jake alkalije.

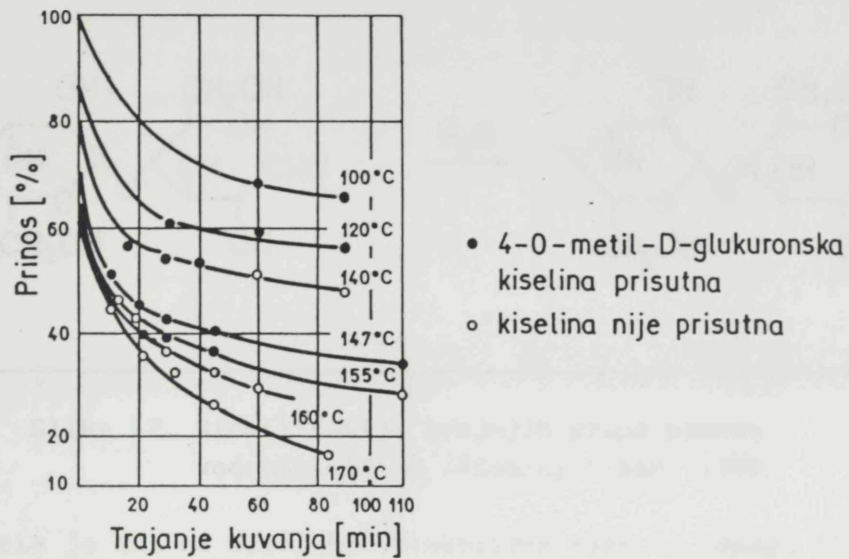
Najvažnije reakcije su: (1) rastvaranje nedegradiranih polisaharida, (2) "peeling" reakcije uz formiranje alkalistabilnih krajnjih grupa, (3) alkalna hidroliza glukozidnih veza i acetilgrupa, (4) degradacija i dekompozicija rastvorenih polisaharida, hidrolizovanih fragmenata i otcepljenih monosaharida /Rydholm, 1963; Sjöström, 1977; 1981a, Samuelson, 1981/. Najvažnije reakcije odgovorne za gubitak ugljenohidratne komponente i redukciju dužine njihovih lančanih molekula, u procesu alkalne delignifikacije, su reakcije "peeling" tipa i reakcije hidrolize.

Na temperaturi oko 100°C, dok traje period zagrevanja u procesu kuvanja, degradacija lančanih molekula počinje usled postojanja redukujućih krajnjih grupa (tzv. primarne "peeling" reakcije). Na temperaturi iznad 150°C dolazi do cepanja lanaca usled alkalne hidrolize. Formiraju se nove redukujuće krajnje grupe koje uzrokuju sekundarne "peeling" reakcije.

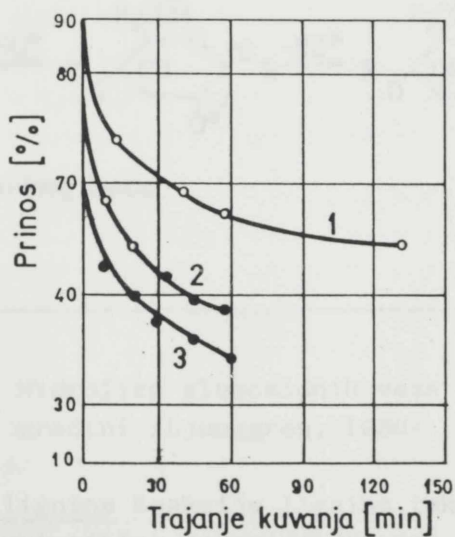
Prilikom ispitivanja /Lengyel, Morvay, 1973/ hemiceluloza iz grupe ksilana, ustanovljeno je da tokom sulfatnog kuvanja, zavisno od temperature i dužine kuvanja, sadržaj hemiceluloza nije konstantan. Naime, intenzifikacija uslova kuvanja daje smanjen prinos hemiceluloza u celulozi (slika 10), dok 4-O-metil-D-glukuronske kiseline u 4-O-metil-glukuronoksilanu, nakon kuvanja na 155°C (2 sata) na 160°C (20 minuta) i na 170°C (10 minuta) potpuno nestaje. Na slici 11 se vidi opadanje prinosa hemiceluloza tipa ksilana prilikom kuvanja na 160°C, što dovodi do zaključka da destrukcija ksilana i 4-O-metil-glukuronoksilana teku istom brzinom.

Stabilizacija polisaharida, u cilju povećanja prinosa celuloze može se ostvariti u prisustvu polisulfida (slika 12) /Kleppe, 1970; Hartler, Olsson, 1972; Bryce, 1980; Fleming i sar. 1980; Samuelson, 1981/. Dejstvo polisulfida se sastoji u obezbeđivanju uslova za oksidacione procese (do metasaharinske kiseline, uglavnom), ili redukcionu procese (u aldolne ili tioaldolne grupe). Kao aditiv sve češće služi antrahinon, koji obezbeđuje oksidaciju krajnjih aldehidnih grupa u alkali stabilne oblike /Löwendahl, Samuelson, 1977; Fleming i sar. 1978; Kubes i sar. 1980/.

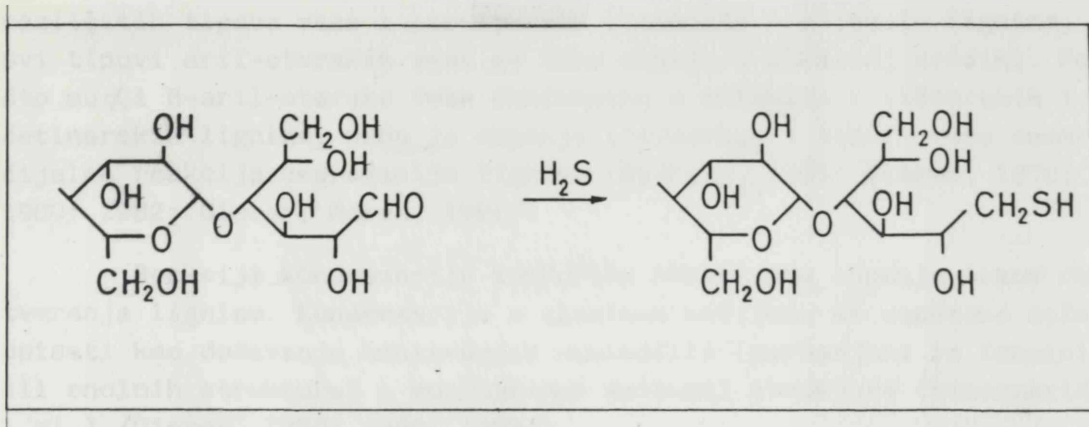
Pored "peeling" reakcija krajnjih grupa, alkalna hidroliza (depolimerizacija) polisaharida je značajna na visokim temperaturama, oko 170°C (u realnim uslovima, temperatura bliska temperaturi kuvanja). Verovatni mehanizam alkalne hidrolize, koja je mnogo sporija



Slika 10. Prinos hemiceluloza izdvojenih nakon sulfatnog kuvanja celuloze /Lengyel, 1978/

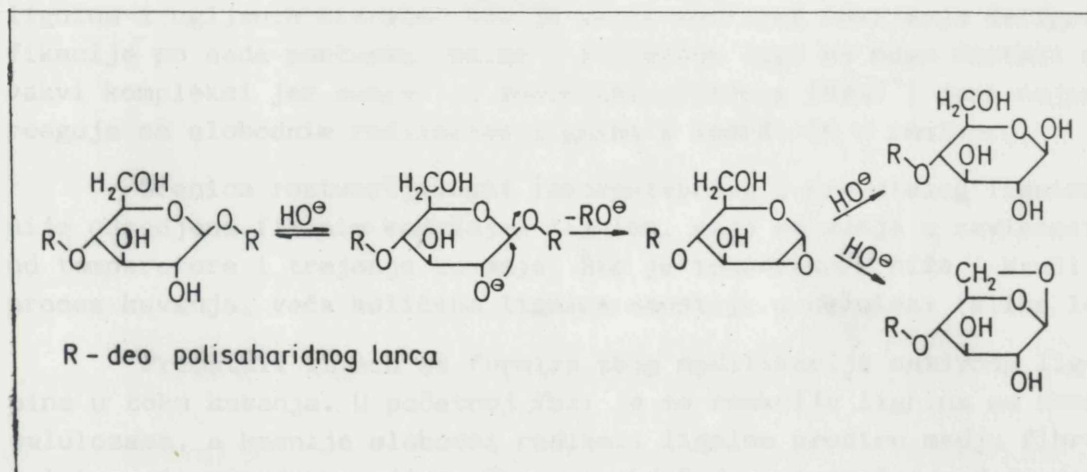


Slika 11. Prinos hemiceluloza tipa ksilana posle kuvanja na 160°C /Lengyel, 1978/; 1-araboksilan; 2-ksilan; 3-4-O-metilglukuronoksilan



Slika 12. Stabilizacija krajnjih grupa pomoću vodoniksulfida /Fleming i sar. 1980/

od kisele je dat na slici 13. Glukozidne veze se cepaju ( $\beta$ -eliminacija) nakon jonizacije hidroksilnih grupa na C2 položaju /Brocks, Thompson, 1966; Matthews, 1974; Ljunggren, 1980/. Tako nastaju nove redukujuće krajnje grupe koje se lako degradiraju.



Slika 13. Hidroliza glukozidnih veza u alkalnoj sredini /Ljunggren, 1980/

Reakcije lignina Reakcije lignina tokom alkalnog (i sulfatnog) kuvanja su nukleofilne reakcije /Gierer, 1982/. One se mogu grupisati u reakcije fragmentacije, koje dovode do degradacije i rastvaranja lignina, i reakcije kondenzacije ligninskih jedinica, što vodi do povećanja molekulske mase i smanjuje rastvorljivost. Oba tipa reakcije daju zajedničke intermedijere.

Najvažniji aspekt alkalnog kuvanja je ponašanje i stabilnost različitih tipova veza i strukturnih elemenata u molekulu lignina. Svi tipovi aril-etarskih veza se lako cepaju u alkalnoj sredini. Pošto su  $\alpha$  i  $\beta$ -aril-etarske veze dominantne u molekulu i liščarskih i četinarskih lignina, onda je cepanje ("cleavage") takvih veza esencijelna reakcija degradacije lignina /Rydholm, 1965; Gierer, 1970; 1980; 1982; Gierer, Noren, 1981/.

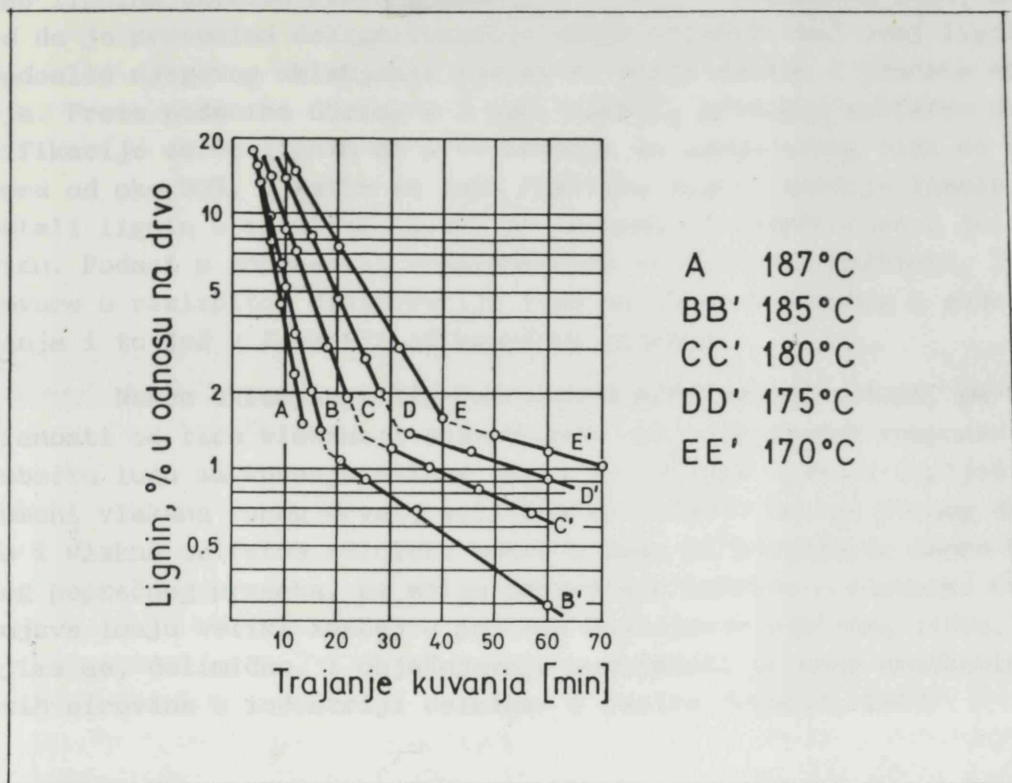
Reakcije kondenzacije konkurišu reakcijama cepanja tokom rastvaranja lignina. Kondenzacija u alkalnom medijumu se uopšteno može opisati kao dodavanje unutrašnjih nukleofila (karbanjoni iz fenolnih ili enolnih struktura) u konjugovane karbonil strukture (hinonmetid i sl.) /Gierer, 1970; 1980; 1982/.

Postoji tumačenje /Kleinert, 1966/ da se reakcija alkalnog kuvanja odvija uz pomoć slobodnih radikala nastalih delovanjem alkalijske toplote. Sumpor iz sulfidnog jona, pri sulfatnom kuvanju, služi kao inaktivator slobodnih radikala, čime se smanjuje mogućnost rekondenzacije malih reaktivnih molekula nastalih alkalnom degradacijom lignina. Hipoteza je zasnovana na mogućnosti ligninskih slobodnih radikala da napadaju ugljenohidratnu komponentu, kako u odvojenim vlaknima, tako i u rastvoru, pri čemu nastaju umreženi kopolimeri lignina i ugljenih hidrata. Ovo je uzrok sporijeg odvijanja delignifikacije po soda-postupku; naime u sulfatnom lugu ne mogu nastati ovakvi kompleksi jer sumpor iz vodonikbisulfidnog ( $\text{NaHS}^-$ ) jona najpre reaguje sa slobodnim radikalima lignina i zadrži ih u rastvoru.

Granica rastvorljivosti lakorastvornog i preostalog lignina nije određena fiksnim sadržajem lignina, nego se menja u zavisnosti od temperature i trajanja kuvanja. Što je temperatura niža i kraći proces kuvanja, veća količina lignina zaostaje u celulozi (slika 14).

Preostali lignin se formira zbog modifikacije nativnog lignina u toku kuvanja. U početnoj fazi je to reakcija lignina sa hemicelulozama, a kasnije slobodni radikali lignina prodiru medju fibrile celuloze i reaguju sa njima. Time se objašnjava i značajna degradacija celuloze u slučaju uklanjanja poslednjih ostataka lignina. U procesima alkalnog kuvanja odnos rastvorenih ugljenih hidrata i lignina, na određenoj temperaturi je, nezavisno od prinosa, konstantan, i iznosi na pr. za temperaturu od  $180^\circ\text{C}$  oko 0,6.

Promene ekstraktivnih materija U toku procesa alkalnog kuvanja smole i višemasne kiseline prelaze u rastvor u obliku natrijumovih soli, stvarajući tzv. sulfatne sapune. Njihov sastav varira u zavisnosti od sastava drvene sirovine, starosti, načina kuvanja. Sulfatni sapuni se mogu spaljivati sa sulfatnim lugom u postupku



Slika 14. Promene sadržaja lignina u zavisnosti od trajanja kuvanja /Lengyel, 1978/

regeneracije hemikalija, ili se izdvajaju u cilju dobijanja vrednih sporednih proizvoda.

Promene sa morfološkog i topohemijskog aspekta Oslobadjanje vlakana iz drvnog tkiva očigleno zahteva odvajanje duž srednje lamele, ili izmedju srednje lamele i primarnog zida ćelija. Medjutim, kako sekundarni zid čini glavni deo vlakana, prekidanje izmedju primarnog i S1 sloja sekundarnog zida, ili izmedju S1 i S2 sloja u sekundarnom zidu ne dovodi do razaranja ćelijskog zida. Pošto je lignin uglavnom, skoncentrisan u srednjoj lameli, a ugljeni hidrati u unutrašnjim delovima ćelijskog zida, mesto prekida pri odvajanju pojedinačnih vlakana iz drvnog tkiva zavisi od relativne jačine veze lignina i ugljenohidratne komponente. Za sve procese delignifikacije tačka oslobadjanja vlakana se nalazi na oko 60% prinosa, s tim što je selektivni napad na srednju lamelu izraženiji kod sulfitnog kuvanja /Kočergina i sar. 1980/. U zavisnosti od drvene vrste i procesa, tačka oslobadjanja vlakana (dostignuto stanje u kojem se drvo može razvlakniti bez mehaničkog defibriranja) se dostiže kada u celulozi

zaostane oko 20% početnog sadržaja lignina u drvetu. Pošto je veći deo lignina skoncentrisan u srednjoj lameli i primarnom zidu, smatra se da je procesima delignifikacije važno ukloniti baš ovaj lignin. Redosled njegovog uklanjanja zavisi od vrste drveta i procesa kuvanja. Prema podacima Göring-a i sar. /1967/, prilikom sulfatne delignifikacije smrče lignin se prvo uklanja iz sekundarnog zida do prinosa od oko 50%, a zatim se lako rastvara lignin srednje lamele; preostali lignin u celulozi (3,5%) je ravnomerno raspoređen u ćelijskom zidu. Podaci o topohemiji soda-postupka /Phillips i McIntosh, 1975/ govore o različitoj distribuciji lignina tokom sulfatnog i soda kuvanja i to još u funkciji od konačnog prinosa.

Nakon uklanjanja lignina vlakna gube svoju krutost, pa u zavisnosti od tipa vlakana i sposobnosti ugljenohidratne komponente da bubri u lugu za kuvanje dolazi često do kolapsa vlakana (spljošte se lumeni vlakana ranog drveta sulfatne celuloze). Ćelije poznog drveta i vlakna sulfatne celuloze bubre u lugu za kuvanje do skoro kružnog poprečnog preseka, sa malim centralnim kanalom - lumenom. Ove pojave imaju veliki značaj u procesu nastajanja papirnog lista, a njima se, delimično, i objašnjavaju mogućnosti primene kratkovlaknastih sirovina u industriji celuloze i papira /Opačić, 1967/.

#### 2.4.3 K i n e t i k a s u l f a t n o g k u v a n j a

Kako je već ranije objašnjeno, proces sulfatnog kuvanja drveta je veoma složen i odvija se u nekoliko stadijuma, u heterogenoj fazi, uz odvijanje niza reakcija. Veliki broj faktora koji se menjaju tokom delignifikacije (poreklo i sastav sirovine, tehnološki uslovi kuvanja, kontinualnost postupka, koncentracija luga za kuvanje, temperatura) kao i još nedovoljno poznata struktura i sastav lignina, njegov tačan raspored i povezanost sa ostalim komponentama u drvnom supstratu, su naveli veliki broj istraživača da se bave ovom problematikom. Posledica je mnoštvo rezultata (uglavnom za četinarsko drvo) koji se vrlo teško mogu sistematizovati, jer su, veoma često, čak i oprečni.

Osnovno pitanje, o stadijumu koji limitira brzinu odvijanja procesa delignifikacije je otvoreno. Poréd mišljenja da je to proces difuzije hemikalija iz luga u drvo (ili obrnuto) /Nepenin i Schulman, 1967/, u novije vreme se javlja pretpostavka o postojanju više limitirajućih stadijuma, sa različitim kinetičkim karakteristikama /Karmenov i sar. 1981/. Smatra se da su lignini u pojedinim slojevima ćelijskog zida različiti po molekulskoj i topološkoj strukturi, pa se ne može prihvatiti da je limitirajući stadijum delignifikacije svih

morfoloških elemenata jednak. Ovo na prvi pogled izgleda apsurdno, jer u bilo kojoj složenoj reakciji samo jedna reakcija je najsporija i ona ograničava brzinu procesa. Međutim, delignifikacija je specifičan slučaj. Proces se sastoji od mnoštva paralelnih, konkurentnih reakcija između komponenata koje su složene po strukturi, i to u različitim delovima ćelijskog zida.

Neslaganja postoje i u pogledu definisanja rasporeda lignina u ćelijskom zidu, odnosno redosleda i načina njegovog rastvaranja u toku procesa delignifikacije. Naime, široko je rasprostranjena teorija Göring-a /1981/, po kojoj postoje dva tipa lignina u drvetu: lignin srednje lamele i lignin sekundarnog ćelijskog zida. Degradacija ovih lignina, koji se razlikuju po strukturi, teče različitom brzinom. Osnovni doprinos u početnom stadijumu delignifikacije potiče od degradacije lignina sekundarnog ćelijskog zida, dok se lignin srednje lamele, praktično još ne rastvara. U konačnom stadijumu delignifikacije protiče prvenstveno rastvaranje lignina srednje lamele. Hipotezom Göring-a se objašnjava široka lepeza eksperimentalnih rezultata, ali sadrži empirijske parametre čiji fizički smisao nije dovoljno jasan. Zbog toga ruski autori /Karmanov i sar. 1981/ donekle koriguju pristup Göring-a i daju nešto drugačiju sliku delignifikacije. Po njima lignin prvog tipa (lignin lokalizovan u sekundarnom ćelijskom zidu) se rastvara po reakciji prvog reda, što je omogućeno potpunom dostupnošću etarskih veza za alkalne reagense. Lignin drugog tipa ( lokalizovan u srednjoj lameli) ima kompaktniju, umreženiju strukturu, koja ograničava pristup reagensima. Hemijske reakcije koje vode njegovom rastvaranju su lokalizovane na površini lignina. Strogo govoreći, ne može se reći da su razlike u kinetičkom ponašanju lignina ova dva tipa posledica samo različite dostupnosti uzrokovane njihovim morfološkim osobinama. Ako se posmatraju rezultati istraživanja na drvetu lišćara - breze /Fergus i Göring, 1970/, vidi se da lignin sekundarnih ćelijskih zidova sudova sadrži, uglavnom gvajacil propanske jedinice, dok lignin sekundarnih ćelijskih zidova libiformskih vlakana sadrži, uglavnom, siringilpropanske jedinice. Lignin srednje lamele se sastoji od monomernih jedinica oba tipa. Slične podatke, takodje za drvo breze, daje i Gromov sa sar. /1977/.

Opis kinetike procesa delignifikacije se, uglavnom, zasniva na primeni jednačine reakcije prvog reda i jednačine Arrhenius-a. Odstupanja realnog procesa od ovih jednačina se pripisuju uticaju sporednih reakcija; pretpostavlja se kvazihomogen karakter delignifikacije, a visoke vrednosti energije aktivacije se često smatraju dokazom da je hemijska reakcija limitirajući stadijum. Ispitivanja pomoću elektronske mikroskopije svedoče da procesi rastvaranja lignina različitih morfoloških elemenata teku nejednovremeno i nezavisno, a brzine rastvaranja u pojedinim slojevima ćelijskog zida nisu u svakom



momentu proporcionalne koncentraciji lignina u njima /Gromov, 1972/.

Uopšteno uzevši, brzina delignifikacije u prvom redu zavisi od intenzivnih promenljivih procesa - temperature (T), koncentracije aktivnih komponenata (C) i sadržaja lignina u odredjenom trenutku vremena

$$V = f(L, C, T),$$

Brzina delignifikacije izražena empirijskom jednačinom, korišćenjem pojma reda reakcije se može definisati izrazom

$$V = k \cdot C^a L^b$$

k - konstanta brzine koja uzima u obzir uticaj temperature na brzinu reakcije

a, b - konstante koje označavaju red reakcije.

Za konstantu brzine važi Arrhenius-ova jednačina

$$k = A \cdot e^{-E/RT}$$

A - predeksponencijalni faktor

E - energija aktivacije (J/mol)

k - gasna konstanta (8,315 J/mol)..

Ako se prepostavi, da je u realnom kuvaču vrednost dve promenljive (najčešće temperatura i koncentracija aktivnih komponenata) konstantna, onda izraz za brzinu ima pojednostavljeni oblik

$$V = - \frac{dL}{dt} = k \cdot L^b, \text{ odnosno}$$

$$\log V = \log - \frac{dL}{dt} = \log k + b \log L .$$

Grafičkim rešavanjem ove jednačine prave, iz vrednosti odsečka na y-osi i nagiba, mogu se izračunati vrednosti konstante brzine k i koeficijenta b.

U dosadašnjim ispitivanjima proces delignifikacije je karakterisan i kao reakcija prvog i drugog i izlomljenog reda izmedju 1 i 2 (tabela 8). To se može objasniti različitim vrednostima hidromodula. Naime, ako je koncentracija jednog reaktanta znatno viša u odnosu na drugi, onda opada red reakcije (to se upravo dešava pri visokim vrednostima hidromodula), i obrnuto.

Tabela 8. Poredjenje kinetičkih karakteristika sulfatnog kuvanja /Lengyel, 1978/

Postupak	Autori	Drvo	Dimenzije sečke cm	Konc. hem. g/l	Sulfid. nost %	Temp. oC	Red. reak.	Energija aktiv. (kJ/mol)	
								Lignin	Ugljeni hydr.
soda	Arrhenius		drveno brašno	50-125		140-170	1	74,82	133,76
soda	Larocque i Maas	jela	sečka	56-560		120-130	1	133,76	
soda	Wieder i Daleski	bor	0,1x5x0,6	20-60		142-171	1	146,30	
soda	Daleski	bor	0,15x5x1,2	90		165-195	1	145,46	94,47
sulfatni	Kulkarni i Nolan	bor	0,09x0,7x6	40-120	25	125-190	1	100,74	
sulfatni	Wieder i Daleski	bor	0,1x5x1,2	20-60	100	142-171	1	118,29	
sulfatni	Daleski	bor	0,15x5x1,2	90	25	165-195	1	112,86	
sulfatni	Kleinert	jela		38	30	110-187	1	134,60	91,96
sulfatni	Nepenin i Schulman	bor	0,24x3x3	40-100	25	170-200	2	46,82*	147,14
sulfatni	Lengyel	jela	0,4x2x3,5	65,2	30	150-180	2	117,88	
sulfatni	Lengyel	topola	0,4x2x3,5	37,5	20	120-180	2	16,72**	114,95
sulfatni	Lengyel	pšen.slama	sečka	37,5	20	150-180	2	142,54	

\* u procesu difuzije

\*\* do 140°C

U procesu sulfatne delignifikacije, pored hidroksilnih jona alkalija učestvuju i sulfidni joni u reakcijama, pa tako Wilder i Daleski /1965/ daju sledeću kinetičku jednačinu

$$-\frac{dL}{dt} = \left( e^{34,732 - \frac{17200}{T}} (\text{OH}^-) + e^{30,200 - \frac{14400}{T}} (\text{S}^{2-})^{0,687} \right) L.$$

Teder /1967/ daje sledeću zavisnost

$$-\frac{dL}{dt} = k_1 L (\text{OH}^-) + k_2 L (\text{OH}^-)^a \cdot (\text{SH}^-)^b,$$

gde su  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $a$  i  $b$  konstante.

Medjutim, nedostatak ovakvih jednačina je vezan sa teškoćama oko odredjivanja koncentracije  $(\text{OH}^-)$ ,  $(\text{SH}^-)$  i  $(\text{S}^{2-})$  jona tokom delignifikacije, jer njihova medjusobna ravnoteža u realnim uslovima nije dovoljno razjašnjena.

Kinetički faktori se mogu izračunavati i na osnovu tzv. H-faktora /Vroom, 1957/, koji objedinjuje temperaturu i trajanje reakcije u jednoj promenljivoj. Prvi korak pri izračunavanju H-faktora je odredjivanje relativne brzine reakcije, tako što se usvaja da je

na 373K (100°C) konstanta brzine reakcije ravna jedinici; prema tome, na svakoj drugoj temperaturi dobija se relativna konstanta brzine (u odnosu na jediničnu).

Usvojeno je da je energija aktivacije za reakciju delignifikacije 134 kJ/mol (32 kcal/mol) i  $A = 16113$  /Larocque i Maas, 1941/. Pošto je  $k$  na 373K jednak jedinici, iz Arrhenius-ove jednačine primenjene na delignifikaciju dobija se

$$\ln k = B - \frac{16113}{T},$$

odnosno,  $0 = B - \frac{16113}{373}$   $B = 43,2$ .

Relativna konstanta brzine delignifikacije  $k_r$ , na bilo kojoj temperaturi  $T$ , je data odnosom

$$k_r = \ln^{-1} \left( 43,20 - \frac{16113}{T} \right).$$

Ove vrednosti su izračunate i u literaturi se najčešće daju u vidu tablica, za različite opsege temperature i služe za izračunavanje H-faktora. Ako se grafički predstavi zavisnost relativne konstante brzine reakcije od vremena kuvanja, površina ispod krive određuje H-faktor

$$H = \frac{1}{60} \int_0^t \exp \left( 43,20 - \frac{16113}{T+273} \right) dt.$$

Lengyel i Morvay /1973/ su na osnovu ispitivanja sulfatnog kuvanja topolovog drveta u intervalu 120 do 180°C i određivanja energije aktivacije ustanovili da se proces može podeliti na dve ili čak tri faze. Na temperaturi 120 do 140°C energija aktivacije je iznosila oko 18 kJ/mol (4 kcal/mol), a na višim temperaturama 118 kJ/mol (28 kcal/mol). Ovakva razlika u vrednostima energije aktivacije se ne može objasniti različitim trajanjem zakuvavanja (što je inače problem, zbog neizoternosti), pošto su ispitivanja vodjena na maksimalnoj temperaturi. Energija aktivacije u periodu zakuvavanja je iznosila 67 kJ/mol (16 kcal/mol). Treća faza se prilikom kuvanja topolovog drveta ne postiže, zbog njegove brze, lake delignifikacije, a ona je inače okarakterisana drugom vrednošću energije aktivacije.

Novija istraživanja /Sjöstrom, 1981/ takodje potvrđuju postojanje tri faze delignifikacije, sa graničnom temperaturom od 140°C. Kondo i Sarkanen /1984/ su odredili dve kinetički različite faze u kojima se odvijaju reakcije delignifikacije po različitom mehanizmu. Bugarski autori /Valčeva i sar. 1986; Valčev i sar. 1984; 1989/, na osnovu istraživanja mehanizma odvijanja sulfatne deligni-

fikacije drveta topole i smrče, tvrde da se reakcije odvijaju u nisko-temperaturnom području (temperatura do 150°C) po eksponencijalnoj jednačini; u drugom, visokotemperaturnom stadijumu (160-190°C) se pretpostavlja topoheмиjski mehanizam reakcije, zavisno od geometrije granične površine faza, tj. od broja reaktivno sposobnih centara. Energija aktivacije po eksponencijalnoj jednačini za niži temperaturni stadijum sulfatnog kuvanja drveta topole iznosi 38,2 kJ/mol, a u visokotemperaturnoj oblasti 10,5 kJ/mol. Kinetika delignifikacije se može okarakterisati energijom aktivacije od 95,6 kJ/mol, koja važi za ceo proces prelaza lignina u rastvorni oblik.

#### 2.4.4 Osnovni tehnološki parametri procesa sulfatnog kuvanja

Brzina reakcije, tok sulfatnog kuvanja i osobine proizvedene celuloze zavise od niza faktora. Najvažniji tehnološki parametri su: koncentracija i potrošnja alkalija, sulfiditet luga za kuvanje, temperatura i trajanje kuvanja, hidromodul (odnos tečnosti i drvene sečke u kuvaču), kao i same karakteristike sečke (granulometrijski sastav, debljina sečke, sadržaj vlage i dr.).

Lug za kuvanje se, uglavnom, sastoji od smeše svežeg, ili belog luga pripremljenog u sistemu regeneracije i crnog luga. Udeo crnog luga u lugu za kuvanje može da varira od 20 do 50%, zavisno od koncentracije aktivnih alkalija u belom lugu i sadržaja vlage u sečki.

Da bismo razumeli izlaganja u ovom poglavlju, kratko ćemo dati pregled najvažnijih pojmova vezanih za sastav luga za kuvanje, a koji će se često koristiti u narednim poglavljima.

Lug za kuvanje se u osnovi sastoji od NaOH, Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Za karakterisanje sastava luga se koristi ekvivalent natrijumovih jedinjenja; u laboratorijskim uslovima (i u američkoj literaturi) je to NaOH, a u industrijskim uslovima (i u evropskom području), Na<sub>2</sub>O. Prevodjenje vrednosti natrijumovih soli u oksid se vrši na osnovu odnosa molekulskih masa. Termini koji se najčešće koriste su dati u tabeli 9.

Tabela 9. Terminologija koja se koristi u sulfatnom procesu

Termin	Značenje
ukupne alkalije	sve soli natrijuma, izražene kao $\text{Na}_2\text{O}$ ( $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ )
aktivne alkalije	$\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$
efektivne alkalije	$\text{NaOH} + 1/2 \text{Na}_2\text{S}$
sulfiditet	$\text{Na}_2\text{S}/(\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S})$
hidromodul	odnos količine tečnosti i mase apsolutno suvog drveta (sečke) u kuvaču

#### 2.4.4.1 Ukupne, aktivne i efektivne alkalije

Proces sulfatnog kovanja protiče u alkalnoj sredini, uz visoku koncentraciju hidroksilnih jona. Naime, prisustvo natrijumovih soli slabih mineralnih kiselina, a pri kraju kovanja i soli slabih organskih kiselina, dovodi do stvaranja pufernih rastvora zahvaljujući njihovoj hidrolizi. Tako se, bez obzira na veliki pad koncentracije aktivnih alkalija tokom kovanja (i do 10 puta u odnosu na početnu), pH menja veoma malo i ostaje između 11 i 12 tokom čitavog procesa.

Koncentracija alkalija je glavni tehnološki parametar od kojeg zavisi rastvaranje lignina i ugljenih hidrata u drvetu. Koncentracija  $\text{NaOH}$  na početku kovanja najčešće varira od 20 do 80 g/l, odnosno 15 do 30% u odnosu na apsolutno suvo drvo. U početkom periodu kovanja, veći deo alkalija (10%) se troši na redukciju kiselina nastalih degradacijom hemiceluloza (sirćetna, uronske kiseline), i za neutralizaciju produkata nastalih degradacijom lignina (25-30% od ukupnih alkalija) /Sjöström i sar. 1982/.

Četinari, u principu, zahtevaju veću početnu koncentraciju alkalija u odnosu na lišćare. Razlog za ovo je, ne samo niži sadržaj lignina u lišćarskom drvetu, nego i brža delignifikacija, što znači manje vremena za sekundarne reakcije lignina i ugljenih hidrata. Teorijska vrednost utroška alkalija za neutralizaciju svih kiselih produkata reakcije iznosi oko 12%, preračunato na apsolutno suvo drvo, u jedinicama  $\text{Na}_2\text{O}$ . Za normalan tok kovanja treba imati višak od 50 do 100% u odnosu na teorijsku količinu. Povećanje sadržaja aktivnih alkalija skraćuje vreme kovanja. Može se smatrati, da u rasponu prinosa od 40 do 50%, dvostruko povećanje sadržaja

alkalija skraćuje vreme kuvanja dva puta (za isti prinos celuloze). Medjutim, delignifikacija se poboljšava pri povećanju koncentracije alkalija samo do određene granice, zbog njihovog destruktivnog delovanja na ugljenohidratnu komponentu. Prema nekim ranijim ispitivanjima /Christiansen, Legg, 1958/ donja granična koncentracija aktivnih alkalija za lišćarsko drvo iznosi oko 15,5 g/l  $\text{Na}_2\text{O}$ . Lengyel /1961/ je ustanovio za topolovo drvo da se najbolji kvalitet celuloze postiže korišćenjem luga sa 50 g/l alkalija, a da niži alkalitet daje celulozu povoljnijih mehaničkih osobina i nižeg stepena beline. Chen i sar. /1978/ tvrde da, prilikom kuvanja smeše drveta smrče i jasike unos alkalija od  $10 \pm 1,2\%$  (na a.s. drvo), nema značajne korelacije ( $r = 0,38$ ) između koncentracije alkalija i osnovnih parametara kuvanja. Takodje, povećanje udela lišćarskog drveta (jasike) nema uticaja na potrošnju alkalija u laboratorijskim uslovima dobijanja celuloze.

Hunt /1981/ je došao do rezultata da povećanje koncentracije efektivnih alkalija (12-16% na a.s. drvo) za 1%, smanjuje prinos za 0,25% za bukvu, 0,6% za brezu, prilikom kuvanja do iste vrednosti Kappa broja (10-25).

Hatton /1978/ je u svojim ispitivanjima zavisnosti odnosa prinosa i efektivnih alkalija, za sulfatno kuvanje drveta jasike u intervalu permanganatnog broja 8 do 19, ustanovio krivolinijske zavisnosti sa pojavom maksimuma. Maksimalne vrednosti zavise od koncentracije efektivnih alkalija (12-16% na a.s. drvo). Zaključio je da se može reći da prinos celuloze lišćarskih vrsta opada za oko 0,5%, ako se poveća unos efektivnih alkalija za oko 1%, na a.s. drvo.

Kao što se vidi, koncentracija alkalija je uslovljena nizom faktora, a njen maksimalni nivo u proizvodnim uslovima ne može biti viši od nivoa kojeg može podneti odeljenje za regeneraciju luga.

#### 2.4.4.2 Sulfiditet luga

Sulfiditet luga predstavlja udeo  $\text{Na}_2\text{S}$  u aktivnim alkalijama izražen kao  $\text{Na}_2\text{O}$ . U principu je sulfiditet prilikom kuvanja lišćarskog drveta niži u odnosu na četinarsko drvo i kreće se u granicama 15 do 25% (25 do 35% za četinare). Sulfiditet, u prvom redu, zavisi od efikasnosti rada postrojenja za regeneraciju i određen je stepenom redukcije alkalija u toku procesa regeneracije. Naime, zbog gubitka alkalija, u postupku regeneracije u sulfatnom postupku se dodaje  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pa je sulfiditet direktna posledica količine sulfata koji se tokom procesa redukuje u sulfid.

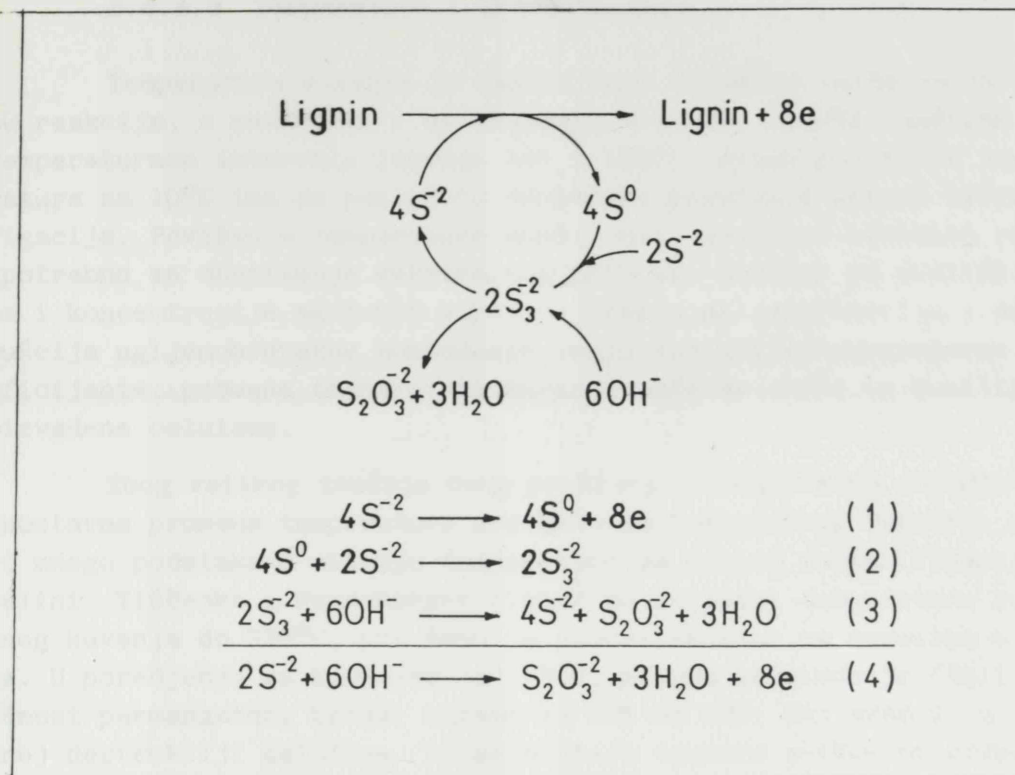
Uopšteno gledano, povećanje sulfiditeta luga za kuvanje ubrzava proces delignifikacije, a dobijena celuloza ima bolje mehaničke karakteristike i manji udeo rejekta ("neskuvani" deo), a takodje i niži sadržaj lignina.

Uloga i uticaj  $\text{Na}_2\text{S}$  u procesu delignifikacije je predmet mnogobrojnih istraživanja. Opšte prihvaćeno mišljenje je da sulfid u Kraft postupku služi za ubrzavanje procesa delignifikacije. Mehanizam odvijanja reakcije je tumačen u dva pravca. Jedna grupa istraživača, predvodjena Enkuist-om veruje da reaktivne grupe lignina bivaju napadnute od strane  $\text{HS}^-$  ili  $\text{H}_2\text{S}$  u formi disulfida ili tiola /Enkuist i sar. 1962/. Potvrda za ovo je visok sadržaj sumpora u ligninu (tiolignin), dok su veze pretežno sulfidnog tipa. Druga grupa istraživača (uglavnom sovjetskih) predvodjenih Tiščenko-m, smatraju da je sumpor u tioligninu uglavnom elementarni /Šegoljev i Nikitin, 1964; Čirkin i Tiščenko, 1962; Žigalov i Tiščenko, 1962/. Uloga sulfida je da učestvuje u reakcijama oksido-redukcije sa ligninom, pri čemu i dolazi do oksidacije sulfida u elementarni sumpor, ili eventualno u triosulfat. Smanjenje koncentracije  $\text{Na}_2\text{S}$  (do čega često dolazi u početnom stadijumu kuvanja), može se objasniti razblaživanjem belog luga vodom iz drveta i oksidacijom  $\text{Na}_2\text{S}$  vazduhom iz kuvača /Lengyel i Pap, 1974/. Na slici 15 je data šema redoks-reakcija tokom Kraft kuvanja, u procesu redukcije lignina, pri čemu reaguju dva sulfidna jona i šest hidrosilnih jona uz nastajanje tiosulfatnog jona i osam elektrona /Fleming i sar. 1980/.

Šema data na sl. 15 potvrđuje tezu da je uloga sulfida u procesu sulfatnog kuvanja da ubrzava delignifikaciju redukujući lignin, uz nastajanje polisulfida i tiosulfata (identifikovani u crnom lugu). Oksidacija sulfidnog jona u sumpor je komponenta oba mehanizama: (1) prema Giarer-u /1980/ je to cepanje episulfidnih etarskih veza; (2) redoks mehanizam prema Tiščenku i Nikitinu /1962/. Kasnija razmatranja govore o tome da efekat akceleracije sulfidom ide paralelno sa inhibicijom cepanja ligninskih fragmenata /Nikitin i Čupka, 1974; Čupka i sar. 1974/, ili sa formiranjem slobodnih radikala /Klienert, 1966; 1966a; Kuzmenčuk i sar. 1972/. Naime, sulfid jon je parametar primarnog cepanja veza u ligninu. Stvarni mehanizam je, verovatno, kombinacija obeju pretpostavki. Ova ideja o redukciji lignina sulfidom je potvrđjena pravolinijskom zavisnošću između koncentracija  $\text{Na}_2\text{S}$  (kvadratni koren) i recipročne vrednosti Kappa broja /Fleming i sar. 1980/.

Ravnotežna sumarna sulfid/hidrosulfid reakcija





Slika 15. Redoks šema procesa sulfatnog kuvanja

je uglavnom pomerena udesno tokom alkalnog kuvanja, odnosno vodi povećanju koncentracije alkalija. Pravolinijska zavisnost važi u uslovima konstantne koncentracije  $Na_2S$  i  $NaOH$ , čime je omogućeno da se sav sulfid prevede u hidrosulfid, a koncentracija hidroksilnih jona ostaje konstantna. Takodje je predvidjeno da u procesu sulfatnog kuvanja ukupna konstanta brzine delignifikacije bude proporcionalna koncentraciji hidrosulfidnog jona /Werthemann, 1982/, do koncentracije od 4% (u odnosu na a.s. drvo), a za procese sa redoks katalizatorom je proporcionalna korenu koncentracije aditiva ( $H_2S$  i antrahinon su upotrebljeni kao redoks katalizatori). Dokazano je da sulfidi i hinoni ubrzavaju delignifikaciju ali po različitom mehanizmu.



#### 2.4.4.3 Temperatura i vreme kuvanja

Temperatura kuvanja je faktor koji direktno utiče na brzinu reakcije, a samim tim i na trajanje kuvanja. Uzevši uopšteno, u temperaturnom intervalu između 140 i 180°C, svako povišenje temperature za 10°C ima za posledicu dvostruko povećanje brzine delignifikacije. Povišenje temperature znači, može značajno skratiti vreme potrebno za dostizanje maksimalnog prinosa, zavisno od sulfiditeta i koncentracije aktivnih alkalija. Pošto delignifikacija i destrukcija ugljenohidratne komponente imaju različite temperaturne koeficijente, promena temperature kuvanja može da utiče na kvalitet proizvedene celuloze.

Zbog velikog značaja ovog problema, i mogućnosti relativno jednostavne promene temperature procesa kao tehnološkog faktora, postoji mnogo podataka o uticaju temperature na proces delignifikacije u celini. Tiščenko i Rozenberger /1957/ su povišili temperaturu sulfatnog kuvanja do 235°C, pri čemu je proces skraćen na nekoliko minuta. U poredjenju sa kuvanjem na 175°C, prinos celuloze je (za istu vrednost permanganog broja) snižen sa 47% na 33%, što svedoči o značajnoj destrukciji celuloze. To se očituje znatnim sniženjem viskoziteta celuloze i vrednosti mehaničkih osobina. Stockman i Sundkvist /1958/ su tokom ispitivanja kuvanja u temperaturnom intervalu 170 do 210°C, ustanovili da se u oblasti temperature 170 do 180°C prinos celuloze (sa preostalim sadržajem lignina oko 4,5%) neznatno smanjivao, dok je na 190°C kuvanje bilo neravnomerno. Uz odgovarajući utrošak alkalija, u intervalu 170 do 190°C pokazatelji mehaničkih osobina celuloze se malo menjaju.

Sulfatno kuvanje na 180°C (ili višim) se u praksi izvodi samo u kontinualnim uredjajima, jer proces delignifikacije traje nekoliko minuta. Opasna granica kuvanja se može postići na različitim temperaturama (kuvanje nakon utroška raspoloživih alkalija) ali se, normalno, brže postiže na višim temperaturama.

Skraćivanje procesa kuvanja može biti postignuto na nekoliko načina: (1) sniženjem hidromodula pri konstantnom unosu aktivnih alkalija; (2) povećanjem koncentracije aktivnih alkalija pri konstantnom hidromodulu; (3) povećanjem koncentracije aktivnih alkalija i hidromodula; (4) skraćivanjem trajanja zakuvavanja (minimalno vreme za bukvu oko pola časa); (5) smanjenjem debljine sečke; (6) uvodjenjem prethodne impregnacije sečke i dr. /Farkaš, 1961/.

U obimnom ispitivanju koje je obuhvatilo 13 vrsta liščarskog drveta i tipične pretstavnike četinarara (smrču i bor), Farkaš i sar. /1978/ su, između ostalog, utvrdili zavisnost vremena kuvanja i ukupnog prinosa za svaku drvenu vrstu pojedinačno. Ustanovljeno je vrlo slična zavisnost za sve predstavnike liščarskog drveta (bukva, breza, topola, vrba, lipa itd). Naime, tokom zagrevanja, javlja se nagli pad prinosa (u odnosu na početni od 100%) do oko 63, odnosno 49%. Dalje zagrevanje ima za posledicu blaži pad prinosa, dok nakon 60 minuta kuvanja na konačnoj temperaturi (170°C) prinos postaje skoro konstantan, i produženje kuvanja nema uticaja. Ova tipična "slika" za liščare se razlikuje od zavisnosti ustanovljene za četinarsko drvo, jer pad prinosa postoji i nakon 3 časa kuvanja na maksimalnoj temperaturi.

Razlike postoje samo u konačnom prinosu celuloze za različite liščarske drvene vrste (najviši su za vrbu, jasiku, topolu, lipu 52,5 do 54,0%).

Takodje je ustanovljeno potrebno vreme kuvanja na konačnoj temperaturi (uz konstantno vreme zagrevanja od 120 minuta) da bi se postigao optimalan stepen delignifikacije pre beljenja, odnosno da bi se proizvela nebeljena celuloza. Interesantno je napomenuti, da je za topolu i brezu dovoljno samo 13 minuta kuvanja, za vrbu 16 minuta, za bukvu 4 minuta i za sve ostale liščare kraće je vreme kuvanja od oba ispitana četinarara: smrča 35 minuta, bor 54 minuta /Farkaš i sar. 1978/. Ovi podaci su od značaja za procenu mogućnosti kuvanja mešavine drveta (što je u praksi najčešći slučaj), kako bi se odredio pogodan odnos pojedinih drvnih vrsta, u zavisnosti od njihovog ponašanja prilikom zasebnog kuvanja.

#### 2.4.4.4 Hidromodul i sastav tečnosti (luga) za kuvanje

Hidromodul predstavlja odnos količine tečnosti unete u kuvač i apsolutno suvog drveta (sečke). Pri tome se pod pojmom "tečnost" podrazumeva tečnost za kuvanje (lug) dodata u kuvač, i voda sadržana u vlažnom drvetu (sečki).

Da bi se obezbedila adekvatna penetracija i impregnacija sečke, potrebno je obezbediti dovoljno tečnosti u kuvaču. Prilikom diskontinualnog kuvanja, oko 75% zapremine kuvača je na početku napunjeno tečnošću. U početku procesa vlaga iz drveta i lignin prelaze u tečnu fazu, sečka se "sleže" u kuvaču, a nivo tečnosti raste u odnosu na nivo sečke. Sastav tečnosti se, uglavnom, obezbedjuje

dotatkom crnog u beli lug. Njihov odnos je, za uobičajeno sulfatno kuvanje, približno 40 do 60% belog luga, odnosno 60 do 40% crnog luga, zavisno od toga kakva se celuloza proizvodi. Uobičajen hidromodul se kreće u granicama od 3 do 5. Povećanje hidromodula, odnosno razblaženje, smanjuje koncentraciju aktivnih alkalija, odnosno smanjuje brzinu delignifikacije.

Prosečan sastav uobičajenog belog luga (nastalog kaustizacijom zelenog luga) za punjenje kuvača u diskontinualnom sulfatnom postupku je prikazan u tabeli 10. Glavne komponente su NaOH i Na<sub>2</sub>S (oko 80%) uz manje količine Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (15 do 20%), zaostale, uglavnom, od nepotpune kaustizacije. U malim količinama su u belom lugu zastupljeni i Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> /Wenzl, 1960/.

Tabela 10. Sastav uobičajenog belog i zelenog luga u sulfatnom procesu

Komponenta	Beli lug, g/l	Zeleni lug, g/l
Suva materija*	12,5	15,0
NaOH	65,6	3,2
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	25,6	83,3
Na <sub>2</sub> S	30,4	33,6
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,6	1,6
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0,1	0,1

\* Suva materija računata kao Na<sub>2</sub>O

Dobra impregnacija sečke je osnovni preduslov za ravnomerno kuvanje. Impregnacija se postiže kombinovanom penetracijom luga za kuvanje kroz kapilarni sistem drveta i difuzijom kroz potpuno impregnisanu sečku. Dok penetracija uglavnom zavisi od veličine pojedinih kapilara, brzina difuzije zavisi od ukupne efektivne površine poprečnih preseka svih kapilara /Stone, 1957/.

Jedan od načina da se osigura maksimalna produktivnost kuvača, uz minimalno razredjenje aktivnih supstanci (alkalija), odnosno da se obezbedi potreban odnos tečnosti i drveta u njemu, je i izbor odgovarajućeg načina punjenja kuvača sečkom. Obično se na 1 t sečke (sadržaj vlage oko 20%) dodaje 2,1 do 2,4 m<sup>3</sup> luga, odnosno za proizvodnju 1 t Kraft celuloze treba 5,3 do 6,1 m<sup>3</sup> luga (odnos belog i crnog je približno 1:1).

#### 2.4.4.5 Osnovne karakteristike drvene sečke

Princip da je debljina sečke kritična dimenzija za određivanje brzine i homogenosti (uniformnosti) penetracije luga za kuvanje u toku alkalnog kuvanja, je ustanovljen u ispitivanjima poslednjih 25 godina /Hartler i Onisko, 1962; Hatton i Keays, 1973/. Korišćenje sečke manje debljine ubrzava kuvanje, smanjuje potrošnju alkalija, udeo neskuvanog (rejekt) i poboljšava mehaničke osobine celuloze. Brojni su radovi, koji se bave ispitivanjem osobina sečke i određivanjem kritične debljine sečke, zavisno od vrste drveta, uslova i načina kuvanja.

U principu, proces delignifikacije protiče relativno sporo (za 2,5 do 3,5 sata kuvanja defibracija se ostvari samo na površini i, najdublje do 3 mm na pojedinačnom iveru). To znači da debljina sečke od oko 6 mm daje najmanji procenat neskuvanog drveta, odnosno rejekta /Christie, 1986/. Naime, smatra se da lug "napada" sečku sa svih strana odjednom, i da se brzina defibracije u smeru vlakna razlikuje od brzine u poprečnom smeru. Zbog toga je uveden pojam: "kritične dužine" i "kritične debljine" sečke. Svaki komadić koji je tanji i kraći od kritičnih dimenzija (limita) će se potpuno skuvati. Ispitivanja su radjena na laboratorijski proizvedenoj sečki /Hatton i Keays, 1973; Read i sar. 1969; Farkaš, 1965/ i dovela su do uglavnom zajedničkog zaključka: "Kritična debljina" sečke (za četinarsko drvo) iznosi oko 5 mm, a "kritična dužina" je oko 10 mm. Podaci za industrijsku sečku su nešto malo drugačiji /Wahlman, 1967; Colombo i sar. 1964; Akhttaruzzaman i Virkola, 1980/, se slažu da je kritična debljina komercijalne sečke oko 7 mm ili nešto malo manja. Vjukov i sar. /1987/ su, takodje, potvrdili (na osnovu ispitivanja industrijske sečke), da se smanjenjem dimenzija sečke dobije homogena celuloza sa nižim rejektom, i da je kritična debljina oko 7 mm. Komarov i Ličutina /1988/, na osnovu ispitivanja više uzoraka industrijske sečke i celuloze uz konstantne uslove kuvanja, su ustanovili da varijacije frakcionog sastava tehnološke sečke po dužini i debljini dovode do nestabilnosti fizičkih, deformacionih i mehaničkih svojstava nebeljene (Kraft) celuloze u različitom stepenu. U manjoj meri se to odnosi na karakteristike čvrstoće i modula smicanja, a u većoj meri na čistoću, stepen delignifikacije i osobine koje se odnose na istežanje i savijanje.

Što se tiče dimenzija sečke liščarskog drveta, ispitivanja su vršena za kuvanja mešavine liščara i četinara. Rutkowski i Szopinski /1975/ su pokušali da na dva načina prevaziđu probleme nastale kuvanjem mešavine sečke drveta bora i topole. Naime, drvo topole biva "prekuvano" zbog brze delignifikacije; kuvanje sečke topole

normalnih dimenzija sa sečkom borovine manjih dimenzija nije dalo zadovoljavajuće rezultate. Predimpregnacija borove sečke pre dodavanja sečke topole je imala za posledicu veći prinos i povoljnije mehaničke osobine celuloze. Hatton /1977/ daje podatke za kuvanje mešavine breze (20%) i četinarara (80%). Maksimalni prinos uz minimalni rejekt se dobija ako je sečka obeju vrsta debljine 2 do 4 mm. Maksimalni ukupni prinos (sa neskuvanim delom) uz minimalnu razliku u tvrdoći lišćarske i četinarske celuloze je dobijen prilikom kuvanja sečke breze, debljine 6 do 8 mm i sečke četinarara debljine 2 do 4 mm.

Hunt /1981a/ je u svojim ispitivanjima kuvanja mešavine lišćarskog drveta došao do zaključka da prilikom kuvanja drveta breze, bukve, javora i jasike, zasebno, debljina sečke nema uticaja, ako se kreće u granicama od 2 do 6 mm, dok samo jasika daje zadovoljavajuće rezultate kad je debljina sečke 6 do 8 mm. Ponašanje sečke od mešavine lišćara je vrlo slično, uz uslov da je sečka različitih vrsta drveta istih dimenzija.

Uticaj dimenzija sečke na kvalitet i prinos celuloze se može i eksplicitno izraziti /Hatton, 1975/. Naime, ustanovljena je zavisnost izmedju prinosa, udela neskuvanog drveta (rejekta), permanganatnog i Kappa broja, i potrošnje efektivnih alkalija, s jedne strane i dužine i debljine sečke, s druge strane, sa veoma dobrim slaganjima (koeficijent korelacije preko 0,9). Opšti oblik zavisnosti

$$Y = a + bL^2 + cLT ;$$

(u kome su L - dužina sečke i T - debljina sečke, a, b, c koeficijenti), malo odstupa od prave linije.

Vlažnost sečke je još jedna od njenih karakteristika, važnih za proces kuvanja. Vlagu u drvetu je neophodno uzeti u obzir prilikom sastavljanja masenog bilansa kuvača, zbog obračuna ukupno unete količine tečnosti. Postoji mogućnost razblaživanja luga, tj. smanjenja koncentracije aktivnih alkalija, ukoliko je vlaga sečke visoka. Ukoliko je pak, sečka suva, može se očekivati da neće istom brzinom absorbovati lug kao mokra sečka, pa samim tim, može se pretpostaviti da treba da ima manju kritičnu debljinu od mokre sečke. Hatton i Keys /1973/ su ustanovili da nema znatnije razlike u osobinama dobijene celuloze, prilikom delignifikacije sečke sa različitim sadržajem vlage. Kuvanje potpuno suve sečke daje 50% povećanja rejekta. Read i sar. /1969/ su došli do zaključka da lug brže penetrira u sečku u smeru vlakna nego poprečno, ako se posmatra sečka sa 10% vlage u odnosu na suvo drvo. Takodje, Jayme i Gessler /1963/ tvrde da su mehaničke karakteristike celuloze proizvedene iz prethodno sušenog

sušenog drveta nižih vrednosti u odnosu na celulozu od sveže posečenog drveta.

Prema tome, glavni pokazatelj karakteristika sečke, koji ima značajan uticaj na osobine celuloze ostaje debljina. Postoji niz značajnih prednosti koje bi usledile nakon uvođenja klasifikacije sečke po debljini u praksi. Neke od njih navodi Christie /1987/: smanjenje rejekta za 1,5 do 3 puta; povećanje prinosa za oko 2%; sniženje potrošnje luga - oko 5% niža potrošnja uz oko 2% povećanja prinosa; smanjenje troškova rafinacije (zbog nižeg sadržaja rejekta), kao i regeneracije (zbog manje potrošnje alkalija po toni celuloze).

## 2.5 MOGUĆNOSTI MODELOVANJA PROCESA SULFATNOG KUVANJA

Pošto je drvo kompleksni, heterogeni, multikomponentni sistem sa tri glavne komponente (celuloza, hemiceluloze i lignin) koje reaguju sa lugom za kuvanje različitim brzinama i po različitom mehanizmu, veoma je teško (da li je moguće?) razviti rigorozni matematički model delignifikacije. Zbog toga je, tokom razvoja kinetičkog modela sulfatnog procesa, najčešće hemizam iskazivan reakcijom prvog ili pseudo prvog reda.

Najčešće korišćen i "univerzalno prepoznatljiv" je metod primene H-faktora kojeg je, kao pojam, uveo Vroom /1957/. Kako je ranije pomenuto, H-faktor je bezdimenziona veličina koja daje zavisnost vremena i temperature zagrevanja tokom procesa delignifikacije, a zasnovan je na principu porasta brzine reakcije po Arrhenius-ovoj jednačini. Medjutim, primena H-faktora je ograničena promenama vremena i temperature, tj. na ovaj način se opisuje ulaz u sistem samo u obliku fizičke energije.

Još 1960. godine Carroll je razvio veoma elegantan izraz za brzinu Kraft procesa (nebeljena celuloza do vrednosti permangantnog broja od 23,0-27,5). Luzina /1966/ daje za sulfatno kuvanje drveta bora sledeću relaciju

$$B = 75 (C/10)^{-at^{0,4}}$$

gde su: a- koeficijent koji zavisi od prirode sirovine, vremena zagrevanja i sulfiditeta

B - prinos celuloze, %

C - koncentracija aktivnih alkalija, %  
t - maksimalna temperatura kuvanja, °C  
 $\bar{C}$  - vreme kuvanja, h

Kerr /1970/ je razvio medel koji obuhvata zavisnost Kappa broja (sadržaj lignina), početnu koncentraciju efektivnih alkalija i H-faktor. Service /1972/ je odredio medjusobne zavisnosti Kappa broja i šest različitih ulaznih veličina, uključujući i dimenzije sečke.

Pokušaj da se u izraz koji određuje zavisnost prinosa unese ukupna fizička i hemijska energija sistema izveli su Hatton i sar. /1972/ za četinarsko drvo, odnosno Hatton i Hejjas /1972/ za jasiku (*P. tremuloides*). Jednačina ima sledeći izgled

$$[Y - f(EA)] H(EA) = \text{const};$$

gde su: Y - ukupan prinos celuloze

EA - efektivne alkalije, %

H(EA) - proizvod H-faktora i koncentracije efektivnih alkalija.

Konkretno, za jasiku, u intervalu prinosa 54,9 do 63,9%, ova jednačina glasi

$$H(EA) \left\{ Y - 48,5 \exp \left[ (EA - 5,6) + EA/13 \right]^{-1} \right\} = 26,400.$$

Ove jednačine su korišćene za izračunavanje zavisnosti prinosa od H-faktora za određene koncentracije EA.

Daljim ispitivanjima /Hatton, 1973/ utvrđena je jednostavna, linearna relacija

$$Y = A - B \left[ (\log H)(EA)^n \right];$$

gde su: A, B - konstante

n - koeficijent manji od 1.

Konkretno za jasiku proizilazi

$$Y = 85,5 - 1,37 \left[ (\log H)(EA)^{0,76} \right].$$

Pošto se često proces industrijski vodi do postizanja određene vrednosti Kappa broja, data je i zavisnost prinosa (Y) od Kappa broja (K) u obliku

$$Y = a + b (K),$$

gde su: a, b - konstante.

Prema tome, za jasiku to konkretno izgleda

$$Y = 51,4 + 0,273 (K), \text{ odnosno}$$
$$Y = 124,7 - 5,03 [(\log H)(EA)^{0,76}].$$

Ove zavisnosti su potvrđene dobrim slaganjem eksperimentalnih i proračunskih vrednosti.

Nallan /1973/ daje matematički model za kuvač koji obuhvata H-faktor, koncentraciju aktivnih alkalija, hidromodul i druge promenljive procesa. Relacija  $AA = 0,789 EA + 36,23$ , gde je AA koncentracija aktivnih a EA koncentracija efektivnih alkalija, daje dobro slaganje eksperimentalnih i računskih rezultata. Jednačina  $C = f [AA Do (Lo-L)]$  daje zavisnost koncentracije hemikalija u lugu (g/l kao  $Na_2O$ ) od početne koncentracije AA, hidromodula Do i sadržaja lignina L, dok se kontrola kuvača može ostvariti preko izraza za permanganatni broj P, koji obuhvata i H-faktor (H)

$$P = \frac{\alpha Do^\beta}{H^\gamma AA^\delta},$$

gde su:  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  - koeficijenti.

McKibbins i sar. /1970/ su postavili regresione jednačine za zavisnost permanganatnog, odnosno Kappa broja, stepena beline, rejeta i vremena mlevenja od četiri najznačajnije promenljive sulfatnog kuvanja (vreme zagrevanja do temperature kuvanja, trajanja kuvanja na maksimalnoj temperaturi, temperatura i koncentracija AA). Dokazali su da, u normalnim uslovima proizvodnje, najviše uticaja na kvalitet celuloze ima koncentracija AA, zatim temperatura kuvanja, dok vreme zagrevanja do konačne temperature ima najniži efekat. Naravno, kontrola koncentracije AA u lugu za kuvanje je tesno vezana za uticaj sadržaja vlage sečke. Sve regresione jednačine su oblika polinoma u kojima se javljaju samo efekti prvog stepena.

Slične regresione jednačine (oblika polinoma), ali drugog stepena i sa zajedničkim uticajem dva faktora (kao proizvod) daje i Garceau sa sar. /1974/ za zavisnost Kappa broja i prinosa od temperature i trajanja kuvanja. Praktično, i Kappa broj i prinos linearno opadaju sa porastom temperature i trajanja kuvanja. Zavisnost Kappa broja i prinosa od H-faktora i AA je data logaritamskom funkcijom, što se slaže sa podacima Hatton-a /1973/.



Lodzinski i Karlsson /1976/ su svojim ispitivanjima potvrdili da su "jačina" luga za kuvanje i H-faktor najvažnije promenljive koje utiču na kvalitet celuloze. Drugi parametri (odnos četinarskog i lišćarskog drveta u sečki, sulfiditet luga, frakcioni sastav sečke i sl.) imaju signifikantan, ali znatno niži uticaj. Odredjivanje koncentracije preostalih alkalija daje veoma dobre, ako ne i pouzdanije rezultate od klasičnog načina kontrole koncentracije AA. Potvrđene su nelinearne zavisnosti Hatton-ovog modela, koje imaju izrazitiju korelaciju. To se prevashodno odnosi na hiperboličnu funkciju oblika

$$1/Y = A + B [\ln H(EA)^n];$$

u poredjenju sa modelom kvadratne zavisnosti

$$Y^2 + Y = A + B [\ln H(EA)^n].$$

Hatton /1976/, u kasnijim istraživanjima potvrđuje da je mnogo bolje slaganje vrednosti Kappa (K), permanganatnog (P) broja i prinosa (Y) u zavisnosti od H-faktora i koncentracije EA po kvadratnoj jednačini

$$(Y, P, K) = A - Bx + Cx^2,$$

gde je  $x = (\log H) EA^n$ .

Ispitivanja su obavljena na četinarskom i lišćarskom drvetu (bukva, grab, jasen i breza). Ustanovljene su određene razlike u ponašanju lišćara i četinarara, uz konstataciju da je kontrolu procesa znatno teže voditi u slučaju sulfatnog kuvanja lišćarskog drveta, prvenstveno zbog različitog odnosa lignin=ugljeni hidrati (Hatton, 1976a/. Naime, široki interval vrednosti za eksponent  $n$  u napred navedenom modelu (0,76 - 1,25) za lišćare se može objasniti činjenicom da prinos celuloze opada sa povećanjem koncentracije EA uz konstantan sadržaj lignina u celulozi, uključujući i razliku u sastavu hemi-celuloza lišćara i četinarara. Medjutim, čak i izmedju pojedinih lišćarskih vrsta drveta postoje značajne razlike, tako da je prihvaćena srednja vrednost za  $n = 0,70$ . Tu je važno napomenuti, da stepen korelacije ( $r^2$ ) ima, takodje, širok interval od 0,62 do 0,95 i da su slaganja za četinarsko drvo mnogo izraženija ( $r^2 = 0,87$  do 0,97).

Wang i McKimmy /1977/ su ustanovili višestruke regresione jednačine za definisanje zavisnosti osobina papirnog lista (dužina kidanja, čvrstoća probijanja i cepanja, broj dvostrukih savijanja) od morfoloških karakteristika vlakana (dužina vlakana, debljina ćelijskog zida, prečnik lumena, Runkel-ov broj) i zapreminske mase

drveta pojedinih liščara i četinarara, kuvanih odvojeno i u smeši.

Lin i sar. /1978/ su takodje dali jednačinu za određivanje Kappa broja (K) pri kuvanju liščarskog drveta u zavisnosti od H-faktora (H), hidromodula (Do) i odnosa alkalija i drveta (Qo), oblika

$$K = (A D_o^{0,136}) / (Q_o^{1,171} H^{0,175}),$$

gde je: A - konstanta karakteristična za pojedine liščarske vrste.

Model Kraft delignifikacije, koji pored koncentracije EA i H-faktora uzima u obzir i sulfiditet luga (S), daje Tasman /1981/ uopšteno za drvo liščara i četinarara

$$\log Y = \frac{a - b(EA \log S / \log EA)}{H} + I,$$

gde su:  $I = (c+d \log S) / \log EA$  - za drvo četinarara

$I = c-d \log EA$  - za drvo liščara.

Koeficijenti a, b, c, d su izračunati za različite drvene vrste. Za drvo topole, model Kraft delignifikacije ima oblik

$$\log Y = \frac{5,330 - 0,121 (EA \log S / \log EA)}{H} + (75,6 + 19,2 \log EA).$$

Sadržaj lignina u celulozi (Lp) se može izraziti modifikovanim jednačinom Hatton-a koja uključuje i sulfiditet luga

$$\log Lp = \alpha - \beta [\log H (EA \log S)]^n.$$

Uključivanjem koeficijenata za topolovo drvo, dobije se sledeća jednačina

$$\log Lp = 3,417 - 0,288 [\log H (EA \log S)]^{0,43}.$$

Svi navedeni modeli i matematički izrazi su, ili empirijski, ili semiteorijski i mogu se koristiti samo u određenim granicama pojedinih promenljivih Kraft-procesa. Medjutim, Gustafson i Ricker /1982/ su razvili uopšten model na teorijskoj osnovi koji važi u širokom rasponu ulaznih promenljivih procesa. Model je veoma pogodan za studije optimizacije procesa delignifikacije, jer a priori predstavlja vremensku zavisnost sadržaja lignina, ugljenih hidrata i koncentracije EA. To znači da Kappa broj, prinos i rejekt mogu da se odrede u bilo kojem trenutku vremena (tokom kuvanja). Model zahteva poznavanje hemijskog sastava drveta, njegove zapreminske mase i uslova

kuvanja, uključujući hidromodul, odnose vreme-temperatura, koncentraciju luga za kuvanje i debljinu sečke. Kombinovanom primenom optimizera i simulatora, odnosno definisanjem uslova kuvanja (početna temperatura i koncentracija EA) pomoću optimizatora, i izračunavanjem vrednosti "objektivnih funkcija" pomoću simulatora, dostiže se traženi minimum ili maksimum pojedinih parametara procesa. Početak optimizacije se definiše jednačinama oblika

$$T = z_1 (1 - e^{-z_2 t}) + 293,15,$$

$$[\text{OH}^-] = z_3 (1 - e^{-z_4 t}) + z_5,$$

gde su: T - temperatura kuvanja, K

$[\text{OH}^-]$  - molarna koncentracija efektivnih alkalija

$z_1$  - parametar optimizacije

t - vreme kuvanja, min.

Primena ovog modela u cilju postizanja maksimalnog prinosa i minimalnog rejekta je pokazala da se optimalni uslovi kuvanja postižu što bržim zagrevanjem do maksimalne temperature. Ovo zahteva nizak sadržaj alkalija na početku kuvanja, a zatim nagli skok, nakon 45 minuta od početka, do koncentracije od 1,5 M. To je u skladu sa novijim saznanjima vezanim za mehanizam kuvanja /Norden i Teder, 1979/. U početnom periodu naime, brzina delignifikacije ne zavisi od koncentracije alkalija, na pH oko 12, dok je degradacija ugljenih hidrata znatna ako se koristi koncentrovan lug. U drugoj fazi procesa brzina degradacije ugljenih hidrata je proporcionalna brzini delignifikacije (reakcija je približno I reda u odnosu na koncentraciju EA). To zahteva da se maksimalno poveća koncentracija alkalija u lugu, što se može izvesti i eventualnim dvostepenim vodjenjem procesa. Naravno, preduslov za ovakva razmatranja je ravnomerni frakcioni sastav sečke po debljini da bi se postigla njena potpuna impregnacija lugom za kuvanje (najbolje rešenje je prethodna impregnacija sečke).

### 3 E K S P E R I M E N T A L N I D E O

#### 3.1 MATERIJAL I METODOLOGIJA RADA

##### 3.1.1 Plan eksperimentalnog rada

Polazeći od značaja matematičkog modelovanja tehnoloških procesa u prethodnim poglavljima je ukazano na teškoće koje prate definisanje matematičkog modela za proces sulfatnog kuvanja, obzirom na kompleksnost sastava drvnog supstrata kao reaktanta u heterogenom procesu delignifikacije. Zbog toga je u našem radu primenjeno kombinovano statističko modelovanje, korišćenjem regresione analize i ortogonalnog planiranja, odnosno faktorijelnog plana ogleda sa više ulaznih i izlaznih parametara.

Ispitivanje istovremenog uticaja nekoliko faktora na odvijanje tehnološkog procesa je veoma značajno, a posebno u slučaju kada faktori deluju medjusobno zavisno. Tada niz ogleda prema pravilno odabranom planu (faktorijelni plan ogleda) daju znatno opširnije i pouzdanije informacije nego ogledi sa jednim faktorom. Ipak se mora naglasiti da je izbor ulaznih faktora proizvoljan, pošto se unapred ne može znati koji će od njih pojedinačno, ili u medjusobnoj interakciji, biti odlučujući. Zbog toga je potrebno da se kod planiranja ogleda svi faktori na isti način uzmu u obzir /Nalimov, 1971; Hadživuković, 1977/. Prema Fišer-u, neophodno je za svaki ispitivani faktor izabrati najmanje dva nivoa delovanja.

U ovom radu smo se opredelili da kao ulazne parametre procesa ispitamo četiri faktora za koje se pretpostavlja da imaju signifikantan uticaj na osobine proizvedene celuloze. Za svaki parametar su odabrana dva nivoa delovanja: gornji (+) i donji (-). Prema tome, četiri faktora na dva nivoa daje  $2^n = 2^4 = 16$  kombinacija uslova dobijanja celuloze. Pregled faktora i njihovi nivoi delovanja su dati u tabeli 11.

Svi faktori su normirani, odnosno prevedeni u bezdimenzioni oblik, tako da svaki od njih može imati vrednosti (+1) i (-1).

Tabela 11. Pregled ulaznih parametara procesa i nivoa njihovog delovanja

Oznaka parametra	Parametar	Nivo delovanja	
		donji (-)	gornji (+)
A	Temperatura kuvanja	160°C	175°C
B	Vreme kuvanja	50 min	70 min
C	Hidromodul	1:3,5	1:4,5
D	Vrsta drveta	P. euramericana, cl. I-214 P. deltoides cl. 618 P. euramericana, cv. robusta	

Pregled kombinacija za faktorijelni ogled  $2^4$  je prikazan u tabeli 12. Kombinacije za faktorijelni ogled  $2^3$  su sastavni deo ove tabele. Brojevi kombinacija u prvoj koloni tabele 12 označavaju pojedinačne serije kuvanja, izvedene prema unapred utvrđenom režimu, u skladu sa planom ispitivanja.

Tabela 12. Pregled kombinacija za faktorijelni ogled  $2^4$  i  $2^3$

Broj kombinacije	Nivo delovanja uticajnih faktora				Oznaka kombinacije
	A	B	C	D	
1	-	-	-	-	(1)
2	+	-	-	-	a
3	-	+	-	-	b
4	+	+	-	-	ab
5	-	-	+	-	c
6	+	-	+	-	ac
7	-	+	+	-	bc
8	+	+	+	-	abc
9	-	-	-	+	d
10	+	-	-	+	ad
11	-	+	-	+	bd
12	+	+	-	+	abd
13	-	-	+	+	cd
14	+	-	+	+	acd
15	-	+	+	+	bcd
16	+	+	+	+	abcd

Kako je već napomenuto, posmatran je uticaj četiri faktora, za koje je pretpostavljeno, da pored pojedinačnog delovanja njihove interakcije znatno utiču na kvalitet celuloze. Zajedničko delovanje je posmatrano kao uticaj dva, tri ili sva četiri faktora zajedno.

Kao izlazni parametri ispitivanja su određena tri osnovna pokazatelja mehaničkih karakteristika celuloze: dužina kidanja, otpor na cepanje i otpor na probijanje.

Kod oglada tipa  $2^3$  su korišćeni isti ulazni parametri (temperatura  $x_1$ , vreme kuvanja  $x_2$  i hidromodul  $x_3$ ), dok je izostao faktor  $x_4$  (klon - vrsta), za koji je analizom varijansi dokazano da nema uticaja na vrednosti izlaznih parametara: prinos celuloze (P, % u odnosu na apsolutno suvo drvo), sadržaj preostalog lignina (L, % u odnosu na apsolutno suhu celulozu) i sadržaj ksilana (K, % u odnosu na apsolutno suhu celulozu).

Za postavljanje prihvatljivog modela zavisnosti Kappa broja (tvrdoće) celuloze ili prinosa od uslova kuvanja (pre svega vremena i temperature kuvanja za pojedine klonove topola), odnosno H-faktora i koncentracije aktivnih ili efektivnih alkalija, iskorišćeni su rezultati analize svojstava celuloze dobijene prema planu utvrđenom faktorijelnim ogledom.

### 3.1.2. Priprema i ispitivanje drveta

#### 3.1.2.1 Izbor stabala i dendrometrijska analiza

Kao sirovina u svim ispitivanjima tokom eksperimentalnog rada služilo je drvo topole i to P. euramericana cl. I-214 i cv. robusta i P. deltoides cl. 618.

Populus x euramericana (Dode) Guinier, cl. I-214 je italijanski klon euroameričke topole (P. euramericana) selekcionisan u Istituto di Sperimentazione per la Pioppicoltura, Casale Monferrato. Od grupe italijanskih klonova, koji su u posleratnom periodu zamenili stare kultivare eurameričke topole, najbolje rezultate je pokazao cl. I-214 i to ne samo u evropskim zemljama, nego i u Aziji i Americi. Kod nas je uvežen 1956. godine i sve donedavno je predstavljao osnovu topolarske proizvodnje, kao najrašireniji klon u proizvodnji. Međutim, već duži niz godina ugrožen je napadima oboljenja lista i kore, pa se zamenjuje novim selekcijama, ali je njegovo učešće naročito u starijim zasadima topole kod nas, još veliko.

Populus x euramericana (Dode) Guinier, cv. robusta je kultivar eurameričke topole odabran u jednom rasadniku u Francuskoj 1885. godine. Do drugog svetskog rata bio je to jedan od najraširenijih kultivara topola u Evropi. Velika osetljivost

na oboljenja lista i kore, kao i zaostajanje po bujnosti rasta klona I-214 uticali su na njegovo širenje u topolarstvu. Kod nas je robusta donešena između dva rata, a bila je vrlo raširena pedesetih i šezdesetih godina. Sada se kao tzv. "odomaćeni" kultivar koristi u manjem obimu za osnivanje zasada, a češće za osnivanje drvoreda. Međutim, postoje još znatne površine starijih zasada robuste.

Populus deltoides Bartr. cl. 618 je italijanski klon američke crne topole (P. deltoides Bartr.) selekcionisan u Istituto di Sperimentazione per la Pioppicoltura, Casale Monferrato. U Italiji registrovan pod oznakom "LUX" (I-69/55) 1955. godine, a kod nas priznat 1980. godine kao strana selekcija čije je uvođenje u proizvodnju odobreno pod oznakom cl. 618. U Institutu za topolarstvo ispituje se u ogledima od 1962. godine. Na osnovu rezultata u tim ogledima, u kojima je ovaj klon pokazao bujan rast, malu osetljivost na oboljenja i zadovoljavajući kvalitet drveta, priznat je kao strana selekcija i uspešno se gaji na većim površinama.

Svi uzorci su načinjeni od srednjih stabala, srednjih predstavnika zasada prema standardu JUS D.A1.040 sa oglednih površina Instituta za topolarstvo. Prilikom izbora srednjeg stabla, korišćena je metoda srednjeg sastojinskog stabla /Mirković, 1972/. Princip metode je da se odredjuje dimenzija (u našem slučaju prečnik) predstavnika za sastojinu kao celinu, čime čitavu sastojinu reprezentuje samo jedan predstavnik. Praktično se postupak izvodi tako da se odredi zbir kružnih preseka sastojine, izračuna prečnik aritmetički srednjeg stabla po preseku, zatim se pronadje takvo stablo (ili više njih) u sastojini i njegova zapremina, određena premerom u oborenom stanju, smatra srednjom zapreminom.

Za izračunavanje zapremine stabla i njegovih delova korišćena je sekciona metoda (ibid), merenjem prečnika na sekcijama dužine 1 m. Za izračunavanje zapremine pojedinih sekcija koriste se uobičajene formule, uz dodatak zapremine ovrška i debljih grana (prečnika većeg od 3 cm).

### 3.1.2.2 Ispitivanje strukturnih svojstava

Pod strukturnim svojstvima drveta podrazumevaju se (a) makro-strukturne osobine - broj godina, njihova širina, udeo poznog drveta u godu, mereno na poprečnom preseku debla; (b) mikrostrukturne osobine - dimenzije drvnih vlakana (dužina, debljina ćelijskog zida, prečnik lumena i njihovi međusobni odnosi).

Širina goda je udaljenost od početka zone ranog drveta i završetka zone kasnog drveta istog goda merena u radijalnom smeru /Horvat, Krpan, 1967/. Merenja su izvršena na kolutu (isečku) stabla sa prsne visine (1,3 m) za sva srednja stabla, uz poznat sadržaj vlage, drveta, prema standardu JUS D.A1.042.

Za određivanje dimenzija vlakana korišćena je metoda po Franklin-u za razvlaknjivanje (maceriranje) drveta. Uzorci drveta (zajednički uzorak za celo stablo po visini) su na mikrotomu Leitz Wetzlar izrezani na komadiće debljine oko 0,5 mm i dužine do 2 cm. Kao rastvor za maceraciju je poslužila smeša vodonik peroksida (40%) i ledene sirćetne kiseline (96%) u odnosu 1:1 /Franklin, 1945/. Na mikroskopu "Zeiss" (uveličanje objektiva 3 x, ekrana 10 x) su očitavane dužine samo celih neoštećenih vlakana, a uveličanje 15 x okular i 20 x objektiv je korišćeno za očitavanje debljine ćelijskog zida i prečnika lumena.

Rezultati merenja dužine vlakana su izražene kao srednja brojna i srednja masena dužina vlakana. Naime, srednja brojna dužina vlakana predstavlja relativni pokazatelj (odnos sume proizvoda dužine vlakana i njihovog broja, i ukupnog broja vlakana), i najčešće se koristi u praksi i literaturi. Srednja masena dužina vlakana je apsolutni pokazatelj. Pošto je tehnički neizvodljivo svakom vlaknu odrediti masu, do sednje dužine vlakana (po masi) se dolazi proračunom, odnosno, u praksi, merenjem mase svake frakcije u klasifikatoru /Clark 1983/, odnosno računski, na osnovu merenja dimenzija većeg broja vlakana (preko 200) za svaki uzorak (ibid).

### 3.1.2.3 Ispitivanje hemijskih svojstava

Priprema uzoraka za analizu Za ispitivanje hemijskog saštava drveta korišćena je piljevina dobijena od kolutova stabla sa prsne visine (1,3 m), sa polovine visine i sa tri četvrtine visine stabla. Homogenizovani uzorci, za svaki pojedini klon, su podvrgnuti uobičajenoj proceduri ispitivanja, prema važećim standardima.

Sadržaj vlage uzoraka je određen gravimetrijskom metodom (sušenje na 105°C do const. mase), prema uslovima standarda JUS D.A1.043.

Sadržaj pepela je određen kao ostatak nakon žarenja na 575±25°C u toku 3 časa prema TAPPI standardu T 211 m-58.

Sadržaj ekstraktivnih materija je definisan kao rastvorljiva komponenta u dihlormetanu prema TAPPI standardu T 204 os76. Takođe je određen vrući vodeni ekstrakt prema TAPPI standardu T 1 m-59.

Sadržaj lignina u ekstrahovanom drvetu je određen kao Klasonov (nerastvoreni) lignin u 72% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, prema TAPPI standardu T 13 m-54. Sadržaj kiselorastvornog lignina je određen pomoću UV spektrofotometra (na 205 nm) prema TAPPI standardu UM-250.



Sadržaj pentozana je određen nakon hidrolize pentoza pomoću hlorovodonične kiseline, volumetrijski, bromid-bromatnom metodom /Pravilova, 1984/.

Sadržaj celuloze je određen metodom Kürschner-a i Hoffer-a rastvaranjem sa smesom azotne kiseline i etilalkohola /Pravilova, 1984/.

Identifikacija monosaharida je izvršena u hidrolizatu, nakon odredjivanja Klasonovog lignina. Hidrolizat je neutralisan sa  $\text{BaCO}_3$ , dejonizovan Wofalitom KPS 200 u  $\text{H}^+$  ciklusu. Naknadna hidroliza polisaharidne komponente je izvršena pomoću 2M  $\text{CF}_3\text{COOH}$  na  $100^\circ\text{C}$  u toku 2 časa.

Sadržaj monosaharidnih jedinica je određen HPLC metodom (tečna hromatografija visokog pritiska), na staklenim CGC kolonama 3,3 x 30 mm (pretkolona) i 3,3 x 150 mm; punjenje je separon SG x  $\text{NH}_2$ ; 5 mm (izrada TESSEK Ltd ČSSR), a mobilna faza je acetonitril-voda (83:17).

#### 3.1.2.4 Ispitivanje zapreminske mase

Odredjivanje zapreminske mase drveta je izvršeno za svaki klon posebno na kolotovima sa tri različite visine (1,3 m, polovina visine i tri četvrtine visine stabla). Pripremanje epruveta za ispitivanje je izvršeno u skladu sa propisima JUS D.A1.040. Određena je zapreminska masa u apsolutno suvom stanju, nominalna zapreminska masa prema merilima standarda JUS D.A1.044. Za svaki klon je zatim određena prosečna vrednost, kao aritmetička sredina, zaokruživanjem rezultata na  $10 \text{ kg/m}^3$ .

#### 3.1.2.5 Izrada i morfološke karakteristike sečke

Sečka za laboratorijska ispitivanja je proizvedena pomoću pokretnog sekirostroja BRUKS 800 CT (na forvarderu KOCKUM 83-35) iveranjem okoranih odabranih stabala, za svaki klon posebno. Sveža sečka je sušena na vazduhu, smeštena u perforirane vreće i tako čuvana do upotrebe.

Ispitivanja sečke su obavljena u laboratorijama Kombinata "Belišće" a obuhvatala su frakcioni sastav, nasipnu masu i udeo kore. Sadržaj vlage u sečki je određivan pre svakog kuvanja celuloze, po uobičajenoj metodici standarda JUS D.A1.043.

Nasipna masa sečke je određena merenjem mase sečke koja, bez zbijanja, ispuni posudu poznate zapremine. Rezultati su izraženi u  $\text{kg/m}^3$  u odnosu na masu apsolutno suve drvene sečke.

Frakcioni sastav sečke je određen na automatskom laboratorijskom uređaju STFI Chip Classifier, švedske proizvodnje. Uređaj se sastoji od četiri sita, različitih dimenzija svetlih otvora, postavljenih jedno iznad drugog, tako da čine kompaktnu bateriju sa zajedničkim pogonom. Prvo sito ima otvore prečnika 45 mm; drugo sito ima metalne šipke postavljene na razmaku od 8 mm; treće sito ima otvore prečnika 7 mm; četvrto sito, takodje ima okrugle otvore prečnika 3 mm. Frakcioni sastav je izražen masenim udelima pojedinih frakcija (%) u odnosu na ukupnu ispitanu masu drvene sečke.

Sadržaj kore je određen u prosečnom uzorku sečke i to ručno, prebiranjem i uz korišćenje noža (za odvajanje kore). Izražen je kao maseni udeo u ukupnoj količini sečke, u procentima.

### 3.1.3 D o b i j a n j e   i   i s p i t i v a n j e c e l u l o z e

#### 3.1.3.1 Analiza belog luga

Ispitivanja belog luga su obuhvatila određivanje sadržaja aktivnih alkalija ( $\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}$ ) i sulfiditeta luga ( $\text{Na}_2\text{S}/(\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH})$ ).

Aktivne alkalije su određene volumetrijski. U istom uzorku luga, nakon taloženja karbonata, titracijom sa HCl u prisustvu nekoliko indikatora (timolftalein, fenolftalein i bromfenolplavo), određen je sadržaj ukupnih, efektivnih i aktivnih alkalija prema metodi ruskih autora /Pravilova, 1984/. Sadržaj alkalija je izražen u gramima aktivnih materija u litru belog luga.

Sulfiditet luga je izračunat pomoću podataka analiza izvedenih prilikom određivanja aktivnih alkalija, koristeći odnose navedene u istoj literaturi, a izražen je u procentima.

#### 3.1.3.2 Proračun punjenja kuvača i laboratorijsko kuvanje sečke

Kuvanje pripremljene sečke je, prema predviđenom planu ispitivanja, izvršeno u laboratorijskom kuvaču "Lorentzen and Wettres", model CCL. Ovaj uređaj se sastoji od šest rotirajućih jedinica za

kuvanje zapremine po  $2,5 \text{ dm}^3$ , koje se zagrevaju u glikolnom kupatilu. Grejanje je izvedeno pomoću električnih grejnih tela i regulisano termostatom. Pored toga, temperatura uljnog kupatila se dodatno kontroliše ugradjenim termometrom. Za zagrevanje do temperature kuvanja u svim ogledima je primenjen isti režim: porast temperature po jedinici vremena je iznosio oko  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Svaka jedinica (kuvač) je punjena sa 120 g apsolutno suve sečke (sadržaj vlage je odredjen neposredno pre kuvanja). Beli lug korišćen za kuvanje je bio industrijski lug (iz pogona FCP "Matroz" u Sremskoj Mitrovici). Na osnovu poznatih pokazatelja sadržaja aktivnih alkalija i sulfiditeta luga, kao i sadržaja vlage u sečki, računata je količina belog luga i vode (destilovane) kojom je prelivana sečka, tako da sadržaj aktivnih alkalija (uvek) iznosi 16,5% računato kao  $\text{Na}_2\text{O}$  na apsolutnu suhu supstancu, a hidromodul 1:3,5, odnosno 1:4,5 zavisno od plana izvodjenja oglada. Temperatura kuvanja je održavana na predvidjenom nivou u toku definisanog vremena, a nakon toga su kuvači potapani u hladnu vodu (kako bi se reakcija zaustavila). Crni lug je cedjenjem odvojen i naknadno analiziran. Celuloza je ručno isprana (do neutralne reakcije), a zatim podvrgnuta daljem postupku ispitivanja. Odredjen je prinos celuloze u odnosu na početnu masu drveta (računato na a.s. supstancu), izmeren i obračunat rejekt-udeo neskuvanog drveta u celulozi i izražen u procentima na a. s. celulozu. Izvršena je klasifikacija celuloznih vlakana (na gruba i fina) pre ispitivanja hemijskih i mehaničkih osobina.

### 3.1.3.3 Analiza crnog luga

Analize crnog luga su izvršene u kratkom periodu nakon odvajanja od celuloze, a obuhvatile su: merenje pH vrednosti, odredjivanje gustine, preostalih alkalija, suvog ostatka, sulfatnog pepela i organske materije (proračunom).

pH-vrednost je odredjena na pH-metru PHM 84 danske proizvodnje, pomoću kombinovane (kalomel + staklena) elektrode.

Gustina luga je odredjena metodom piknometara. Piknometri su staklene posudice za tačno odredjivanje zapremine (oko  $30 \text{ cm}^3$ ) tečnosti čija se masa meri s tačnošću  $\pm 0,1 \text{ mg}$ . Odnos mase i zapremine /Djordjević i sar. 1985/ daje vrednost gustine luga.

Sadržaj suve materije u lugu je odredjen sušenjem poznate zapremine luga na  $105 \pm 2^\circ\text{C}$  tokom 24 časa, prema standardu TAPPI T 625 m-48. Obračun daje odnos suve materije i početne mase luga u procentima.

Sulfatni pepeo i organska materija Isti standard (T 625 m-48) propisuje uslove za odredjivanje sulfatnog pepela u kontinuitetu sa odredjivanjem suve materije. Suvi ostatak se žari u peći, uz dodatak koncentrovane  $H_2SO_4$ . Izražava se u procentima (kao  $Na_2O$ ), a razlika do 100% predstavlja sadržaj organske materije.

Preostale alkalije su odredjene razaranjem organske materije žarenjem na oko  $800^{\circ}C$ , (prema istom standardu T 625 m-48, alternativna metoda) filtracijom sa hlorovodoničnom kiselinom. Količina preostalih alkalija je izražena u gramima  $Na_2O$  po litru luga.

#### 3.1.3.4 Ispitivanja strukturnih osobina celuloze

Za ispitivanja dimenzija vlakana - dužine, debljine zida, prečnika lumena, korišćena je ista metodologija koja je primenjena kod ispitivanja vlakana drvnog tkiva, a opisana je u poglavlju 3.1.2.2.

#### 3.1.3.5 Ispitivanja hemijskih osobina celuloze

Opredelili smo se da laboratorijski proizvedenoj celulozi odredimo tvrdoću - Kappa broj, sadržaj preostalog lignina i pentozana. Takodje je izvršena identifikacija sadržaja monosaharidnih jedinica u polisaharidnoj komponenti celuloze, metodom tečne hromatografije pod visokim pritiskom (HPLC), postupkom koji je opisan u poglavlju 3.1.2.3 kod hemijske analize drvne supstance.

Kappa broj, odnosno tvrdoća celuloze je odredjen standardnom metodom sa kalijum permanganatom prema standardu TAPPI T 236 os-76.

Sadržaj lignina u celulozi je odredjen kao Klasonov (kiselorastvorni) prema TAPPI standardu T 222 os-74, i kao kiselorastvorni prema TAPPI standardu UM-250, slično kao što je to opisano za analizu drveta.

Sadržaj pentozana u celulozi je odredjen po istom postupku kao kod analiza drveta, bromidbromatnom metodom /Pravilova, 1984/.

#### 3.1.3.6 Ispitivanje mehaničkih osobina celuloze

Mehaničke osobine celuloze su odredjene prema standardnoj metodici, uobičajenoj za našu industrijsku praksu.

Gramatura lista celuloze je iznosila  $75 g/m^2$ , a odredjena je prema standardu JUS H.N8.225 iz 1981. g.

Debljina lista je merena shodno propisu standarda JUS H.N8.205 iz 1968. godine.

Dužina kidanja i istežanja su određeni prema standardu JUS H.N8.214 iz 1967. godine.

Otpor na probijanje je određen prema propisima standarda JUS H.N8.210 iz 1981. godine.

Otpor na cepanje je određen prema propisima standarda TAPPI T-414-m-49.

Broj dvostrukih savijanja je određen prema standardu JUS H.N8.221 iz 1966. godine.

Kapilarno upijanje vode (po Klemm-u) je određeno prema standardu JUS H.N8.223 iz 1967. godine.

## 3.2 REZULTATI ISPITIVANJA

### 3.2.1 Rezultati ispitivanja drveta

#### 3.2.1.1 Dendrometrijska analiza odabranih stabala

Za laboratorijska ispitivanja je korišćeno drvo topola sa oglednog zasada Instituta za topolarstvo. Reč je o dva klona: P. euramericana cl. I-214 i P. deltoides cl. 618, i kultivaru P. euramericana cv. robusta, kojeg, u okviru ovih istraživanja možemo smatrati klonom, jer su za ispitivanja korišćena tri srednja stabla iz određene sastojine.

Dendrometrijska analiza za srednja stabla sva tri klona je data u tabeli 13.

Kao što se iz tabele može videti, od svakog klona su uzeta po tri srednja stabla (iz određenog zasada). Od debla svakog stabla su (sa tri naznačene visine) uzeti kolutovi za ispitivanje osnovnih karakteristika drveta, a ostatak je korišćen za proizvodnju sečke.

-----  
\* Pošto su zapreminska masa, dimenzije vlakana i osnovne hemijske karakteristike određene u uzorcima načinjenim po navedenim visinama stabala, određen je udeo zapremine pojedinih delova debla u ukupnoj zapremini stabla, da bi se došlo do koeficijenata za ponderisanje, čime su kasnije definisane prosečne vrednosti za svako pojedino stablo, odnosno klon.

Tabela 13. Analiza srednjih stabala

Parametar	K l o n o v i								
	cl.I-214			cv.robusta			cl.618		
Starost, godina	16			9			14		
Visina, m	26	29	29	20	19	20	20	24	26,5
Prečnik, cm									
- na 1,3 m	21	29	31	18	21	24	26	30	30
- na polovini visine	12	18	20	10	14	13	14	17	18
- na tričetvrt.visine	8	9	9	7	7,5	8	6	9	9
Zapremina debla, m <sup>3</sup>	0,374	0,764	0,888	0,196	0,294	0,313	0,394	0,670	0,744
Zapremina grana, m <sup>3</sup>	0,036	0,051	0,078	-	-	-	0,014	0,024	0,050
Zapremina stabla, m <sup>3</sup>	0,410	0,815	0,966	-	-	-	0,408	0,694	0,794

Srednji sadržaj vlage drveta, odmah nakon obaranja je (odredjen električnim vlagomerom SIEMENS-HALSKE A.G.) iznosio: klon I-214 - 48,3%; cv. robusta - 70,1% i klon 618 - 47,0%. Pošto je od obaranja stabala, odnosno izrade sečke prošao odredjen period vremena, naknadno je, pre svake analize ponovo odredjen sadržaj vlage, gravimetrijskom metodom.

### 3.2.1.2 Osnovna strukturna svojstva drveta

Definisanje strukturnih svojstava je obuhvatilo odredjivanje srednje dužine vlakana (srednja brojna i srednja masena), prečnika lumena ćelija, debljine ćelijskog zida, kao i odredjivanje njihovih karakterističnih odnosa. Merenja su izvršena za svako stablo, za sve klonove, po karakterističnim prosecima. Ponderisanje vrednosti je izvršeno na osnovu zaprminskih udela pojedinih delova debla u ukupnoj zapremini. U tabeli 14 su dati prosečni rezultati za sva stabla ispitivanih klonova.

### 3.2.1.3 Osnovna hemijska svojstva drveta

Ispitivanje hemijskih osobina topolovog drveta je obuhvatilo odredjivanje najvažnijih komponenata koje čine ćelijski zid drvnog supstrata: pepela, ekstraktivnih materija, lignina, pentozana i celuloze, i to za svako stablo pojedinog klona po preseccima na tri visine debla. Ponderisanjem dobijenih vrednosti (na osnovu zaprminskih udela) dobijene su srednje vrednosti po pojedinim stablima i prikazane u tabeli 15.

Tabela 14. Prosečne vrednosti dimenzija drvnih vlakana

Klon stablo	Dužina vlakana		Širina vlakana µm	Dijamet. lumena µm	Dvostruka deblj.zida µm	Koeffic. fleksi- bilnosti	Runkel-ov broj
	brojna	masena					
cl. I-214							
I	1016	1074	27,73	20,49	7,24	0,74 <sup>*</sup>	0,35 <sup>**</sup>
II	1053	1114	29,90	22,35	7,55	0,75	0,34
III	1102	1161	28,60	21,12	7,47	0,74	0,35
Prosek	1057	1116	28,74	21,32	7,42	0,74	0,35
cv.robusta							
I	1054	1099	23,74	16,45	7,29	0,69	0,44
II	1000	1063	24,70	17,41	7,43	0,70	0,43
III	1003	1071	25,08	17,79	7,29	0,71	0,41
Prosek	1019	1078	24,51	17,22	7,34	0,70	0,43
cl. 618							
I	1020	1073	26,54	18,51	8,02	0,70	0,43
II	1038	1084	24,55	16,83	7,72	0,68	0,46
III	1084	1141	25,67	17,41	8,26	0,68	0,47
Prosek	1047	1099	25,59	17,58	8,00	0,69	0,45

\*: Koeфицијent fleksibilnosti predstavlja odnos prečnika lumena i širine vlakna

\*\* Runkel-ov broj predstavlja odnos dvostruke debljine zida i prečnika lumena

Tabela 15. Prosečan hemijski sastav drveta

Klon stablo	Pepeo %	Ekstraktivi dihlormetan,%	Klasonov lignin, %	Pentozani %	Celuloza %
cl. I-214					
I	0,31	3,15	21,94	19,46	49,35
II	0,34	3,19	22,08	18,90	51,29
III	0,34	3,33	22,45	19,74	52,12
Prosek	0,33	3,22	22,16	19,37	50,92
cv. robusta					
I	0,33	3,20	22,81	20,91	50,15
II	0,31	3,25	23,36	20,39	50,38
III	0,32	3,32	23,00	21,11	50,29
Prosek	0,32	3,26	23,06	20,80	50,27
cl. 618					
I	0,32	3,24	21,67	20,16	49,56
II	0,30	3,31	21,46	18,73	51,10
III	0,30	3,35	21,17	20,17	50,28
Prosek	0,31	3,30	21,43	19,69	50,31

Piljevina dobijena od mešavine uzoraka sa svih visina, od sva tri odabrana stabla (zajednički uzorak za jedan klon) je podvrgnuta analizi sa ciljem da se odredi sadržaj kiselo rastvornog lignina (lišćari imaju relativno mnogo lignina rastvorljivog u kiselinama), kao i ukupan sadržaj polisaharidne komponente, odnosno zastupljenosti pojedinih monosaharidnih jedinica u njoj. Rezultati su dati u tabeli 16.

Tabela 16. Prosečan hemijski sastav drveta i ugljenohidratne komponente

Komponenta	cl. I-214	cv.robusta	cl. 618
BA ekstrakt, %	3,41	3,60	3,53
Ukupni ekstrakt, % (vodeni 100°C+BA)	4,36	4,39	4,34
Klasonov lignin, %	23,16	22,59	21,21
Kiselo rastvorni lignin, %	2,91	2,64	2,85
Ukupni lignin, %	26,07	25,23	24,06
Ugljeni hidrati, od toga:	69,57	70,38	71,60
D-glukoza, %	50,47	50,80	51,00
D-ksiloza, %	14,00	14,30	15,00
D-manoza, %	3,15	3,22	3,44
D-glukuronska kis. %	1,95	2,06	2,16

#### 3.2.1.4 Nominalna zapreminska masa drveta

Ispitivanja zapreminske mase su obuhvatila odredjivanje zapreminske mase apsolutno suvog drveta za svako stablo, odnosno za svaki klon. Rezultati pokazuju da cl. I-214 ima najnižu zapreminsku masu - 325 kg/m<sup>3</sup>, cv. robusta ima 410 kg/m<sup>3</sup> a cl. 618 - 436 kg/m<sup>3</sup>.

Rezultati ispitivanja nominalne zapreminske mase su dati u tabeli 17 i to vrednosti za pojedine preseke svakog stabla i ponderisane vrednosti za svako stablo i klon.



Tabela 17. Prosečne vrednosti nominalne zapreminske mase drveta (kg/m<sup>3</sup>)

Visina debla		Prvo stablo	Drugo stablo	Treće stablo
cl. I-214				
- prsna (1,3 m)		316	293	311
- polovina		362	363	338
- tričetvrtine		379	373	393
Prosek	330	337	325	328
cv. robusta				
- prsna (1,3 m)		370	369	375
- polovina		403	417	402
- tričetvrtine		453	354	452
Prosek	392	390	394	391
cl. 618				
- prsna (1,3 m)		380	376	395
- polovina		402	398	413
- tričetvrtine		432	430	435
Prosek	395	392	388	405

### 3.2.1.5 Rezultati ispitivanja drvne sečke

Rezultati ispitivanja drvne sečke su prikazani u tabeli 18, a obuhvataju podatke za frakcioni sastav sečke za svaki klon pojedinačno, za vrednost nasipne mase i sadržaj kore. Treba ovde napomenuti,

Tabela 18. Osnovne karakteristike drvne sečke

Karakteristika	cl. I-214	cl.618	cv.robusta
Nasipna masa, kg/m <sup>3</sup>	128	146	142
Frakcioni sastav, %			
- preko 45 mm	0	0	0
- 8-45 mm	3	3	7
- 7-8 mm	93	93	93
- 3-7 mm	4	4	0
Piljevina	0	0	0
Sadržaj kore, %	6	0	5,3

da je pre izrade sečke od odabranih stabala izvršeno njihovo otko-  
ravanje (posledica toga je nizak sadržaj kore, ili njeno odsustvo u  
uzorcima). Pre svakog laboratorijskog kovanja sečka je ručno prebrana  
tako da je kora odstranjena, pa nije postojala mogućnost njenog utica-  
ja na osobine proizvedene celuloze.

### 3.2.2 Rezultati ispitivanja celuloze

#### 3.2.2.1 Analiza belog luga

Beli lug korišćen za laboratorijska kovanja je ustvari indu-  
strijski lug, uzet direktno iz proizvodnje FCP "Matroz". Za sva is-  
pitivanja korišćen je lug istih osobina, čiji je pregled dat u tabeli  
19.

Tabela 19. Osnovne karakteristike belog luga

---

Karakteristika

---

Sadržaj NaOH, g/l	80,60
Sadržaj Na <sub>2</sub> S, g/l	29,76
Sadržaj aktivnih alkalija, AA, g/l	110,36
Sulfiditet luga, %	27
Ukupne alkalije, % (kao Na <sub>2</sub> O)	26,93

---

#### 3.2.2.2 Proračun punjenja kuvača, šema kovanja i prinos celuloze

Pre punjenja kuvača je na osnovu poznatog sadržaja vlage u  
sečki, izvršen proračun potrebne količine drvene sečke, belog luga i  
vode (za postizanje odgovarajućeg hidromodula). Podaci su dati u ta-  
beli 20. Sadržaj vlage je iznosio 11,60% za cl. I-214 i cl. 618,  
dok je za cv. robusta iznosio 12,50%. Sečka je čuvana u takvim uslo-  
vima da je sadržaj vlage tokom čitavog eksperimenta bio nepromenjen.

Kovanje sečke je izvršeno prema unapred predvidjenoj šemi  
faktorijelnog ogleđa, pod tačno definisanim uslovima. U tabeli 21 su  
date oznake uzoraka i parametri procesa sulfatne delignifikacije iz-  
vedene u laboratorijskom kuvaču.

Tabela 20. Proračun punjenja kuvača

Vrsta drveta	Masa vlažne sečke, g	Zapremina belog luga, ml	Zapremina vode, ml
cl. I-214			
Hidromodul 1:3,5	136	180	244
1:4,5	136	180	364
cv. robusta			
Hidromodul 1:3,5	138	180	242
1:4,5	138	180	362
cl. 618			
Hidromodul 1:3,5	136	180	244
1:4,5	136	180	364

Tabela 21. Šema laboratorijskih kuvanja celuloze

Oznaka uzorka	Broj kombinacija	Klon	Temperatura kuvanja, °C	Vreme kuv.min	Hidromodul
1	(1)	cl. I-214	160	50	1:3,5
2	b	cl. 618	160	50	1:4,5
3	d	cv. robusta	160	50	1:3,5
4	bd	cv. robusta	160	50	1:4,5
5	c	cl. 618	160	70	1:3,5
6	bc	cl. 618	160	70	1:4,5
7	cd	cl. I-214	160	70	1:3,5
8	bcd	cv. robusta	160	70	1:4,5
9	ac	cl. 618	175	70	1:3,5
10	abc	cl. I-214	175	70	1:4,5
11	acd	cv. robusta	175	70	1:3,5
12	abcd	cv. robusta	175	70	1:4,5
13	a	cl. 618	175	50	1:3,5
14	ab	cl. 618	175	50	1:4,5
15	ad	cv. robusta	175	50	1:3,5
16	abd	cl. I-214	175	50	1:4,5

Rezultati koji pokazuju udeo neskuvanog drveta u celulozi - rejekt, (u odnosu na apsolutno suhu celulozu) i prinos celuloze (za svako kuvanje) u odnosu na apsolutno suhu sečku su dati u tabeli 22. Oznake uzoraka celuloze koje će se koristiti su iste kao u tabeli 21, tj. numerisane su brojevima od 1 do 16.

Tabela 22. Prinos celuloze i sadržaj rejekta

Oznaka uzorka	Klon	Prinos celuloze, %	Rejekt (na a.s.cel.), %	Rejekt (na a.s.drvo), %
1	cl. I-214	59,60	4,30	2,56
2	cl. 618	54,55	1,44	0,78
3	cv. robusta	58,19	3,93	2,29
4	cv. robusta	58,83	5,88	3,46
5	cl. 618	56,61	1,66	0,94
6	cl. 618	57,54	2,77	1,59
7	cl. I-214	56,45	0,28	0,16
8	cv. robusta	60,68	3,58	2,17
9	cl. 618	55,98	0,78	0,44
10	cl. I-214	51,30	-	-
11	cv. robusta	50,00	0,42	0,21
12	cv. robusta	49,07	1,25	0,61
13	cl. 618	48,22	1,02	0,49
14	cl. 618	48,89	3,59	1,75
15	cv. robusta	53,95	0,20	0,11
16	cl. I-214	49,79	0,79	0,39

### 3.2.2.3 Analiza crnog luga

Kako je već ranije napomenuto, analiza crnog luga je obuhvatila odredjivanje pH-vrednosti, gustine, suvog ostatka, preostalih alkalija i sadržaja organskih, odnosno neorganskih materija izraženih kao sulfatni pepeo. Rezultati su prikazani u tabeli 23.

Organska materija je izražena kao procenat od ukupnog suvog ostatka i izračunata iz razlike mase suvog ostatka i mase sulfatnog pepela izraženog kao  $\text{Na}_2\text{O}$ .

### 3.2.2.4 Osnovna strukturna svojstva celuloze

Slično kao kod ispitivanja osnovnih karakteristika drvnih vlakana, izvršena su mikroskopska ispitivanja vlakana celuloze, u cilju odredjivanja dužine i širine vlakana, prečnika lumena, kao i dvostruke debljine zida. Rezultati ispitivanja su dati u tabeli 24.

Tabela 23. Rezultati analize crnog luga

Oznaka uzorka	pH	Gustina g/cm <sup>3</sup>	Suvi ostatak %	Preostale alk., g/l	Sulfatni pepeo %	Organske mater. %
1	12,45	1,109	19,31	33,04	24,77	75,23
2	12,54	1,086	15,54	38,39	27,71	72,29
3	12,38	1,103	17,69	37,97	26,23	73,77
4	12,40	1,085	14,73	32,44	27,12	72,87
5	12,14	1,103	18,73	33,33	25,62	74,37
6	12,22	1,085	15,59	32,80	26,17	73,83
7	12,13	1,107	19,75	36,08	24,20	75,80
8	12,16	1,083	15,20	32,82	24,35	75,65
9	11,60	1,106	20,86	29,22	24,05	75,95
10	11,31	1,076	17,69	25,63	24,26	75,74
11	11,70	1,105	19,74	28,12	22,74	77,26
12	11,86	1,072	13,70	27,07	21,60	78,40
13	11,73	1,108	19,62	29,65	23,95	76,05
14	11,86	1,087	19,64	28,39	23,80	76,20
15	11,95	1,098	17,99	26,02	25,88	74,12
16	11,93	1,082	15,44	28,34	25,34	74,65

Tabela 24. Rezultati mikroskopske analize vlakana celuloze

Oznaka uzorka	Sred.brojna dužina μm	Srednja masena duž. μm	Širina vlakna μm	Prečnik lumena μm	Dvostruka debljina zida μm
1	975	1054	26,8	19,6	7,2
2	1007	1087	26,5	19,3	7,2
3	1045	1132	26,6	20,0	6,6
4	1022	1097	25,4	19,4	6,0
5	1009	1075	23,6	16,6	7,0
6	993	1094	25,8	18,7	7,1
7	940	1044	26,5	19,6	6,9
8	1010	1109	26,9	20,0	6,9
9	969	1068	26,1	18,7	7,4
10	960	1066	27,9	21,1	6,8
11	967	1062	25,1	18,8	6,3
12	980	1070	26,1	19,5	6,6
13	950	1045	26,0	18,8	7,2
14	1054	1134	26,0	18,4	7,6
15	932	1084	26,6	20,1	6,5
16	924	1013	26,8	19,5	7,3

3.2.2.5. Osnovna hemijska svojstva celuloze

Pre ispitivanja, celuloza je sortirana na gruba i fina vlakna, određena je njena tvrdoća (Kappa broj) i osnovne hemijske karakteristike: sadržaj ekstrakta (benzen-alkoholni), sadržaj lignina (Klasonov, kiselo rastvorni i ukupni), sadržaj pentozana i sastav ugljenohidratne komponente (po monosaharidnim jedinicama). Rezultati ovih ispitivanja su dati u tabelama 25 i 26.

Tabela 25. Klasifikacija vlakana i tvrdoća celuloze

Oznaka uzorka	Gruba vlakna, %	Fina vlakna, %	Kappa broj
1	0,94	99,06	24,59
2	0,60	99,40	26,30
3	0,39	99,61	18,75
4	1,44	98,56	24,08
5	-	-	18,60
6	-	-	17,20
7	0,09	99,91	17,00
8	0,18	99,82	17,60
9	0,85	99,15	19,30
10	0,15	99,85	20,10
11	0,10	99,90	19,40
12	0,85	99,15	19,20
13	0,30	99,70	14,60
14	0,70	99,30	14,50
15	-	-	14,50
16	-	-	14,60

Tabela 26. Hemijski sastav sulfatne celuloze

Oznaka uzorka	BA ekstrakt %	Klasonov	Lignin, %		Pento- zani %	Ugljeni hidrati		Glukuron- ska kiselina
			Kiselo rastvorni	Ukupni		D-glukoza	D-ksiloza	
1	0,88	2,54	0,83	3,37	18,5	77,92	15,58	2,25
2	0,84	2,44	0,80	3,24	17,9	82,61	11,64	1,67
3	0,84	1,54	0,82	2,36	18,5	79,82	14,86	2,10
4	0,86	2,14	0,78	2,92	18,3	80,42	13,78	1,99
5	0,71	1,60	0,73	2,33	18,1	75,40	18,85	2,71
6	0,67	1,75	0,71	2,46	18,0	77,00	17,32	2,49
7	0,99	1,41	0,68	2,09	18,8	77,28	17,17	2,47
8	1,01	1,69	0,65	2,34	18,1	76,62	17,52	2,52
9	0,74	0,87	0,70	1,57	17,6	82,65	13,15	1,89
10	1,07	1,52	1,20	2,72	17,3	78,68	15,35	2,21
11	1,22	1,14	1,02	2,16	18,0	74,74	19,11	2,76
12	0,73	0,90	0,63	1,53	17,3	82,87	13,00	1,87
13	0,91	1,58	0,54	2,12	17,1	78,01	16,55	2,38
14	0,71	1,48	0,66	2,14	17,1	78,99	15,79	2,27
15	0,94	1,26	0,71	1,97	17,5	76,43	18,09	2,60
16	0,77	1,27	1,20	2,47	17,7	76,71	17,54	2,53

3.2.2.6 Osnovne fizičko-mehaničke karakteristike celuloze

Osnovne mehaničke karakteristike (indeks kidanja i istežanja, indeks probijanja, indeks cepanja, broj dvostrukih savijanja), zatim upijanje vode, gramatura i debljina lista su određene za tri vrednosti stepena mlevenja. Stepen mlevenja je u svim uzorcima određivan pre mlevenja i nakon mlevenja u PFI mlinu u trajanju od jednog i dva minuta. Ekstrapolacijom su dobijeni rezultati mehaničkih osobina za stepen mlevenja 50<sup>o</sup>SR. Svi rezultati su prikazani u tabelama 27 do 42.

Tabela 27. Fizičko-mehaničke karakteristike uzorka celuloze br. 1

Karakteristika	Pre mlevenja	Mlevenje 1 minut	Mlevenje 2 minuta	Ekstrapolacija
Stepen mlevenja, <sup>o</sup> SR	16	34	44	50
Gramatura, g/m <sup>2</sup>	75	75	75	
Debljina lista, mm	0,11	0,09	0,08	
Upijanje vode, mm	37	13	6	
Indeks kidanja, Nm/g	61,80	110,36	129,98	131,44
Istežanje, %	1,2	2,8	2,7	
Indeks probijanja, kPa m <sup>2</sup> /g	3,01	7,97	9,16	9,75
Indeks cepanja, mN m <sup>2</sup> /g	8,4	11,07	11,87	11,12
Broj dvostrukih savijanja	16	21	23	

Tabela 28. Fizičko-mehaničke karakteristike uzorka celuloze br. 2

Karakteristika	Pre mlevenja	Mlevenje 1 minut	Mlevenje 2 minuta	Ekstrapolacija
Stepen mlevenja, <sup>o</sup> SR	14	25	35	50
Gramatura, g/m <sup>2</sup>	75	75	75	
Debljina lista, mm	0,12	0,10	0,10	
Upijanje vode, mm	30	15	11	
Indeks kidanja, Nm/g	55,43	103,49	122,62	128,03
Istežanje, %	1,3	2,5	2,9	
Indeks probijanja, kPa m <sup>2</sup> /g	1,71	7,72	8,37	9,45
Indeks cepanja, mN m <sup>2</sup> /g	9,87	12,53	11,07	10,21
Broj dvostrukih savijanja	10	40	46	



Tabela 29. Fizičko-mehaničke karakteristike uzorka celuloze br. 3

Karakteristika	Pre mlevenja	Mlevenje 1 minut	Mlevenje 2 minuta	Ekstra-polacija
Stepen mlevenja, °SR	19	26	32	50
Gramatura, g/m <sup>2</sup>	75	75	75	
Debljina lista, mm	0,13	0,10	0,10	
Upijanje vode, mm	30	15	9	
Indeks kidanja, Nm/g	61,31	115,27	120,66	129,09
Istezanje, %	1,5	3,4	2,9	
Indeks probijanja, kPa m <sup>2</sup> /g	3,05	8,07	9,03	9,72
Indeks cepanja, mN m <sup>2</sup> /g	15,33	20,93	43,20	14,61
Broj dvostrukih savijanja	16	42	123	

Tabela 30. Fizičko-mehaničke karakteristike uzorka celuloze br. 4

Karakteristika	Pre mlevenja	Mlevenje 1 minut	Mlevenje 2 minuta	Ekstra-polacija
Stepen mlevenja, °SR	18	25	37	50
Gramatura, g/m <sup>2</sup>	75	75	75	
Debljina lista, mm	0,12	0,10	0,10	
Upijanje vode, mm	40	11	9	
Indeks kidanja, Nm/g	65,73	115,27	135,38	139,68
Istezanje, %	1,0	2,7	3,0	
Indeks probijanja, kPa m <sup>2</sup> /g	2,57	8,15	8,76	9,45
Indeks cepanja, mN m <sup>2</sup> /g	13,20	19,47	14,00	13,45
Broj dvostrukih savijanja	27	91	211	

Tabela 31. Fizičko-mehaničke karakteristike uzorka celuloze br. 5

Karakteristika	Pre mlevenja	Mlevenje 1 minut	Mlevenje 2 minuta	Ekstra-polacija
Stepen mlevenja, °SR	15	26	36	50
Gramatura, g/m <sup>2</sup>	75	75	75	
Debljina lista, mm	0,14	0,10	0,09	
Upijanje vode, mm	36	15	6	
Indeks kidanja, Nm/g	44,14	103,49	111,83	122,52
Istezanje, %	0,7	2,5	3,0	
Indeks probijanja, kPa m <sup>2</sup> /g	1,40	7,20	7,47	9,12
Indeks cepanja, mN m <sup>2</sup> /g	11,87	10,67	14,67	12,80
Broj dvostrukih savijanja	3	314	244	

Tabela 32. Fizičko-mehaničke karakteristike uzorka celuloze br. 6

Karakteristika	Pre mlevenja	Mlevenje 1 minut	Mlevenje 2 minuta	Ekstra-polacija
Stepen mlevenja, °SR	16	26	36	50
Gramatura, g/m <sup>2</sup>	75	75	75	
Debljina lista, mm	0,12	0,10	0,09	
Upijanje vode, mm	64	15	7	
Indeks kidanja, Nm/g	50,52	109,38	119,68	131,15
Istezanje, %	0,6	2,5	2,8	
Indeks probijanja, kPa m <sup>2</sup> /g	1,73	6,93	7,47	9,16
Indeks cepanja, mN m <sup>2</sup> /g	8,27	12,53	11,07	9,11
Broj dvostrukih savijanja	50	245	225	

Tabela 33. Fizičko-mehaničke karakteristike uzorka celuloze br. 7

Karakteristika	Pre mlevenja	Mlevenje 1 minut	Mlevenje 2 minuta	Ekstra-polacija
Stepen mlevenja, °SR	16	29	39	50
Gramatura, g/m <sup>2</sup>	75	75	75	
Debljina lista, mm	0,11	0,10	0,10	
Upijanje vode, mm	50	17	10	
Indeks kidanja, Nm/g	60,82	113,30	127,53	136,02
Istezanje, %	0,7	2,4	2,7	
Indeks probijanja, kPa m <sup>2</sup> /g	1,88	8,07	8,36	8,71
Indeks cepanja, mN m <sup>2</sup> /g	10,4	16,80	19,47	15,13
Broj dvostrukih savijanja	24	50	39	

Tabela 34. Fizičko-mehaničke karakteristike uzorka celuloze br. 8

Karakteristika	Pre mlevenja	Mlevenje 1 minut	Mlevenje 2 minuta	Ekstra-polacija
Stepen mlevenja, °SR	17	26	36	50
Gramatura, g/m <sup>2</sup>	75	76	75	
Debljina lista, mm	0,11	0,09	0,08	
Upijanje vode, mm	36	12	7	
Indeks kidanja, Nm/g	67,69	131,45	122,13	128,16
Istezanje, %	1,4	3,6	3,6	
Indeks probijanja, kPa m <sup>2</sup> /g	3,13	9,17	9,20	9,76
Indeks cepanja, mN m <sup>2</sup> /g	13,20	15,13	20,93	15,24
Broj dvostrukih savijanja	131	256	144	

Tabela 35. Fizičko-mehaničke karakteristike uzorka celuloze br. 9

Karakteristika	Pre mlevenja	Mlevenje 1 minut	Mlevenje 2 minuta	Ekstra-polacija
Stepen mlevenja, °SR	16	23	34	50
Gramatura, g/m <sup>2</sup>	75	75	75	
Debljina lista, mm	0,14	0,12	0,10	
Upijanje vode, mm	56	28	14	
Indeks kidanja, Nm/g	38,75	83,87	89,76	104,43
Istezanje, %	0,8	2,2	2,3	
Indeks probijanja, kPa m <sup>2</sup> /g	1,00	4,67	6,36	6,69
Indeks cepanja, mN m <sup>2</sup> /g	10,4	15,33	20,27	11,49
Broj dvostrukih savijanja	3	87	30	

Tabela 36. Fizičko-mehaničke karakteristike uzorka celuloze br. 10

Karakteristika	Pre mlevenja	Mlevenje 1 minut	Mlevenje 2 minuta	Ekstra-polacija
Stepen mlevenja, °SR	17	26	35	50
Gramatura, g/m <sup>2</sup>	75	75	75	
Debljina lista, mm	0,13	0,10	0,10	
Upijanje vode, mm	50	21	12	
Indeks kidanja, Nm/g	47,09	103,49	99,57	106,28
Istezanje, %	1,8	3,6	4,1	
Indeks probijanja, kPa m <sup>2</sup> /g	2,05	7,24	8,15	8,40
Indeks cepanja, mN m <sup>2</sup> /g	1,33	15,33	19,47	4,35
Broj dvostrukih savijanja	20	236	454	

Tabela 37. Fizičko-mehaničke karakteristike uzorka celuloze br. 11

Karakteristika	Pre mlevenja	Mlevenje 1 minut	Mlevenje 2 minuta	Ekstra-polacija
Stepen mlevenja, °SR	19	26	33	50
Gramatura, g/m <sup>2</sup>	75	75	75	
Debljina lista, mm	0,11	0,10	0,09	
Upijanje vode, mm	39	18	11	
Indeks kidanja, Nm/g	61,31	96,14	98,10	104,24
Istezanje, %	1,8	3,3	3,9	
Indeks probijanja, kPa m <sup>2</sup> /g	2,57	5,76	7,28	8,55
Indeks cepanja, mN m <sup>2</sup> /g	12,53	14,67	14,67	11,95
Broj dvostrukih savijanja	47	392	351	

Tabela 38. Fizičko-mehaničke karakteristike uzorka celuloze br. 12

Karakteristika	Pre mlevenja	Mlevenje 1 minut	Mlevenje 2 minuta	Ekstra-polacija
Stepen mlevenja, °SR	20	25	30	50
Gramatura, g/m <sup>2</sup>	75	75	75	
Debljina lista, mm	0,11	0,10	0,09	
Upijanje vode, mm	41	15	11	
Indeks kidanja, Nm/g	60,33	82,89	88,78	108,11
Istezanje, %	1,8	3,9	3,9	
Indeks probijanja, kPa m <sup>2</sup> /g	2,92	6,19	6,67	8,66
Indeks cepanja, mN m <sup>2</sup> /g	12,53	18,13	16,80	8,26
Broj dvostrukih savijanja	96	456	131	

Tabela 39. Fizičko-mehaničke karakteristike uzorka celuloze br. 13

Karakteristika	Pre mlevenja	Mlevenje 1. minut	Mlevenje 2 minuta	Ekstra-polacija
Stepen mlevenja, °SR	16	24	32	50
Gramatura, g/m <sup>2</sup>	75	75	75	
Debljina lista, mm	0,13	0,11	0,10	
Upijanje vode, mm	59	25	13	
Indeks kidanja, Nm/g	37,77	75,05	94,18	106,07
Istezanje, %	0,8	2,5	3,2	
Indeks probijanja, kPa m <sup>2</sup> /g	1,48	5,63	5,49	6,32
Indeks cepanja, mN m <sup>2</sup> /g	11,20	15,33	12,53	11,04
Broj dvostrukih savijanja	7	66	325	

Tabela 40. Fizičko-mehaničke karakteristike uzorka celuloze br. 14

Karakteristika	Pre mlevenja	Mlevenje 1 minut	Mlevenje 2 minuta	Ekstra-polacija
Stepen mlevenja, °SR	16	23	34	50
Gramatura, g/m <sup>2</sup>	75	75	75	
Debljina lista, mm	0,12	0,10	0,09	
Upijanje vode, mm	55	23	12	
Indeks kidanja, Nm/g	54,94	96,14	98,10	104,65
Istezanje, %	1,3	3,2	3,1	
Indeks probijanja, kPa m <sup>2</sup> /g	1,65	4,75	6,24	6,71
Indeks cepanja, mN m <sup>2</sup> /g	8,00	15,73	12,53	8,51
Broj dvostrukih savijanja	14	286	271	

Tabela 41. Fizičko-mehaničke karakteristike uzorka celuloze br. 15

Karakteristika	Pre mlevenja	Mlevenje 1 minut	Mlevenje 2 minuta	Ekstra-polacija
Stepen mlevenja, °SR	13	24	32	50
Gramatura, g/m <sup>2</sup>	75	74	75	
Debljina lista, mm	0,11	0,09	0,09	
Upijanje vode, mm	38	27	12	
Indeks kidanja, Nm/g	49,54	76,03	102,02	109,17
Istezanje, %	1,8	3,5	3,9	
Indeks probijanja, kPa m <sup>2</sup> /g	2,32	6,76	7,07	7,24
Indeks cepanja, mN m <sup>2</sup> /g	6,93	13,38	12,53	7,23
Broj dvostrukih savijanja	49	578	1048	

Tabela 42. Fizičko-mehaničke karakteristike uzorka celuloze br. 16

Karakteristika	Pre mlevenja	Mlevenje 1 minut	Mlevenje 2 minuta	Ekstra-polacija
Stepen mlevenja, °SR	19	26	40	50
Gramatura, g/m <sup>2</sup>	75	75	74	
Debljina lista, mm	0,11	0,10	0,09	
Upijanje vode, mm	31	21	12	
Indeks kidanja, Nm/g	62,78	97,61	99,57	110,33
Istezanje, %	1,3	3,5	3,9	
Indeks probijanja, kPa m <sup>2</sup> /g	1,96	6,15	6,89	6,97
Indeks cepanja, mN m <sup>2</sup> /g	6,27	16,00	7,84	7,04
Broj dvostrukih savijanja	100	1664	1428	

#### 4. DISKUSIJA REZULTATA

Da bi se mogla dati ocena i izvršiti analiza rezultata dobijenih tokom ispitivanja sirovine i prilikom definisanja osnovnih parametara kuvanja drvene sečke (ulazni parametri sulfatnog procesa), kao i karakteristika laboratorijski proizvedene celuloze (izlazni parametri procesa), neophodno je ustanoviti kakva je zavisnost, pre svega, hemijskog sastava drveta od (a) mesta uzimanja uzoraka i (b) od vrste topolovog drveta. Naime, evidentne su razlike koje se javljaju u hemijskom sastavu drveta (po grupama jedinjenja, tabela 16). Zbog toga je odlučeno da se metodama analize varijanse ustanovi značajnost razlika u sadržaju pojedinih komponenata čelijskog zida u okviru istog klona (zavisno od stabala, odnosno visine stabla sa koje je uzorak uzet), kao i između pojedinih klonova (na osnovu prosečnih vrednosti svakog klona).

Sličan postupak je primenjen i za rezultate dobijene za prinos celuloze, odnosno za sadržaj preostalog lignina i sadržaj ksilana (kao merilo zaostalih pentozana u celulozi).

Postavka ogleda prema faktorijelnom planu podrazumeva homogenost uzoraka, odnosno visoku verovatnoću da izlazni parametri (u našem slučaju mehaničke karakteristike celuloze) zavise samo od posmatranih ulaznih parametara. U narednim poglavljima se daje detaljna analiza, kako izlaznih parametara procesa (u zavisnosti od ulaznih) tako i međusobne interakcije odredjenih, značajnih pokazatelja kvaliteta celuloze, tj. međusobna zavisnost pojedinih izlaznih parametara procesa.

##### 4.1. MEDJUSOBNA POVEZANOST ULAZNIH I IZLAZNIH PARAMETARA PROCESA SULFATNOG KUVANJA

###### 4.1.1. Varijacije hemijskog sastava drveta

Kako je ranije istaknuto, potrebno je ustanoviti da li su razlike koje se javljaju u hemijskom sastavu (po odredjenim grupama jedinjenja) slučajne, odnosno da li su one signifikantne u okviru istog klona (zavisno od stabla), ili između pojedinih klonova. Zbog

toga je uradjena analiza varijanse za svaku komponentu hemijskog sastava i to u dve varijante: (a) u prvom slučaju su ustanovljene razlike za rezultate sa sve tri visine stabla (1,3 m, 1/2 visine i 3/4 visine) po stablima (blokovi, ponavljanja) i između klonova (tretmana); (b) u drugom slučaju izvršena analiza varijanse komponentata hemijskog sastava (posmatrana kao srednja vrednost za stablo, nezavisno od visine sa koje je uzet uzorak), zavisno od klona (tretmani) i između pojedinih stabala unutar svakog klona (blokovi, ponavljanja). Rezultati analize varijansi su prikazani u tabelama 43 do 62.

Tabela 43. Analiza varijanse sadržaja pepela u uzorcima sa prsne visine stabla (1,3 m) za sve klonove

Blokovi	T r e t m a n i			Srednja vrednost
Stabla	cl.I-214	cl.618	cv.robusta	
1	0,303	0,318	0,345	0,322
2	0,334	0,297	0,316	0,316
3	0,333	0,298	0,320	0,317
Sred.vredn.	0,323	0,304	0,327	0,318

Izvor varijacije	Suma kvadrata	Br.step. slobode	Sredina kvadrata	F vredn.
Tretmani	$8,8822 \cdot 10^{-4}$	2	$4,4411 \cdot 10^{-4}$	1,337
Blokovi	$6,6889 \cdot 10^{-5}$	2	$3,3444 \cdot 10^{-5}$	0,101
Greška	$1,3284 \cdot 10^{-3}$	4	$3,3211 \cdot 10^{-4}$	
Ukupno	$2,2836 \cdot 10^{-3}$	8		

Tabela 44. Analiza varijanse sadržaja pepela u uzorcima sa 1/2 visine stabla za sve klonove

Blokovi	T r e t m a n i			Srednja vrednost
Stabla	cl.I-214	cl.618	cv.robusta	
1	0,316	0,313	0,308	0,312
2	0,333	0,312	0,313	0,319
3	0,349	0,298	0,317	0,321
Sred.vredn.	0,333	0,308	0,313	0,318

Tabela 44. (nastavak)

Izvor varijacije	Suma kvadrata	Br. step. slobode	Sredina kvadrata	F vredn.
Tretmani	$1,0500 \cdot 10^{-3}$	2	$5,2500 \cdot 10^{-4}$	3,547
Blokovi	$1,3400 \cdot 10^{-4}$	2	$6,7000 \cdot 10^{-5}$	0,453
Greška	$5,9200 \cdot 10^{-4}$	4	$1,4800 \cdot 10^{-4}$	
Ukupno	$1,7760 \cdot 10^{-3}$	8		

Tabela 45. Analiza varijanse sadržaja pepela u uzorcima sa 3/4 visine stabla za sve klonove

Blokovi Stabla	T r e t m a n i			Srednja vrednost
	cl.I-214	cl.618	cv.robusta	
1	0,315	0,320	0,299	0,311
2	0,380	0,307	0,286	0,324
3	0,330	0,300	0,309	0,313
Sred.vredn.	0,342	0,309	0,298	0,316

Izvor varijacije	Suma kvadrata	Br. step. slobode	Sredina kvadrata	F vredn.
Tretmani	$3,0949 \cdot 10^{-3}$	2	$1,5474 \cdot 10^{-3}$	2,487
Blokovi	$3,0022 \cdot 10^{-4}$	2	$1,5011 \cdot 10^{-4}$	0,241
Greška	$2,4884 \cdot 10^{-3}$	4	$6,2211 \cdot 10^{-4}$	
Ukupno	$5,8836 \cdot 10^{-3}$	8		

Kada se ima u vidu da je za odgovarajući broj stepena slobode (2 i 8) tablična F vrednost 4,46, (za verovatnoću  $P=0,05$ ) i 8,65 (za verovatnoću  $P=0,01$ ) lako se može zaključiti da nema značajnih razlika u sadržaju pepela niti po visinama uzimanja uzoraka, niti medju ispitanim klonovima.

U tabeli 46 su prikazani rezultati analize varijanse za sadržaj pepela po varijanti (b), odnosno analiza je izvedena sa ciljem da se ustanovi značajnost razlika izmedju klonova (tretmana) i izmedju pojedinih stabala (za svako stablo je izračunat srednji sadržaj, nezavisno od visine uzimanja uzoraka).



Tabela 46. Analiza varijanse sadržaja pepela za sve klonove nezavisno od visine uzimanja uzoraka

Blokovi Stabla	T r e t m a n i			Srednja vrednost
	cl.I-214	cl.618	cv.robusta	
1	0,323	0,304	0,327	0,318
2	0,333	0,308	0,313	0,318
3	0,343	0,309	0,298	0,317
	0,333	0,307	0,313	0,318

Izvor varijacije	Suma kvadrata	Br.step. slobode	Sredina kvadrata	F vredn.
Tretmani	$1,1216 \cdot 10^{-3}$	2	$5,6078 \cdot 10^{-4}$	3,554
Blokovi	$3,5556 \cdot 10^{-6}$	2	$1,7778 \cdot 10^{-6}$	0,011
Greška	$6,3111 \cdot 10^{-4}$	4	$1,5778 \cdot 10^{-4}$	
Ukupno	$1,7562 \cdot 10^{-3}$	8		

I na osnovu ove analize varijanse sledi isti zaključak da su razlike u sadržaju pepela slučajne, bilo da se posmatra njihovo kretanje po visini stabala, između pojedinih stabala unutar klona, ili između ispitanih klonova.

U tabelama 47 do 49 su dati rezultati analize varijanse za sadržaj ekstraktivnih materija, po visinama stabla, za sva tri klona, za svaku visinu uzimanja uzoraka posebno.

Tabela 47. Analiza varijanse sadržaja ekstraktivnih materija u uzorcima sa prsne visine (1,3m) za sve klonove

Blokovi Stabla	T r e t m a n i			Srednja vrednost
	cl.I-214	cl.618	cv.robusta	
1	3,120	3,280	3,240	3,213
2	3,180	3,330	3,170	3,227
3	3,360	3,300	3,360	3,340
	3,220	3,303	3,257	3,260

Izvor varijacije	Suma kvadrata	Br.step. slobode	Sredina kvadrata	F vredn.
Tretmani	0,010	2	$5,2333 \cdot 10^{-3}$	0,957
Blokovi	0,029	2	0,015	2,659
Greška	0,022	4	$5,4667 \cdot 10^{-3}$	
Ukupno	0,061	8		

Tabela 48. Analiza varijanse sadržaja ekstraktivnih materija u uzorcima sa 1/2 visine stabala za sve klonove

Blokovi Stabla	T r e t m a n i			Srednja vrednost
	cl.I-214	cl.618	cv.robusta	
1	3,200	3,160	3,150	3,170
2	3,200	3,290	3,360	3,283
3	3,300	3,390	3,270	3,320
	3,233	3,280	3,260	3,258

Izvor varijacije	Suma kvadrata	Br.step. slobode	Sredina kvadrata	F vredn.
Tretmani	$3,2889 \cdot 10^{-3}$	2	$1,6444 \cdot 10^{-3}$	0,350
Blokovi	0,037	2	0,018	3,908
Greška	0,019	4	$4,6944 \cdot 10^{-3}$	
Ukupno	0,059	8		

Tabela 49. Analiza varijanse sadržaja ekstraktivnih materija u uzorcima sa 3/4 visine stabala za sve klonove

Blokovi Stabla	T r e t m a n i			Srednja vrednost
	cl.I-214	cl.618	cv.robusta	
1	3,120	3,290	3,160	3,190
2	3,210	3,300	3,270	3,260
3	3,340	3,500	3,300	3,380
	3,223	3,363	3,243	3,277

Izvor varijacije	Suma kvadrata	Br.step. slobode	Sredina kvadrata	F vredn.
Tretmani	0,034	2	0,017	8,600*
Blokovi	0,055	2	0,028	13,850**
Greška	$8,0 \cdot 10^{-3}$	4	$2,0 \cdot 10^{-3}$	
Ukupno	0,098	8		

Analiza rezultata pokazuje da razlike u sadržaju ekstraktivnih materija nisu slučajne samo na 3/4 visine stabla, i to ni medju stablima ( $P=0,05$ ) ni medju klonovima ( $P=0,01$ ).

U tabeli 50 je data analiza varijanse sadržaja ekstraktivnih materija (srednje vrednosti za svako stablo, nezavisno od visine) posmatrano za sve klonove (tretmani).

Tabela 50. Analiza varijanse sadržaja ekstraktivnih materija za sve klonove, nezavisno od visine uzimanja uzoraka

Blokovi Stabla	T r e t m a n i			Srednja vrednost
	cl.I-214	cl.618	cv.robusta	
1	3,220	3,310	3,260	3,263
2	3,230	3,280	3,260	3,257
3	3,220	3,360	3,240	3,273
	3,223	3,317	3,253	3,264

Izvor varijacije	Suma kvadrata	Br.step. slobode	Sredina kvadrata	F vredn.
Tretmani	0,014	2	$6,8111 \cdot 10^{-3}$	8,573*
Blokovi	$4,2222 \cdot 10^{-4}$	2	$2,1111 \cdot 10^{-4}$	0,266
Greška	$3,1778 \cdot 10^{-3}$	4	$7,9444 \cdot 10^{-4}$	
Ukupno	0,017	8		

Analiza varijanse pokazuje da značajne razlike ( $P=0,05$ ) postoje samo u slučaju uporedjivanja različitih klonova topola.

U tabelama 51 do 53 su dati rezultati analize varijanse sadržaja Klasonovog lignina za sve klonove, po visinama uzimanja uzoraka.

Tabela 51. Analiza varijanse sadržaja lignina u uzorcima sa prsne visine (1,3m) za sve klonove

Blokovi Stabla	T r e t m a n i			Srednja vrednost
	cl.I-214	cl.618	cv.robusta	
1	21,820	21,540	22,640	22,000
2	22,030	21,040	23,430	22,167
3	22,400	21,050	23,020	22,157
	22,083	21,210	23,030	22,108

Tabela 51. (nastavak)

Izvor varijacije	Suma kvadrata	Br.step. slobode	Sredina kvadrata	F vredn.
Tretmani	4,971	2	2,486	16,692**
Blokovi	0,052	2	0,026	0,176
Greška	0,596	4	0,149	
Ukupno	5,619	8		

Tabela 52. Analiza varijanse sadržaja lignina u uzorcima sa 1/2 visine stabala za sve klonove

Blokovi	T r e t m a n i			Srednja vrednost
Stabla	cl. I-214	cl.618	cv.robusta	
1	22,120	21,830	23,020	22,323
2	22,110	21,420	23,240	22,423
3	22,620	21,300	22,960	22,293
	22,283	21,683	23,073	22,347

Izvor varijacije	Suma kvadrata	Br.step. slobode	Sredina kvadrata	F vredn.
Tretmani	2,916	2	1,458	14,218**
Blokovi	0,028	2	0,014	0,136
Greška	0,410	4	0,103	
Ukupno	3,354	8		

Tabela 53. Analiza varijanse sadržaja lignina u uzorcima sa 3/4 visine stabala za sve klonove

Blokovi	T r e t m a n i			Srednja vrednost
Stabla	cl.I-214	cl.618	cv.robusta	
1	22,000	21,770	22,920	22,230
2	22,310	21,840	23,430	22,527
3	21,950	21,320	23,240	22,170
	22,087	21,643	23,197	22,309

Izvor varijacije	Suma kvadrata	Br.step. slobode	Sredina kvadrata	F vredn.
Tretmani	3,841	2	1,921	51,433**
Blokovi	0,219	2	0,109	2,930
Greška	0,149	4	0,037	
Ukupno	4,210	8		

Analiza varijanse pokazuje da značajne razlike u sadržaju lignina postoje samo između pojedinih klonova (tretmani) i to na svim visinama sa kojih su uzimani uzorci za ispitivanje. Unutar pojedinačnog klona, odnosno između stabala, sve razlike su slučajne.

U tabeli 54 je prikazana analiza varijanse sadržaja lignina za sve klonove, ali nezavisno od mesta uzimanja uzoraka, tj. za srednju vrednost sadržaja lignina (za svako stablo).

Tabela 54. Analiza varijanse sadržaja lignina za sve klonove nezavisno od visine uzimanja uzorka

Blokovi Stabla	T r e t m a n i			Srednja vrednost
	cl.I-214	cl.618	cv.robusta	
1	22,080	21,210	23,030	22,107
2	22,280	21,680	23,070	22,343
3	22,090	21,640	23,200	22,310
	22,150	21,510	23,100	22,253

Izvor varijacije	Suma kvadrata	Br.step. slobode	Sredina kvadrata	F vredn.
Tretmani	3,840	2	1,920	97,798**
Blokovi	0,098	2	0,049	2,508
Greška	0,079	4	0,020	
Ukupno	4,017	8		

Analiza varijanse sadržaja lignina (tabela 54) kojom se upoređuju srednje vrednosti svakog pojedinog stabla, je pokazala istu tendenciju, odnosno značajne razlike u sadržaju lignina su samo između klonova.

U tabelama 55 do 57 su dati rezultati analize varijanse sadržaja pentozana u uzorcima po visinama stabla, za sve klonove topole.

Tabela 55. Analiza varijanse sadržaja pentozana u uzorcima sa prsne visine (1,3m) za sve klonove

Blokovi Stabla	T r e t m a n i			Srednja vrednost
	cl.I-214	cl.618	cv.robusta	
1	19,150	22,220	20,800	20,057
2	19,000	18,890	20,300	19,397
3	19,860	20,140	20,940	20,313
	19,337	19,750	20,680	19,922

Tabela 55. (nastavak)

Izvor varijacije	Suma kvadrata	Br.step. slobode	Sredina kvadrata	F vredn.
Tretmani	2,840	2	1,420	13,547**
Blokovi	1,342	2	0,671	6,400*
Greška	0,419	4	0,105	
Ukupno	4,601	8		

Tabela 56. Analiza varijanse sadržaja pentozana u uzorcima sa 1/2 visine stabala za sve klonove

Blokovi Stabla	T r e t m a n i			Srednja vrednost
	cl.I-214	cl.618	cv.robusta	
1	19,430	20,110	21,010	20,183
2	18,770	18,520	20,550	19,280
3	19,580	20,200	21,440	20,407
	19,260	19,610	21,000	19,957

Izvor varijacije	Suma kvadrata	Br.step. slobode	Sredina kvadrata	F vredn.
Tretmani	5,082	2	2,541	24,286**
Blokovi	2,135	2	1,068	10,204**
Greška	0,419	4	0,105	
Ukupno	7,636	8		

Tabela 57. Analiza varijanse sadržaja pentozana u uzorcima sa 3/4 visine stabala za sve klonove

Blokovi Stabla	T r e t m a n i			Srednja vrednost
	cl.I-214	cl.618	cv.robusta	
1	19,190	20,050	21,140	20,127
2	18,880	18,880	20,290	19,350
3	19,730	20,150	20,730	20,203
	19,267	19,693	20,720	19,893

Izvor varijacije	Suma kvadrata	Br.step. slobode	Sredina kvadrata	F vredn.
Tretmani	3,348	2	1,674	17,106**
Blokovi	1,337	2	0,669	6,832**
Greška	0,391	4	0,098	
Ukupno	5,077	8		

Rezultati analize varijanse sadržaja pentozana pokazuju da su značajne razlike postojele. Za razliku od prethodno razmatranih hemijskih komponenata drveta, ovde su razlike značajne, kako za sadržaj pentozana određen unutar jednog klona, odnosno za svaku visinu uzimanja uzoraka, tako i između pojedinih stabala. Takođe, značajne su razlike posmatrane i između ispitivanih klonova.

U tabeli 58 je dat pregled rezultata analize varijanse prosečnog sadržaja pentozana za stabla (nezavisno od visine) posmatrano unutar klona i između klonova.

Tabela 58. Analiza varijanse sadržaja pentozana za sve klonove nezavisno od visine uzimanja uzoraka

Blokovi Stabla	T r e t m a n i			Srednja vrednost
	cl. I-214	cl. 618	cv. robusta	
1	19,340	19,750	20,680	19,923
2	19,260	19,610	21,000	19,957
3	19,270	19,690	20,740	19,900
	19,290	19,683	20,807	19,927

Izvori varijacije	Suma kvadrata	Br. step. slobode	Suma kvadrata	F vredn.
Tretmani	3,717	2	1,853	111,506**
Blokovi	4,8667.10 <sup>-3</sup>	2	2,433.10 <sup>-3</sup>	0,146
Greška	0,067	4	0,017	
Ukupno	3,788	8		

Rezultati dati u tabeli 58 potvrđuju i ranije pokazanu zakonomernost, da se sadržaj pojedinih hemijskih komponenata, u ovom slučaju pentozana, značajno razlikuje samo između ispitivanih klonova. Naime, razlike u prosečnom sadržaju pentozana (nezavisno od visine uzimanja uzoraka) u pojedinim stablima svakog klona ponaosob su, ipak, slučajne.

Za vrednosti sadržaja celuloze u drvetu je izvršena ista analiza varijanse kako je već napred navedena, a rezultati su dati u tabelama 59 do 61.

Tabela 59. Analiza varijanse sadržaja celuloze u uzorcima sa prsne visine (1,3m) za sve klonove

Blokovi Stabla	T r e t m a n i			Srednja vrednost
	cl.I-214	cl.618	cv.robusta	
1	49,290	49,580	50,190	49,687
2	51,350	51,040	50,330	50,907
3	52,040	50,370	50,320	50,910
	50,893	50,330	50,280	50,501

Izvor varijacije	Suma kvadrata	Br.step. slobode	Sredina kvadrata	F vredn.
Tretmani	0,696	2	0,348	0,636
Blokovi	2,985	2	1,492	2,727
Greška	2,190	4	0,547	
Ukupno	5,870	8		

Tabela 60. Analiza varijanse sadržaja celuloze u uzorcima sa 1/2 visine stabala za sve klonove

Blokovi Stabla	T r e t m a n i			Srednja vrednost
	cl.I-214	cl.618	cv.robusta	
1	49,380	49,540	50,110	49,677
2	51,190	51,160	50,510	50,953
3	52,220	50,170	50,260	51,883
	50,930	50,290	50,293	50,504

Izvor varijacije	Suma kvadrata	Br.step. slobode	Sredina kvadrata	F vredn.
Tretmani	0,815	2	0,407	0,663
Blokovi	3,091	2	1,545	2,514
Greška	2,459	4	0,615	
Ukupno	6,365	8		

Tabela 61. Analiza varijanse sadržaja celuloze u uzorcima sa 3/4 visine stabala za sve klonove

Blokovi Stabla	T r e t m a n i			Srednja vrednost
	cl.I-214	cl.618	cv.robusta	
1	49,880	49,550	50,070	49,833
2	51,310	51,190	50,080	50,860
3	52,240	50,250	50,200	50,897
	51,143	50,330	50,117	50,530



Tabela 61. (nastavak)

Izvor varijacije	Suma kvadrata	Br.step. slobode	Sredina kvadrata	F vredn.
Tretmani	1,761	2	0,881	1,756
Blokovi	2,186	2	1,093	2,180
Greška	2,005	4	0,501	
Ukupno	5,952	8		

Analiza varijanse sadržaja celuloze prema visinama sa kojih su uzeti uzorci je pokazala da su sve razlike u sadržaju celuloze slučajne, kako unutar jednog klona (između stabala), tako i između klonova.

U tabeli 62 je data analiza varijanse prosečnog sadržaja celuloze za svako stablo (nezavisno od visine).

Tabela 62. Analiza varijanse sadržaja celuloze za sve klonove nezavisno od visine uzimanja uzoraka

Blokovi Stabla	T r e t m a n i			Srednja vrednost
	cl. I-214	cl.618	cv.robusta	
1	50,890	50,330	50,280	50,500
2	50,930	50,290	50,290	50,503
3	51,140	50,330	50,120	50,530
	50,987	50,317	50,230	50,511

Izvor varijacije	Suma kvadrata	Br.step. slobode	Sredina kvadrata	F vredn.
Tretmani	1,029	2	0,514	38,314**
Blokovi	$1,6222 \cdot 10^{-3}$	2	$8,111 \cdot 10^{-4}$	0,060
Greška	0,054	4	0,013	
Ukupno	1,084	8		

Analiza varijanse prosečnog sadržaja celuloze je pokazala da signifikantne razlike postoje samo u slučaju kada se porede vrednosti sadržaja celuloze određene za različite klonove. Sadržaj celuloze u okviru jednog klona (između stabala) je sličan, i ne zavisi od mesta (visina stabla) sa kojeg je uzorak uzet.

Analize varijanse koje su napred izvedene, a obuhvataju ispitivanja svake pojedinačne (glavne) komponente hemijskog sastava drveta, su pokazale da se eksperiment može izvesti prema utvrđenoj šemi faktorijelnog oglada, pošto signifikantne razlike hemijskog sastava drveta postoje, uglavnom, samo kao posledica različitosti ispitivanih klonova,

4.1.2 Potpuni faktorijelni  
ogled tipa  $2^3$

Da bi se izvela regresiona analiza prema ortogonalnom planu za faktorijelni ogled sa tri nezavisna promenljiva faktora: temperatura kuvanja ( $x_1$ ); vreme (trajanje) kuvanja na maksimalnoj temperaturi ( $x_2$ ), i hidromodul ( $x_3$ ), za veličine koje se odnose na prinos celuloze, sadržaj preostalog lignina i ksilana u celulozi, izvršena je jed-nostruka analiza varijanse eksperimentalnih podataka. Analiza je izvedena sa ciljem da pokaže da li postoje značajne razlike izmedju vrednosti (na-ročito prinosa i sadržaja lignina) dobijenih za pojedine klonove. Re-zultati su dati u tabelama 63 do 65.

Tabela 63. Analiza varijanse za prinos celuloze

Ponavljjanje	T r e t m a n i			
	cl.I-214	cl.618	cy.robusta	
1	59,60	54,55	58,19	
2	56,45	56,61	58,83	
3	51,39	57,54	60,68	
4	49,79	55,98	50,00	
5		48,22	49,07	
6		48,89	53,95	
Sume	217,23	321,79	330,72	
Izvor varijacije	Suma kvadrata	Br.step. slobode	Sredina kvadrata	F vredn.
Tretmani	6,659	2	3,3295	0,165
Greška	262,082	13	20,1602	
Ukupno	268,741	15	17,9161	

Tabela 64. Analiza varijanse za preostali sadržaj lignina  
u celulozi

Ponavljjanja	T r e t m a n i		
	cl.I-214	cl.618	cv.robusta
1	3,37	3,24	2,36
2	2,09	2,33	2,92
3	2,72	2,46	2,34
4	2,47	1,57	2,16
5		2,12	1,53
6		2,14	1,97
Sume	10,65	13,86	13,28

Tabela 64. (nastavak)

Izvor varijacije	Suma kvadrata	Br.step. slobode	Sredina kvadrata	F.vredn.
Tretmani	0,51	2	0,255	0,965
Greška	3,435	13	0,2642	
Ukupno	3,945	15	0,263	

Tabela 65. Analiza varijanse za sadržaj ksilana u celulozi

Ponavljjanja	T r e t m a n i		
	cl.I-214	cl.618	cv.robusta
1	15,58	11,64	14,86
2	17,17	18,8	13,78
3	15,35	17,32	17,52
4	17,54	13,15	19,11
5		16,55	13,00
6		15,79	18,09
Sume	65,64	93,30	96,36

Izvor varijacije	Suma kvadrata	Br.step. slobode	Sredina kvadrata	F vredn.
Tretmani	1,9744	2	0,9872	0,1798
Greška	71,3566	13	5,4890	
Ukupno	73,231	15	4,8821	

Tablična F-vrednost za  $f_1 = 2$  i  $f_2 = 13$  stepeni slobode iznosi za 95% verovatnoće-3,81; za 99% verovatnoće-6,70 i za 99,9% verovatnoće-12,3. Pregledom i poredjenjem tabličnih i izračunatih F-vrednosti može se ustanoviti da postoji sigurnost od 99,9% da su razlike u vrednostima ispitanih parametara slučajne, odnosno da nisu posledica različitih klonova topolovog drveta koje je korišćeno za dobijanje celuloze.

Na bazi ovih analiza je postavljen faktorijelni ogled tipa  $2^3$  sa ciljem da se ustanovematematički modeli kojim bi se mogla opisati zavisnost prinosa celuloze, sadržaja preostalog lignina i ksilana u celulozi od tri nezavisna faktora: temperature i vremena kuvanja na maksimalnoj temperaturi i hidromodula. Tabela - šema plana ogleđa je data u tabeli 66.

Tabela 66. Režimi delignifikacije i vrednosti izlaznih parametara

Parametar	160°C				175°C			
	50 min		70 min		50 min		70 min	
	1:3,5	1:4,5	1:3,5	1:4,5	1:3,5	1:4,5	1:3,5	1:4,5
Prinos, %	59,60	54,55	56,61	57,54	48,22	48,89	55,98	51,30
	58,19	58,83	56,45	60,68	53,95	49,79	50,00	49,07
	58,89	56,69	56,53	59,11	51,08	49,34	52,99	50,18
Sadržaj pre-ost.lig., %	3,37	3,24	2,33	2,46	2,12	2,14	1,57	2,72
	2,36	2,92	2,09	2,34	1,97	2,47	2,16	1,53
	2,86	3,08	2,21	2,40	2,04	2,30	1,86	2,12
Sadržaj ksilana, %	15,58	11,64	18,85	17,32	16,55	15,79	13,15	15,35
	14,86	13,78	17,17	17,52	18,09	17,54	19,11	13,00
	15,22	12,71	18,01	17,42	17,32	16,66	16,13	14,17

Matrica znakova za izračunavanje delovanja pojedinih faktora i njihovih interakcija je sastavni deo matrice znakova datih u tabeli 13, kod prikaza analize faktorijelnog ogleda tipa 2<sup>4</sup>. Način izračunavanja koeficijenata u matematičkom modelu, kao i odredjivanje uticaja pojedinih faktora i njihovih interakcija je, takodje, analogan izračunavanjima za ogled sa četiri posmatrana faktora.

#### 4.1.2.1 Faktorijelni ogled za prinos celuloze

Pošto je postavljen potpuni faktorijelni ogled, obavljeno je osam kuvanja sečke prema šemi datoj u okviru objašnjenja za ogled tipa 2<sup>4</sup> (tabela 22, kuvanja koja u kombinaciji sadrže tri faktora: a, b, c i njihove kombinacije). Na osnovu tabele 66, formirana je tabela 67 u kojoj su paralelno date vrednosti ulaznih faktora (kolone 2-4), kao i analiza varijanse po Yates-u /Petrović, 1977; Petersen, 1978/, za slučaj kada je izlazni parametar procesa prinos celuloze (P, % u odnosu na aps. suvo drvo). Na osnovu analize faktorijelnog ogleda, može se doći do izraza za matematički model koji definiše odnos prinosa i ulaznih parametara. Uz pomoć F-testa (verovatnoće od 95%, 99% i 99,9%) je utvrđeno da se promene vrednosti varijanse između kombinacija i unutar njih značajno razlikuju. Izračunati su efekti delovanja pojedinih faktora i njihove interakcije (tabela 67). Proverom regresionih koeficijenata na osnovu poredjenja izračunatih i tabličnih F-vrednosti (kolone 11 i 12), dobija se matematički model, kojim se zavisnost prinosa celuloze (P, %) može iskazati sledećom jednačinom

$$P = 54,35 - 10,36 x_1$$

Tabela 67. Analiza varijanse i efekti delovanja pojedinih faktora  
(po Yates-u) na prinos celuloze P (%)

Oznaka kombin.	I	II	Vrednost, %	III	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
	Suma I-III			Sume i razlike			Delovanje faktora			Suma kvadr. rač. fakt. rač.			Signi- fikant. fakt. Uticaj.		
1	59,60	58,19	58,89	176,68	329,93	648,02	1304,46								
a	48,22	53,95	51,08	153,25	318,09	656,44	82,88	345,33	286,2123	84,84	***			$x_1$	
b	54,55	58,83	56,69	170,07	328,56	45,48	12,52	52,17	6,5313	1,94				$x_2$	
ab	48,89	49,79	49,34	148,02	327,88	37,40	-14,78	-61,58	9,1020	2,69				$x_1x_2$	
c	56,61	56,45	56,53	169,59	23,43	11,84	-8,42	-35,08	2,9540	0,87				$x_3$	
ac	55,98	50,00	52,99	158,97	22,05	0,68	8,08	33,67	2,7203	0,81				$x_1x_3$	
bc	57,54	60,68	59,11	177,33	10,62	1,38	11,16	46,50	3,4961	1,04				$x_2x_3$	
abc	51,30	49,07	50,18	150,55	26,78	-16,16	17,54	73,08	12,8188	3,80				$x_1x_2x_3$	

Tablične vrednosti F-faktora (za  $f_1 = 1$  i  $f_2 = 8$ ): 95% 5,32 (\*)  
 99% 11,13 (\*\*)  
 99,9% 25,4 (\*\*\*)

Uticaj svih ostalih odabranih faktora i njihovih interakcija je nesignifikantan, tako da u regresionoj jednačini figuriše samo faktor temperature kuvanja ( $x_1$ ). Visoka negativna vrednost regresionog koeficijenta pokazuje da prinos znatno opada sa porastom temperature: ukoliko ona iznosi  $175^{\circ}$  (gornji nivo, odnosno bezdimenziona vrednost jednaka +1), onda je prinos minimalan i iznosi 43,99%. U slučaju kada je temperatura na donjem nivou ( $160^{\circ}\text{C}$ , bezdimenziona vrednost -1) prinos je maksimalan i iznosi 64,71%.

Negativan uticaj porasta temperature na prinos celuloze (u ispitivanom intervalu  $160-175^{\circ}\text{C}$ ) je konstatovan od strane mnogih autora. Konkretno, ispitivanja toka delignifikacije topolovog drveta /Lengyel i Morvay, 1978/, pokazuju da se treća faza procesa (kuvanje preko  $160^{\circ}\text{C}$ ) ni ne dostiže, zbog lake i brze delignifikacije ove vrste drveta. Valčeva i sar. /1986/, Valčev i sar. /1984, 1989/, takođe tvrde da se većina reakcija delignifikacije drveta topole odvija u niskotemperaturnoj oblasti (do  $150^{\circ}\text{C}$ ). Obzirom na značajan negativan uticaj temperature kao pojedinačnog faktora (što se iskazuje u regresionoj jednačini), kao i na negativan predznak višestrukih interakcija u kojima se pojavljuje temperatura, možemo tvrditi da se povoljniji prinos celuloze (sulfatno kuvanje čistog topolovog drveta) postiže kuvanjem na temperaturama bliskim donjem nivou temperature ( $160^{\circ}\text{C}$ ).

#### 4.1.2.2 Faktorijelni ogled za sadržaj lignina u celulozi

Sadržaj preostalog lignina u celulozi (L, % u odnosu na apsolutno suhu celulozu), analiza varijanse po Yates-u, kao i F-vrednosti izračunate za pojedinačne faktore i njihove interakcije dati su u tabeli 68.

Matematički model zavisnosti sadržaja preostalog lignina (L, %) od definisanih ulaznih parametara, uz proračun signifikantnosti pojedinih faktora i njihovih interakcija, ima sledeći oblik

$$L = 2,36 - 0,83x_1 + 0,04x_1x_2 .$$

Uticaj preostalih pojedinačnih faktora i njihovih interakcija se mogu zanemariti (kriterijum Fišera, tj. vrednosti F-faktora) pošto nisu signifikantni za verovatnoću manju od  $P = 0,05$ .

Tabela 68. Analiza varijanse i efekti delovanja pojedinih faktora (po Yates-u) na sadržaj preostalog lignina u celulozi, L (%)

Oznaka kombin.	Sume i razlike								Delovanje faktora				Suma kvadr. rač. fikant. fakt.	Signi- Uticaj.
	I	II	III	I-III	Suma I-III	6	7	8	9	10	11	12		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13		
1	3,37	2,36	2,86	8,59	14,72	30,87	56,66	27,75	1,8481	19,14	**	x <sub>1</sub>		
a	2,12	1,97	2,04	6,13	16,15	25,79	6,66	-11,58	0,3220	3,33		x <sub>2</sub>		
b	3,24	2,92	3,08	9,24	12,22	4,79	-2,78	0,34	0,0048	0,05		x <sub>1</sub> x <sub>2</sub>		
ab	2,14	2,47	2,30	6,91	13,57	1,87	0,34	5,08	1,0753	11,13	**	x <sub>3</sub>		
c	2,33	2,09	2,21	6,63	2,46	-1,43	2,92	12,17	0,3553	3,68		x <sub>1</sub> x <sub>3</sub>		
ac	1,57	2,16	1,86	5,59	2,33	-1,35	-0,08	-0,33	0,0003	0,003		x <sub>2</sub> x <sub>3</sub>		
bc	2,46	2,34	2,40	7,20	1,04	0,13	-0,08	-0,33	0,0003	0,003		x <sub>1</sub> x <sub>2</sub> x <sub>3</sub>		
abc	2,72	1,53	2,12	6,37	0,83	0,21	-0,08	-0,33	0,0003	0,003				

Tablične vrednosti F-faktora (za  $f_1 = 1$  i  $f_2 = 8$ ):

95% (\*\*) 5,32  
 99% (\*\*\*) 11,13  
 99,9% (\*\*\*\*) 25,4

Negativan uticaj porasta temperature ( $x_1$ ) kao pojedinačnog faktora se ponovio i u slučaju razmatranja sadržaja preostalog lignina. To znači da porast temperature kuvanja utiče na sniženje sadržaja lignina u celulozi i obrnuto. Ovako značajan, negativan, uticaj temperature kuvanja, kako na prinos celuloze, tako i na sadržaj lignina u njoj, može se tumačiti činjenicom da se prave reakcije delignifikacije odigravaju na 160-170°C /Gierer, 1970/, kada dolazi do fragmentacije lignina usled napada nukleofilnih  $\text{SH}^-$  i  $\text{OH}^-$  jona na, uglavnom,  $\beta$ -aril etarske veze. Na taj način se oslobadja nova količina fenolnih hidoksila i povećava opšta hidrofilnost, a samim tim i rastvorljivost lignina - što je u stvari suština delignifikacije.

Dvostruka interakcija temperatura - vreme kuvanja ( $x_1x_2$ ) ima pozitivan predznak regresionog koeficijenta. To ukazuje na činjenicu da sadržaj preostalog lignina u celulozi raste u slučaju kada se oba faktora nalaze na istom nivou. U slučaju da temperatura opada ka donjem nivou (160°C), vreme kuvanja je potrebno skratiti, da bi se to odrazilo kao "pozitivan" zajednički uticaj na porast sadržaja lignina u celulozi. U zavisnosti od kvaliteta ("tvrdoće") celuloze koja se proizvodi, a znajući uticaj ove dvostruke interakcije, može se njihovom pogodnom kombinacijom uticati na smanjenje sadržaja preostalog lignina u sulfatnoj celulozi.

#### 4.1.2.3 Faktorijelni ogled za sadržaj ksilana u celulozi

Sadržaj ksilana u celulozi, kao mera zaostalih pentozana (K, % u odnosu na apsolutno suhu celulozu), analiza varijansi po Yates-u, kao i F-vrednosti izračunate za pojedine faktore i njihove interakcije, dati su u tabeli 69.

Matematički model zavisnosti sadržaja ksilana je dat regresionom jednačinom, nakon testiranja značajnosti regresionih koeficijenata, i ima sledeći oblik

$$K = 15,95 - 2,14 x_2 - 4,19 x_1x_3 .$$

Jednačina pokazuje da na sadržaj ksilana u celulozi utiču negativno vreme trajanja reakcije (od pojedinačnih faktora) i zajednička interakcija temperature i hidromodula. Ostali faktori i njihove kombinacije nemaju značajan uticaj (koeficijenti su nakon testiranja nesignifikantni).



Tabela 69. Analiza varijansé i efekti delovanja pojedinih faktora (po Yates-u) na sadržaj ksilana u celulozi (%)

Oznaka kombinacije	Vrednost, %			Suma I-III	Sume i razlike			Delovanje faktora			Suma kvadrata računskih faktora	Signifikantnost faktori			Uticajni faktori	
	I	II	III		5	6	7	8	9	10		11	12	13		
1	15,58	14,86	15,22	45,66	97,62	185,74	382,94									
a	16,55	18,09	17,32	51,96	88,12	197,20	-2,78	-0,6672	0,3220	0,19					x <sub>1</sub>	
b	11,64	13,78	12,71	38,13	102,42	-18,16	17,14	4,1136	12,2408	7,19 *					x <sub>2</sub>	
ab	15,79	17,54	16,66	49,99	94,78	15,38	1,46	0,3504	0,0888	0,05					x <sub>1</sub> x <sub>2</sub>	
c	18,85	17,17	18,01	54,03	-6,3	9,5	-11,46	-2,7504	5,4721	3,22					x <sub>3</sub>	
ac	13,15	19,11	16,13	48,39	-11,86	7,64	-33,54	-8,0496	46,8721	27,55 ***					x <sub>1</sub> x <sub>3</sub>	
bc	17,32	17,52	17,42	52,26	5,64	5,56	1,86	0,4464	0,1441	0,08					x <sub>2</sub> x <sub>3</sub>	
abc	15,35	13,00	14,17	42,52	9,74	-4,10	9,66	2,3184	3,8881	2,28					x <sub>1</sub> x <sub>2</sub> x <sub>3</sub>	

Tablične vrednosti F-faktora (za  $f_1 = 1$  i  $f_2 = 8$ ):

95%	5,32 (*)
99%	11,13 (**)
99,8%	25,4 (***)

Smanjenje sadržaja ksilana u celulozi je posledica dužeg trajanja kuvanja na maksimalnoj temperaturi (gornji nivo, 70 min), što je sasvim prihvatljivo. Naime, sniženje stepena polimerizacije preostalih ksilana (nastalih u toku kuvanja iz 4-O-metilglukuronskilana, prevashodno) se intenzivira produžavanjem trajanja kuvanja na visokoj temperaturi. Lengyel i Morvay /1978/ tvrde da kuvanje na 155°C u toku 2 sata, ili na 160°C u toku 20 minuta, odnosno na 170°C u toku samo 10 minuta ima iste posledice po sadržaj hemiceluloza tipa ksilana; 4-O-metil-D-glukuronska kiselina u potpunosti nestaje.

Negativan uticaj dvostruke interakcije temperature i hidromodula ( $x_1x_3$ ) se postiže u slučaju kada se ova dva faktora nalaze na različitim nivoima. Povišena temperatura (175°C) i snižen hidromodul (1:3,5), odnosno povećana koncentracija luga, stvaraju vrlo oštre uslove u procesu delignifikacije, uz povećanu brzinu reakcije. Rastvaranje pentozana je ubrzano, posebno ksilana /Kleppe, 1970/; mada se oni mogu ponovo, u blažim uslovima kuvanja (snižena temperatura i povišen hidromodul) adsorbovati na vlakna celuloze (na pH oko 12). U takvim uslovima se povećava sadržaj ksilana, a samim tim i prinos celuloze za oko 1 do 2% /Šuty, 1982/.

#### 4.1.3 Potpuni faktorijsni ogled tipa $2^4$

##### 4.1.3.1 Faktorijsni ogled za dužinu kidanja celuloze

Rezultate odredjivanja osnovnih mehaničkih svojstava celuloze (dužina kidanja, otpor na cepanje, otpor na probijanje) smo obradili po metodi Yates-a /Petrović, 1977; Petersen, 1978; Klašnja, 1983/. Za svaku kombinaciju (1) ... (abcd) odredjene su sume rezultata, uz pretpostavku da su pojedinačni rezultati unutar svake kombinacije normalno raspoređeni i medjusobno nezavisni. Uz pomoć F-testa je utvrđeno da se vrednosti varijanse izmedju kombinacija i unutar njih signifikantno razlikuju, odnosno da je verovatnoća ( $P = 0,01$ ) vrlo mala, da su razlike nastale slučajno. To istovremeno ukazuje na značajan uticaj izabranih faktora.

Dalja obrada obuhvata izračunavanje efekata delovanja pojedinih faktora i njihovih interakcija, kako je prikazano u tabelama 70 do 72. U tabelama su date analize varijanse dužine kidanja postignute prilikom ispitivanja celuloze različitog stepena mlevenja (pre mlevenja, nakon jednog minuta i nakon dva minuta). Postavljene su jednačine regresije, na osnovu definisanih signifikantnih uticaja (po-

jedinačnih i višestrukih) i data obrazloženja za svaki stepen mlevenja pojedinačno.

Na osnovu rezultata analize varijanse datih u tabelama 70, 71 i 72, mogu se, u prvom redu, izvesti regresione jednačine kojima se opisuje zavisnost dužine kidanja (Y) od značajnih (signifikantnih) faktora, kako sledi:

1) Za celulozu pre mlevenja (tabela 70) signifikantan uticaj na dužinu kidanja pokazuju pojedinačni faktori ( $x_1$ ), ( $x_2$ ) i ( $x_4$ ), zajednička interakcija dva faktora ( $x_3x_4$ ) i tri faktora ( $x_1x_2x_3$ ) po jednačini

$$Y = 5604,17 - 1056,25x_1 + 937,5x_2 + 1887,5x_4 + 756,25 x_3x_4 - 750 x_1x_2x_3.$$

2) Za celulozu nakon jednog minuta mlevenja u PFI-mlinu (tabela 71), signifikantan uticaj na dužinu kidanja pokazuju pojedinačni faktori ( $x_1$ ), ( $x_2$ ), ( $x_4$ ), zajednička interakcija dva faktora ( $x_1x_4$ ), tri faktora ( $x_1x_2x_3$ ) i ( $x_1x_2x_4$ ), kao i sva četiri faktora ( $x_1x_2x_3x_4$ ), po jednačini

$$Y = 10276,04 - 3659,37x_1 + 1253,12x_2 + 821,87x_4 - 1040,62x_1x_4 - 1284,37x_1x_2x_3 - 990,62x_1x_2x_4 - 753,12x_1x_2x_3x_4.$$

3) Za celulozu nakon dva minuta mlevenja u PFI-mlinu (tabela 72), ustanovljen je signifikantni uticaj na dužinu kidanja pojedinačnih faktora ( $x_1$ ) i ( $x_3$ ), kao i zajedničke interakcije tri faktora ( $x_2x_3x_4$ ), po jednačini

$$Y = 11209,37 - 4203,12x_1 - 871,87x_3 - 915,62x_2x_3x_4.$$

Analiza navedenih regresionih jednačina u prvi plan stavlja visoke vrednosti (negativne) koeficijenata uz nezavisno promenljivu koja opisuje uticaj temperature kuvanja na dužinu kidanja celuloze. Negativan predznak govori o tome da porast temperature (sa 160°C na 175°C) dovodi do opadanja dužine kidanja, dok visoka vrednost koeficijenta ukazuje da je od svih ispitivanih ulaznih faktora procesa, temperatura najznačajnija. Takodje je interesantno napomenuti da sa porastom stepena mlevenja (produžavanjem trajanja mlevenja u PFI-mlinu) raste negativan uticaj povišene temperature kuvanja na dužinu kidanja. U prethodnom poglavlju je konstatovan negativan uticaj porasta temperature i na prinos celuloze. Prema ispitivanjima drugih autora /Lengyel i Morvay, 1978; Farkaš i sar. 1978; Fišerova i sar. 1987/, "tačka defibracije" topolovog drveta (prinos od 52,2%) se postiže za samo 13 min. na 170°C (nakon 120 minuta zagrevanja do mak-

Tabela 70. Analiza varijanse i efekti delovanja pojedinih faktora  
(po Yates-u) na dužinu kidanja (m) celuloze pre mlevenja

Oznaka Kombin.	Vrednost, m			Suma I-III	Sume i razlike	Delovanje faktora	SQ	F-vredn. Utic. Signi- izračun. faktor fik.
	I	II	III					
1	6.750	6.050	6.150	18.950	30.450	64.150	119.400	269.000
a	4.050	3.700	3.750	11.500	33.700	55.250	149.600	-16.900
b	6.400	5.550	5.000	16.950	25.400	73.200	-10.400	15.000
ab	5.500	5.250	6.000	16.750	29.850	76.400	-6.500	8.900
c	4.850	3.650	5.000	13.500	33.900	-7.650	7.700	-5.700
ac	3.850	3.700	4.350	11.900	39.300	-2.750	7.300	7.400
bc	5.350	4.900	5.250	15.500	37.250	-4.500	7.700	-2.300
abc	4.850	4.400	5.100	14.350	39.150	-2.000	600	-12.000
d	5.500	6.650	6.650	18.800	-7.450	3.250	-8.900	30.200
ad	5.050	5.100	4.950	15.100	-200	4.450	3.200	3.900
bd	8.200	5.700	6.150	20.050	-1.600	5.400	4.900	-400
abd	7.550	6.050	5.650	19.250	-1.150	1.900	2.500	-7.100
cd	6.900	6.150	5.500	18.550	-3.700	7.250	1.200	12.100
acd	7.050	6.050	5.600	18.700	-800	450	-3.500	-2.400
bcd	6.950	6.100	7.600	20.650	150	2.900	-6.800	-4.700
abcd	6.500	6.300	5.700	18.500	-2.150	-2.300	-5.200	1.600
Suma	269.000							

Tablične vrednosti F (za  $f_1 = 1$ ;  $f_2 = 16$ ): 95% = 4,49 (\*); 99% = 8,53 (\*\*); 99,9% = 16,12 (\*\*\*)

Tabela 71. Analiza varijanse i efekti delovanja pojedinih faktora (po Yates-ü) na dužinu kidanja (m) celuloze nakon jednog minuta mlevenja u PFI mlinu

Oznaka kombin.	Vrednost, m			Suma I-III	Sume i razlike			Delovanje faktora	SQ	F-vredn. izračun.	Utic. faktor fik.	Signifik.
1	10.400	11.500	11.900	33.800	56.750	117.700	240.050	493.250				
a	7.700	7.550	7.700	22.950	60.950	122.350	253.200	-58.550	71,4188	108,99	$x_1$	***
b	9.650	10.850	11.100	31.600	57.200	123.500	-20.950	20.050	8,3751	12,78	$x_2$	**
ab	9.800	9.900	9.650	29.350	65.150	129.700	-37.600	10.050	2,1042	3,21	$x_1x_2$	
c	11.150	10.100	10.400	31.650	58.550	-13.100	12.150	10.850	2,4525	3,74	$x_3$	
ac	8.150	8.900	8.500	25.550	64.950	-7.850	7.900	2.450	0,1251	0,19	$x_1x_3$	
bc	11.450	11.150	10.850	33.450	64.100	-17.400	12.950	-1.150	0,0275	0,04	$x_2x_3$	
abc	9.950	10.750	11.000	31.700	65.600	-20.200	-2.900	-20.550	8,7980	13,43	$x_1x_2x_3$	**
d	13.000	10.600	11.700	35.300	-10.850	4.200	4.650	13.150	3,6025	5,50	$x_4$	*
ad	7.250	8.450	7.550	23.250	-2.250	7.950	6.200	-16.650	5,7755	8,81	$x_1x_4$	**
bd	11.250	11.150	12.750	35.150	-6.100	6.400	5.250	-4.250	0,3763	0,57	$x_2x_4$	
abd	11.300	8.350	9.550	29.800	-1.750	1.500	-2.800	-15.850	5,2338	7,99	$x_1x_2x_4$	
cd	11.100	12.800	10.800	34.700	-12.050	8.600	3.750	1.550	0,0500	0,08	$x_3x_4$	
acd	9.850	10.300	9.250	29.400	-5.350	4.350	-4.900	-8.050	1,3500	2,06	$x_1x_3x_4$	
bcd	13.900	12.850	13.500	40.250	-5.300	6.700	-4.250	-8.650	1,5588	2,38	$x_2x_3x_4$	
abcd	8.000	8.800	8.550	25.350	-14.900	-9.600	-16.300	-12.050	3,0250	4,63	$x_1x_2x_3x_4$	*
Suma	493.250											

Tablične vrednosti F (za  $f_1 = 1$ ;  $f_2 = 16$ ): 95% - 4,49 (\*); 99% - 8,53 (\*\*); 99,9% - 16,12 (\*\*\*)

Tabela 72. Analiza varijanse i efekti delovanja pojedinih faktora (po Yates-u) na dužinu kidanja (m) celuloze nakon dva minuta mlevenja u PFI mlinu

Oznaka kombin.	Vrednost, m			Suma I-III	Suma I-III	Sume i razlike	Delovanje faktora	SQ	F-vredn. izračun. faktor fik.	Utic. faktor fik.	Signifik.
	I	II	III								
1	12.250	14.400	13.150	39.800	68.550	135.950	264.600	538.050			
a	9.950	9.150	9.650	28.750	67.400	128.650	273.450	-67.250	94,2200	118,62	x <sub>1</sub> ***
b	12.100	11.900	13.450	37.450	61.650	140.050	-31.400	3.350	0,2333	0,29	x <sub>2</sub>
ab	10.650	10.000	9.300	29.950	67.000	133.400	-35.850	-2.550	0,1355	0,17	x <sub>1</sub> x <sub>2</sub>
c	12.100	10.700	11.350	34.150	68.200	-18.550	4.200	-13.950	4,0542	5,10	x <sub>3</sub> *
ac	8.100	10.200	9.200	27.500	71.850	-12.850	-850	3.150	0,2067	0,26	x <sub>1</sub> x <sub>3</sub>
bc	12.150	11.350	13.100	36.600	68.950	-16.650	4.000	-1.650	0,0567	0,07	x <sub>2</sub> x <sub>3</sub>
abc	11.050	9.900	9.450	30.400	64.450	-19.200	-6.550	850	0,0150	0,02	x <sub>1</sub> x <sub>2</sub> x <sub>3</sub>
d	11.350	13.450	12.150	36.950	-11.050	-1.150	-7.300	8.850	1,6317	2,05	x <sub>4</sub>
ad	11.700	10.650	8.900	31.250	-7.500	5.350	-6.650	-4.450	0,4125	0,52	x <sub>1</sub> x <sub>4</sub>
bd	13.350	14.000	14.050	41.400	-6.650	3.650	5.700	-5.050	0,5313	0,67	x <sub>2</sub> x <sub>4</sub>
abd	10.450	9.150	10.850	30.450	-6.200	-4.500	-2.550	-10.550	2,3188	2,92	x <sub>1</sub> x <sub>2</sub> x <sub>4</sub>
cd	12.750	11.800	14.400	38.950	-5.700	3.550	6.500	650	0,0088	0,01	x <sub>3</sub> x <sub>4</sub>
acd	10.600	9.400	10.000	30.000	-10.950	450	-8.150	-8.250	1,4179	1,78	x <sub>1</sub> x <sub>3</sub> x <sub>4</sub>
bcd	12.350	12.850	12.150	37.350	-8.950	-5.250	-3.100	-14.650	4,4713	5,63	x <sub>2</sub> x <sub>3</sub> x <sub>4</sub> *
abcd	8.900	8.600	9.600	27.100	-10.250	-1.300	3.950	7.050	1,0355	1,30	x <sub>1</sub> x <sub>2</sub> x <sub>3</sub> x <sub>4</sub>
Suma	538.050										

Tablične vrednosti F (za f<sub>1</sub> = 1; f<sub>2</sub> = 16): 95% = 4,49 (\*); 99% = 8,53 (\*\*); 99,9% = 16,12 (\*\*\*)

simalne temperature). Treća faza procesa se ne dostiže prilikom kuvanja topolovog drveta, jer se sečka lako i brzo delignifikuje. Prema tome, može se tvrditi da za kuvanje topolovog drveta nema potrebe povišati temperaturu iznad 170°C. Ovde se odmah može razmišljati i o potrebnom vremenu kuvanja na maksimalnoj temperaturi. Prema jednačinama regresije (koeficijenti uz promenljivu  $x_2$ ), uočava se da produžavanje procesa, u principu, pogoduje povećanju dužine kidanja celuloze. Međutim, ako posmatramo sve tri jednačine uporedo, vidi se da sa porastom stepena mlevenja koeficijent opada (gledano u relativnim odnosima), dok ga u trećoj jednačini (nakon dva minuta mlevenja) uopšte nema. Šta to znači? Ukoliko se proizvedena celuloza mlevenjem dovede do optimalnog stepena mlevenja, praktično se eliminiše uticaj trajanja kuvanja na dužinu kidanja (posmatrano u granicama donjeg i gornjeg nivoa za vreme kuvanja zadato u ogledu).

Ista zavisnost postoji i za uticaj klonova topola koji su korišćeni u ogledima. Naime, visoka pozitivna vrednost koeficijenta uz promenljivu  $x_4$  (relativni odnosi) se postepeno smanjuje nakon jednog minuta mlevenja, da bi nakon drugog mlevenja (2 min) potpuno iščezao faktor  $x_4$  iz regresione jednačine. Na taj način je potvrđena naša pretpostavka da stepen mlevenja celuloze značajno utiče na dužinu kidanja u poredjenju sa uticajem trajanja kuvanja i vrste (klona). To je obzirom na sličnost hemijskog sastava drveta ispitivanih klonova sasvim razumljivo.

Kada se posmatra zajednička interakcija (dvostruka, trostruka i višestruka) svih faktora, u slučaju nemlevene celuloze i nakon jednog minuta mlevenja, izrazita je negativna trostruka interakcija temperature, trajanja kuvanja i hidromodula ( $x_1x_2x_3$ ). Relativno visoke negativne vrednosti koeficijenata ukazuju na to da u ovoj zajedničkoj interakciji opet prevladava negativan uticaj porasta temperature na dužinu kidanja. Ovo se formalno potvrđuje i time da je u svim višestrukim interakcijama u kojima figuriše  $x_1$  (temperatura) predznak regresionog koeficijenta negativan.

U jednačini regresije za nemlevenu celulozu pojavljuje se dvostruka interakcija uticaja hidromodula i vrste (klona) ( $x_3x_4$ ) sa pozitivnim predznakom. To znači da za pojedine klonove čak i povišeni hidromodul (razblaženiji rastvor tečnosti za kuvanje), može u pogodnoj kombinaciji da utiče na povećanje dužine kidanja.

Uporednom analizom sve tri jednačine, može se konstatovati da porast stepena mlevenja vodi smanjenju broja višestrukih interakcija koje značajno utiču na dužinu kidanja. Naime, poslednja jednačina sadrži samo član sa interakcijom vremena kuvanja, hidromodula i klona ( $x_2x_3x_4$ ) i to sa negativnim delovanjem. Obzirom na to da su interakcije

koje uključuju uticaj vremena ( $x_2$ ) i klona ( $x_4$ ) pozitivne, a znak koeficijenta ispred promenljive  $x_3$  (hidromodul) negativan, može se tumačiti da razblaživanje tečnosti za kuvanje negativno utiče na dužinu kidanja celuloze, ili čak da preovladava u zajedničkim interakcijama.

#### 4.1.3.2 Faktorijelni ogled za otpor na probijanje

Vrednosti otpora na probijanje listova celuloze su podvrgnute istoj analizi varijanse u okviru potpunog faktorijelnog ogleda, kako je to već opisano u prethodnom poglavlju. Rezultati su dati u tabelama 73, 74 i 75, u zavisnosti od stepena mlevenja.

Na osnovu rezultata analize varijanse (tabele 73 do 75) izvršena je regresiona analiza s ciljem definisanja zavisnosti otpora na probijanje ( $Y$ ) od značajnih (signifikantnih) faktora:

1) Za celulozu pre mlevenja (tabela 73), signifikantan uticaj su pokazali faktori ( $x_1$ ) i ( $x_4$ ), zajednička interakcija dva faktora ( $x_1x_3$ ), ( $x_2x_3$ ) i ( $x_3x_4$ ), kao i interakcija tri faktora ( $x_1x_2x_3$ ) i ( $x_1x_2x_4$ ), pa jednačina izgleda

$$Y = 161,52 - 34,44x_1 + 90,69x_4 + 45,56x_1x_3 + 68,69x_2x_3 + 30,94x_3x_4 - 25,81x_1x_2x_3 - 40,69x_1x_2x_4.$$

2) Za celulozu nakon jednog minuta mlevenja u PFI-mlinu (tabela 74), signifikantan uticaj su pokazali faktori ( $x_1$ ) i ( $x_4$ ), zajednička interakcija dva faktora ( $x_2x_3$ ) i tri faktora ( $x_1x_2x_3$ ), ( $x_1x_2x_4$ ) i ( $x_1x_3x_4$ ) kao i četiri faktora ( $x_1x_2x_3x_4$ ), što se iskazuje jednačinom

$$Y = 516,96 - 227,37x_1 + 85x_4 + 76,62x_2x_3 + 49,87x_1x_2x_3 - 49,87x_1x_2x_4 - 69,12x_1x_3x_4 - 47,25x_1x_2x_3x_4.$$

3) Za celulozu nakon dva minuta mlevenja u PFI-mlinu (tabela 75), signifikantan uticaj su pokazali faktori ( $x_1$ ) i ( $x_4$ ), zajednička interakcija dva faktora ( $x_1x_3$ ), ( $x_2x_3$ ) i ( $x_2x_4$ ), tri faktora ( $x_1x_2x_4$ ) i ( $x_1x_3x_4$ ), pa proizilazi zavisnost po jednačini

$$Y = 571,23 - 193,05x_1 + 63,19x_4 + 79,31x_1x_3 + 37,44x_2x_3 - 28,94x_2x_4 - 66,94x_1x_2x_4 - 70,44x_1x_3x_4.$$

Analiza regresionih jednačina koje opisuju zavisnost otpora na probijanje pre mlevenja i nakon mlevenja, ukazuje na istu tendenciju opadanja mehaničke otpornosti sa porastom temperature kuvanja, kao i prilikom razmatranja dužine kidanja. Naime, uočljive su visoke (negativne) vrednosti koeficijenata uz nezavisno promenljivu  $x_1$ , a takodje



Tabela 73. Analiza varijanse i efekti delovanja pojedinih faktora (po Yates-u) za otpor na probijanje (kPa) celuloze pre mlevenja u PFI mlinu

Oznaka kombin.	I	II	Vrednost, kPa	III	Suma I-III	Sume i razlike	Delovanje faktora	SQ	F-vredn. izračun.	Utic. faktor fik.	Signifik.	
1	197	216	256	669	1003	1759	3151	7753				
a	118	118	98	334	756	1392	4602	-551	-1148	6325	9,36	x <sub>1</sub> ***
b	118	137	128	383	540	2237	-363	251	523	1312	1,94	x <sub>2</sub>
ab	108	128	137	373	852	2365	-188	315	656	2067	3,06	x <sub>1</sub> x <sub>2</sub>
c	167	69	78	314	1207	-345	65	-239	-498	1190	1,76	x <sub>3</sub>
ac	88	69	69	226	1030	-18	186	729	1519	11072	16,38	x <sub>1</sub> x <sub>3</sub> ***
bc	127	137	127	391	1001	-295	483	1089	2269	25162	37,23	x <sub>2</sub> x <sub>3</sub> ***
abc	147	157	157	461	1364	-107	-168	-413	-860	3554	5,26	x <sub>1</sub> x <sub>2</sub> x <sub>3</sub> *
d	226	245	216	687	-335	-247	-367	1451	3023	43862	64,90	x <sub>4</sub> ***
ad	157	177	186	520	-10	312	128	175	365	638	0,94	x <sub>1</sub> x <sub>4</sub>
bd	206	196	177	579	-88	-177	327	121	252	305	0,45	x <sub>2</sub> x <sub>4</sub>
abd	147	137	167	451	70	363	402	-651	-1356	8829	13,06	x <sub>1</sub> x <sub>2</sub> x <sub>4</sub> **
cd	157	108	157	422	-167	325	549	495	493	5105	7,55	x <sub>3</sub> x <sub>4</sub> *
acd	196	206	177	579	-128	158	540	75	156	117	0,17	x <sub>1</sub> x <sub>3</sub> x <sub>4</sub>
bcd	167	265	275	707	157	39	-167	-9	-19	8	0,01	x <sub>2</sub> x <sub>3</sub> x <sub>4</sub>
abcd	196	226	235	657	-50	-207	-246	-79	-165	130	0,19	x <sub>1</sub> x <sub>2</sub> x <sub>3</sub> x <sub>4</sub>
Suma										7753		

Tablične vrednosti F (za f<sub>1</sub> = 1; f<sub>2</sub> = 16): 95% - 4,49 (\*); 99% - 8,53 (\*\*); 99,9% 16,12 (\*\*\*)

Tabela 74. Analiza varijanse i efekti delovanja pojedinih faktora (po Yates-u) za otpor na probijanje (kPa) celuloze nakon jednog minuta mlevenja u PFI mlinu

Oznaka kombin.	Vrednost, kPa			Suma I-III	Sume i razlike			Delovanje faktora	SQ	F-vredn. izračun. faktor	Utic. faktor	Signifik.
	I	II	III		I	II	III					
1	657	589	549	1795	3061	5867	11727	24814				
a	422	422	422	1266	2806	5860	13087	-3638	-7579	275730	144,11	x <sub>1</sub> ***
b	618	549	569	1736	2670	6534	-1695	480	1000	4800	2,51	x <sub>2</sub>
ab	304	334	432	1070	3190	6553	-1943	208	433	901	0,47	x <sub>1</sub> x <sub>2</sub>
c	520	560	540	1620	3326	-1195	265	-12	-25	3	0,002	x <sub>3</sub>
ac	422	324	304	1050	3208	-500	215	284	592	1680	0,88	x <sub>1</sub> x <sub>3</sub>
bc	520	510	530	1560	3110	-766	503	1226	2554	31314	16,37	x <sub>2</sub> x <sub>3</sub> ***
abc	560	530	540	1630	3443	-1177	-295	798	1662	13267	6,93	x <sub>1</sub> x <sub>2</sub> x <sub>3</sub> *
d	579	647	589	1815	-529	-255	-7	1360	2833	38533	20,14	x <sub>4</sub> ***
ad	530	451	530	1511	-666	520	19	-248	-517	1281	0,67	x <sub>1</sub> x <sub>4</sub>
bd	618	579	638	1835	-570	-118	695	-50	-104	52	0,03	x <sub>2</sub> x <sub>4</sub>
abd	490	481	402	1373	70	333	-411	-798	-1662	13267	6,93	x <sub>1</sub> x <sub>2</sub> x <sub>4</sub> *
cd	569	638	608	1815	-304	-137	775	26	54	14	0,007	x <sub>3</sub> x <sub>4</sub>
acd	412	471	412	1295	-462	640	451	-1106	-2304	25484	13,32	x <sub>1</sub> x <sub>3</sub> x <sub>4</sub> ***
bcd	667	726	657	2050	-520	-158	777	-324	-675	2187	1,14	x <sub>2</sub> x <sub>3</sub> x <sub>4</sub>
abcd	383	510	500	1393	-657	-137	21	-756	-1575	11907	6,23	x <sub>1</sub> x <sub>2</sub> x <sub>3</sub> x <sub>4</sub> *

24814

Tablične vrednosti F (za f<sub>1</sub> = 1; f<sub>2</sub> = 16): 95% - 4,49 (\*); 99% - 8,53 (\*\*); 99,9% - 16,12 (\*\*\*) ;)

Tabela 75. Analiza varijanse i efekti delovanja pojedinih faktora (po Yates-u) za otpor na probijanje (kPa) celuloze nakon dva minuta mlevenja u PFI mlinu

Oznaka kombin.	Vrednost, kPa	Suma I-III	Sume i razlike	Delovanje faktora	SQ	F-vredn. izračun.	Utic. faktor	Signifik.
1	687	2060	6573	13204	27419			
a	402	1236	6631	14215	-3089	-6435	206,73	***
b	638	1874	7122	-1392	325	677	2,29	
ab	481	1403	7093	-1697	421	877	3,84	$x_1x_2$
c	569	1677	-1295	394	29	60	0,02	$x_3$
ac	510	1432	-97	-69	1269	2644	34,89	***
bc	549	1687	-884	746	599	1248	7,77	$x_2x_3$
abc	618	1835	-813	-325	-285	-594	1,76	$x_1x_2x_3$
d	628	2031	-19	58	1011	2106	22,14	$x_4$
ad	530	1589	413	-29	-305	-635	2,01	$x_1x_4$
bd	628	1972	-118	1198	-463	-965	4,64	$x_2x_4$
abd	510	1530	49	71	-1071	-2231	24,85	***
cd	667	1883	353	432	-87	-181	0,16	$x_3x_4$
acd	540	1639	393	167	-1127	-2348	27,52	***
bcd	726	2070	0	40	-265	-552	1,52	$x_2x_3x_4$
abcd	461	1501	-325	-325	-365	-760	2,88	$x_1x_2x_3x_4$

27419

Tablične vrednosti F (za  $f_1 = 1$ ;  $f_2 = 16$ ): 95% - 4,49 (\*); 99%- 8,53 (\*\*); 99,9% - 16,12 (\*\*\*)

i u višestrukim interakcijama u kojima je jedna od promenljivih temperatura kovanja. U prvom redu, to su trostruke interakcije  $x_1x_2x_4$ , koje figurišu u sve tri jednačine regresije, bez obzira na porast stepena mlevenja celuloze. Negativan uticaj porasta temperature, u kombinaciji sa kraćim vremenom kovanja, za različite klonove, ima za posledicu sniženje vrednosti otpora na probijanje.

Ako se dalje posmatraju višestruke interakcije koje obuhvataju promenu faktora  $x_1$  (temperatura kovanja):  $x_1x_2x_3$ ,  $x_1x_3x_4$  i  $x_1x_2x_3x_4$ , zapaža se takodje negativna vrednost odgovarajućih regresionih koeficijenata. To konkretno znači, da porast temperature kovanja sečke (175°C) uz kraće vreme kovanja (50 min) i razblaženiji rastvor tečnosti za kovanje (hidromodul 1:4,5), ima za posledicu slabiju otpornost na probijanje. Ili, drugačije rečeno, porast temperature "poništava" pozitivno delovanje razblaživanja luga za kovanje i skraćenja trajanja procesa, u kombinaciji sečke različitih klonova topola.

Analiza regresionih koeficijenata uz faktore koji ne sadrže temperaturu kovanja pokazuje sledeće:

Od pojedinačnih faktora u jednačinama se pojavljuje samo faktor  $x_4$  koji predstavlja vrstu (klon) drveta topola. Svi koeficijenti su pozitivni i njihova relativna vrednost opada sa porastom stepena mlevenja. To znači da karakteristične osobine klona, koje utiču na mehaničku otpornost lista celuloze, imaju sve slabiji uticaj zbog promena nastalih mlevenjem celuloze (ovo je u granicama postignutih vrednosti stepena mlevenja sasvim opravdano).

Zajedničko delovanje vremena kovanja i hidromodula (dvostruka interakcija  $x_2x_3$ ), pozitivno utiče na vrednosti otpora na probijanje u slučaju kada su oba faktora na istom nivou. To znači, da u slučaju povišenog hidromodula (1:4,5) treba produžiti proces kovanja, i obrnuto; koncentrovaniji lug za kovanje omogućuje skraćenje trajanja procesa delignifikacije. Opadanje relativnih vrednosti regresionih koeficijenata u jednačinama, sa porastom trajanja mlevenja, ukazuje na već poznatu činjenicu da su mehaničke karakteristike uglavnom uslovljene postignutim stepenom mlevenja proizvedene celuloze.

Negativno delovanje porasta temperature je kompenzovano jedino u dvostrukoj interakciji sa hidromodulom ( $x_1x_3$ ). Pozitivan predznak regresionih koeficijenata ukazuje da porast temperature kovanja zahteva razblaženiji lug, odnosno da sniženje temperature mora da prati i smanjenje hidromodula (donji nivo 1:3,5), pa da vrednosti otpora na probijanje porastu.

#### 4.1.3.3 Faktorijelni ogled za otpor na cepanje

U tabelama 76, 77 i 78 su dati rezultati analize varijanse za vrednosti otpora na cepanje uzoraka laboratorijski proizvedene celuloze. Isto kao u prethodnim poglavljima (dužina kidanja i otpor na probijanje) je uradjena analiza potpunog faktorijelnog ogleda (po Yates-u) na nemlevenim uzorcima, kao i na uzorcima nakon jednog i dva minuta mlevenja u PFI-mlinu, pa proizilazi:

1) Na osnovu rezultata analize varijanse za rezultate otpora na cepanje uzoraka celuloze pre mlevenja (tabela 76), proizilazi da signifikantan uticaj imaju faktori ( $x_1$ ) i ( $x_3$ ), kao zajednička interakcija dva faktora ( $x_1x_3$ ) i ( $x_1x_4$ ), zatim kao trostruka interakcija ( $x_1x_3x_4$ ) i kao četverostruka interakcija ( $x_1x_2x_3x_4$ ). Jednačina regresije ima oblik

$$Y = 0,85 - 0,19x_1 + 0,16x_3 + 0,32x_1x_3 - 0,25x_1x_4 + 0,16x_1x_3x_4 - 0,19x_1x_2x_3x_4.$$

2) Za celulozu nakon jednog minuta mlevenja u PFI-mlinu (tabela 77) signifikantan uticaj na otpor na cepanje pokazuju faktori ( $x_1$ ) i ( $x_4$ ), dvostruke interakcije ( $x_1x_2$ ), ( $x_1x_3$ ) i ( $x_1x_4$ ), trostruke interakcije ( $x_1x_2x_4$ ) i ( $x_1x_3x_4$ ), kao i četverostruka interakcija ( $x_1x_2x_3x_4$ ). Jednačina regresije je oblika

$$Y = 1,19 - 0,17x_1 + 0,33x_4 + 0,12x_1x_2 + 0,16x_1x_3 - 0,35x_1x_4 + 0,15x_1x_2x_4 + 0,21x_1x_3x_4 - 0,19x_1x_2x_3x_4.$$

3) Za celulozu nakon dva minuta mlevenja u PFI-mlinu (tabela 78), signifikantan uticaj na otpor na cepanje su pokazali samo faktor ( $x_3$ ) i dvostruke interakcije ( $x_1x_3$ ) i ( $x_1x_4$ ). Jednačina regresije izgleda

$$Y = 1,19 - 0,47x_3 + 0,37x_1x_3 - 0,65x_1x_4.$$

Uticaj temperature na otpor na cepanje ne manifestuje se tako izrazito kao u ranijim razmatranjima. U jednačini kojom je opisana zavisnost otpora na cepanje pre mlevenja, vrednost regresionog koeficijenta je srazmerno visoka (i negativna); nakon jednog minuta mlevenja uticaj porasta temperature je blaži, dok se nakon dva minuta mlevenja uticaj temperature, kao pojedinačnog faktora, nije iskazao kao značajan. Medjutim, dvostruka interakcija temperatura-klon ( $x_1x_4$ ), ima veoma visoke (negativne) vrednosti regresionih koeficijenata. To na neki način odražava uticaj temperature, istina u kombinaciji sa klonom, pa se time potvrđuje ranije dokazana tvrdnja da porast temperature kuva-

Tabela 76. Analiza varijanse i efekti delovanja pojedinih faktora (po Yates-u) za otpor na cepanje (N) celuloze pre mlevenja u PFI mlinu

Oznaka kombin.	Vrednosti, N			Suma I-III	Sume i razlike	Delovanje faktora	SQ	F-vredn. izračun. faktor	Uticaј. faktor	Signifik.		
	I	II	III									
1	0,82	0,82	0,98	2,62	5,24	9,40	19,70	40,54				
a	0,98	0,82	0,82	2,62	4,16	10,30	20,94	-3,16	-6,58	0,2080	9,86	**
b	0,82	0,65	0,82	2,29	5,24	9,67	0,40	-1,42	-2,96	0,0420	1,99	
ab	0,65	0,57	0,65	1,87	5,06	11,27	-3,56	0,58	1,21	0,0070	0,33	x <sub>1</sub> x <sub>2</sub>
c	0,82	0,98	0,98	2,78	5,16	-0,42	-1,26	2,50	5,21	0,1302	6,17	*
ac	0,82	0,82	0,82	2,46	4,51	0,82	-0,16	5,10	10,62	0,5419	25,68	x <sub>1</sub> x <sub>3</sub>
bc	0,82	0,49	0,65	1,96	5,39	-3,71	1,04	2,04	4,25	0,0867	4,11	x <sub>2</sub> x <sub>3</sub>
abc	0,82	1,30	0,98	3,10	5,88	0,15	-0,46	0,76	1,58	0,0120	0,57	x <sub>1</sub> x <sub>2</sub> x <sub>3</sub>
d	0,98	1,47	1,14	3,59	0,00	-1,08	0,9	1,24	2,58	0,0320	1,52	x <sub>4</sub>
ad	0,63	0,47	0,47	1,57	-0,42	-0,18	1,6	-3,96	-8,25	0,3267	15,48	x <sub>1</sub> x <sub>4</sub>
bd	0,98	0,98	1,14	3,10	-0,32	-0,65	1,24	1,10	2,29	0,0252	1,19	x <sub>2</sub> x <sub>4</sub>
abd	0,31	0,63	0,47	1,41	1,14	0,49	3,86	-1,50	-3,12	0,0469	2,22	x <sub>1</sub> x <sub>2</sub> x <sub>4</sub>
cd	0,82	0,82	0,82	2,46	-2,02	-0,42	0,90	0,70	1,46	0,0102	0,48	x <sub>3</sub> x <sub>4</sub>
acd	1,14	0,65	1,14	2,93	-1,69	1,46	1,14	2,62	5,46	0,1430	6,78	x <sub>1</sub> x <sub>3</sub> x <sub>4</sub>
bcd	0,98	0,98	1,14	3,10	0,47	0,33	1,88	0,24	0,50	0,0012	0,06	x <sub>2</sub> x <sub>3</sub> x <sub>4</sub>
abcd	0,82	0,98	0,98	2,78	-0,32	-0,79	-1,12	-3,0	-6,25	0,1875	8,89	x <sub>1</sub> x <sub>2</sub> x <sub>3</sub> x <sub>4</sub>
Suma											40,64	

Tablične vrednosti F (za f<sub>1</sub> = 1; f<sub>2</sub> = 16): 95% - 4,49 (\*); 99% - 8,53 (\*\*); 99,9 - 16,12 (\*\*\*)

Tabela 77. Analiza varijanse i efekti delovanja pojedinih faktora (po Yates-u) za otpor na cepanje (N) celuloze nakon jednog minuta mlevenja u PFI mlinu

Oznaka kombin.	Vrednosti, N			Suma I-III	Sume i razlike			Delovanje faktora	SQ	F-vredn. izračun.	Utic. faktor	Signifik.
	I	II	III		I	II	III					
1	0,98	0,82	0,82	2,62	6,2	12,81	25,86	57,05				
a	1,14	1,30	1,14	3,58	6,61	13,05	31,19	0,27	0,1553	12,04	x <sub>1</sub>	**
b	0,98	0,98	0,98	2,94	6,52	16,03	2,98	1,21	0,0305	2,36	x <sub>2</sub>	
ab	0,98	1,14	1,55	3,67	6,53	15,16	-2,71	1,91	0,0760	5,89	x <sub>1</sub> x <sub>2</sub>	**
c	0,82	1,14	0,98	2,94	7,86	1,69	0,42	-0,63	0,0083	0,64	x <sub>3</sub>	
ac	1,14	1,14	1,30	3,58	8,17	1,29	0,79	2,63	0,1441	11,17	x <sub>1</sub> x <sub>3</sub>	**
bc	0,82	1,14	0,98	2,94	7,34	-2,87	-0,22	-0,23	0,0011	0,08	x <sub>2</sub> x <sub>3</sub>	
abc	0,98	1,47	1,14	3,59	7,82	0,16	2,13	-0,03	0,0038	0,29	x <sub>1</sub> x <sub>2</sub> x <sub>3</sub>	
d	1,47	1,79	1,63	4,89	0,96	0,41	0,24	5,33	0,5918	45,89	x <sub>4</sub>	***
ad	0,78	1,41	0,78	2,97	0,73	0,01	-0,87	-5,69	0,6745	52,30	x <sub>1</sub> x <sub>4</sub>	***
bd	1,47	1,79	1,30	4,56	0,64	0,31	-0,4	0,37	0,0028	0,22	x <sub>2</sub> x <sub>4</sub>	
abd	1,41	1,26	0,94	3,61	0,65	0,48	3,03	2,35	0,1150	8,92	x <sub>1</sub> x <sub>2</sub> x <sub>4</sub>	**
cd	1,47	1,47	0,98	3,92	-1,92	-0,23	-0,40	-1,11	0,0257	1,99	x <sub>3</sub> x <sub>4</sub>	
acd	1,14	1,14	1,14	3,42	-0,95	0,01	0,17	3,43	0,2451	19,00	x <sub>1</sub> x <sub>3</sub> x <sub>4</sub>	***
bcd	1,14	1,30	1,14	3,58	-0,50	0,97	-0,22	0,57	0,0068	0,53	x <sub>2</sub> x <sub>3</sub> x <sub>4</sub>	
abcd	1,14	1,63	1,47	4,24	0,66	1,16	0,19	0,41	0,1938	15,03	x <sub>1</sub> x <sub>2</sub> x <sub>3</sub> x <sub>4</sub>	**
Suma												57,05

Tablične vrednosti F (za f<sub>1</sub> = 1; f<sub>2</sub> = 16): 95% = 16); 99% = 8,53 (\*\*); 99,9% = 16,12 (\*\*\*)

Tabela 78. Analiza varijanse i efekti delovanja pojedinih faktora (po Yates-u) na otpor na cepanje (N) celuloze nakon dva minuta mlevenja u PFI mlinu

Oznaka kombin.	Vrednosti, N			Suma I-III	Sume i razlike			Delovanje faktora	SQ	F-vredn. izračun.	Utic. faktor	Signifik.
	I	II	III		I	II	III					
1	0,82	0,98	0,98	2,78	5,72	11,28	26,45	57,1				
a	1,14	0,82	0,98	2,94	5,56	15,17	30,65	-2,64	0,1452	1,35	x <sub>1</sub>	
b	0,82	0,82	0,98	2,62	7,99	13,53	3,89	-4,04	0,3400	3,15	x <sub>2</sub>	
ab	0,82	0,98	1,14	2,94	7,18	17,12	-6,53	2,15	0,0954	0,88	x <sub>1</sub> x <sub>2</sub>	
c	1,14	0,98	1,14	3,26	8,54	0,48	-0,97	7,48	1,1656	10,81	x <sub>3</sub>	**
ac	1,47	1,63	1,63	4,73	4,99	3,41	-3,07	5,90	0,7252	6,73	x <sub>1</sub> x <sub>3</sub>	*
bc	0,82	0,82	0,98	2,62	8,32	-4,75	0,64	3,38	0,2380	2,21	x <sub>2</sub> x <sub>3</sub>	
abc	1,30	1,96	1,30	4,56	8,80	-1,78	1,51	2,18	0,0507	0,47	x <sub>1</sub> x <sub>2</sub> x <sub>3</sub>	
d	1,47	2,94	1,47	5,88	0,16	-0,16	3,89	4,20	0,0300	0,28	x <sub>4</sub>	
ad	0,78	0,78	1,10	2,66	0,32	-0,81	3,59	-10,42	2,2620	20,98	x <sub>1</sub> x <sub>4</sub>	***
bd	0,98	1,14	1,14	3,26	1,47	-3,55	2,93	-2,10	0,0919	0,85	x <sub>2</sub> x <sub>4</sub>	
abd	0,63	0,63	0,47	1,73	1,94	0,48	2,97	0,87	0,0161	0,15	x <sub>1</sub> x <sub>2</sub> x <sub>4</sub>	
cd	2,28	1,14	1,14	4,56	-3,22	0,16	-0,65	-0,30	0,0019	0,02	x <sub>3</sub> x <sub>4</sub>	
acd	0,82	1,47	1,47	3,76	-1,53	0,47	4,03	0,04	0,1825	1,69	x <sub>1</sub> x <sub>3</sub> x <sub>4</sub>	
bcd	1,63	1,63	1,63	4,89	-0,8	1,69	0,31	4,68	0,4563	4,23	x <sub>2</sub> x <sub>3</sub> x <sub>4</sub>	
abcd	1,14	1,47	1,30	3,91	-0,98	-0,18	1,87	1,56	0,0990	0,92	x <sub>1</sub> x <sub>2</sub> x <sub>3</sub> x <sub>4</sub>	
Suma												57,10

Tablične vrednosti F (za  $f_1 = 1$ ;  $f_2 = 16$ ): 95% - 4,49 (\*); 99% - 8,53 (\*\*); 99,9% - 16,12 (\*\*\*)



nja na 175°C dovodi do opadanja vrednosti osnovnih pokazatelja mehaničkih osobina celuloze.

I ovom prilikom je, kao i kod analize rezultata otpora na probijanje, negativan uticaj porasta temperature kompenzovan razblaživanjem luga za kuvanje (hidromodul 1:4,5), što se jasno vidi iz vrednosti regresionih koeficijenata (pozitivnih), uz članove dvostruke interakcije  $x_1x_3$ . Ovakvo ponašanje je zadržano i u slučaju kada se u analizu uključi i četvrti ispitivani faktor - vrsta drveta, jer trostruka interakcija  $x_1x_3x_4$  ima, takodje, relativno visoke pozitivne regresione koeficijente.

Ako se posmatra dejstvo hidromodula na vrednost otpora na cepanje, vidi se da je u slučaju nemlevene celuloze njegov efekat pozitivan, odnosno da razblaženiji lug daje celulozu otporniju na cepanje. Nakon mlevenja, u oblasti stepena mlevenja oko 30°SR, uticaj razblaživanja tečnosti za kuvanje se negativno odražava na vrednosti otpora cepanja celuloze. Ovo je u saglasnosti sa tendencijom uočenom prilikom analize zavisnosti sadržaja ksilana od hidromodula. Naime, sniženje hidromodula daje celulozu sa većim sadržajem zaostalih hemiceluloza (ksilana). Obzirom na značajnu i dokazanu ulogu hemiceluloza u plastificiranju i fibrilizaciji vlakana celuloze /Fljate, 1976/, može se zaključiti da razblaženiji lug za kuvanje, posmatran kao samostalan faktor ( $x_3$ ), ili u kombinaciji sa povišenom temperaturom ( $x_1x_3$ ), povoljno utiče na vrednosti otpora na cepanje i otpora na probijanje celuloznog lista.

Možda bi se ovde trebalo osvrnuti i na delovanje višestruke (četvorostruke) interakcije u jednačinama regresije koje opisuju ponašanje celuloze sa relativno niskim stepenom mlevenja (24-30°SR). Naime, visoke vrednosti (negativne) regresionih koeficijenata ukazuju na značajan uticaj svih odabranih faktora, u različitim kombinacijama. Pod pretpostavkom da je dominantan negativan uticaj porasta temperature ( $x_1$ ) i hidromodula ( $x_3$ ), potrebno je za pojedine klonove topola skratiti vreme kuvanja na 50 min, da bi se izbegao značajniji negativan uticaj na otpor cepanja celuloze. Medjutim, kada su vrednosti stepena mlevenja preko 30°SR, ovaj zajednički uticaj svih faktora se gubi, jer kao i u prethodnim razmatranjima, prevladava uticaj stepena mlevenja na mehaničke karakteristike celuloze.

U celini gledano, analiza regresionih jednačina koje povezuju izlazne parametre (dužina kidanja, otpor na probijanje i otpor na cepanje celuloze), sa ulaznim faktorima (temperatura kuvanja, vreme kuvanja na maksimalnoj temperaturi, hidromodul i vrsta topolovog drveta), daje mogućnost da se izvedu sledeće konstatacije:

- Porast temperature kuvanja sa 160°C na 175°C negativno utiče na posmatrane mehaničke osobine celuloze. U svim jednačinama, čak nezavisno od stepena mlevenja celuloze, regresioni koeficijenti imaju vrlo visoke relativne (negativne) vrednosti, što ukazuje da je temperatura dominantan faktor procesa sulfatnog kuvanja. Ako se poredе prosečne vrednosti mehaničkih osobina celuloze na temperaturi 160°C (donji nivo) i na 175°C (gornji nivo), i to pre i nakon mlevenja (tabela 79), proizilazi da nema potrebe da temperatura kuvanja sečke od čistog topolovog drveta bude iznad 170°C.

Tabela 79. Pregled srednjih vrednosti mehaničkih osobina celuloze u zavisnosti od temperature kuvanja

Pokazatelj	T e m p e r a t u r a					
	160°C			175°C		
	Srednji stepen mlevenja, °SR					
	16	27	37	17	25	34
Prinos, %	57,81			50,90		
Dužina kidanja, km	5,98	11,60	12,60	6,25	9,05	9,80
Otpor na probijanje, kPa	173	594	635	150	441	506
Otpor na cepanje, N	0,85	1,12	1,37	0,65	1,16	1,21

Ako se tome doda i značajno opadanje prinosa (u proseku za oko 12%), onda je sasvim razumljiv prednji zaključak. Naš rezultat je u potpunoj saglasnosti sa rezultatima Farkaša i sar. /1978/, koji su kuvanjem topolovog drveta ustanovili da je prinos od 57,6% onaj kod kojeg je optimalno iskorišćenje drvene supstance (temperatura 170°C, aktivne alkalije 16% kao i Na<sub>2</sub>O, hidromodul 1:4,5, trajanje zagrevanja na maksimalnoj temperaturi 150 min). Mehaničke karakteristike naše celuloze su nešto povoljnije u odnosu na rezultate postignute u radu pomenutih autora.

- Uticaj trajanja kuvanja na maksimalnoj temperaturi (x<sub>2</sub>) se kao samostalan faktor iskazuje samo u regresionim jednačinama koje opisuju zavisnost dužine kidanja; njegov uticaj je pozitivan, što znači da duže vreme reakcije (70 min) povoljno utiče na dužinu kidanja, ali se povišenjem stepena mlevenja kompenzuje, tako da ga regresiona jednačina za celulozu nakon dva minuta mlevenja uopšte ne sadrži.

- Hidromodul ( $x_3$ ) se kao samostalan faktor javlja jedino u jednačinama za otpor na cepanje, i to, u značajnoj meri, za celulozu mlevenu dva minuta (preko  $30^{\circ}\text{SR}$ ). Negativan uticaj razblaživanja rastvora za kuvanje (porast hidromodula) na otpor na cepanje je u saglasnosti sa promenama u sadržaju preostalih pentozana (ksilana) u celulozi.

- Vrsta (klon) topolovog drveta ( $x_4$ ) se kao samostalan faktor javlja u skožo svim jednačinama, što je sasvim razumljivo, obzirom na analizu provedenu u poglavlju 4.1.1, kada su utvrđene signifikantne razlike u hemijskom sastavu na nivou ispitivanih klonova. Međutim, porastom stepena mlevenja preko  $30^{\circ}\text{SR}$  se ove razlike postepeno gube, tako da pojedinačni faktor koji predstavlja uticaj klona ( $x_4$ ) ima sve niže relativne vrednosti regresionih koeficijenata, ili se taj samostalni član potpuno gubi iz jednačine.

- Ako posmatramo zajednički uticaj dva faktora (dvostruka interakcija), onda pre svih treba istaći efekat zajedničkog delovanja temperature i hidromodula ( $x_1x_3$ ). Pozitivni i relativno visoki regresioni koeficijenti ukazuju na to, da oba faktora treba da budu na istom nivou: viša temperatura kuvanja i viši hidromodul (razblaženiji lug), ili niža temperatura i koncentrovaniji lug, čime bi se kompenzovao negativni uticaj porasta temperature, odnosno da se negativne ne odrazi na mehaničke osobine celuloze.

- Zajedničko delovanje temperature i vrste - klona ( $x_1x_4$ ), trajanja kuvanja i hidromodula ( $x_2x_3$ ), kao i hidromodula i klona ( $x_3x_4$ ) ispoljava se u nekim jednačinama, specifično za pojedinu mehaničku osobinu, što je već obrazloženo u prethodnim razmatranjima. Zajednički imenitelj im je taj, da se njihov uticaj smanjuje sa povišenjem stepena mlevenja celuloze.

- Trostruke interakcije - zajednički uticaj tri faktora, najčešće su izražene kombinacijama u kojima dominiraju temperatura i vreme kuvanja, zajedno sa hidromodulom ( $x_1x_2x_3$ ), ili sa klonom ( $x_1x_2x_4$ ). Predznak im je, uglavnom zbog uticaja temperature kuvanja, negativan, a delovanje se smanjuje sa povišenjem stepena mlevenja celuloze.

- Četvorostruka interakcija ( $x_1x_2x_3x_4$ ), koja predstavlja delovanje svih faktora zajedno, ima negativan predznak, što znači da faktori mogu biti kombinovani na razne načine, a da opet pri tome prevlada negativan uticaj temperature. Međutim, pogodnom kombinacijom pojedinih klonova i povišenjem stepena mlevenja celuloze, zajednički uticaj se smanjuje, tako da ni u jednoj jednačini regresije koja opisuje mehaničke karakteristike celuloze nakon dva minuta mlevenja, ovaj faktor nema značajnog uticaja.

#### 4.2 MEDJUSOBNA POVEZANOST IZLAZNIH PARAMETARA PROCESA SULFATNOG KUVANJA

U ovom radu smo se opredelili da kao izlazne parametre procesa analiziramo osnovne mehaničke osobine celuloze, pre svega dužinu kidanja, otpor na probijanje i cepanje. U prehtodnim razmatranjima su prikazani medjusobni odnosi pojedinih ulaznih i navedenih izlaznih parametara. Medjutim, veoma značajni su odnosi i između izlaznih parametara, prvenstveno prinosa, stepena mlevenja, sadržaja hemiceluloza, odnosno njihov uticaj i povezanost sa mehaničkim osobinama celuloze.

Naime, mehanička svojstva se obično karakterišu onim vrednostima opterećenja koje dovode do narušavanja celine lista i nepovratne promene njegove strukture. Deformaciona svojstva se očituju prilikom promene (povratno ili nepovratno) samo oblika i dimenzija ispitivanog uzorka, bez narušavanja strukture.

Čvrstoća celuloznog (papirnog) lista zavisi od prirode sila koje deluju pri ispitivanju, a iskazuju se različitim pokazateljima čvrstoće kidanja, probijanja, cepanja itd. Faktora, koji utiču na veličinu ovih pokazatelja, jako je mnogo: dužina i oblik polaznih vlakana, forma i intenzitet preplitanja vlakana, stepen fibrilizacije i hidratacije (promene na površini vlakana), gipkost i elastičnost, odnos dužine i širine vlakana i sl. Obzirom na veliki broj faktora koji utiču na vrednosti mehaničkih osobina celuloze (papira), opredelili smo se u tom kontekstu za posebna razmatranja i analize.

##### 4.2.1 Zavisnost mehaničkih karakteristika celuloze od prinosa

Kako smo napred naveli, od mehaničkih svojstava celuloze su odabrana tri (po nama) najvažnija: dužina kidanja, otpor na probijanje i otpor na cepanje, i određene su njihove zavisnosti, u ovom slučaju, od prinosa proizvedene celuloze. Radi jednostavnijeg proračuna i poredjenja, sve ove veličine su dimenzionom analizom prevedene u indekse. Takođe, izvršena je ekstrapolacija vrednosti mehaničkih karakteristika za stepen mlevenja od 50<sup>o</sup>SR, što će u kasnijim razmatranjima biti korišćeno. Rezultati su dati u poglavlju 3.2.2.6 (tabele 28 do 43).

U ovom poglavlju su prikazani rezultati regresione analize indeksa kidanja, indeksa probijanja i indeksa cepanja od prinosa, u zavisnosti od trajanja mlevenja (nula, jedan i dva minuta), i od temperature kuvanja sečke (160<sup>o</sup>C ili 175<sup>o</sup>C). Jednačine regresije su prikazane u tabelama 80, 81 i 82, a grafički prikazi su dati na slikama 16 do 18.

Tabela 80. Regresione jednačine zavisnosti indeksa kidanja od prinosa celuloze

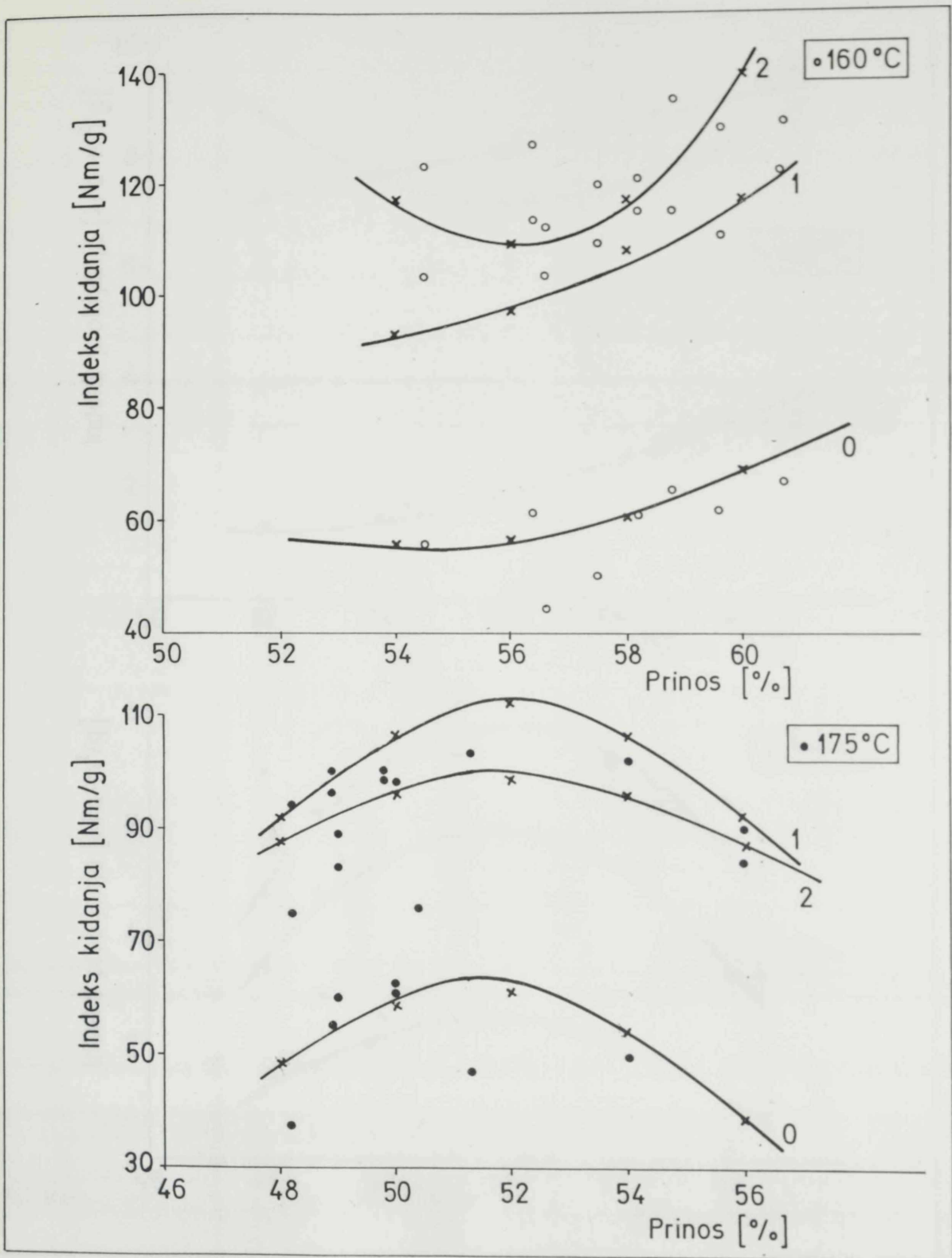
Trajanje mle- venja, min	Jednačina regresije	Koeficijent korelacije, r
160°C		
0	$Y = 1692,45 - 59,28x + 0,54x^2$	0,732
1	$Y = 1715,08 - 59,21x + 0,54x^2$	0,762
2	$Y = 5949,38 - 208,44x + 1,86x^2$	0,341
175°C		
0	$Y = -2849,72 + 113,18x - 1,10x^2$	0,689
1	$Y = -3294,54 + 131,04x - 1,26x^2$	0,597
2	$Y = -1927,27 + 77,98x - 0,75x^2$	0,777

Tabela 81. Regresione jednačine zavisnosti indeksa probijanja od prinosa celuloze

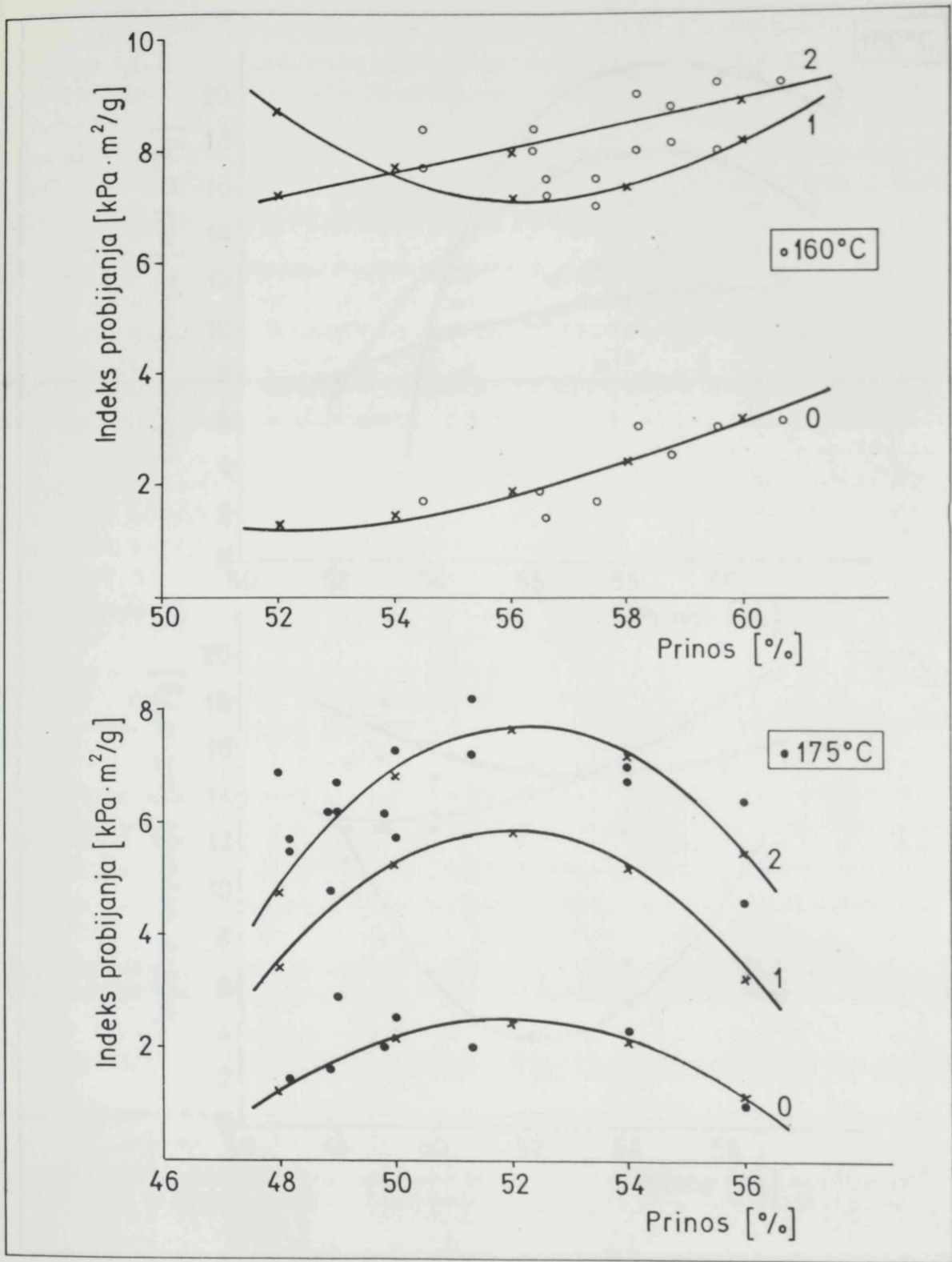
Trajanje mle- venja, min	Jednačina regresije	Koeficijent korelacije, r
160°C		
0	$Y = 73,86 - 2,78x + 0,027x^2$	0,886
1	$Y = 255,37 - 8,80x + 0,078x^2$	0,756
2	$Y = -4,086 + 0,217x$	0,606
175°C		
0	$Y = -214,31 + 8,40x - 0,081x^2$	0,702
1	$Y = -409,25 + 15,99x - 0,154x^2$	0,863
2	$Y = -413,20 + 16,10x - 0,154x^2$	0,997

Tabela 82. Regresione jednačine zavisnosti indeksa cepanja od prinosa celuloze

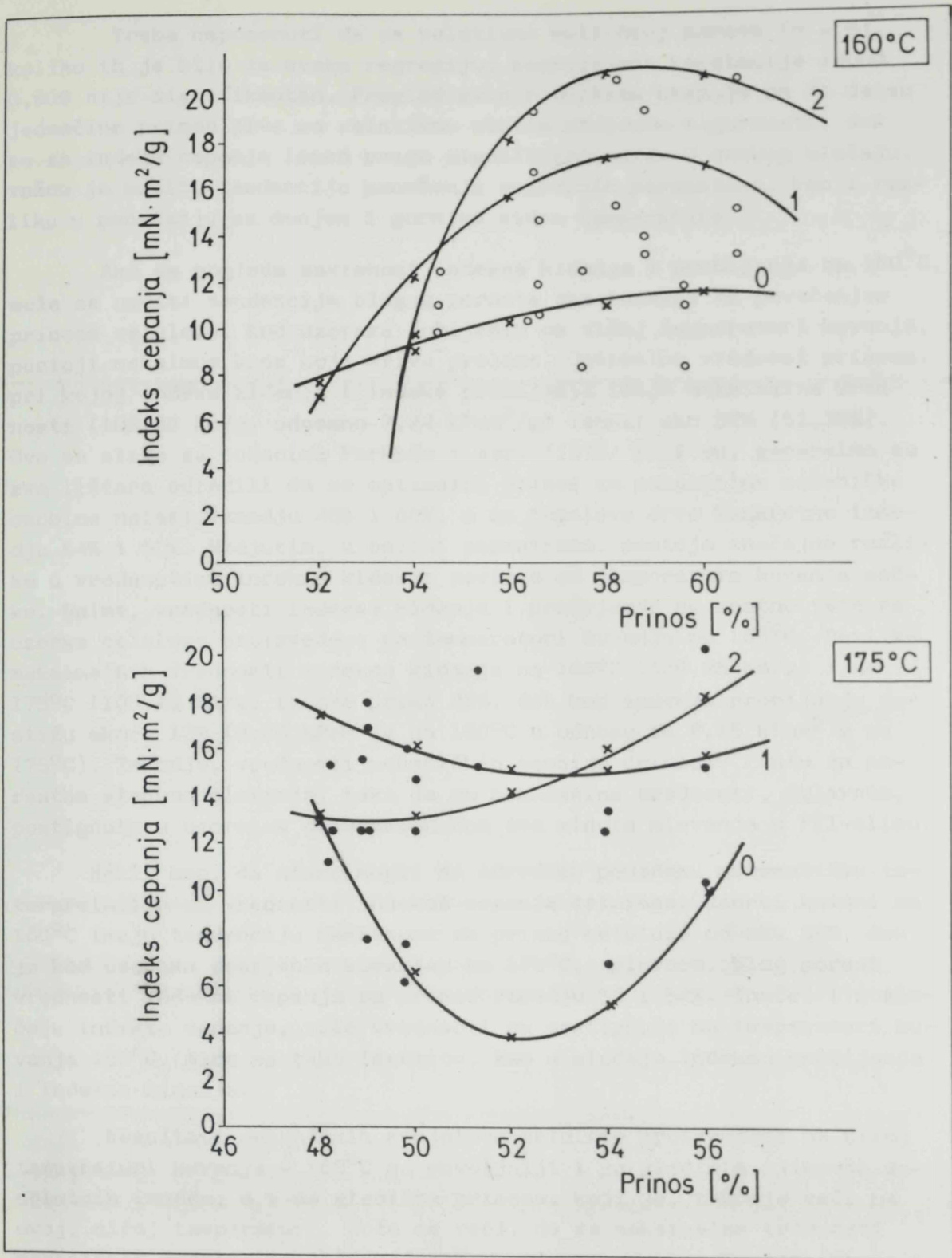
160°C		
0	$Y = -135,52 + 4,73x - 0,038x^2$	0,284
1	$Y = -772,55 + 26,90x - 0,229x^2$	0,343
2	$Y = -1916,26 + 66,07x - 0,563x^2$	0,302
175°C		
0	$Y = 1377,62 - 52,47x + 0,501x^2$	0,679
1	$Y = 246,13 - 8,65x + 0,081x^2$	0,527
2	$Y = 205,73 - 8,05x + 0,084x^2$	0,481



Slika 16. Zavisnost indeksa kidanja  $\alpha$ prinosa celuloze



Slika 17. Zavisnost indeksa probijanja od prinosa celuloze



Slika 18. Zavisnost indeksa cepanja od prinosa celuloze



Treba napomenuti da za relativno mali broj parova ( $n = 8$ ), koliko ih je bilo za svaku regresiju, koeficijent korelacije ispod 0,600 nije signifikantan. Pregled svih rezultata ukazuje na to da su jednačine primenljive sa relativno niskim stepenom sigurnosti, dok su za indeks cepanja ispod praga signifikantnosti. U svakom slučaju, važno je uočiti tendenciju ponašanja pojedinih parametara, kao i razliku u ponašanju na donjem i gornjem nivou temperature.

Ako se pogleda zavisnost indeksa kidanja i probijanja na  $160^{\circ}\text{C}$ , može se uočiti tendencija blagog porasta oba indeksa sa povećanjem prinosa celuloze. Kod uzoraka dobijenih na višoj temperaturi kuvanja, postoji maksimum kroz koji krive prolaze. Optimalna vrednost prinosa, pri kojoj indeks kidanja i indeks probijanja imaju maksimalne vrednosti ( $103,49 \text{ Nm/g}$ , odnosno  $7,24 \text{ kPam}^2/\text{g}$ ) iznosi oko 52% (51,30%). Ovo se slaže sa podacima Farkaša i sar. /1978/ koji su, generalno za sve lišćare odredili da se optimalni prinos za maksimalne mehaničke osobine nalazi između 48% i 60%, a za topolovo drvo konkretno između 54% i 60%. Međutim, u celini posmatrano, postoje značajne razlike u vrednostima indeksa kidanja zavisno od temperature kuvanja sečke. Naime, vrednosti indeksa kidanja i probijanja su znatno veće za uzorke celuloze proizvedene na temperaturi kuvanja od  $160^{\circ}\text{C}$ . Razlike maksimalnih vrednosti indeksa kidanja na  $160^{\circ}\text{C}$  ( $129,98 \text{ Nm/g}$ ) i na  $175^{\circ}\text{C}$  ( $103,49 \text{ Nm/g}$ ) iznose preko 25%, dok kod indeksa probijanja dostižu skoro 13% ( $9,20 \text{ kPam}^2/\text{g}$  na  $160^{\circ}\text{C}$  u odnosu na  $8,15 \text{ kPam}^2/\text{g}$  na  $175^{\circ}\text{C}$ ). Takodje, vrednosti mehaničkih osobina celuloze rastu sa porastom stepena mlevenja, tako da su maksimalne vrednosti, uglavnom, postignute u uzorcima celuloze nakon dva minuta mlevenja u PFI-mlinu.

Rekli smo, da nismo mogli da odredimo pouzdanu matematičku interpretaciju za vrednosti indeksa cepanja celuloze. Uzorci kuvani na  $160^{\circ}\text{C}$  imaju tendenciju maksimuma za prinos celuloze od oko 58%, dok je kod uzoraka dobijenih kuvanjem na  $175^{\circ}\text{C}$ , uglavnom, blag porast vrednosti indeksa cepanja za prinos između 52 i 54%. Inače, i u slučaju indeksa cepanja, više vrednosti su postignute na temperaturi kuvanja  $160^{\circ}\text{C}$ , mada ne tako izrazito, kao u slučaju indeksa probijanja i indeksa kidanja.

Rezultati mehaničkih svojstava celuloze proizvedene na nižoj temperaturi kuvanja -  $160^{\circ}\text{C}$  su povoljniji i sa gledišta njihovih apsolutnih iznosa, a i sa gledišta prinosa, koji je, takodje veći na ovoj, nižoj temperaturi. Može se reći, da se maksimalne vrednosti mehaničkih osobina postižu kod nižeg prinosa od onog, optimalnog, u pogledu iskorišćavanja drvene supstance (u prethodnim poglavljima konstatovano, oko 58%). Pošto razlike nisu tako velike, može se, u principu, reći da se maksimalne vrednosti mehaničkih osobina celuloze nalaze u području bliskom optimalnom prinosu, kada je postignuta

"tačka defibracije", odnosno kada je drvena supstanca iskorišćena na najbolji način.

I ovom prilikom se potvrdila poznata činjenica, da drvo topole (kao predstavnik mekih lišćara) spada u drvne vrste koje daju sulfatnu celulozu zavidnih mehaničkih osobina. Naime, celuloza čija je dužina kidanja od 12000-14000 m, otpor na probijanje 620-690 kPa i otpor na cepanje do 1,57 N (stepen mlevenja oko 37<sup>o</sup>SR), može ~~da~~ se svrsta u kvalitetnu celulozu.

#### 4.2.2 Z a v i s n o s t m e h a n i č k i h k a r a k - t e r i s t i k a c e l u l o z e o d s t e - p e n a m l e v e n j a

Mlevenje je mehanička obrada vodene suspenzije vlaknastog poluproizvoda (u našem slučaju sulfatne celuloze) u specijalnom uređaju za mlevenje. Uticaj mlevenja na vlakna se ogleda kroz tri osnovna vida delovanja: a) skraćivanje vlakana; b) spoljašnja fibrilizacija i povećanje kohezione sposobnosti vlakana; c) unutrašnja fibrilizacija koja povećava plastičnost vlakana /Clark, 1983/. Prema tumačenju Fljate-a /1976/, tokom mlevenja istovremeno se dešavaju dve pojave: a) čisto mehaničko delovanje uređaja za mlevenje na vlakna pri čemu se menja njihov oblik i dimenzije; i b) koloidno-hemijsko delovanje koje ima za posledicu hidrataciju vlakana, odnosno njihovo bubrenje i fibrilizaciju, uz povećanje spoljašnje površine vlakana i oslobađanje hidrosilnih grupa sposobnih da adsorbuju vodu. Ova dva mišljenja, ustvari su okosnica svih sukoba i nedoumica u radovima čija je problematika teorija mlevenja. Naime, mlevenjem poluproizvoda iste početne dužine vlakana do istog stepena mlevenja (izraženog u <sup>o</sup>SR) mogu se dobiti kompozicije sa veoma različitim osobinama. Dva krajnja slučaja su: 1) vlakna su jako "rašćijana" tj. fino fibrilizovana po površini, 2) vlakna su razbijena, pokidana i unutrašnja fibrilizacija je maksimalna, a spoljašnja minimalna. Pošto je stepen mlevenja isti, "hidratacija" vlakana je jednaka. Medjutim, prva masa daje papir sa visokim otporom na probijanje i visokim istežanjem, a takodje i visokim otporom na cepanje. Druga masa daje papir visokog otpora na probijanje i velikim istežanjem, ali sa znatno sniženim otporom na cepanje /ibid/. Zato, ipak, treba imati u vidu, kod razmatranja posledica mlevenja, uticaj sva tri navedena faktora - zajedno i svakog ponaosob (skraćivanje, unutrašnju i spoljašnju fibrilizaciju).

Prilikom analize naših rezultata uticaja mlevenja celulozne mase na njena mehanička svojstva, kao merilo je poslužio stepen mlevenja (<sup>o</sup>SR), odredjen na standardni način. Ovde treba napomenuti,

da je za mlevenje korišćen laboratorijski mlin (PFI), u kojem se melje mala količina celuloze, i za kratko vreme. Tako se dobije jednorodna i intenzivno samlevena masa, praktično bez skraćivanja vlakana. O tome svedoče i podaci o prosečnoj dužini vlakana drveta i celuloze koja se veoma malo razlikuju: srednja brojna dužina vlakana drveta iznosi 1041  $\mu\text{m}$ , a celuloze 983  $\mu\text{m}$ ; srednja masena dužina vlakana drveta je 1098  $\mu\text{m}$  a celuloze 1077  $\mu\text{m}$ . Ostale dimenzije vlakana (širina, prečnik lumena i dvostruka debljina zida) su, praktično identične (tabela 15 u poglavlju 3.2.1.2, i tabela 25 u poglavlju 3.2.2.4). Sve to govori da su svojstva ovakve mase jako daleko od pokazatelja koji bi se dobili u industrijskim uslovima, što svakako treba imati u vidu prilikom analize odnosa mehaničkih karakteristika i stepena mlevenja.

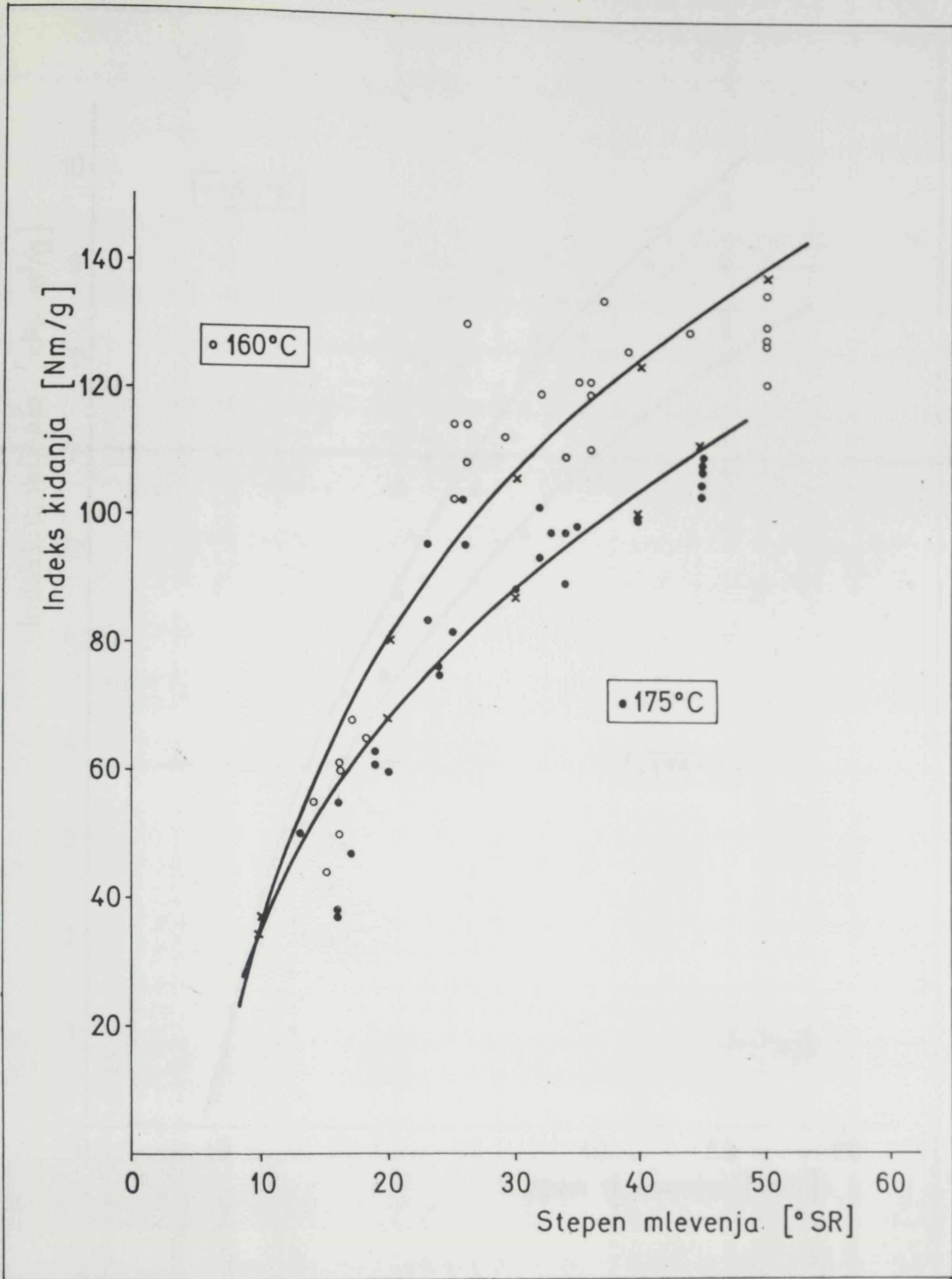
Postavljene su jednačine regresije ponašanja indeksa kidanja, indeksa probijanja i indeksa cepanja, zavisno od stepena mlevenja i temperature kuvanja celuloze. Rezultati su prikazani u tabeli 83 i na slikama 19 do 21.

Tabela 83. Regresione jednačine zavisnosti indeksa kidanja, indeksa probijanja i indeksa cepanja od stepena mlevenja celuloze

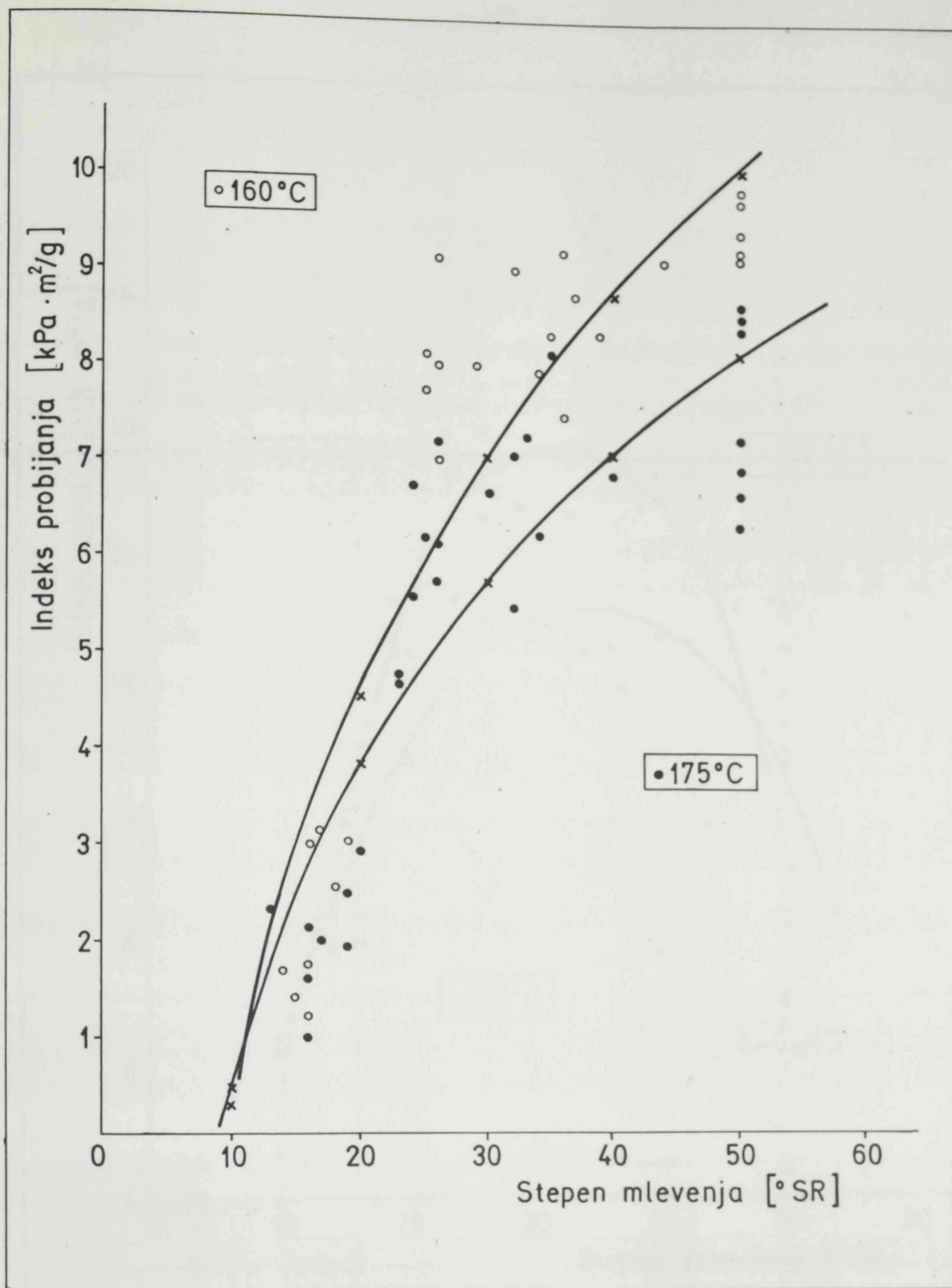
Pokazatelj	Jednačina regresije	Koeficijent korelacije
160 <sup>o</sup> C		
Indeks kidanja	$Y = -109,968 + 63,613 \ln x$	0,916
Indeks probijanja	$Y = -13,767 + 6,113 \ln x$	0,909
Indeks cepanja	$Y = 1,21 + 0,822x - 0,012x^2$	0,464
175 <sup>o</sup> C		
Indeks kidanja	$Y = -76,485 + 48,258 \ln x$	0,894
Indeks probijanja	$Y = -10,431 + 4,743 \ln x$	0,861
Indeks cepanja	$Y = -7,46 + 1,44x - 0,022x^2$	0,723

Broj parova u ovoj analizi je iznosio 32, tako da je signifikantnost izrazitija nego u prethodnom razmatranju (jedino indeks cepanja ne pokazuje značajniju zavisnost).

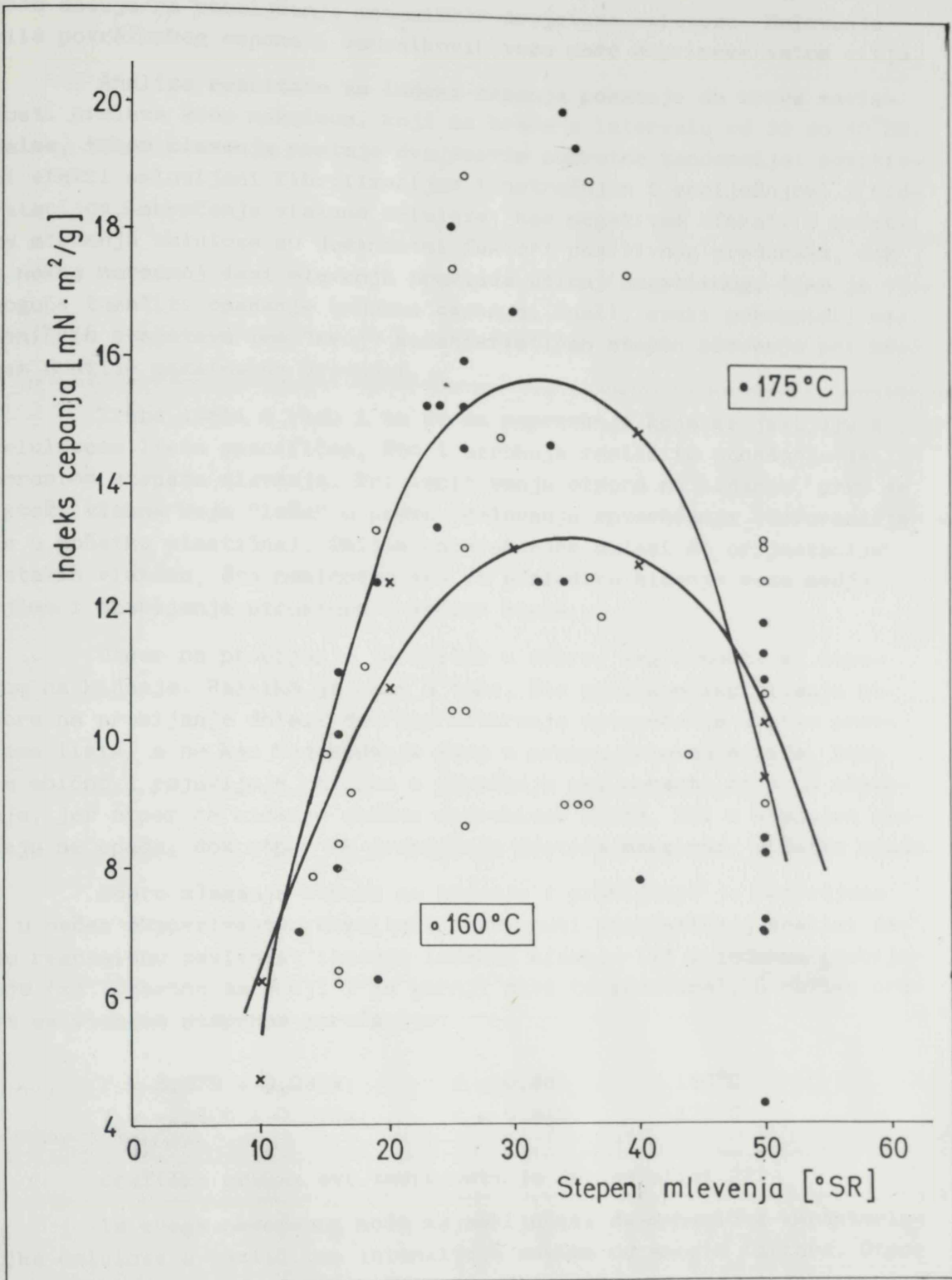
U celini gledano, do stepena mlevenja od 50<sup>o</sup>SR (ekstrapolisanе vrednosti) ponašanje indeksa kidanja i probijanja je identično. Porast stepena mlevenja ima za posledicu rast oba indeksa, što je u skladu sa osnovnim teorijskim postavkama mlevenja vlakana. Naime, povećanje spoljašnje površine vlakana, njihovom fibrilizacijom, povećana fleksibilnost kao rezultat interne fibrilizacije (prekidanje veza u ćelijskom zidu) i plastifikacija vlakana usled inhibirajućeg delovanja



Slika 19. Zavisnost indeksa kidanja od stepena mlevenja



Slika 20. Zavisnost indeksa probijanja od stepena mlevenja



Slika 21. Zavisnost indeksa cepanja od stepena mlevenja

vode deluje na poboljšanje mehaničkih svojstava celuloze. Delovanje sila površinskog napona i vodonikovih veza samo doprinose istom cilju.

Analiza rezultata za indeks cepanja pokazuje da krive zavisnosti prolaze kroz maksimum, koji se kreće u intervalu od 30 do 40°SR. Naime, tokom mlevenja postoje dve sasvim suprotne tendencije: pozitivni efekti uslovljeni fibrilizacijom (unutrašnjom i spoljašnjom) i hidratacijom, i skraćenje vlakana celuloze, kao negativan efekat. U početku mlevenja celuloze su dominantni faktori pozitivnog predznaka, dok u nekoj narednoj fazi mlevenja prevlada uticaj negativnog, čime je moguće tumačiti opadanje indeksa cepanja. Znači, svaki pokazatelj mehaničkih svojstava ima "svoj" karakterističan stepen mlevenja pri kojem dostiže maksimalnu vrednost.

Treba imati u vidu i to da su naprezanja koja se javljaju u celuloznom listu specifična, što i uzrokuje različito ponašanje sa porastom stepena mlevenja. Pri ispitivanju otpora na kidanje, prvo se istežu vlakna koja "leže" u pravcu delovanja opterećenja (deformacija je u početku elastična). Daljim opterećenjem dolazi do orijentacije ostalih vlakana, što neminovno ima za posledicu kidanje veza medju njima i slabljenje strukture i jačine lista.

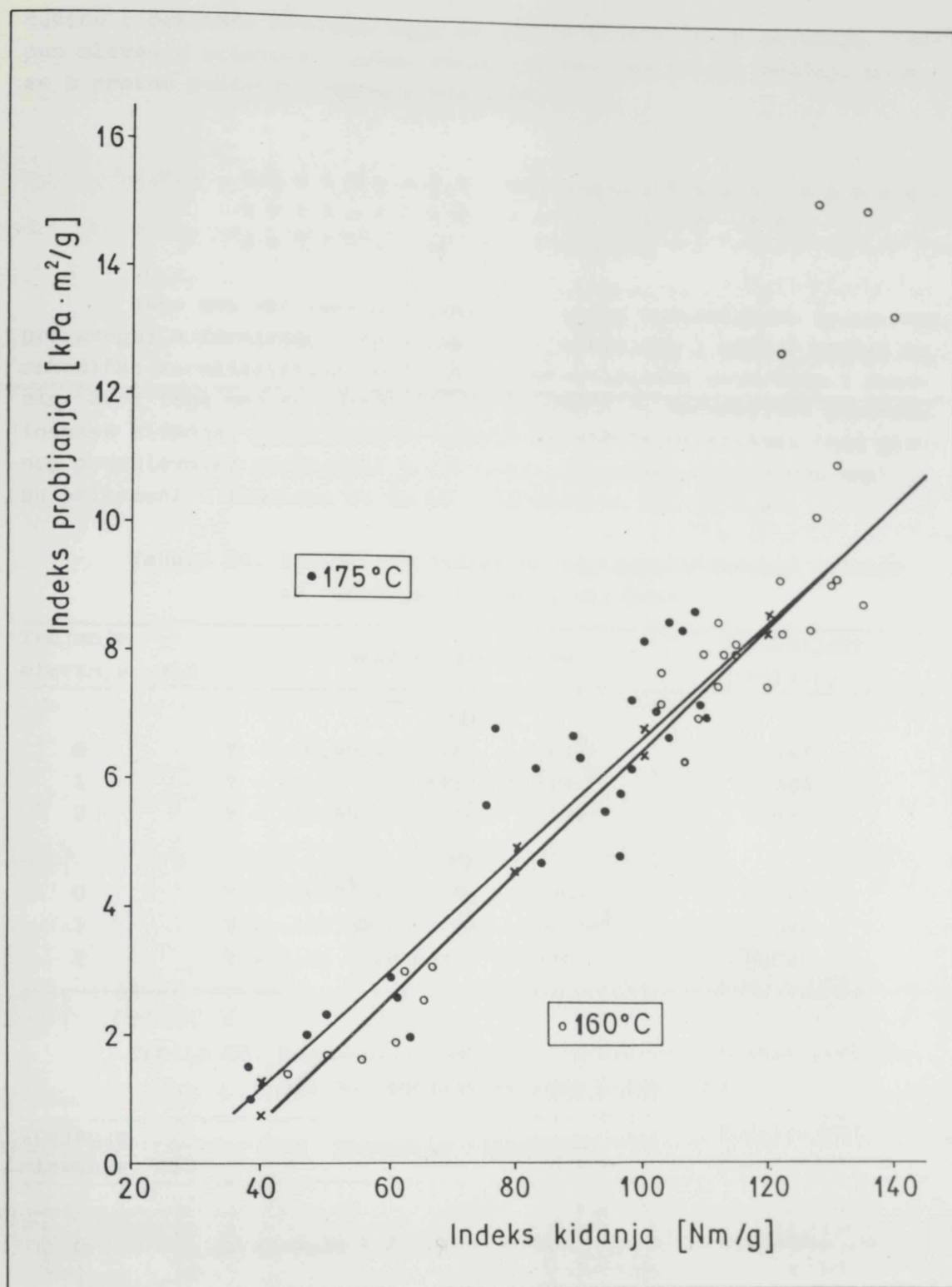
Otpor na probijanje je obično u dobroj saglasnosti sa otporom na kidanje. Razlika je samo u tome, što prilikom ispitivanja otpora na probijanje dolazi do rasprostiranja opterećenja u svim pravcima lista, a ne kao kod kidanja samo u pravcu delovanja sile. Zato se obično i pojavljuje razlika u ponašanju pri porastu stepena mlevenja, jer otpor na kidanje obično neprekidno raste, ili u krajnjem slučaju ne opada, dok otpor na probijanje dostiže maksimum, a zatim opada.

Dobro slaganje otpora na kidanje i probijanje je potvrđeno i u našem eksperimentu. Rezultati podvrgnuti statističkoj analizi daju regresionu zavisnost izmedju indeksa kidanja (Y) i indeksa probijanja (x) (posebno za donji i za gornji nivo temperature), u obliku prave sa visokim stepenom korelacije:

$$\begin{array}{lll} Y = 3,079 + 0,095x; & r = 0,981 & 160^{\circ}\text{C} \\ Y = -2,505 + 0,093x; & r = 0,915 & 175^{\circ}\text{C} \end{array}$$

Grafički prikaz ove zavisnosti je dat na slici 22.

Iz svega navedenog može se zaključiti da mehaničke karakteristike celuloze u različitom intenzitetu zavise od mnogih faktora. Otpor na kidanje u najvećoj meri zavisi od sila vezivanja medju vlaknima i čvrstoće samih vlakana, a u manjoj meri od njihove dužine. To je potvrđeno, izmedju ostalog, i time što uzorci lišćarske i četinarske celuloze, sa različitom dužinom vlakana, mogu da daju gotovo iste vrednosti za dužinu kidanja. Pokazatelji otpora na cepanje više zavise od



Slika 22. Zavisnost indeksa probijanja od indeksa kidanja



dužine i čvrstoće vlakana, nego od jačine sila koje ih povezuju. Step en mlevenja celuloze u svemu ovome sigurno ima veliki značaj, pa mu se s pravom poklanja odgovarajuća pažnja.

4.2.3 Zavisnost mehaničkih karakteristika celuloze od sadržaja ksilana

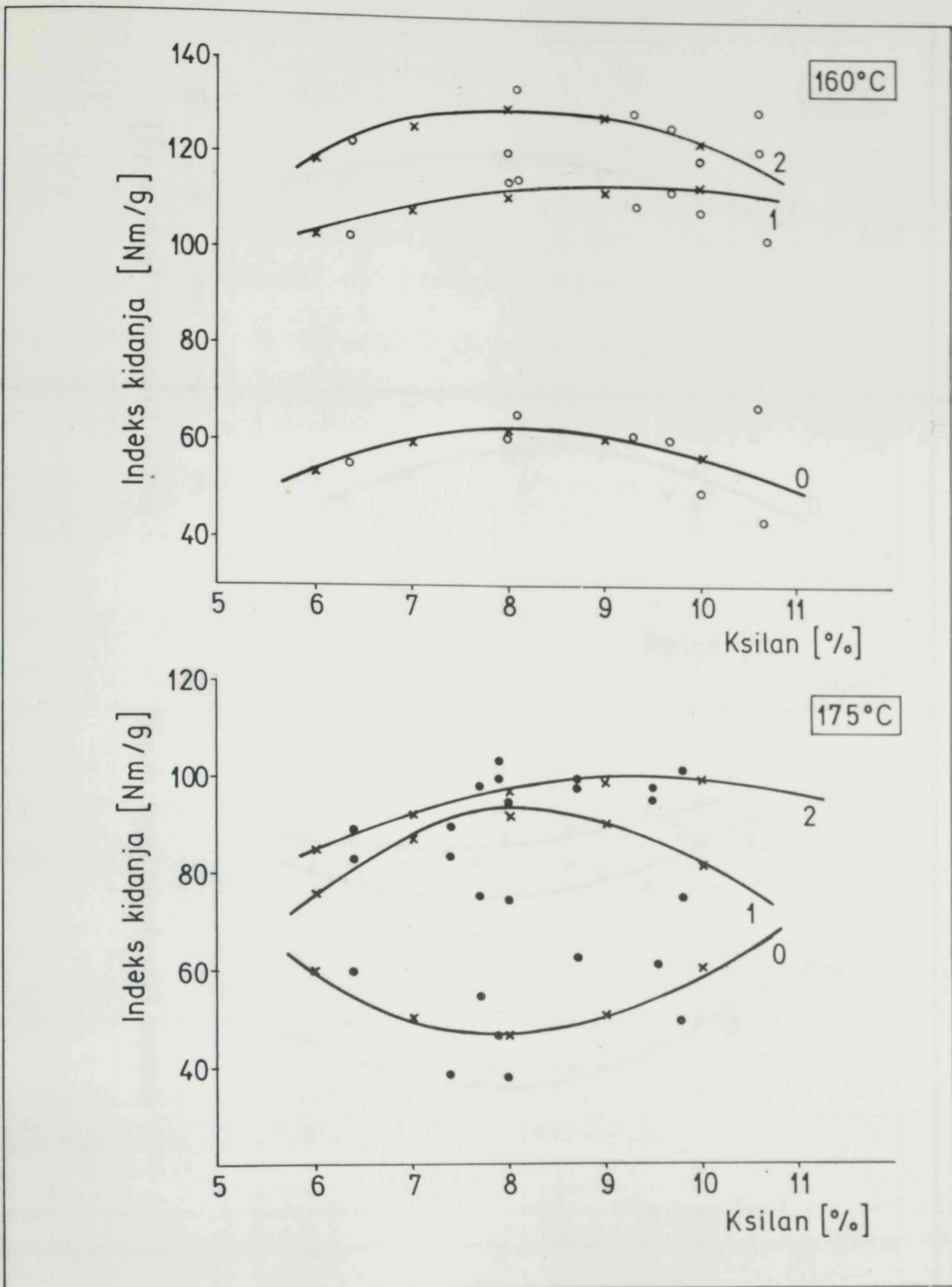
Kako smo već ranije napomenuli, ulogu hemiceluloza (pentozana, pre svega) u formiranju lista papira, a samim tim i njihov uticaj na mehaničke karakteristike celuloze je nedvosmisleno potvrđen i dokazan. Zbog toga smo se opredelili da pokušamo da matematički povežemo indekse kidanja, probijanja i cepanja sa sadržajem ksilana (kao glavnog predstavnika pentozana) u celulozi. Rezultati regresione analize su prikazani u tabelama 84 do 86 i na slikama 23, 24 i 25.

Tabela 84. Regresione jednačine zavisnosti indeksa kidanja od sadržaja ksilana u celulozi

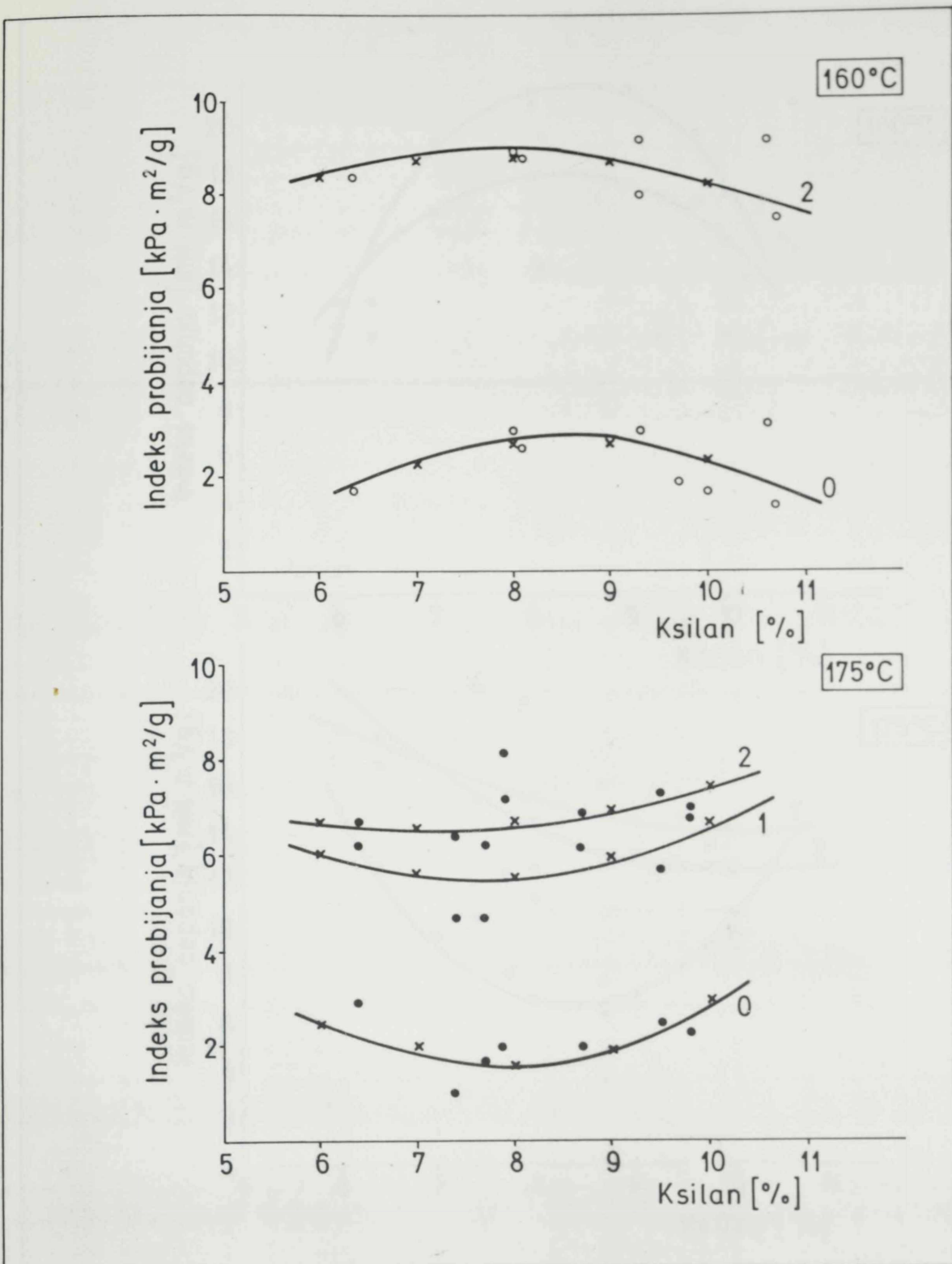
Trajanje mlevenja, min	Jednačina regresije	Koeficijent korelacije, r
160°C		
0	$Y = -50,69 + 27,16x - 1,63x^2$	0,447
1	$Y = 49,82 + 12,68x - 0,618x^2$	0,365
2	$Y = -19,65 + 36,21x - 2,19x^2$	0,689
175°C		
0	$Y = 256,71 - 52,48x + 3,29x^2$	0,447
1	$Y = -137,38 + 55,68x - 3,37x^2$	0,392
2	$Y = 6,93 + 18,63x - 0,926x^2$	0,839

Tabela 85. Regresione jednačine zavisnosti indeksa probijanja od sadržaja ksilana u celulozi

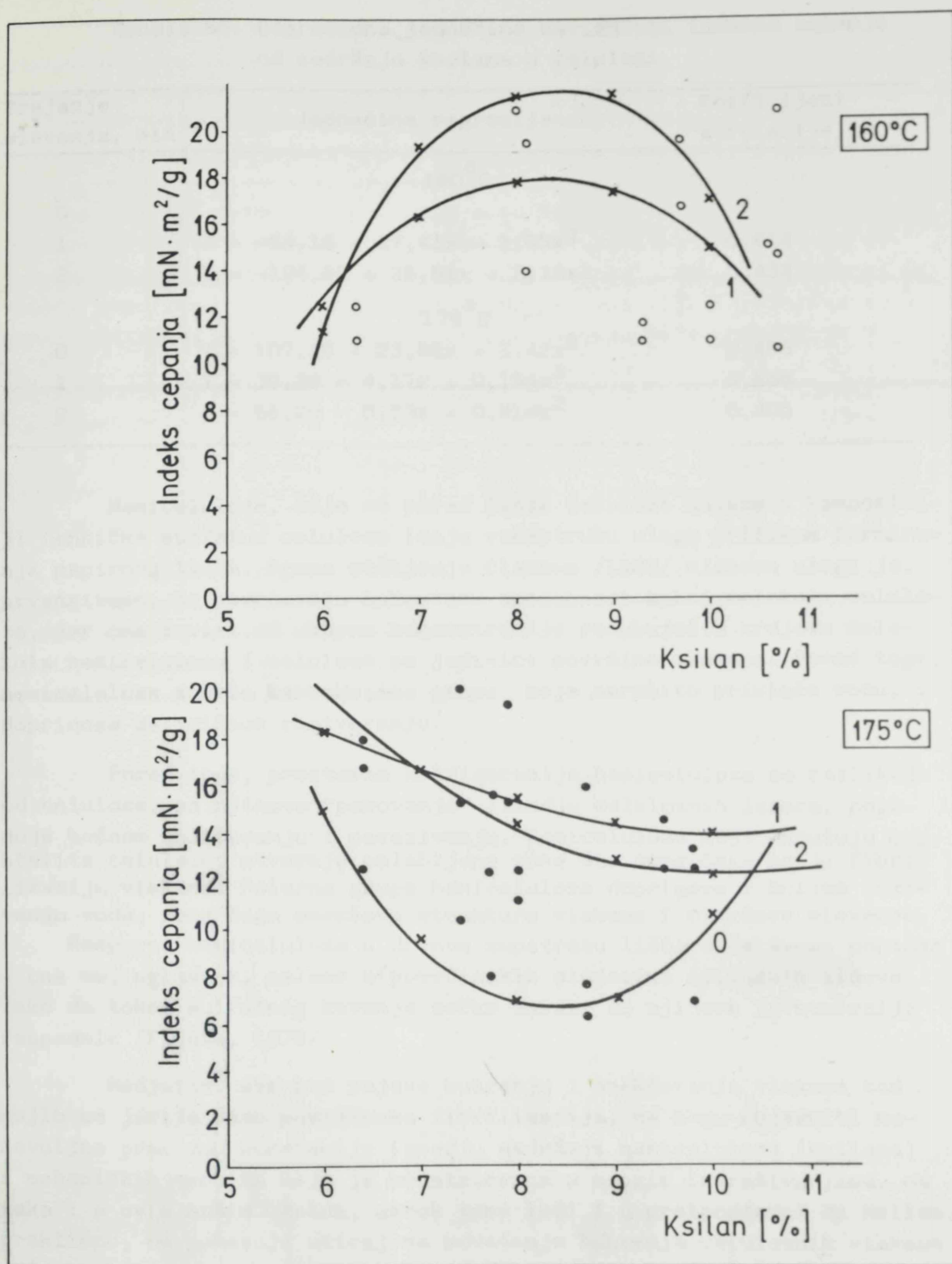
Trajanje mlevenja, min	Jednačina regresije	Koeficijent korelacije, r
160°C		
0	$Y = -9,39 + 2,81x - 0,163x^2$	0,459
1		
2	$Y = 1,41 + 1,89x - 0,12x^2$	0,460
175°C		
0	$Y = 26,39 - 6,13x + 0,379x^2$	0,777
1	$Y = 15,94 - 2,72x + 0,179x^2$	0,369
2	$Y = 11,61 - 1,41x + 0,099x^2$	0,336



Slika 23. Zavisnost indeksa kidanja od sadržaja ksilana u celulozi



Slika 24. Zavisnost indeksa probijanja od sadržaja ksilana u celulozi



Slika 25. Zavisnost indeksa cepanja od sadržaja ksilana u celulozi

Tabela 86. Regresione jednačine zavisnosti indeksa cepanja od sadržaja ksilana u celulozi

Trajanje mlevenja, min	Jednačina regresije	Koeficijent korelacije, r
160 °C		
0		
1	$Y = -54,18 + 17,41x - 1,05x^2$	0,614
2	$Y = -124,98 + 35,51x - 2,13x^2$	0,433
175 °C		
0	$Y = 107,26 - 23,89x + 1,42x^2$	0,495
1	$Y = 36,38 - 4,17x + 0,194x^2$	0,856
2	$Y = 56,20 - 8,53x + 0,414x^2$	0,495

Hemiceluloze, koje se pored čiste celuloze nalaze u kompoziciji tehničke sulfatne celuloze imaju višestruku ulogu prilikom formiranja papirnog lista. Prema mišljenju Clark-a /1983/ njihova uloga je, prvenstveno, da povećavaju kohezionu sposobnost makro molekula celuloze, jer ona zavisi od ukupne koncentracije redukujućih krajeva molekula hemiceluloza i celuloze po jedinici površine vlakana. Pored toga, hemiceluloze sadrže karboksilne grupe, koje naročito privlače vodu, i doprinose delimičnom rastvaranju.

Pored toga, prostorna konfiguracija hemiceluloza se razlikuje od celuloze, pa njihovo "pakovanje" između celuloznih lanaca, pogoduje bočnom zbližavanju i povezivanju. Hemiceluloze koje okružuju kristalite celuloze, stvaraju oslabljene zone što omogućava bolju fibrilizaciju vlakana. Polarne grupe hemiceluloza doprinose i boljem veživanju vode, zbog čega omekšava struktura vlakana i olakšava mlevenje.

Raspored hemiceluloza u drvnom supstratu lišćara je veoma pogodan - one se, uglavnom, nalaze u površinskim slojevima ćelijskih zidova, tako da tokom sulfatnog kuvanja sečke dolazi do njihove ravnomernije raspodele /Fljate, 1976/.

Medjutim, sve ove pojave bubrenja i omekšavanja vlakana kod kojih se javlja samo površinska fibrilizacija, ne mogu objasniti nedovoljno preciznu korelaciju između sadržaja hemiceluloza (ksilana) i mehaničkih osobina koja je konstatovana u mnogim istraživanjima, pa tako i u ovim našim. Možda, uzrok tome leži i u pretpostavci da ksilan, praktično, ne pokazuje uticaj na povećanje bubrenja celuloznih vlakana /Clark, 1983/. Naime, ksilan je sposoban da kristališe zajedno sa celulozom u perifernom sloju celuloznih kristalita, jer je po hemijskom sastavu sličan celulozi (razlika je samo u tome što u prstenu ksilana nema šestog ugljenikovog atoma). Pored toga, ksilan je jako hidrofilan, zbog male dužine lanaca, tj. velikog broja polarnih krajnjih grupa.

Analiza rezultata dobijenih regresionom analizom, uglavnom, pokazuje slabu korelaciju između sadržaja ksilana u celulozi i njenih mehaničkih osobina. Vidljivo je, a to se poklapa i sa rezultatima ispitivanja celuloze od topolovog drveta čeških i mađarskih autora (u nama dostupnoj literaturi), da na temperaturi od  $160^{\circ}\text{C}$ , indeksi kidanja, probijanja i cepanja prolaze kroz maksimum, i to za sadržaj ksilana oko 8% (u odnosu na apsolutno suvo drvo). Ovo je u potpunoj saglasnosti sa podacima Fišerove i sar. /1987, 1987a, 1986/, koji su ustanovili da je sadržaj od oko 8% ksilana u celulozi proizvedenoj od stabla topolovog drveta optimalan, kada se i postižu maksimalne vrednosti dužine kidanja, istezanja, otpora na cepanje i probijanje.

- o -

Ako bismo želeli izvesti zajedničku ocenu o međusobnoj povezanosti izlaznih parametara, definisanu u prethodnim poglavljima, može se reći sledeće:

- Ispitane mehaničke karakteristike celuloze su osnovni pokazatelji ukupne čvrstoće celuloznog (papirnog) lista i veoma ih je teško "predskazati", tj. predvideti unapred, jer su posledica delovanja mnogobrojnih faktora (karakteristike sirovine, tehnološki postupak proizvodnje celuloze i izrade papira).

- Uopšteno posmatrano, može se reći da su sve vrednosti mehaničkih osobina veće (po apsolutnim iznosima) za celulozu koja je dobijena kuvanjem na donjem nivou temperature ( $160^{\circ}\text{C}$ ).

- Isto tako, porast stepena mlevenja uglavnom doprinosi povećanju vrednosti mehaničkih osobina celuloze dobijene na obe temperature kuvanja.

- Vrednosti indeksa kidanja i probijanja imaju maksimalne iznose za optimalni prinos od oko 52%. To je, dakle, nešto niži prinos od onog pri kojem je najbolje iskorišćenje drvene supstance ("tačka defibracije" za topolovo drvo je, prema našim saznanjima iz literature, oko 58%).

- Postignuta je visoka korelacija vrednosti indeksa kidanja i probijanja celuloze (na obe temperature kuvanja) u obliku pravolinijske zavisnosti.

- Zavisnost indeksa kidanja i probijanja od stepena mlevenja je sličnog oblika (parabola, sa relativno visokim koeficijentom korelacije); prema ekstrapolisanim vrednostima (stepen mlevenja  $50^{\circ}\text{SR}$ ), indeksi kidanja i probijanja imaju tendenciju porasta sa povišenjem stepena mlevenja, što je u skladu sa osnovnim postavkama teorije mlevenja.

- Uticaj i uloga hemiceluloza preostalih u tehničkoj celulozi su potvrđeni i u našim ogledima. Ustanovljene su maksimalne vrednosti svih ispitivanih mehaničkih osobina za sadržaj ksilana (kao predstavnika pentozana) od oko 8%, što je u saglasnosti sa ispitivanjima drugih autora, vezano za drvo brzorastućih vrsta topola. Medjutim, konstatovana je i nedovoljno precizna povezanost (nezadovoljavajući stepeni korelacije), što je, uglavnom, redovna pojava u istraživačkoj praksi, a razlozi su objašnjeni u kontekstu prethodnih razmatranja.

- Poseban problem predstavljalo je povezivanje indeksa cepanja sa svim ostalim izlaznim parametrima. Naime, vrednosti koeficijentata korelacije nisu signifikantni, ili su na granici praga značajnosti u regresionim jednačinama zavisnosti prinosa i stepena mlevenja. Zavisnost indeksa cepanja od sadržaja ksilana u celulozi, takoreći, nije ni uspostavljena.

#### 4.3 POSTAVKA I INTERPRETACIJA MODELA KUVANJA TOPOLOVOG DRVETA PO SULFATNOM POSTUPKU

U poslednjih dvadesetak godina problem je modelovanja sulfatnog kuvanja široko zastupljen u stručnoj i naučnoj literaturi. Pregled osnovnih prilaza kinetici i hemizmu sulfatnog kuvanja, kao i pokušaji modelovanja procesa, definisanjem niza kriterijuma i odnosa, vezanih kako za sirovinu i tehnološki proces, s jedne strane, tako i kvalitet dobijene celuloze s druge strane, je dat u poglavlju 2.5. U ovom delu ćemo pokušati postaviti model sulfatnog kuvanja drveta topola (nezavisno od klona), povezujući vrednosti prinosa celuloze (P) i Kappa broja (K), sa parametrima kuvanja, definisanim preko H-faktora i koncentracije efektivnih alkalija (EA).

##### 4.3.1 D e f i n i s a n j e u s l o v a k u v a n j a

Za definisanje predvidjenog modela, potrebno je odrediti vrednosti Vroom-ovog faktora (H-faktora), koji kako je u prethodnim poglavljima izneto, povezuje vreme i temperaturu kuvanja.

Vrednosti H-faktora su izračunate na osnovu Vroom-ove jednačine, kao doprinos H-faktoru za zagrevanje do temperature kuvanja ( $H_{to}$ ) i na temperaturi kuvanja ( $H_{at}$ ) /Janezić-Stevanović i sar. 1988/, prema jednačinama

$$H_{to} = \exp \left[ 0,81 \log M + 0,0322 T_{max} - 4,69 \right]$$

$$H_{at} = (K_{rel}/60)_{T_{max}} \cdot \tilde{C}_{max}$$

$$K_{rel} = \exp \left( 43,20 - \frac{1611}{T_{max}} \right)$$

$$H = H_{to} + H_{at};$$

gde su:

M - vreme zagrevanja od 100°C do maksimalne temperature kuvanja, min

T<sub>max</sub> - maksimalna temperatura kuvanja (u jednačini na H<sub>to</sub> u°C,

a u jednačini za H<sub>at</sub> u K)

$\tilde{C}_{max}$  - vreme kuvanja na T<sub>max</sub>, min.

Kako je u postavljenom ogledu maksimalna temperatura kuvanja imala dva nivoa: donji - 160°C i gornji - 175°C, i pošto je vreme kuvanja na maksimalnoj temperaturi, takodje, imalo dva nivoa, donji - 50 min i gornji - 70 min, izračunate su četiri vrednosti H-faktora.

Pregled vrednosti H-faktora, za sve ispitane uzorke, dat je u tabeli 87.

Tabela 87. Pregled uslova kuvanja i vrednosti H-faktora izračunatih preko Vroom-ove jednačine

Oznake uzoraka	Temperatura kuvanja, °C	Vreme na T <sub>max</sub> , min	Hidromodul	H-faktor
1,3	160	50	1:3,5	337,27
2,4	160	50	1:4,5	337,27
5,7	160	70	1:3,5	470,08
6,8	160	70	1:4,5	470,08
9,11	175	70	1:3,5	1625,13
10,12	175	70	1:4,5	1625,13
13,15	175	50	1:3,5	1163,45
14,16	175	50	1:4,5	1163,45

#### 4.3.2 Postavka i interpretacija modela kuvanja

Odlučili smo se da primenimo model Hatton-a /1976/ i Tasman-a /1981/ uz neophodnu korekciju. Naime, model Hatton-a, verovatno najpoznatiji od svih, postavljen je za sulfatno kuvanje i liščarskih i četinarskih vrsta. Autor je sam potvrdio, da se modelom za četinarske vrste može veoma dobro predstaviti kuvanje većine komercijalnih vrsta drveta koje se koriste za proizvodnju celuloze. Naime, u jednačini, u kojoj su nezavisno promenljive H-faktor i koncentracija efektivnih



alkalija, za sve četinarske vrste drveta figuriše eksponent čije se vrednosti kreću u uskom intervalu ( $n = 0,35$  do  $0,40$ ). Pri tome se postiže veoma dobro slaganje eksperimentalnih i izračunatih vrednosti prinosa celuloze i vrednosti Kappa broja.

Medjutim, svaka lišćarska vrsta drveta posebno zahteva mnogo više pažnje, jer se vrednosti eksponenta nalaze u širokom opsegu ( $n = 0,76$  do  $1,35$ ). Razlike četinar-lišćar se kvalitativno odražavaju na ovaj širok dijapazon, uslovljene pre svega različitim odnosom ligninske i ugljenohidratne komponente (četinari 30:70; lišćari 20:80). Tome doprinosi i razlika u strukturi hemicelulozne komponente lišćarskog u poredjenju sa četinarskim drvetom. Takodje, poznata je činjenica, da prinos celuloze od lišćarskog drveta, pri konstantnom sadržaju lignina u celulozi, opada sa povećanjem koncentracije efektivnih alkalija i to različito za pojedine vrste. Uzimajući da je srednja vrednost eksponenta  $\underline{n}$  oko  $0,70$ , ne postiže se tako dobro slaganje izračunatih i eksperimentalnih vrednosti (koeficijent korelacije od  $0,62$  do  $0,95$ ).

Polazeći od ranije dokazane činjenice, da kvalitet laboratorijski proizvedene celuloze, uglavnom, ne zavisi od prisutnih razlika u hemizmu drveta korišćenih klonova, opredelili smo se da postavimo zajednički model kuvanja sečke sva tri klona, odnosno za topolovo drvo, u principu. Važno je napomenuti da su naši rezultati dobijeni pri različitim uslovima vodjenja procesa, uz konstantnu vrednost koncentracije aktivnih odnosno efektivnih alkalija.

Opšti oblik jednačina za izračunavanje prinosa (P) i Kappa broja (K), u zavisnosti od H-faktora i koncentracije efektivnih alkalija (EA) je:

$$P = A - B \left[ \log (H)(EA)^n \right], \text{ i}$$

$$K = \alpha - \beta \left[ \log (H)(EA)^n \right],$$

gde su A, B,  $\alpha$ ,  $\beta$  i n konstante i zavise od vrste drveta. Na osnovu izračunatih vrednosti H-faktora za date uslove kuvanja, zatim poznate koncentracije efektivnih alkalija i vrednosti konstanti (A, B,  $\alpha$ ,  $\beta$ ) za kuvanje drveta jasike, određene su vrednosti eksponenta  $\underline{n}$  za sulfatno kuvanje topolovog drveta.

Treba napomenuti da je Tasman /1981/ modifikovao model Hatton-a uvodeći u jednačinu i vrednost sulfiditeta luga S (%), kao dodatni uticajni faktor. Njegova jednačina za izračunavanje prinosa (P) ima sledeći oblik:

$$P = \log^{-1} \frac{a-b (EA \log S / \log EA)}{H} + I, \text{ gde je}$$

I = C - d log EA (za lišćarske vrste drveta).

Iz jednačina je vidljivo, da ako se kuvanja izvode pri nepromenjenim uslovima (koncentracija alkalija i sulfiditet), da je i vrednost prinosa konstantna. Čak i sa promenom H-faktora, zbog značajnog uticaja člana sa oznakom "I" u jednačini modela, prinos celuloze ostaje skoro nepromenjen. Računato za naš slučaj, prinos iznosi oko 54,41%, što je veoma blisko ukupnoj prosečnoj vrednosti prinosa svih uzoraka, u celom ogledu (54,35%), ali ne prati promene uslova kuvanja u pogledu trajanja i maksimalne temperature.

Zbog toga smo odredili vrednosti eksponenta  $n$  u jednačinama date modelom Hatton-a. Pregled vrednosti parametara za ovaj model kuvanja su date u tabeli 88.

Tabela 88. Pregled vrednosti parametara za izračunavanje prinosa (P) i Kappa broja (K) celuloze od topolovog drveta

	Temperatura kuvanja, °C	A	B	n
Prinos, P (%)	160	85,5	1,37	0,78
	175	85,5	1,37	0,80
Kappa broj, K	160	124,7	5,03	0,78
	175	124,7	5,03	0,72

Odmah je uočljivo da se parametri, kao i eksponent  $n$  u jednačinama modela razlikuju u izrazima za prinos i Kappa broj zavisno od maksimalne temperature kuvanja.

U tabeli 89 se daju vrednosti prinosa dobijenih eksperimentalno, i izračunatih prema napred navedenom modelu, zatim odstupanja od eksperimentalnih podataka (%), kao i standardne devijacije. Rezultati su grupisani u četiri grupe sa po četiri podatka, obzirom na zajedničku vrednost H-faktora (kako je u tabeli 87 prikazano).

Podaci u tabeli jasno pokazuju da je slaganje eksperimentalnih rezultata i rezultata izračunatih modelom, veoma dobro. U svakoj grupi postoje "ekstremi" za vrednosti prinosa koji značajnije odstupaju od ostalih, i od srednje vrednosti. Njihovom eliminacijom i ponovnim izračunavanjima srednjih vrednosti, dobijaju se vrednosti

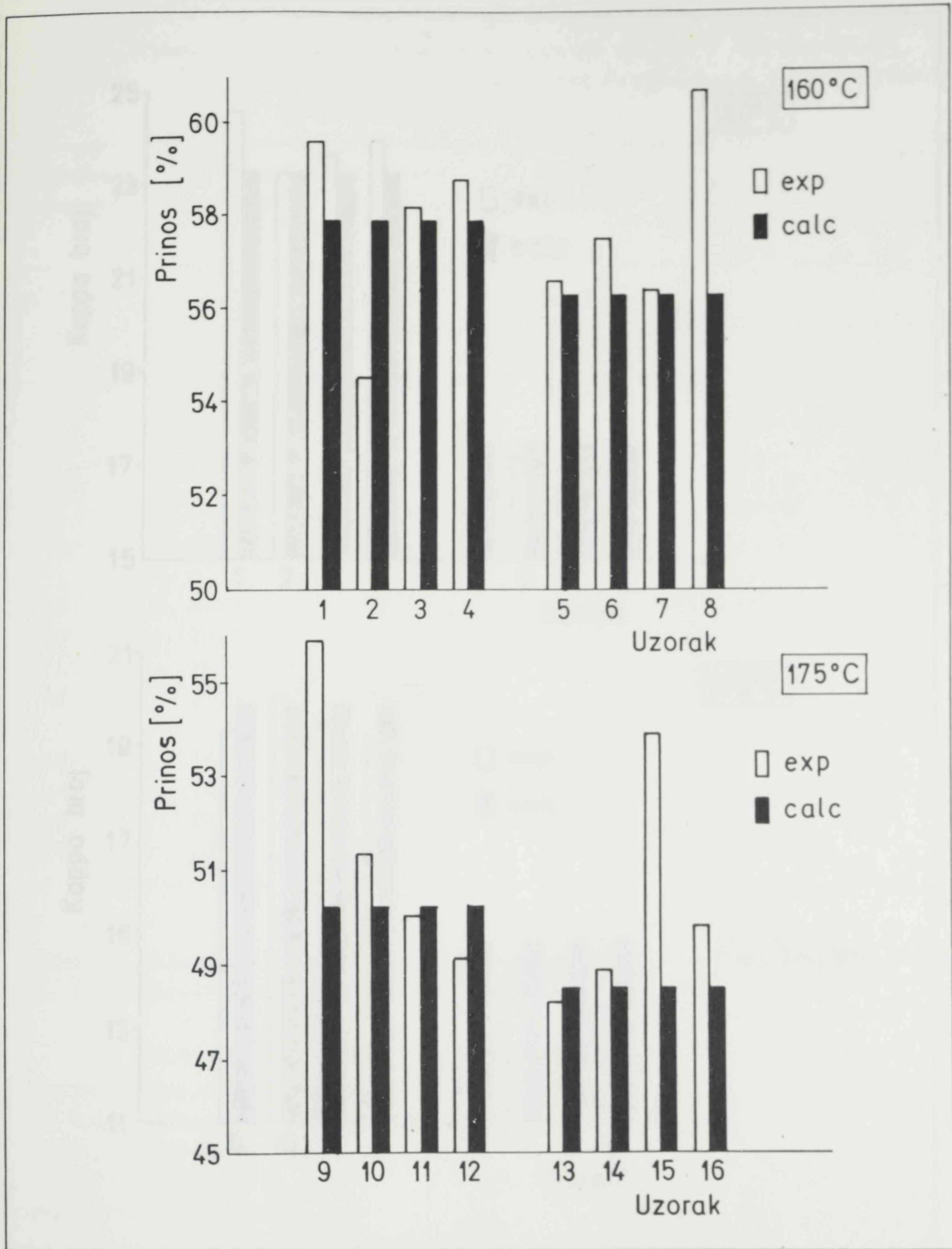
Tabela 89. Pregled eksperimentalnih ( $P_{exp}$ ) i izračunatih ( $P_{calc}$ ) vrednosti prinosa celuloze i njihovih medjusobnih odstupanja

Oznaka uzoraka	Prinos celuloze, %		$\frac{P_{exp}-P_{calc}}{P_{exp}}$	Pexp	Sred. vredn. ( $\bar{x}$ )	
	Pexp	Pcalc	Pexp		stand. dev. ( $\sigma$ )	koef. varij. (V)
					Pexp bez ekstrema	
1	59,60	57,88	2,88			
2	54,55	57,88	-6,10	$\bar{x} = 57,79$	$\bar{x} = 58,87$	
3	58,19	57,88	0,53	$\sigma = 1,937$	$\sigma = 0,576$	
4	58,83	57,88	1,61	$V = 3,35$	$V = 0,98$	
5	56,61	56,31	0,53			
6	57,54	56,31	2,14	$\bar{x} = 57,82$	$\bar{x} = 56,87$	
7	56,45	56,31	0,25	$\sigma = 1,703$	$\sigma = 0,480$	
8	60,68	56,31	7,20	$V = 2,94$	$V = 0,84$	
9	55,98	50,18	10,36	$\bar{x} = 51,34$	$\bar{x} = 50,12$	
10	51,30	50,18	2,18	$\sigma = 2,916$	$\sigma = 0,914$	
11	50,00	50,18	-0,36	$V = 5,68$	$V = 1,82$	
12	49,07	50,18	-2,26			
13	48,22	48,51	-0,60	$\bar{x} = 50,21$	$\bar{x} = 48,96$	
14	48,89	48,51	0,78	$\sigma = 2,228$	$\sigma = 0,643$	
15	53,95	48,51	10,08	$V = 4,44$	$V = 1,31$	
16	49,79	48,51	2,57			

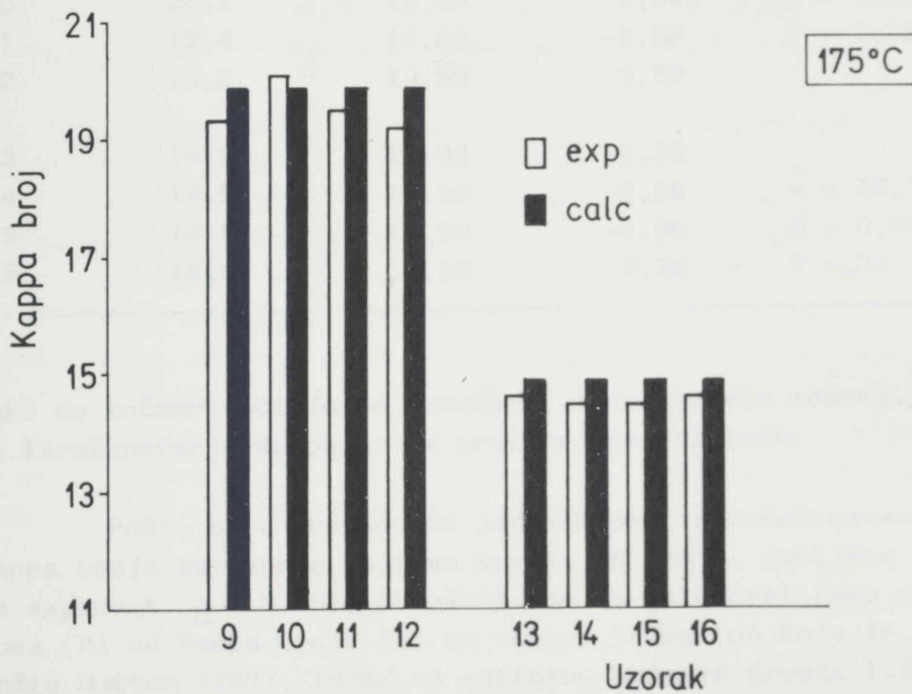
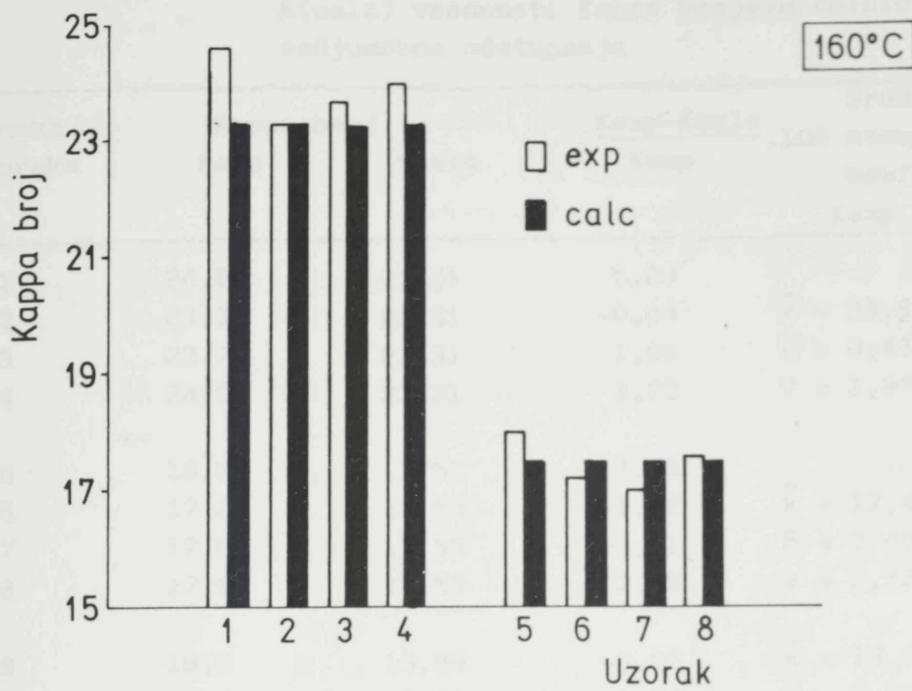
prinosa skoro identične sa izračunatim. Odstupanja su do oko jednog procenta, uz veoma mali koeficijent varijacije. To se potvrđuje i na slici 26, gde su u obliku histograma prikazane vrednosti prinosa dobijenih ogledom i izračunatih po modelu. Kada se eliminišu vrednosti uzoraka označenih brojevima 2 i 8 (na temperaturi 160°C), kao i 9 i 15 (na temperaturi 175°C), očito je izvanredno slaganje rezultata.

Rezultati (eksperimentalni i izračunati) za Kappa broj (K) laboratorijski dobijene celuloze, njihove srednje vrednosti, medjusobna odstupanja, kao i vrednosti standardne devijacije i koeficijenta varijacije, dati su u tabeli 90.

Već na prvi pogled se uočava da su medjusobna kolebanja i odstupanja  $K_{exp}$  i  $K_{calc}$ , unutar formiranih grupa od po četiri uzorka, veoma mala, (slika 27), i da su razlike srednjih vrednosti još manje. Ekstremnih vrednosti (kao u slučaju analize prinosa celuloze) nema,



Slika 26. Eksperimentalne ( $P_{exp}$ ) i modelom izračunate ( $P_{calc}$ ) vrednosti prinosa celuloze



Slika 27. Eksperimentalne ( $K_{exp}$ ) i modelom izračunate ( $K_{calc}$ ) vrednosti Kappa broja celuloze

Tabela 90. Pregled eksperimentalnih ( $K_{exp}$ ) i izračunatih  $K_{calc}$  vrednosti Kappa brojeva celuloze i njihova medjusobna odstupanja

Oznaka uzoraka	Kappa broj		$\frac{K_{exp}-K_{calc}}{K_{exp}} \cdot 100$	Srednja vrednost ( $\bar{x}$ ) stand.devijacija ( $\sigma$ ) koefic.varijacije (V)	
	$K_{exp}$	$K_{calc}$		$K_{exp}$	$K_{calc}$
1	24,59	23,31	5,20		
2	23,30	23,31	-0,04	$\bar{x} = 23,93$	$\bar{x} = 23,31$
3	23,75	23,31	1,85	$\sigma = 0,471$	
4	24,08	23,31	3,20	$V = 1,97$	
5	18,06	17,53	2,93		
6	17,20	17,53	-1,92	$\bar{x} = 17,46$	$\bar{x} = 17,53$
7	17,00	17,53	-3,11	$\sigma = 0,406$	
8	17,60	17,53	0,39	$V = 2,32$	
9	19,3	19,89	-3,05	$\bar{x} = 19,5$	$\bar{x} = 19,89$
10	20,1	19,89	1,04	$\sigma = 0,353$	
11	19,4	19,89	-2,52	$V = 1,81$	
12	19,2	19,89	3,59		
13	14,6	14,93	-2,26		
14	14,5	14,93	-2,96	$\bar{x} = 14,55$	$\bar{x} = 14,93$
15	14,5	14,93	-2,96	$\sigma = 0,05$	
16	14,6	14,93	-2,26	$V = ,34$	

tako da možemo reći da je ponudjeni model sasvim zadovoljio i u slučaju izračunavanja Kappa broja proizvedene celuloze.

Pošto su u prethodnim jednačinama za izračunavanje prinosa i Kappa broja za uzorke koji su kuvani na 160°C, dobijene iste vrednosti za exponent  $n$  (0,78), pokušali smo da interpretiramo zavisnost prinosa (P) od Kappa broja (K) na osnovu jednačine koju je, takodje, predložio Hatton /1973, 1976/ za sulfatno kuvanje drveta liščara. Jednačina je oblika

$$P = a + b (K), \text{ gde su}$$

a, b - koeficijenti koji zavise od vrste drveta.

Koristeći naše rezultate za slučaj kuvanja topolovog drveta dobijena je jednačina

$$P = 52,17 + 0,273 K.$$

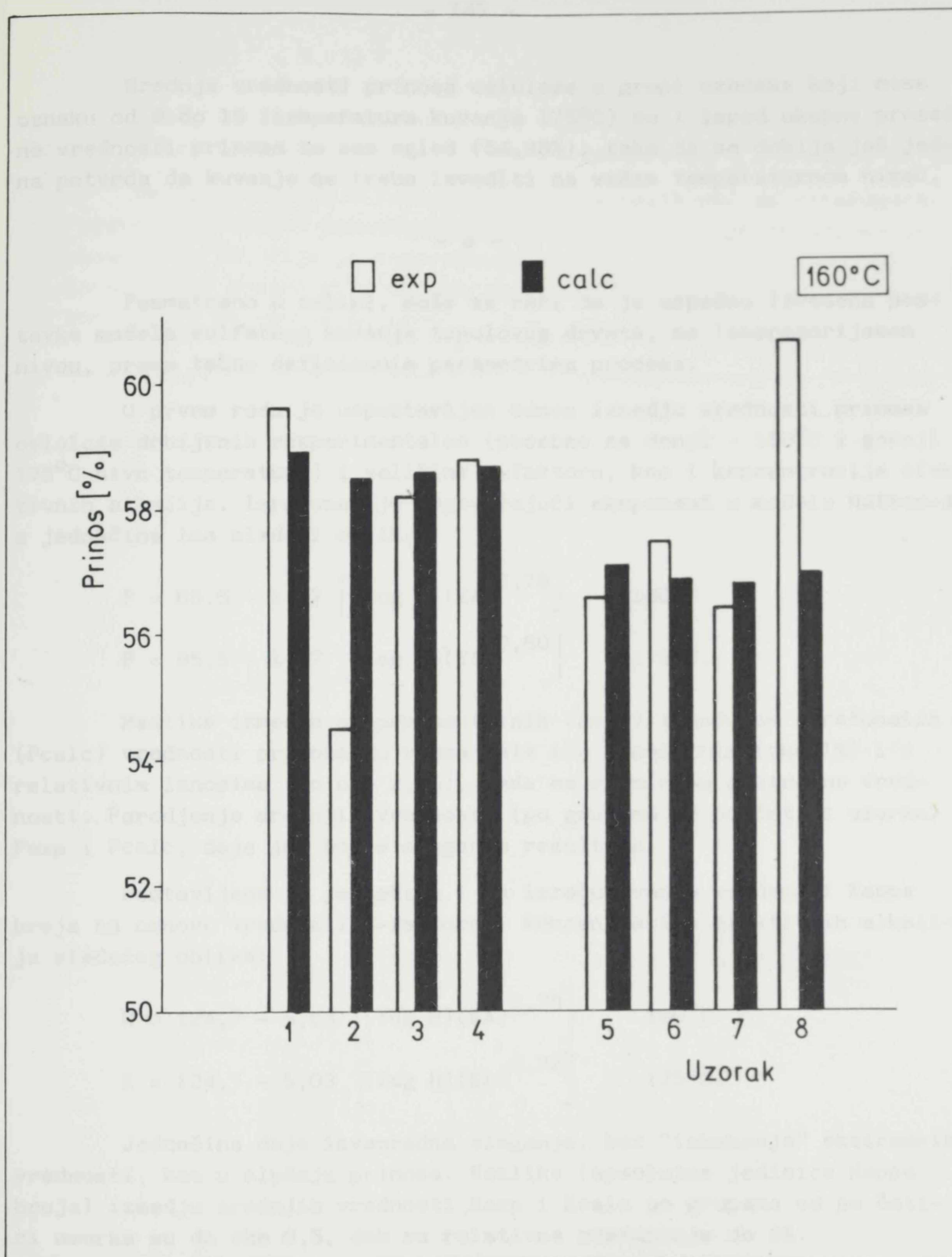
Rezultati (eksperimentalni i izračunati) kao i njihova međusobna odstupanja dati su u tabeli 91.

Tabela 91. Rezultati prinosa celuloze izračunatih preko vrednosti Kappa broja

Oznaka uzorka	Prinos celuloze, %		$\frac{P_{exp}-P_{calc}}{P_{exp}} \cdot 100$	Srednje vrednosti			
	$P_{exp}$	$P_{calc}$		$P_{exp}$	$P_{calc}$	$P_{calc}$	
				sve vred. bez ekstr.	sve vred.		
1	59,60	58,88	1,21				
2	54,55	58,53	-7,29	$\bar{x}$	57,79	58,87	58,70
3	58,19	58,65	-0,79	$\sigma$	1,937	0,576	0,128
4	58,83	58,74	0,15	$V$	3,35	0,98	0,22
5	56,62	57,10	-0,86				
6	57,54	56,86	1,18	$\bar{x}$	57,82	56,87	56,93
7	56,45	56,81	-0,63	$\sigma$	1,703	0,48	0,111
8	60,68	56,97	6,11	$V$	2,94	0,84	0,19

Analiza rezultata pokazuje veoma mala odstupanja izmedju eksperimentalnih i izračunatih vrednosti prinosa, koje se kreću u granicama oko 1% za srednje vrednosti (po grupama). Ako se posmatraju pojedinačne vrednosti, primećuje se ista tendencija kao i kod proračuna prinosa na osnovu H-faktora i koncentracije efektivnih alkalija. Kada se eliminišu vrednosti prinosa za uzorke 2 i 8 (isto kao kod ranijeg razmatranja), srednje vrednosti za  $P_{exp}$  i  $P_{calc}$  se skoro poklapaju (apsolutne razlike su 0,17% i 0,06%). Odstupanja pojedinačnih rezultata su takodje, veoma mala (i apsolutna i relativna su u granicama do 1%). To je vidljivo i sa slike 28, gde su histogramski prikazane vrednosti  $P_{exp}$  i  $P_{calc}$  za uzorke celuloze dobijene na 160°C.

Na žalost, model ne može da se primeni za uzorke kuvane na 175°C. Vrednosti prinosa, kako je to već ranije diskutovano i objašnjeno, su niže, ispod vrednosti konstante  $a$  ( $a = 52,17$ , a srednje vrednosti prinosa su za  $P_{exp}$  51,34%, odnosno 50,21%, za grupe od po četiri uzorka). Pošto smo već ranije konstatovali da nema potrebe da se sulfatna delignifikacija čistog topolovog drveta izvodi na temperaturama višim od 170°C, praktično, nije neophodno postojanje ovakve zavisnosti koja bi definisala odnos prinosa i Kappa broja proizvedene celuloze.



Slika 28. Eksperimentalne ( $P_{exp}$ ) i izračunate vrednosti prinosa preko Kappa broja ( $P_{calc}$ ) za uzorke celuloze dobijene na  $160^{\circ}\text{C}$



Srednje vrednosti prinosa celuloze u grupi uzoraka koji nose oznaku od 9 do 16 (temperatura kuvanja 175°C) su i ispod ukupne prosečne vrednosti prinosa za ceo ogled (54,35%), tako da se dobija još jedna potvrda da kuvanje ne treba izvoditi na višem temperaturnom nivou.

- o -

Posmatrano u celini, može se reći da je uspešno izvedena postavka modela sulfatnog kuvanja topolovog drveta, na laboratorijskom nivou, prema tačno definisanim parametrima procesa.

U prvom redu je uspostavljen odnos izmedju vrednosti prinosa celuloze dobijenih eksperimentalno (posebno za donji - 160°C i gornji 175°C nivo temperature) i veličine H-faktora, kao i koncentracije efektivnih alkalija. Izračunat je odgovarajući eksponent u modelu Hatton-a, a jednačina ima sledeći oblik:

$$P = 85,5 - 1,37 \left[ (\log H)(EA)^{0,78} \right] \quad 160^{\circ}\text{C}$$

$$P = 85,5 - 1,37 \left[ (\log H)(EA)^{0,80} \right] \quad 175^{\circ}\text{C}.$$

Razlike izmedju eksperimentalnih ( $P_{\text{exp}}$ ) i modelom izračunatih ( $P_{\text{calc}}$ ) vrednosti prinosa su veoma male i u apsolutnim (oko 1%) i u relativnim iznosima (do oko 2,5%), kada se eliminišu ekstremne vrednosti. Poredjenje srednjih vrednosti (po grupama od po četiri uzorka)  $P_{\text{exp}}$  i  $P_{\text{calc}}$ , daje još bolje slaganje rezultata.

Postavljena je jednačina i za izračunavanje vrednosti Kappa broja na osnovu vrednosti H-faktora i koncentracije efektivnih alkalija sledećeg oblika:

$$K = 124,7 - 5,03 \left[ (\log H)(EA)^{0,78} \right] \quad 160^{\circ}\text{C}$$

$$K = 124,7 - 5,03 \left[ (\log H)(EA)^{0,72} \right] \quad 175^{\circ}\text{C}.$$

Jednačina daje izvanredna slaganja, bez "iskakanja" ekstremnih vrednosti, kao u slučaju prinosa. Razlike (apsolutne jedinice Kappa broja) izmedju srednjih vrednosti  $K_{\text{exp}}$  i  $K_{\text{calc}}$  po grupama od po četiri uzorka su do oko 0,5, dok su relativna odstupanja do 3%.

Jednaka vrednost eksponenta  $n$  (0,78) u jednačinama za izračunavanje prinosa i Kappa broja, za grupu uzoraka od 1 do 8, čija je temperatura kuvanja 160°C, omogućio je uspostavljanje još jednog odnosa.

Prinos celuloze je izračunat prema jednačini prave

$$P = 52,17 + 0,273 K.$$

Dakle, rezultati proračuna su potvrdili izvanredno slaganje Pexp i Pcalc, a apsolutna i relativna odstupanja su u granicama do 1%.

Na žalost, nije bilo moguće izvesti zavisnost za izračunavanje prinosa na osnovu poznavanja vrednosti Kappa broja za uzorke sa oznakama 9 do 16, čija je temperatura kuvanja 175°C, jer su prosečne vrednosti Pexp znatno niže od konstanti izračunatih u jednačini modela korišćenog za uzorke na 160°C.

## 5 ZAKLJUČCI

U ovom radu je izvršeno ispitivanje uticaja osnovnih karakteristika topolovog drveta (*P. euramericana* cl. I-214, *P. euramericana* cv. *robusta* i *P. deltoides* cl. 618), na prinos i osobine laboratorijski proizvedene sulfatne celuloze. Postavljeni su faktorijelni ogledi tipa  $2^3$  i  $2^4$  u kojima su, kao izlazni parametri, definisani prinos celuloze, sadržaj lignina i ksilana (kao predstavnik pentozana u celulozi), odnosno pokazatelji mehaničkih osobina celuloze: dužina kidanja, otpor na probijanje i otpor na cepanje. Kao ulazni parametri su, u svim ogledima, korišćeni najvažniji parametri procesa sulfatnog kuvanja: maksimalna temperatura kuvanja, trajanje kuvanja na maksimalnoj temperaturi, hidromodul i vrsta (klon) drveta (koncentracija aktivnih alkalija, sulfiditet luga i trajanje zakuvavanja su bili konstantni u svim ogledima). Metodama regresione analize su uspostavljeni odnosi, kako između ulaznih i izlaznih parametara, tako i između izlaznih parametara međusobno. Definisan je matematički model zavisnosti prinosa i Kappa broja od H-faktora i koncentracije efektivnih alkalija, kao i model zavisnosti prinosa od Kappa broja sulfatne celuloze.

Analiza rezultata daje mogućnost za izvodjenje sledećih zaključaka:

1) Analiza varijanse hemijskog sastava topolovog drveta (po glavnim komponentama) je pokazala da su razlike u sadržaju pojedinih komponenata po visini debla sa koje su uzeti uzorci, i između pojedinih stabala jednog klona slučajne. Signifikantne razlike se, uglavnom, javljaju kao posledica razlika koje postoje između ispitivanih klonova.

2) Razlike u rezultatima za prinos celuloze, zavisno od vrste topolovog drveta, su slučajne (sigurnost 99,9%), i uslovljene su parametrima sulfatnog procesa.

3) Zavisnost prinosa celuloze ( $P$ ) od maksimalne temperature kuvanja ( $x_1$ ), vremena kuvanja ( $x_2$ ) i hidromodula ( $x_3$ ), je analizom faktorijelnog oglada  $2^3$  po Yates-u, svedena na pravu

$$P = 54,35 - 10,36 x_1$$

Uticaj ostalih pojedinačnih faktora, kao i njihovih međusobnih interakcija je nesignifikantan.

4) Zavisnost sadržaja lignina u celulozi (L), u faktorijelnom ogledu  $2^3$  ima oblik

$$L = 2,36 - 0,83 x_1 + 0,04 x_1 x_2$$

5) Navedene jednačine ukazuju na znatan negativan uticaj temperature (negativna vrednost regresionog koeficijenta uz promenljivu  $x_1$ ), kako na prinos celuloze, tako i na sadržaj lignina u njoj. O tome svedoče i prosečne vrednosti prinosa celuloze na  $160^{\circ}\text{C}$  i  $175^{\circ}\text{C}$  koje iznose 57,81% i 50,90%, respektivno; prosečne vrednosti sadržaja ukupnog lignina u celulozi su na  $160^{\circ}\text{C}$  - 2,64%, a na  $175^{\circ}\text{C}$  - 2,08%.

6) Zavisnost sadržaja ksilana (K) u celulozi, prema analizi faktorijelnog ogleda  $2^3$ , ima oblik

$$K = 15,95 - 2,14 x_2 - 4,19 x_1 x_3.$$

Očit je negativan uticaj trajanja kuvanja ( $x_2$ ) na sadržaj ksilana i negativan uticaj temperature u dvostrukoj interakciji ( $x_1 x_3$ ) sa hidromodulom. Ostali pojedinačni faktori i njihove kombinacije nemaju signifikantan uticaj.

7) Uticaj porasta temperature kuvanja na mehanička svojstva celuloze (dužina kidanja, otpor na probijanje i cepanje) je negativan, čak nezavisno od stepena mlevenja celuloze. Temperatura ( $x_1$ ) se javlja kao dominantan faktor u svim regresionim jednačinama, bilo kao samostalan faktor, ili u interakciji sa ostalim.

8) Kad se uzme u obzir opadanje prosečnih vrednosti prinosa (za oko 12%) i dužine kidanja (za oko 17%); otpora na probijanje (za oko 22%) i otpora na cepanje (za oko 10%), u slučaju porasta temperature sa donjeg na gornji nivo, može se zaključiti da nema potrebe da se čisto topolovo drvo kuva na temperaturi preko  $170^{\circ}\text{C}$ .

9) Uticaj trajanja kuvanja na maksimalnoj temperaturi ( $x_2$ ) se kao samostalan faktor iskazuje samo u regresionim jednačinama koje opisuju zavisnost dužine kidanja, i to kao pozitivan faktor.

10) Hidromodul ( $x_3$ ) se kao samostalan faktor javlja jedino u regresionim jednačinama za otpor na cepanje i to kao negativan uticaj. Razblažavanje rastvora za kuvanje (povećanje hidromodula) utiče na smanjenje otpora na cepanje i u saglasnosti je sa promenama u sadržaju pentozana (ksilana) u celulozi.

11) Vrsta (klon) topolovog drveta ( $x_4$ ) se kao samostalan javlja u skoro svim jednačinama, što je sasvim razumljivo. Medjutim, povišenjem stepena mlevenja preko  $30^{\circ}\text{SR}$ , razlike zbog hemijskog sastava drveta pojedinih klonova se postepeno gube, tako da ga regresione jednačine zavisnosti dužine kidanja i otpora na cepanje (nakon dva minuta mlevenja u PFI-mlinu) i ne sadrže. To znači da povišenje stepena mlevenja eliminiše uticaj razlika hemijskog sastava na određene mehaničke osobine tehničke celuloze.

12) Zajednički uticaj dva faktora (dvostruka interakcija) se najpre manifestuje interakcijom efekata zajedničkog delovanja temperature i hidromodula ( $x_1x_3$ ). Pozitivne, relativno visoke vrednosti regresionih koeficijenata ukazuju na to da oba faktora treba da su na istom nivou, da bi se to iskazalo kao pozitivan efekat na mehanička svojstva lista celuloze.

13) Zajednički uticaj tri faktora - trostruke interakcije - su najčešće izražene kombinacijama u kojima dominiraju temperatura i vreme kuvanja, zajedno sa hidromodulom ( $x_1x_2x_3$ ) ili sa vrstom drveta ( $x_1x_2x_4$ ). Predznak im je, uglavnom zbog dominantnog delovanja temperature, negativan, a uticaj se smanjuje sa porastom stepena mlevenja.

14) Četvorostruka interakcija ( $x_1x_2x_3x_4$ ), koja predstavlja zajedničko delovanje svih faktora, ima negativan predznak. Pogodnim izborom nivoa pojedinih faktora, kombinacijom određenog klona topole, a pogotovo povišenjem stepena mlevenja celuloze, negativno delovanje ove interakcije se može skoro potpuno izbeći.

15) Analiza izlaznih parametara procesa i njihova medjusobna zavisnost je pokazala da se maksimalne vrednosti indeksa kidanja i probijanja ( $103,49 \text{ Nm/g}$ , odnosno  $7,24 \text{ KPam}^2/\text{g}$ ) postižu kada je prinos celuloze u granicama 52 do 54%. To je područje ispod vrednosti optimalnog prinosa (58%), kada je najbolje iskorišćenje drvene supstance, što znači da je potrebno uskladiti ove dve tendencije.

16) Regresione jednačine zavisnosti mehaničkih osobina od stepena mlevenja celuloze pokazuju da je ponašanje indeksa kidanja i probijanja sa porastom stepena mlevenja (do  $50^{\circ}\text{SR}$ ) identično, tj. da oba indeksa imaju tendenciju povećanja sa porastom stepena mlevenja.

17) Definisana je pravolinijska zavisnost izmedju indeksa kidanja ( $Y$ ) i indeksa probijanja ( $x$ ), (koeficijent korelacije 0,981 za  $160^{\circ}\text{C}$  i 0,915 za  $175^{\circ}\text{C}$ ) oblika:

$$Y = -3,079 + 0,095x \quad 160^{\circ}\text{C}$$

$$Y = -2,505 + 0,093x \quad 175^{\circ}\text{C}.$$

18) Pri definisanju zavisnosti indeksa cepanja od prinosa i stepena mlevenja nije postignut zadovoljavajući nivo. Uočene su samo tendencije, pa jednačine regresije ne bi bile svrsishodne.

19) Regresiona analiza zavisnosti mehaničkih svojstava od sadržaja ksilana u celulozi, takodje, nije dala značajniju korelaciju. Ipak, uočeno je da na temperaturi kuvanja 160°C, vrednosti indeksa kidanja, probijanja i cepanja prolaze kroz maksimum, za sadržaj ksilana od oko 8%.

20) Ustanovljen je model sulfatnog kuvanja topolovog drveta (na laboratorijskom nivou) za tačno definisane uslove procesa prema modelu Hatton-a.

$$P = 85,5 - 1,37 \left[ (\log H)(EA)^{0,78} \right] \quad 160^{\circ}\text{C}$$

$$P = 85,5 - 1,37 \left[ (\log H)(EA)^{0,80} \right] \quad 175^{\circ}\text{C}.$$

Model povezuje prinos celuloze (P) sa H-faktorom i koncentracijom efektivnih alkalija (EA).

Razlika izmedju ostvarenih vrednosti prinosa celuloze (P<sub>exp</sub>) i modelom izračunatih (P<sub>calc</sub>) su veoma male i kreću se do oko 1% u apsolutnom iznosu, odnosno do 2,5% u odnosu na eksperimentalnu vrednost.

21) Postavljen je model za izračunavanje vrednosti Kappa broja, takodje prema modelu Hatton-a:

$$K = 124,7 - 5,03 \left[ (\log H)(EA)^{0,78} \right] \quad 160^{\circ}\text{C}$$

$$K = 124,7 - 5,03 \left[ (\log H)(EA)^{0,72} \right] \quad 175^{\circ}\text{C},$$

koji daje izvanredno slaganje eksperimentalnih i izračunatih vrednosti.

22) Ostvarena je mogućnost izračunavanja prinosa u zavisnosti od Kappa broja, prema jednačini

$$P = 52,17 + 0,273 K \quad 160^{\circ}\text{C}.$$

Za gornji nivo temperature (175°C) nije bilo moguće uspostaviti ovakvu zavisnost, jer je srednja vrednost prinosa niža od vrednosti slobodnog člana u navedenoj jednačini (P<sub>sr</sub> = 50,19%).

L i t e r a t u r a

- Akhtaruzzaman, A.F.M. i N.E. Virkola (1980). Pap. Puu 62, No. 4, 297-304.
- Amidon, T.E. (1981). Tappi 64, No. 3, 123-126.
- Barovic, R. (1987). Geschäftsfeld-Zellstofftechnik, Pulp Engineering - Subdivision, Voest-Alpine AG Information.
- Bendsten, B.A. i J. Senft (1986). Wood and Fiber Sci. 18, No. 1, 23-38.
- Bracks, R.D. i N.S. Thompson (1966). Tappi 49, 362-366.
- Bryce, J.R.G. (1980). Alkaline Pulping, u Pulp and Paper Chemistry and Chem. Technol. (Casey, J.P., Ed.), Vol. I, 377-492.
- Caroll, C.W. (1960). Tappi 43, No. 6, 573.
- Casey, J.P. (1980). Pulp and Paper, Chemistry and Chemical Technology, Vol. I, 3rd Ed., Wiley Intersci. New York 1980.
- Chen, R., Garceau, J.J. i B.V. Kokta (1978). Tappi 61, No. 7, 35-38.
- Christie, R.D. (1986). Pulp Paper Mag. Can. 87, No. 9, 37-43.
- Christie, D. (1987). Tappi 70, No. 4, 113-117.
- Christiansen, C.B. i G.W. Legg (1958). Tappi 41, No. 5, 216.
- Clark, J.A. (1983). Tehnologija celljulozi (prevod na ruski), Lesnaja promišlennost, Moskva 1983.
- Clermont, L.P. i H. Schwartz (1951). Pulp Pap. Mag. Can. 52, No. 13, 103-105.
- Colombo, P., Corbetta, D., Pirota, A. i G. Ruffini (1964). Svensk Papperstidn. 67, No. 12, 505-511.
- Čirkin, G.S. i D.V. Tiščenko (1962). Ž. Priklad. Him. 35, No. 1, 153.
- Čupka, E.I., Kaminskaja, V.M., Dalmatov, V.A. i V.M. Nikitin (1974). Him. Ispoljz. Lig. 264, preko ABIPC 46, 11368.
- Djordjević, S., i sar. (1985). Hemijsko-tehnološki priručnik, Vol. III, Fizičko-hemijske metode, Rad, Beograd 1985.
- Ekman, K. i O. Järvelä (1967). Tappi 50, No. 2, 75.
- Enkvist, T., Ashorn, T. i K. Hastbacka (1962). Pap.Puu 44, No. 8, 395.
- FAO, World Forest Inventory, Rome (1966).
- FAO, Pulp and Paper Capacities, Survey 1976-1981, Rome (1977).

- FAO, Yearbook of the Forest Products 1968-1979, Rome (1981).
- Farkaš, J. (1961). Zellst. Pap., No. 1, 4.
- Farkaš, J. (1965). Bull. Vysk. Ust. Pap. Cell. 8, No. 1, 126.
- Farkaš, J., Farkašova, V. i J. Gajdoš (1978). Techn. Inf. Dep. Pulp Paper Res. Inst., Bull. XVII/I, Bratislava 1978.
- Fengel, D. (1966a). Holz Roh-Werkst. 24, 9-14.
- Fengel, D. (1966b). Holz Roh-Werkst. 24, 98-109.
- Fengel, D., Wegener, G., Heizmann, A. i M. Przyklenk (1978). Cell. Chem. Technol. 12, 31-37.
- Fengel, D., Ucar, H. i G. Wegener (1979). Papier 33, 233-239.
- Fengel, D. i G. Wegener (1984). Wood (Chemistry, Ultrastructure, Reactions), Walter de Gruyter, Berlin 1984.
- Fergus, B.J. i D.A.I. Goring (1970). Holzforschung 24, No. 4, 113-117.
- Fišerova, M. i J. Farkaš (1986). Papir a celuloza 41, No. 7.
- Fišerova, M. Opalena, E. i N. Kočanova (1986). Papir a celuloza 41, No. 7-8, V31-V35.
- Fišerova, M., Opalena, E. i J. Farkaš (1987). Cell. Chem. Techn. 21, No. 4, 419-430.
- Fišerova, M. G. Katuščakova (1987a). Drevarsky vyskum 112.
- Fleming, B.I., Kubes, G.J., Mac Leod, J.M. i H.I. Bolker (1978). Tappi 61, No. 6, 43-46.
- Fleming, B.I., Bolker, H.I., Kubes, G.J., Mac Leod, J.M. i D.B. Wettemann (1980). Tappi 63, No. 11, 73-77.
- Fljate, D.M. (1976). Svojstva bumagi, Lesnaja promišlennost, Moskva 1976.
- Franklin, G.L. (1945). Nature, No. 51, preko Petrić, B. i sar., Drvna industrija 41, No. 3-4, 43-49, 1990.
- Garceau, J.J., Goel, K.N. i A.M. Ayron (1974). Tappi 57, No. 8, 121-122.
- Gašparić, Z. i M. Stanković (1975). Topola 18/19, No. 103-106, 165-169.
- Gierer, J. (1970). Svensk Papperstidn. 73, 571-596, preko Wood Sci. Techn. 14, 241, 1980.
- Gierer, J. (1980). Wood Sci. Technol. 14, 241-266.
- Gierer, J. (1982). Holzforschung 36, 43-51; 55-65.
- Gierer, J. i I. Noren (1980). Holzforschung 34, 197-200.



- Gierer, J. i I. Noren (1981). Papier 35, No. 10A, V18-V24.
- Giordano, G., Curro, P. i G. Ghisi (1966). Topola 10, No. 59-60, 60.
- Green, J.W., Pearl, I.A., Hardacker, K.W., Andrews, B.D. i F.C. Haigh (1977). Tappi 60, No. 10, 120-125.
- Gromov, V.S. (1972). Kletočnaja stenka drevesini i ee izmenenia pri himičeskom vozdejstvu, 347-426, Riga 1972.
- Gromov, V.S. (1977). Himija drevesini, No. 6, 73-79.
- Gustafson, R.R. i L.N. Ricker (1982). Tappi 65, No. 11, 115-118.
- Hadživuković, S. (1977). Planiranje eksperimenata, Privredni pregled, Beograd 1977.
- Hamilton, J.K. i N.S. Thompson (1973). Pulp Pap. Mag. Can. 72, No. 4, T263.
- Hartler, N. (1958). Svensk Papperstidn. No. 18B, 718, preko Lengyel i Morvay (1973).
- Hartler, N. i W. Onisko (1962). Svensk Papperstidn. 65, No. 22, 905.
- Hartler, N. i L.A. Olsson (1972). Svensk. Papperstidn. 75, 559-565.
- Hatton, J.V. (1973). Tappi 56, No. 7, 97-100.
- Hatton, J.V. (1975). Tappi 58, No. 2, 110-114.
- Hatton, J.V. (1976). Tappi 59, No. 12, 132-134.
- Hatton, J.V. (1976a). Tappi 59, No. 8, 48-50.
- Hatton, J.V. (1977). Tappi 60, No. 5, 116-117.
- Hatton, J.V. (1978). Tappi 61, No. 6, 51-54.
- Hatton, J.V. i J. Hejjas (1972). Pulp Pap. Mag. Can. 73, No. 9, T218.
- Hatton, J.V., Keays, J.L. i J. Hejjas (1972). Pulp Pap. Mag. Can. 73, No. 4, T103.
- Hatton, J.V. i J.L. Keays (1973). Pulp Paper Mag. Can. 74, No. 1, T11.
- Herpka, I. (1973). Topola 17, No. 98-99, 35-41.
- Herpka, I. (1979a). Topola 23, No. 123-124, 67-72.
- Herpka, I. (1979). Topola 23, No. 121-122, 2-6.
- Herpka, I. (1981). Topola 25, No. 129-130, 7-10.
- Herpka, I. (1983). Topola 27, No. 139-140, 3-10.
- Horvat, I. i J. Krpan (1967). Drvno-industrijski priručnik, Tehnička knjiga, Zagreb 1967.

- Hunt, K. (1981). Pulp Pap. Mag. Can. 82, No. 1, 107-112.
- Hunt, K. (1981a). Tappi 64, No. 3, 135-139.
- Jayme, G. i M. Gessler (1963). Das Papier, No. 1, 5.
- Johansson, M.H. i O. Samuelson (1975). J. Appl. Polym. Sci. 19, 3007-3013, preko Fengel i Wegener (1984).
- Johansson, M.H. i O. Samuelson (1977). Wood Sci. Technol. 11, 251-263.
- Jovanović, N. i N. Teržan (1983). Šumarstvo 36, No. 2, 15-18.
- JUS - Jugoslovenski standard. Ispitivanje drveta; Karakteristične osobine - merenje, JUS D.A1.042, 1957.
- JUS - Jugoslovenski standard. Ispitivanje drveta; Uzimanje uzoraka, JUS D.A1.040, 1979.
- JUS - Jugoslovenski standard. Ispitivanje drveta; Određivanje sadržaja vlage, JUS D.A1.043, 1979.
- JUS - Jugoslovenski standard. Ispitivanje drveta; Određivanje zapreminske mase, JUS D.A1.044, 1979.
- Karmanov, A.P., Davidov, V.D. i B.D. Bogomolov (1981). Himija drevesini, No. 5, 63-71.
- Kerr, A.J. (1970). Appita 24, No. 3, 180.
- Kerridge R., Temler, J. i J.R.G. Bryce (1977). Proc. North Americ. Poplar Counc., Ontario 1977, preko Topola 25, No. 131-132, 57-63.
- Klašnja, B. (1983). Magistrski rad, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad 1983.
- Klašnja, B., Kopitović, Š. i Ž. Koralija (1987). Topola 31, No. 151-152, 55-59.
- Klašnja, B., Kopitović, Š., Koralija, Ž. i A. Ivković (1987). III Jugoslovenski simp. o celulozi i papiru, Banja Luka, Zbornik radova, 59-68.
- Kleinert, I.N. (1966). Pulp Paper. Mag. Can. 67, No. 6, T-299.
- Kleinert, K. (1966). Tappi 49, No. 3, 53-57.
- Kleppe, P.J. (1970). Tappi 53, No. 1, 35-47.
- Klobetzova, T. (1972). Vlastnosti topoloveho dreva z inundačnych oblasti Slovenska, ŠDVU Bratislava 1972.
- Kočergina, G.G., Sokolov, O.M. i B.D. Bogomolov (1980). Him. drev., No. 3, 59-65.

- Kollmann, F.F.P. i W.A. Cote (1968). Principles of Wood Science and Technology, Part I, Springer Verlag, Berlin 1968.
- Komarov, V.I. i T.F. Ličutina (1988). Bumaž. prom., No. 12, 8-9.
- Kondo, R. i K.V. Sarkanen (1984). Holzforschung 38, No. 1, 31.
- Kopitović, Š. i B. Klašnja (1985). Radovi Instituta za topolarstvo, knjiga 16, 325-340.
- Kopitović, Š., Klašnja, B. i Ž. Koralija (1987). Radovi Instituta za topolarstvo, knjiga 18, 215-235.
- Kopitović, Š., Klašnja, B. i Ž. Koralija (1988). 16. godišnji simp. papirništva, Bled 1988.
- Kopitović, Š., Klašnja, B., Krnjajić, Z., Marjanović, A. i M. Stan-ković (1987). Papir a Celuloza 42, No. 9, 229-233.
- Kopitović, Š., Pudar, Z., Klašnja, B. i Lj. Jeremić (1989). Topola 33, No. 155-156, 41-47.
- Kubes, G.I. Fleming, B.I., MacLeod, J.M. i H.I. Bolker (1980). Wood Sci. Technol. 14, 207-228.
- Kürschner, K. i A. Melcerova (1965). Holzforschung 19, 161-171.
- Kuzmenčuk, L.V., Kaminskaja, V.M., Kutnevič, A.M., Čupka, E.I. i V.M. Nikitin (1972). Himija drevesini, No. 12, 29.
- Lal, N.K., Butnaru, R. i C. Simionescu (1977). Cell. Chem. Technol. 11, 59-66.
- Larocque, C.L. i O. Maas (1941). Can. J. Res., S1, No. 1, preko Lengyel i Morvay (1973).
- Lengyel, P. (1961). Zellst. u. Pap. 11, No. 11, 410.
- Lengyel, P. (1966). Zellstoff u. Pap., No. 7, 197.
- Lengyel, P. i J. Papp (1974). Papiripar 18, No. 3, 91, preko ABIPC 45, 7137.
- Lengyel, P. i S. Morvay (1978). Himija i tehnologija celuloznog proizvodstva (pervod s nemeckogo), Lesnaja promišlennost, Moskva 1978.
- Lin, C.P., Mao, W.Y. i C.Y. Jane (1978). Tappi 61, No. 2, 72.
- Ljunggren, S. (1980). Svensk Papperstidn. 83, 363-369.
- Lodzinski, F.P. i T. Karlsson (1976). Tappi 59, No. 9, 88-91.
- Lövendahl, L., Petersson, G. i O. Samuelson (1976). Cell. Chem. Technol. 10, 471-477.

- Lövendahl, L., Petersson, G. i O. Samuelson (1976a). Tappi 59, No. 9, 118-120.
- Lövendahl, L. i O. Samuelson (1977). Svensk Papperstidn. 80, 549-551.
- Luzina, L.I. (1966). Bumaž. prom., No. 8, 7.
- Malinen, R. i E. Sjöström (1974). Pap. Puu 56, 895-909.
- Malinen, R. i E. Sjöström (1975). Cell. Chem. Technol. 9, 231-238.
- Malinen, R. i E. Sjöström (1975a). Pap. Puu 57, 728-736.
- Marković, J. (1975). Topola 19, No. 103-105, 135-150.
- Marković, J. (1986). Topole i vrbe u Jugoslaviji, Institut za topolarstvo, Novi Sad, 1986.
- Marković, N., Teržan, N. i V. Pjević (1966). Šumarstvo 19, 17-26.
- Marton, R., Stairs, G.R. i E.J. Schreiner (1968). Tappi 51, No. 5, 230-235.
- Maširević, Dj. (1960). Tehnika, No. 4.
- Maširević, Dj. i M. Oblak (1966). Topola 10, No. 55-56, 2-9.
- Matthews, C.H. (1974). Svensk Papperstidn. 77, 629-635.
- Mc Kibbins, S.W., Maldonado, P., Bailay, R.N. i J. Sackellares (1970). Tappi 53, No. 9, 1750-1752.
- Mc Naughton, J.G., Yean, W.Q. i D.A.I. Goring (1967). Tappi 50, No. 11 548.
- Mirković, D. (1972). Dendrometrija, treće dop. izd., Zavod za izdavanje udžbenika Srbije, Beograd 1972.
- Moore, W.E. i M.J. Effland (1974). Tappi 57, No. 8, 96-98.
- Mutibarić, J. (1963). Topola 7, No. 34-35, 57-63.
- Mutibarić, J. (1966). Topola 10, No. 57-58, 33-35.
- Mutibarić, J. (1967). Topola 11, No. 61-64, 171-181.
- Mutibarić, J. (1968). Radovi Instituta za topolarstvo, knjiga 1, 27-33.
- Mutibarić, J. (1969). Topola 13, No. 75-76, 42-47.
- Nallan, C.S.C. (1973). Tappi 56, No. 7, 65-68.
- Nalimov, V.V. (1971). Teoria eksperimenta, Nauka, Moskva 1971.
- Nepenin, Ju.N. i I.S. Schulman (1967). Cell. Chem. Technol. No. 3, 343.

- Nikitin, N.N. (1962). Himija drevesini i celljulozi, Akademija nauk, Moskva 1962.
- Nikitin, V.M. i E.I. Čupka (1974). Tappi Alk. Pulp. Conf. Proc. 25, Seattle, 1974.
- Norden, S. i A. Teder (1979). Tappi 62, No. 7, 49.
- Olszewski, J. i J. Nowakowski (1975). Topola 18/19, No. 103-104, 33-37.
- Opačić, I. (1967). Kemijska prerada drva, Zagreb 1967.
- Petersen, H. (1978). Holz Roh Werkst. 36, 397-406.
- Petrović, S. (1977). Drvna industrija 28, No. 7-8, 171-183.
- Philips, R.B. i D.C. Mc Intosh (1975). Tappi 58, No. 2, 76.
- Pravilova, T.A. (1984). Himičeskij kontrolj proizvodstva suljfatnoj celljulozi, Lesnaja promišljennost, Moskva 1984.
- Read, D.W., Young, P.Y. i B.D. Eade (1969). Pulp Paper Mag. Can. 70, No. 9, 80-85.
- Rutkowski, J. i R. Szopinski (1975). Przeg. Pap. 31, No. 6, 241.
- Rydholm, S.A. (1965). Pulping Processes, Intersci. Publ., New York 1965.
- Samuelson, O. (1981). The Ekman days, Int. Symp. Wood Pulp Chem. Stockholm, Vol. 2, 78-82, preko Fengel, Wegener (1984).
- Schmied, J. (1961). Chem. Zvesti, 15, No. 9, 677, preko Šuty (1982).
- Service, B.I. (1972). Appita 26, No. 4, 269.
- Sjöström, E. (1977). Tappi 60, No. 9, 151-154.
- Sjöström, E. (1981). preko Obst, J.R. (1985). Tappi 68, No. 2, 100-104.
- Sjöström, E. (1981). Wood Chemistry, Fundamentals and Applications, Academic Press, New York 1981.
- Sjöström, E., Radeström, R. i K. Lindström (1982). Svensk Papperstidn. 85, R7-R13.
- Stanković, M., Koraliija, Ž., Kopitović, Š. i P. Djoković (1986). Papir, No. 2, 84-87.
- Statistisches Bundesamt 1981, preko Fengel i Wegener (1984).
- Stevanović-Janežič, T., Teržan, N., Pjević, V. i B. Bujanović (1988). 16. godišnji simp. papirništva, Bled 1988.
- Stockman, I. i E. Sundkvist (1958). Svensk. Papperstidn., No. 18, 746.
- Stone, J.E. (1957). Tappi 40, No. 7, 539-541.

- Sutton, P., Pearson, J. i H. O'Brian (1987). Pulp Paper, World Rev., p. 48.
- Suverič, V. (1983). Himija drevesini No. 6, 33-40.
- Szabo, A. i D.A.I. Goring (1968). Tappi 51, No. 10, 440-444.
- Šegoljev, V.P. i V.M. Nikitin (1964). Bum. prom. 39, No. 7.
- Šuty, L. (1982). Vyroba a vlastnosti buničin, ALFA Bratislava, SNTL Praha 1982.
- Tasman, J.E. (1981). Tappi 64, No. 3, 175-176.
- Teder, A. (1967). Second Nordic Sulfate Coloq., Stockholm, preko Šuty 1982.
- Tiščenko, D.V. i E.N. Rosenberger (1957). Bum. prom. 7, No. 6.
- Valčev, V. Valčeva, E. i R. Draganova (1984). Zellst. u. Pap. 34, No. 4, 136-140.
- Valčev, I., Valčeva, E., Nenkova, S. i G. Hristoskova (1989). Zellst. u. Pap. 38, No. 2, 68-70.
- Valčeva, E., Valčev, V., Ikonopisova, B. i S. Nenkova (1986). Himija drevesini, No. 1, 47-52.
- Varakšina, T.N., Holkin, H.I. i V.A. Baženov (1967). Lesn. Žurn. 10, 137-139.
- Vjukov, B.E., Zoločenskaja, N.V., Šadilov, E.V., Žalina, V.A. i V.V. Bogdanov (1987). Bumaž. prom., No. 2, 15-16.
- Vroom, K.E. (1957). Pulp Paper Mag. Can. 58, No. 3, 228.
- Wagenfuhr, R. i C. Scheiber (1974). Holzatlas, VEB Fachbuchverlag, Leipzig 1974.
- Wahlman, M. (1967). Pap. Puu 49, No. 3, 107-110.
- Wang, P.H., i D.M. Mc Kimmy (1977). Tappi 60, No. 7, 140-143.
- Wegener, G. (1974). Papier 28, 478-486.
- Wenzl, H.F.J. (1960). Holzforschung 14, 4-21.
- Werthemann, D.P. (1982). Tappi 65, No. 7, 98-101.
- Wilder, H.D. i E.J. Daleski (1965). Tappi 48, No. 6, 325.
- Zarges, R.K., Neuman, R.D. i J.B. Crist (1980). Tappi 63, No. 7, 91-94.
- Žigalov, I.V. i D.V. Tiščenko (1962). Ž. Priklad. Him. 35, No. 1, 147.

STUDY OF THE INFLUENCE OF STRUCTURAL, PHYSICAL AND CHEMICAL  
PROPERTIES OF WOOD OF SOME POPLAR CLONES ON THE PROCESS  
OF OBTAINING AND CHARACTERISTICS OF SULPHATE PULP

Bojana KLAŠNJA

S u m m a r y

This paper presents investigations carried out in order to examine the influence of wood properties of three poplar clones (P. euramericana cl. I-214, P. euramericana cv. robusta and P. deltoides cl. 618) on pulping yield and characteristics of unbleached sulphate pulp obtained in laboratory conditions.

According to usual methodology, structural (fiber dimensions), physical (moisture content and wood density), and chemical properties (analysis of major wood components, as well as composition of carbohydrate component) of all three examined poplar clones were analyzed.

Pulping of chips was done in a rotation laboratory digester according to the previously precisely defined plan. On the basis of factorial plan of the experiment, levels of input variables of the process of sulphate pulping were determined: maximum pulping temperature (160°C and 175°C), time at maximum temperature (50 and 70 minutes, respectively), wood to liquor ratio (1:3,5 and 1:4,5), and species (clone) of the wood examined. Pulping yield, content of lignin and xylan in pulp were output variables in type 2<sup>3</sup> test. Mechanical properties of pulp (breaking length, bursting and tearing strength) were output variables of the factorial test type 2<sup>4</sup>.

On the basis of the analysis of factorial tests (according to Yates) significant negative influence of temperature was observed, which effected not only the pulping yield, but residual lignin content in pulp, as well. This can be seen from the obtained values of pulping yield at 160°C and 175°C, which were 57.81% and 50.90%, respectively. Average values of residual lignin were 2.64% at 160°C and 2.08% at 175°C.

In regression equation examining xylan content and input variables besides negative influence of pulping duration, the negative influence of pulping temperature was also observed, but not as an independent factor but in interaction with wood to liquor ratio.

The increased pulping temperature had a negative effect on mechanical properties of pulp, even independently from beating degree. If temperature is increased from 160°C to 175°C, breaking length is decreased for approx. 17%, bursting strength for approx. 22%, and tearing strength for approx. 10%. As it is known that pulping yield is also decreased (approx. 12%), from all this it follows that there is no need for poplar wood to be pulped at temperatures above 170°C.

Species (clone) of poplar wood, as an independent factor or in interactions, is present in almost all equations which connects mechanical properties and input variables. However, the increase of degree of beating over 30°SR eliminates the influence of differences in chemical composition of wood.

After analyzing output variables and their interactions, it can be concluded that maximum values of breaking and bursting index (103.49 Mm/g and 7.24 kPa m<sup>2</sup>/g, respectively), were achieved when pulping yield varied from 52 to 54%.

When degree of beating is increased (up to 50°SR), both of the above indexes are increasing. Their interaction is in linear form, with a high degree of correlation.

Analysis of tearing index upon yield and degree of beating did not provide satisfying results (coefficient of determination was low), so that regression equations show only that tendency.

On the basis of comparison of mechanical properties of pulp vs. xylan content, it can be seen that the maximum breaking, bursting and tearing indexes were achieved when xylan content in pulp was approx. 8%.

Model of sulphate pulping was determined for poplar wood in general, connecting pulping yield with values of H-factor and concentration of EA, for both pulping temperatures.

At the same time, model for calculating of Kappa number (at both temperatures) was set according to Hatton's model. In this way, pulping yield can be calculated on the basis of Kappa number of pulp, for pulping temperature 160°C.

Model provided very good fit with experimental data for each pulping temperature separately. Differences between the achieved values of pulping yield and those obtained by the model were calculated up to approx. 1% in absolute amount and up to 2.5%, respectively, in relation to experimental value. When differences of Kappa number are analyzed, variations are even lower.



Unfortunately, good fit could not be provided with pulping yield vs. Kappa number at pulping temperature  $175^{\circ}\text{C}$ , because of the great decrease of its value with the increase of maximum temperature of sulphate pulping. On the basis of these results, the hypothesis that pulping of poplar chips need not to be done at temperatures above  $170^{\circ}\text{C}$  is confirmed.

