

MECHANIZM I KINETYKA ROZTWARZANIA SIARCZYNOWEGO

R. BORIŠEK, F. MINAŘIK

Instytut Badawczy Celulozowo-Papierniczy, Bratysława, Czechosłowacja

Obok teorii inkrustacji, dotyczącej umiejscowienia ligniny we włóknach masy celulozowej, różne prace na temat chemicznego powiązania ligniny z polisacharydami datują się już od 1873 roku. Większość autorów zwraca uwagę na fakt, że zarówno lignina jak i hemicelulozy nie mogą być wyekstrahowane z drewna, jeżeli wiązania ligniny nie będą zhydrolizowane pod wpływem kwasów, chloru itp. Te benzylo-alkilo-eterowe lub półacetalowe wiązania węgla alfa w łańcuchu bocznym podstawowego, fenylopropanowego monomeru ligniny — z ligniną lub polisacharydami stanowią dominujący czynnik dla reakcji kondensacji lub sulfonowania.

Rydholm i Lagergren (2), w publikacji na temat mechanizmu sulfonowania, zebrali wszystkie dotychczas znane dane dotyczące sulfonowania ligniny. Obok grup benzylo-alkoholowych oraz karbonylowych (grupa A), które dają się bezpośrednio sulfonować również i w środowisku obojętnym, wzmiankują także o grupach benzylo-alkilowych oraz półacetalowych (grupa B), które na drodze hydrolizy przekształcają się w grupy benzylo-alkoholowe lub karbonylowe (grupa B) i dają się dalej sulfonować.

Podczas roztwarzania kwaśnym siarczynem zachodzi hydroliza grupy B i jednocześnie sulfonowanie grup A i B. Proces ten, zachodzący zamiast zwykłej hydrolizy, nazywają autorzy „Sulfitolizą“ — hydrolizą siarczynową.

Do tych reakcji dochodzi jeszcze w warunkach hydrolizy — kondensacja, jeżeli uwolnione w wyniku hydrolizy grupy funkcyjne reagują z dalszymi jednostkami ligninowymi lub innymi związkami fenolowymi (garbnikami, barwnikami).

Podczas normalnego roztwarzania kwaśnym siarczynem z nadmiarem SO_2 nie można ani uchwycić ani stwierdzić obecności kompleksu lignino-węglowodanowego. Nokihava (3) dowodzi, że podczas delignifikacji siarczynowej szybciej następuje uwolnienie grup karboksylowych, a dopiero

potem wolniej przebiega hydroliza wiązań lignina — polisacharydy. W oparciu o to, po zbadaniu sulfonowania przy $\text{pH} = 6,3$ wnioskuje on, że w pierwszym okresie z ligniny i polisacharydu zostały uwolnione grupy karbonylowe i hydroksylowe, które przedtem związane były w postaci acetalowej.

Tiszchenko (4) udowodnił, że w drewnie rodzimym co najmniej 43% polisacharydów jest chemicznie związanych z ligniną. Pomijając chemizm i kinetykę sulfonowania ligniny, zagadnienia wiązań ligniny z polisacharydami i mechanizmu delignifikacji mogą odgrywać ważną rolę podczas bardzo szybkich gotowań siarczynowych, gdzie uwalnianie dających się sulfonować grup ligninowych może stanowić podstawę dla szybkiej delignifikacji.

Dlatego usiłowaliśmy wyjaśnić w naszej pracy stosunki i różnice mechanizmu delignifikacji w niższych i wysokich temperaturach, względnie przy różnym pH . Analiza szybkich gotowań wykazuje także możliwości przygotowania różnych co do jakości i wydajności mas celulozowych.

Aby nie komplikować badania już i tak niejednorodnych reakcji nierównomiernością zrębków, a co za tym idzie makrodyfuzją i penetracją cieczy warzelnej do wnętrza zrębków, użyliśmy bardzo cienkich zrębków, o grubości 0,3—0,5 mm. Jest to także ważne ze względu na konieczność badania mechanizmu roztwarzania w stadiach początkowych, w których można lepiej obserwować również kolejność reakcji delignifikacji i hydrolizy.

Chociaż kinetyka roztwarzania siarczynowego, tzn. kinetyka delignifikacji i hydrolizy polisacharydów jako taka nie mówi jeszcze nic szczególnego (także w postaci danych liczbowych), co nie dałoby się poza tym odczytać z przebiegu reakcji (np. przedstawienie za pomocą wykresu Ross'a), mimo to wielu autorów wciąż jeszcze stosuje analizę przebiegu gotowania za pomocą danych kinetycznych (11, 12, 13, 14). Należy oczekiwać w tym kierunku pewnych przyczynków dotyczących opanowania i regulacji procesu roztwarzania. Dotychczas odczuwamy jednak brak do tego celu szybkiej i dokładnej metody badania przebiegu zachodzących reakcji (szybkie oznaczanie ligniny, cukrów itp.).

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Metodyka pracy

Szybkie gotowania przeprowadziliśmy w autoklawach o pojemności ca 1 l, wykonanych z kwasoodpornej stali. W celu osiągnięcia najszybszego wzrostu temperatury, autoklawy umieszczano w łaźni olejowej,

która była uprzednio ogrzana do 200—205° C. Wzrost temperatury mierzono okresowo za pomocą termometru maksymalnego. Aby wyeliminować wpływ impregnacji (usunięcie powietrza), do badań użyto cienkich zrębków (o grubości 0,3—0,5 mm), które poza tym zostały całkowicie zaimpregnowane wodą (w ciągu 24 godz.).

W celach porównawczych przeprowadziliśmy również próby roztwarzania zrębków normalnych o grubości 3—5 mm, które także poddano ewakuacji i impregnacji wodą — do całkowitego nasycenia. Tak przygotowane zrębki zalewano kwasem warzelnym. Tę metodę wybraliśmy także i w tym celu, aby uzyskać analogiczne warunki przy roztwarzaniach zrębków, które uprzednio poddane były hydrolizie lub ekstrakcji alkalicznej.

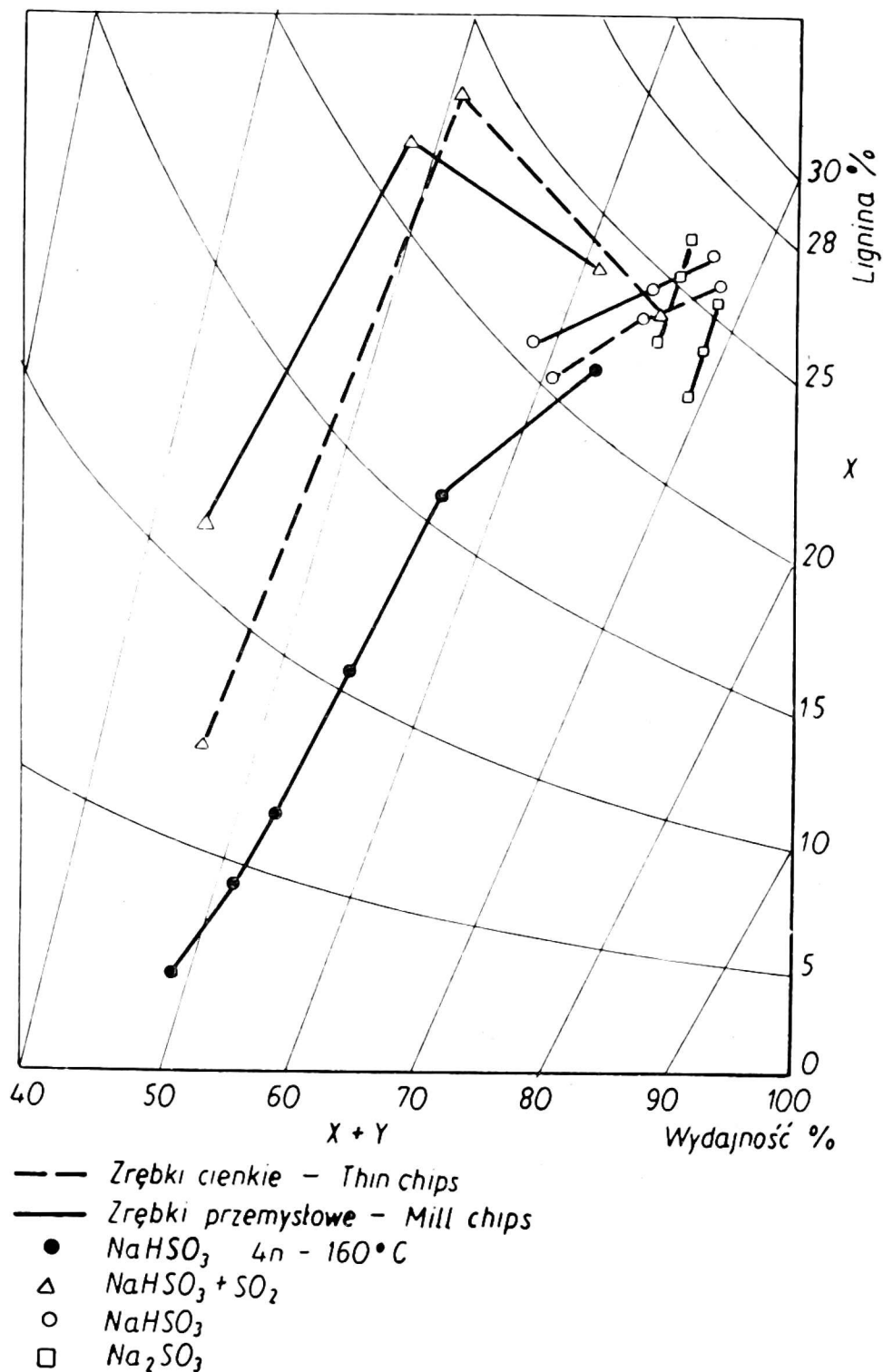
Analiza początkowych okresów gotowania

Dotychczasowe badanie procesu delignifikacji podczas roztwarzania siarczynowego, z uwzględnieniem przebiegu sulfonowania, rozpuszczania ligniny itp., przeprowadzano zawsze w stadium pewnego zaawansowania procesu roztwarzania, najczęściej w okresie gotowania końcowego. Początkowe okresy gotowania są szczególnie ważne z punktu widzenia sulfonowania i wiązania siarki w drewnie (w ujęciu analitycznym), a zagadnienia te były badane bardziej z punktu widzenia oznaczania minimalnego stopnia sulfonowania, co wiąże się z rozpuszczalnością kwasów lignosulfonowych (Rosenberger, Freudenberg, Erdtman 2, 3, Brickman et al 8).

Początkowo chodziło nam o to, aby uchwycić przebieg procesu delignifikacji podczas zwykłego roztwarzania siarczynowego, gdzie przy 10—30 minutowym końcowym gotowaniu w temperaturze 170—180° C dochodziło do „przegotowania“ (przy bardzo niskiej zawartości ligniny ulega hydrolizie także i masa celulozowa). Z tego wynikało, że podczas szybkich gotowań zachodzi znaczna delignifikacja już podczas podgrzewania do temperatury maksymalnej (170—180° C).

Dlatego przeprowadziliśmy gotowania cienkich i grubych (konwencjonalnych) zrębków w warunkach opisanych w metodyce pracy i w tablicach 1, 2, 3, stosując metody: siarczynową z nadmiarem wolnego SO₂, kwaśnego siarczynu i siarczynu obojętnego. Cienkie i grube zrębki wybraliśmy również dlatego, aby potwierdzić wpływ dyfuzji, przypuszczając, że w przypadku zrębków cienkich o grubości 0,3—0,5 mm wpływ dyfuzji na przebieg delignifikacji możemy pominąć.

Wykres Ross'a (nr 1) przedstawia bardzo ciekawy przebieg delignifikacji, szczególnie podczas zwykłego roztwarzania siarczynowego. W pierwszej fazie gotowania, w okresie od 15 do 25 minut, w temperaturze od 145 do 162° C zawartość ligniny jest praktycznie stała; deligni-



Rys. 1. Wykresy Rossa dla porównawczych roztwarzań metodą siarczynową, metodą kwaśnego siarczynu i metodą obojętnego siarczynu sodu

Fig. 1. Ross' diagrams for reference cooking by the sulphite, bisulphite and neutral sulphite methods

fikacja nie zachodzi, chociaż sulfonowanie ligniny przebiega w niewielkim stopniu, jak to wynika z analizy siarki związanej w drewnie (lub ligninie). Jest rzeczą interesującą, że we wszystkich trzech próbach roztwarzania, ilości siarki związanej w drewnie lub ligninie są prawie jednokowe (patrz tabele 1, 2, 3).

Tabela 1

Roztworzenie za pomocą $\text{NaHSO}_3 + \text{SO}_2$

Rodzaj zrębków		grube			cienkie		
Ciecz warzelna:							
ogólny SO_2	g/100 ml	3,52			3,45		
wolny SO_2	g/100 ml	2,51			2,40		
związany SO_2	g/100 ml	1,01			1,05		
Na	g/100 ml	0,73			0,76		
Naważka b. s. zrębków	g	100			80		
Zawartość wody w zrębkach	g	221	203	211	275	271	262
Ciecz warzelna	ml	400			400		
Łącznie cieczy	ml	621	603	611	675	671	662
Ilość doprowadzanego SO_2 ogólnego	g	14,08			13,8		
Chemikaliów jako Na	g	2,92			3,04		
Okres wzajemnego oddziaływania							
zrębków i roztworu:							
na zimno	min.	40	37	33	105	90	75
na gorąco	min.	15	25	35	15	25	35
Temperatura maksymalna	°C	145	162	178	145	162	178
Stężenie roztworu po rozcieńczeniu:							
	SO_2 g/100 ml	1,88	2,34	2,30	2,05	2,06	2,09
	Na g/100 ml	0,47	0,48	0,48	0,45	0,45	0,46
Ług powarzelny SO_2 ogólny	g/100 ml	1,88	1,62	1,17	1,59	1,29	1,06
Na	g/100 ml	0,40	0,27	0,06	0,39	0,28	0,13
Wydajność	g	83,00	70,35	53,30	71,10	50,25	43,50
	% X + Y	83,00	70,35	53,30	88,90	74,10	54,40
Siarka: w masie cel.	%	0,38	0,54	0,58	0,39	0,63	0,47
w przelicz. na drewno wyjśc.	%	0,32	0,38	0,30	0,23	0,37	0,20
w przeliczeniu na ligninę	%	1,37	1,76	2,79	1,13	1,98	3,46
Lignina: w masie cel.	%	27,8	30,7	20,8	29,3	31,8	13,6
w przelicz. na drewno wyjśc.	%	23,1	21,6	11,1	26,0	23,6	7,4
X/Y		0,385	0,443	0,262	0,414	0,466	0,157
Stała delignifikacji (po 15 min. delignifikacji)							
K godz. ⁻¹		6,978					
K_{wzgl}		0,53	0,48	3,14			

Tabela 2

Roztworzenie za pomocą NaHSO₃

Rodzaj zrębków		Grube				Cienkie		
Ciecz warzelna:								
ogólny SO ₂	g/100 ml	3,42				3,42		
wolny SO ₂	g/100 ml	1,71				1,71		
związany SO ₂	g/100 ml	1,71				1,71		
Na	g/100 ml	1,23				1,23		
Naważka b. s. zrębków	g	80				85		
Zawartość wody w zrębkach	g	187	193	194	277	233	229	
Ciecz warzelna	ml	490				465		
Łącznie cieczy	ml	677	683	684	742	698	694	
Ilość doprowadzanego SO ₂ ogólnego	g	16,76				15,90		
Chemikaliów jako Na	g	6,00				5,70		
Okres wzajemnego oddziaływania zrębków i roztworu:								
na zimno	min.	60				110	90	75
na gorąco	min.	15	25	35	15	25	35	
Temperatura maksymalna	°C	145	162	178	145	162	178	
Stężenie roztworu po rozcieńczeniu:								
SO ₂	g/100 ml	2,48	2,45	2,45	2,14	2,28	2,29	
Na	g/100 ml	0,89	0,88	0,88	0,77	0,82	0,82	
Ług powarzelny SO ₂ ogólny	g/100 ml	2,42	2,23	2,01	1,93	2,10	1,98	
Na	g/100 ml	0,89	0,83	0,71	0,71	0,75	0,71	
Wydajność	g	75,7	70,8	63,6	80,4	74,5	68,8	
	% X + Y	94,6	88,5	70,5	94,6	87,6	80,9	
Siarka: w masie cel.	%	0,46	0,49	0,73	0,24	0,45	0,45	
w przelicz. na drewno wyjśc.	%	0,44	0,43	0,58	0,24	0,39	0,62	
w przeliczeniu na ligninę	%	1,65	1,79	2,81	0,87	1,97	2,61	
Lignina: w masie cel.	%	27,9	27,3	26,0	27,3	26,6	24,9	
w przelicz. na drewno wyjśc.	%	26,4	24,2	20,1	25,8	23,3	20,2	
X/Y		0,387	0,376	0,351	0,376	0,362	0,332	
Porównawcza seria roztwarzania z NaHSO ₃ 3% SO ₂ , moduł 1 : 4,5 temp. 170° C								
Czas roztwarzania w min.		10	35	60	85	110	145	
Wydajność	% X + Y	82,80	72,46	64,47	58,61	55,36	51,88	
X.Y		0,331	0,279	0,190	0,122	0,089	0,052	
Stała delignifikacji (po 10 min. delignifikacji) K godz. ⁻¹						0,859		
K _{wzgl}						1,74	1,61	1,92

Tabela 3

Roztwarzanie za pomocą $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{SO}_2$

Rodzaj zrębków		Grube			Cienkie		
Ciecz warzelna:							
ogólny SO_2	g/100 ml	3,41			3,41		
wolny SO_2	g/100 ml	0,03			0,03		
związany SO_2	g/100 ml	3,38			3,38		
Na	g/100 ml	2,43			2,43		
Naważka b. s. zrębków	g	101,1			82,9		
Zawartość wody w zrębkach	g	224	228	225	238	239	238
Ciecz warzelna	ml	400			400		
Łącznie cieczy	ml	624	628	625	638	639	638
Ilość doprowadzanego SO_2 ogólnego	g	13,64			13,64		
Chemikaliów jako Na	g	9,72			9,72		
Okres wzajemnego oddziaływania zrębków i roztworu:							
na zimno	w min.	55	50	45	75	80	55
na gorąco	w min.	15	25	35	15	25	35
Temperatura maksymalna	°C	145	162	178	145	162	178
Stężenie roztworu po rozcieńczeniu:							
	SO_2 g/100 ml	2,19	2,17	2,18	2,14	2,13	2,14
	Na g/100 ml	1,56	1,55	1,56	1,52	1,52	1,52
Ług powarzelny SO_2 ogólny	g/100 ml	2,30	2,12	1,95	1,98	1,81	1,78
Na	g/100 ml	1,62	1,47	1,33	1,39	1,26	1,24
Wydajność	g	94,8	93,9	92,2	76,3	75,2	73,9
	% X + Y	93,77	92,78	91,21	92,03	90,71	89,14
Siarka: w masie cel.	%	0,41	0,48	0,57	0,42	0,61	0,63
w przelicz. na drewno wyjśc.	%	0,38	0,45	0,52	0,39	0,55	0,56
w przeliczeniu na ligninę	%	1,52	1,85	2,35	1,44	2,19	2,38
Lignina: w masie cel.	%	26,9	25,9	24,4	29,3	27,6	26,5
w przelicz. na drewno wyjśc.	%	25,2	24,0	22,2	27,3	25,1	23,6
X/Y		0,368	0,349	0,323	0,414	0,381	0,360
Stała delignifikacji (po 15 min. delignifikacji) K godz. ⁻¹					0,371		
K_{wzgl}					0,23	1,2	1,81

Można stąd sądzić, że we wszystkich przypadkach chodzi o sulfonowanie grup benzylo-alkoholowych lub karbonylowych, dających się sulfonować bezpośrednio i łatwo.

Zawartość siarki w ligninie wynosi 1,5%, co jest zgodne ze stwierdzeniem Brickmana (8), który podczas sulfonowania ligniny nadjodanowej kwaśnym siarczynem sodu stwierdził, że pierwsza faza szybkiego sulfonowania zachodzi do zawartości siarki w ligninie 1,5%.

W fazie hydrolizy, proces sulfonowania nie zachodził nawet tak daleko (3—3,5% siarki w ligninie według Brickmana (8), aby mógł powstać stały kwas lignosulfonowy, który podczas dalszej hydrolitycznej części delignifikacji przechodzi do roztworu. Faza hydrolizy wiązań (i hemiceluloz) przedstawiona na wykresie 1 nie ma więc zupełnie związku z krzywą tworzenia się stałych kwasów lignosulfonowych. W tym pierwszym stadium roztwarzania widać, że hydrolizie ulegają w maksymalnym stopniu składniki węglowodanowe, a wydajność spada z 83 wzgl. 100 do 70,3%. Dopiero po hydrolizie tej głównej części hemiceluloz, w ciągu dalszych 10 minut gotowania następuje gwałtowny proces delignifikacji, przy czym składniki węglowodanowe przechodzą do roztworu. W przypadku cienkich zrębków obie te fazy gotowania występują wyraźniej, ponieważ reakcja przebiega w minimalnym stopniu jako reakcja makrotopochemiczna. Mechanizm takiego roztwarzania siarczynowego można więc w świetle znanych teorii wyjaśnić następująco:

1. Początkowe stadium roztwarzania — podczas ogrzewania przez 15 minut do 145° C (na wykresie 1 oznaczone jako początkowy punkt krzywej) — kiedy ulegają zulfonowaniu łatwo ulegające sulfonowaniu grupy karbonylowe, a łatwo ulegająca hydrolizie część hemiceluloz, substancje barwne i część ligniny (2—3% w przeliczeniu na drewno) ulegają hydrolizie, względnie ekstrakcji.

2. W drugim stadium roztwarzania, wraz ze wzrostem temperatury następuje silniejsza hydroliza wiązania między ligniną i hemicelulozami, które zostają wyekstrahowane. Jest to hydroliza grupy B (wiązania benzylo-alkilo-eterowe lub półacetalowe) na grupę B' (grupa benzylo-alkoholowa lub karbonylowa), która zdolna jest w dalszym ciągu ulegać sulfonowaniu.

3. Po zakończeniu hydrolizy wiązania ligniny z hemicelulozami i po uwolnieniu grup B, następuje spontanicznie dalsze sulfonowanie ligniny i przez to także jej ekstrakcja z drewna.

Pierwsze stadium ekstrakcji i sulfonowania zawartych w ligninie grup A przebiega w mniejszym lub większym stopniu jednakowo przy roztwarzaniu kwaśnym siarczynem jak również metodą siarczynu obojętnego. Z dalszego przebiegu delignifikacji w przypadkach tych obu rodzajów gotowań widać, że delignifikowanie postępuje bardzo wolno na-

przód i faza hydrolizy grupy B nie jest oczywiście dobrze widoczna. Dlatego też proces sulfonowania przebiega teraz wolno i proporcjonalnie do uwolnionych przez słabą hydrolizę i dających się sulfonować grup B'. W przypadku roztwarzania metodą siarczynu obojętnego można zaobserwować, że słaba hydroliza wiązania jest wystarczająca do powolnego procesu sulfonowania, nie wystarcza jednak do hydrolizy i ekstrakcji nemiceluloz.

Jest przy tym rzeczą dziwną, że przy użyciu zrębków grubych, delignifikacja przebiega względnie szybciej niż w przypadku zrębków cienkich. Można to wyjaśnić tym, że w przypadku zrębków grubych, przy opóźnionej dyfuzji siarczynu obojętnego, następuje w środowisku wodnym pewnego rodzaju wstępna hydroliza wodna, która wystarcza do częściowej hydrolizy.

Ilość „wolnej“ ligniny (nie związanej z polisacharydami) wynosi 5—7% w stosunku do drewna, tj. 18—25% w stos. do ogólnej ilości ligniny

Tabela 4

Przebieg roztwarzania siarczynowego w różnych temperaturach, cienkie zrębki (o grubości 0,3 mm), moduł cieczy 10:1

Gotowanie	Czas w min.	°C	Kwas warzelny siarczynowy o zasadzie sodowej; SO ₂		Wydajność X + Y %	Lignina w masie celulozowej %	Lignina w przel. na drewno %	X/Y	K _{wzgl}
			ogólny g/100 ml	związany g/100 ml					
D-1									
temperatura łaźni olejowej 250° C	10				93,2	27,9	26,0	0,387	1,07
	15	145			87,8	27,8	24,4	0,385	1,08
	20	—			76,3	29,3	22,35	0,423	0,79
	25	162	3,01	1,0	65,3	24,9	16,27	0,331	1,41
	30				55,7	16,0	8,92	0,188	2,08
	35	178			49,2	6,31	3,11	0,067	4,9
Stała delignifikacja K godz. ⁻¹		6,24							
D-4	30				91,4	25,9	23,7	0,350	2,7
temperatura łaźni olejowej 150° C	60				82,5	25,6	21,1	0,344	1,7
	90				76,8	23,2	17,8	0,302	2,2
	120		2,96	0,92	72,2	22,2	16,0	0,285	2,2
	150				72,0	—	—	—	—
	180				67,8	13,0	8,8	0,149	5,8

Stała delignifikacji

K godz.⁻¹

0,39

w drewnie (28%) (tabela 1). Powyższa ilość ligniny, która jeszcze przed hydrolizą wiązań przechodzi do roztworu, jest mniej więcej zgodna z tym co stwierdził Brownwell i West (6), którzy za pomocą metody hydroksymetylacji zmielonego drewna wykryli w nim około $\frac{1}{4}$ ligniny niezwiązanej, przy czym udowodniają, że $\frac{3}{4}$ ligniny jest związane z polisacharydowymi składnikami drewna.

Aby potwierdzić nasze spostrzeżenia, przeprowadziliśmy dalsze roztwarzania w nieco zmienionych warunkach. Najpierw powtórzyliśmy gotowanie cienkich zrębków w wyższej temperaturze, przy czym zrębki impregnowaliśmy przy module 1:10 w ciągu 10 godzin zimną cieczą warzelną (tab. 4-D 1).

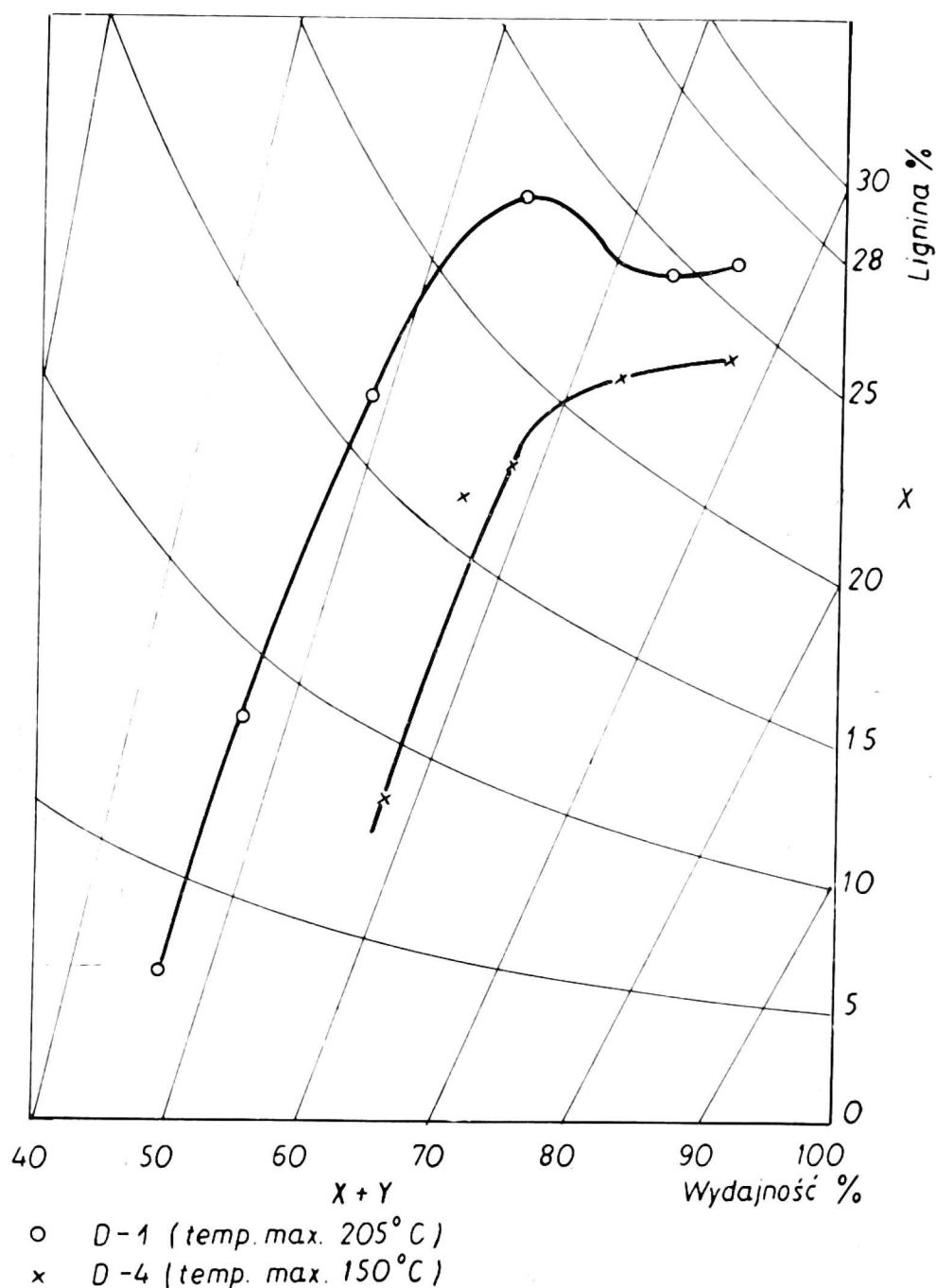
Wykres Ross'a potwierdza nam ponownie analogiczny przebieg delignifikacji, jaki przedstawiono na wykresie 1. W przypadku roztwarzania D-4, przeprowadzonego w tych samych warunkach, tylko w niższej temperaturze (140—150° C), obserwujemy, że faza hydrolizy i uwalniania wiązania ligninowego zbiega się już w pewnym stopniu z procesem delignifikacji, a to głównie dlatego, że na skutek obniżonej temperatury — rozpad hydrolityczny wiązania ligninowego jest wolniejszy, co z kolei wywiera wpływ — z punktu widzenia czasu — na cały przebieg delignifikacji.

Hydrolityczny rozpad wiązań i ekstrakcja alkaliczna

W oparciu o otrzymane wyniki przeprowadziliśmy szereg badań, gdzie usiłowaliśmy przed właściwą delignifikacją przerwać wiązanie ligniny z polisacharydowym składnikiem drewna, za pomocą łagodnej hydrolizy i ekstrakcji hemiceluloz przy użyciu NaOH i Na₂SO₃. Wyszliśmy z założenia, że uwolnienie ligniny z jej związków z polisacharydami przed właściwym roztwarzaniem prowadzić powinno do szybszej delignifikacji, ewentualnie już w niższych temperaturach.

Nawet słaba hydroliza kwasami mineralnymi przy pH = 2 (jak pH kwasu warzelnego) w takich samych warunkach jak próba roztwarzania D-1, prowadziła zawsze do kondensacji ligniny i do pogorszenia gotowania końcowego z kwaśnym siarczynem sodu. Z tego można wyciągnąć wniosek, że uwolnione przez hydrolizę grupy reagują bezpośrednio z dalszą ligniną, przez co grupy dające się sulfonować zostają zablokowane dla dalszych reakcji delignifikacji.

Przy zastosowaniu ekstrakcji na zimno 10-procentowym NaOH (zrębki impregnowano ługiem sodowym w ciągu 7 dni, a następnie przemywano wodą do zaniku reakcji alkalicznej — tabela 4, wykres 3, próba D-7) oraz przy użyciu 3% Na₂SO₃ w 120° C (tabela 5, wykres 3, próby D-6 i K-16), faza hydrolizy pokrywa się częściowo z delignifikacją. Efektywna hydro-



Rys. 2. Wykresy Rossa dla roztwarzeń siarczynowych

Fig. 2. Ross' diagrams for sulphite pulping

liza hemiceluloz jest jednak słabsza ze względu na alkaliczną stabilizację hemiceluloz po odszczepieniu grup acetylowych.

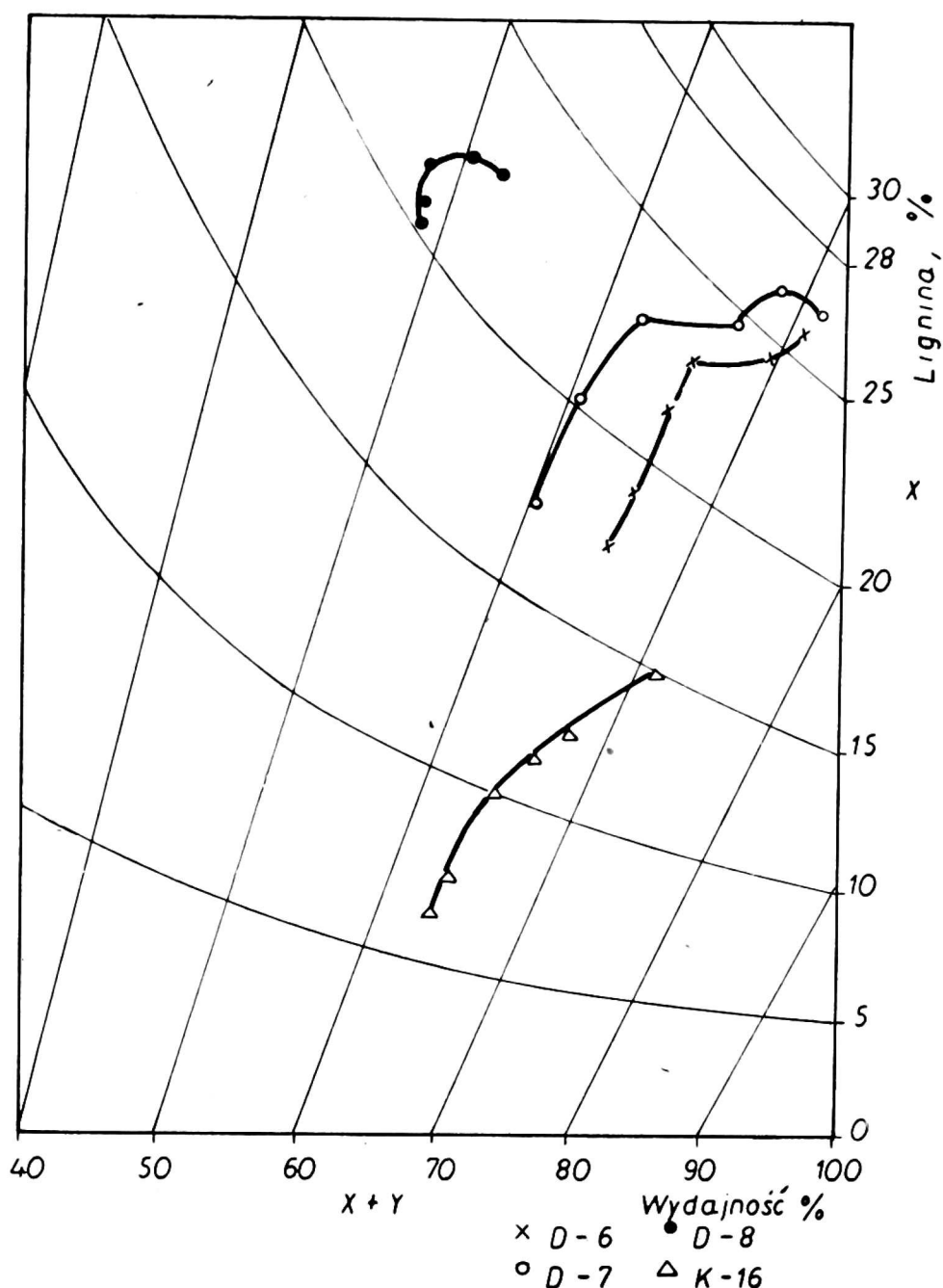
Jeżeli porównujemy jako moment wyjściowy pierwsze 15 min. gotowania D-6 (wykres 3), D-1 (wykres 2) i roztwarzania z $\text{NaHSO}_3 + \text{SO}_2$ (wykres 1), to okazuje się, że w próbie D-6 następuje bezpośrednio proces delignifikacji — bez wyraźnej hydrolizy polisacharydów (delignifikacja wzdłuż linii stałego udziału polisacharydów). Ponieważ podczas roztwarzania D-4 (wykres 2) i gotowania z NaHSO_3 (wykres 1), wraz z delignifikacją przebiega bezwzględnie również i hydroliza, można stąd wnioskować, że podczas ekstrakcji Na_2SO_3 w ciągu 2 godzin w tempera-

Tabela 5

Przebieg roztwarzania siarczynowego po zmianie zawartości i postaci hemiceluloz

Roztwarzanie	I stopień; ciecz warzelna Na ₂ SO ₃ g/100 ml	II stopień czas min.	Kwas warzelny siarczynowy o zasadzie sodowej; SO ₂		K _{wzgl}	Wydajność X + Y %	Lignina w masie celulozowej %	Lignina w przeliczeniu na drewno wyjściowe %	X/Y
			ogólny g/100 ml	związany g/100 ml					
D-7	0	0	0	0		98,1	27,02	26,5	0,370
zrębki impregnowane przed gotowaniem przez tydzień w 10% NaOH		10				95,0	27,6	26,2	0,381
Temperatura łaźni 205° C		15				91,9	26,7	24,5	0,364
		20	3,15	0,99		84,7	26,8	22,7	0,366
		25				80,6	24,9	20,1	0,332
		30				77,5	22,2	17,2	0,285
K godz.-1		1,27							
D-8	0	10				74,5	30,1	22,4	0,431
wstępne roztwarzanie 4-godzinne		20				72,7	30,5	22,2	0,539
z 10% NaOH w 100° C		25	2,97	1,02		69,1	30,9	21,4	0,439
temperatura łaźni 205° C		30				69,1	29,4	20,9	0,417
K godz.-1		35				69,1	29,1	20,1	0,411
		0,259							
D-6		10			4,3	96,1	26,6	25,6	0,362
I stopień do 120° C		10			4,5	94,1	25,9	24,4	0,350
II stopień do 120° C	3,0	15	3,1	1,1	1,8	87,1	26,0	22,7	0,351
w II stopniu temperatura łaźni 205° C		20			2,6	86,3	24,7	21,3	0,328
zrębki cienkie		25			3,9	84,3	22,6	19,1	0,292
moduł cieczy 1 : 10		30			4,4	82,4	21,3	17,6	0,271
K godz.-1		0,98							
K-16		15				85,9	17,3	14,9	0,209
I stopień 1,5 godz. do 120° C		30			13,7	80,1	15,4	12,3	0,182
2 godz. w 120° C		45			11,2	77,7	14,6	11,3	0,171
II stopień 1 godz. do 150° C	3,0	60	5,11	1,25	10,1	74,8	13,3	9,95	0,153
koniec gotowania w 150° C		75			11,9	71,8	10,3	7,4	0,115
zrębki grube		90			12,2	70,2	9,1	6,4	0,100
moduł cieczy 1 : 10									
K godz.-1		0,67							

Po ekstrakcji NaOH zasadą sodową, zrębki płukano wodą metodą dyfuzji do zaniku reakcji alkalicznej (wobec fenoloftaleiny).



Rys. 3. Wykresy Rossa dla roztwarzań zrębków wstępnie impregnowanych i dla roztwarzań dwustopniowych

Fig. 3. Ross' diagrams for the pulping of pre-impregnated chips and for two-stage pulpings

turze 120° C zachodzi również częściowa hydroliza wiązania ligninowego z polisacharydami.

Zupełnie inaczej przebiega delignifikacja po uprzedniej ekstrakcji drewna na gorąco 10-procentowym NaOH w 100° C w ciągu 4 godz. i wymyciu go wodą do zaniku reakcji alkalicznej (tablica 4, wykres 3, krzywa D-8). Można tu zaobserwować, że w porównaniu z krzywą przedstawioną na wykresie 1 dla zwykłego roztwarzania siarczynowego, za pomocą ekstrakcji została usunięta prawie cała ilość hemiceluloz.

Dalsza delignifikacja nie przebiega już tak szybko, jak tego można by oczekiwać, gdyby pod działaniem ekstrakcji alkalicznej uległy rozluźnieniu wiązania między ligniną i hemicelulozami. Oznacza to, że dające się sulfo-

nować grupy ligniny zostały także zablokowane przez kondensację z innymi reaktywnymi grupami ligninowymi, lub z pozostałymi polisacharydowymi. Zachodzi tutaj pewna analogia z roztwarzaniem siarczanowym, gdzie część ligniny w czasie roztwarzania kondensuje tak, że nie daje się przez gotowanie usunąć z masy celulozowej.

Analogiczny wpływ wstępnej impregnacji alkalicznej z punktu widzenia pogorszenia (zwolnienia) delignifikacji stwierdził (tymczasem bez wyjaśnienia) Kleinert (7).

W jednej z serii dalszych doświadczeń (9) stwierdziliśmy, że wolne alkalia (NaOH, NH₃), nawet przy niższych stężeniach (5—10 g/l), w temperaturach około 100° C powodują również dezaktywację ligniny i z tego punktu widzenia jest do przyjęcia jedynie działanie alkalicznych roztworów soli, jak węglanu sodowego, siarczynu sodowego itp. Dezaktywnemu działaniu wolnych alkaliów nie może także przeszkodzić obecność SO₃.

Jeżeli rozpatrzemy poprzednie wnioski z punktu widzenia kinetyki przebiegu procesu delignifikacji, przy założeniu, że są to reakcje pierwszego rzędu (patrz stałe delignifikacji w tabeli 1—5), możemy z ustalonych i oznaczonych danych wyciągnąć wnioski ogólnie obowiązujące.

Średnia energia aktywacji $E = 24,5$ kcal obliczona ze stałych delignifikacji roztwarzania D-1 ($K_{145^{\circ}C} = 0,55$ godz.⁻¹, $K_{162^{\circ}C} = 1,31$ godz.⁻¹ i $K_{178^{\circ}C} = 3,77$ godz.⁻¹) wykazuje zgodnie z pracami Sakata i Senzyu (10) oraz z wypowiedzią Rustena (11), że reakcje delignifikacji, podobnie jak i hydroliza hemiceluloz, nie są zależne od dyfuzji.

Podobnie jak Wilder (12), w oparciu o względną szybkość roztwarzania siarczanowego, to znaczy ilorazy szybkości delignifikacji i ekstrakcji polisacharydów, które są wyrażone równaniem Arrheniusa, scharakteryzowaliśmy przebieg roztwarzania siarczynowego w prostszej formie za pomocą ilorazu stałych delignifikacji oraz hydrolizy i ekstrakcji polisacharydów. Tak więc, dla gotowania oznaczonego w tabeli nr 1 (NaHSO₃ + SO₂)

po 15 i 25 minutowym roztwarzaniu ważne jest wyrażenie $\frac{K_L}{K_p}$, to jest

$K_{wzgl} < 1$, co oznacza, że przeważa hydrolityczny charakter reakcji. Po 35-minutowym roztwarzaniu $K_{wzgl} > 1$ (konkretnie wynosi 3,14), co wskazuje na postępujący proces delignifikacji. Przebieg stałej K_{wzgl} w zależności od czasu potwierdza kolejność reakcji, to znaczy hydrolizy i ekstrakcji polisacharydów (hemiceluloz) oraz następującej potem delignifikacji. Gdyby mianowicie delignifikacja i ekstrakcja hemiceluloz przebiegały równomiernie i równocześnie, wtedy dla zawartości ligniny (w przeliczeniu na drewno) $L = 15\%$ i udziału substancji wielocukrowych $P = 40—50\%$, w całym przebiegu delignifikacji — K_{wzgl} powinna wynosić dla $L = 1$ $K_{wzgl} = 6—9$, a dla $L = 5$ $K_{wzgl} = 3—4,7$. Jeżeli podczas prze-

biegu, a zwłaszcza na początku roztwarzania, $K_{wzgl} = 3-6$, wtedy przeważa hydroliza i ekstrakcja wielocukrów. W późniejszych okresach roztwarzania zmienność K_{wzgl} należy przypisać różnej podatności na hydrolizę i ekstrakcję rozmaitych rodzajów hemiceluloz. Można to także zaobserwować podczas gotowań 2-stopniowych (D-6, K-16), gdzie ekstrakcja wielocukrów przechodzi poprzez trzy fazy: reakcja początkowa, następnie ma miejsce stabilizacja glikomannanów (K_{wzgl} wzrasta), po czym znów zachodzi reakcja ekstrakcji dalszych związków hemicelulozowych (K_{wzgl} spada) i tylko w dalszym stadium przeważa reakcja delignifikacji (K_{wzgl} wzrasta).

Podczas roztwarzania kwaśnym siarczynem (NaHSO_3) bez nadmiaru SO_2 i za pomocą siarczynu obojętnego (Na_2SO_3) (patrz tablice nr 2 i 3), wartości K_{wzgl} zmieniają się w początkowych stadiach gotowania $K_{wzgl} = 1,6$ do 1,9, co wskazuje na przewagę reakcji hydrolizy i ekstrakcji.

Na zakończenie można powiedzieć, że badanie początkowych stadiów roztwarzania przy użyciu cienkich zrębków i zastosowaniu wyższej temperatury, pozwala głębiej wniknąć w mechanizm delignifikacji polisacharydów, a kinetyka obu reakcji w badanych przypadkach wskazuje na nierównomierny przebieg roztwarzania.

LITERATURA

1. Nikitin N. I.: *Chemie dreva*, Bratislava, 1956, str. 212.
2. Rydholm S., Lagergren S.: *Svensk Papperstidn.* 62, 4, 103 (1959).
3. Brauns F. E., Brauns D. A.: *The Chemistry of Lignin*, Academic-Press, New York 1960, str. 652, 653.
4. Tiszczenko D. V.: *Ž. prikl. chimii* 32, 23/24, 667 (1959).
5. Jayme G., Tapp Cr.: *Das Papier*, 13, 23/24, 667 (1959).
6. Brownell H. H., West K. L.: *Pulp Pap. Mag. Can.* 62, 8, T 374 (1961).
7. Kleinert T. N., Marraccini L. M., Dostal E. J.: *Pulp and Pap. Mag. Can.* 62, 7, T 341 (1961).
8. Brickman W. J., Cabott J. M., Purves C. B.: *Pulp and Pap. Mag. Can.* 60, 2, 1 (1959).
9. Borišek R.: Referat wygłoszony na Konferencji w Wysokich Tatrach, 1962.
10. Sakata L., Senzyu R.: *J. Chem. Soc. Jap.* 62, 446, (1959).
11. Rusten D.: *Norsk Skogind.* 16, 8, 328 (1962).
12. Wilder H. D.: *Pulp Pap. Mag. Can.* 63, 10, 100 (1962).
13. Wilder H. D., Han S. I.: *Tappi* 45, 1, 1, (1962).
14. Schmied J., Kubelka V., Kuffer A.: Referat wygłoszony na Międzynarodowym Sympozjum w Łodzi, 1963.

DYSKUSJA NAD REFERATEM R. BORIŠKA

T. Lukanoff (NRD): Jak wynika z danych referatu, szybkość roztwarzania i stosunek prędkości rozpuszczania ligniny i składników węglowodanowych drewna ulegają w trakcie procesu znacznym zmianom. Po-

nadto istnieje wyraźny wpływ wymiarów zrębków (ich grubości) na wyniki roztwarzań, który nie znajduje odzwierciedlenia w uniwersalnym równaniu delignifikacji. Jak widzi Pan w związku z tym możliwość zastosowania uniwersalnego równania delignifikacji, przedstawionego w referacie dr Schmieda, w odniesieniu do danych doświadczalnych własnej pracy?

R. B o r i š e k : Sądzę, że zachodzi tu nieporozumienie. Praca referowana przeze mnie i praca dr Schmieda stanowią zupełnie oddzielne i niezależne od siebie badania. Wartości K_{wzgl} , które podałem w swoim referacie, przedstawiają inne zależności niż wskaźniki podane w referacie kol. Schmieda. W moim przypadku, K_{wzgl} oznacza iloraz stałych prędkości rozpuszczania ligniny i węglowodanów i jest rzeczą oczywistą, że stosunek ten ulega w trakcie procesu zmianie. Szczególnie w początkowym okresie roztwarzania, prędkość delignifikacji jest znacznie mniejsza niż prędkość rozpuszczania hemiceluloz. Jest to oczywiście niekorzystne, gdyż warunkiem efektywnej delignifikacji jest, aby jej prędkość co najmniej nie ustępowała prędkości hydrolizy polisacharydów.

W odniesieniu do drugiej części pytania — rzeczywiście proces przebiega różnie w przypadku stosowania zrębków o różnych wymiarach. Pragnę jednak przypomnieć, co kol. Schmied podkreślił w swoim referacie, że uniwersalne równanie delignifikacji można stosować tylko w przypadku, gdy poddawane roztwarzaniu drewno jest całkowicie zaimpregnowane. My natomiast stosowaliśmy do roztwarzań także zrębki nie poddawane impregnacji, ponieważ chodziło nam o stwierdzenie różnic w przebiegu procesu dla obu rodzajów zrębków. Istnienie tych różnic zostało wprawdzie stwierdzone, nie były one jednak bardzo duże, zwłaszcza w przypadku stosowania niższych temperatur i długiego czasu roztwarzań. Inaczej jest, oczywiście, w przypadku gotowań w wysokich temperaturach i stosowaniu krótkich czasów roztwarzań. W tym przypadku różnice wzrastają, nadal jednak nie są one na tyle duże, aby mogły podważyć możliwości wyrażenia badanych zależności w jednym równaniu.

MECHANISM AND KINETICS OF SULPHITE PULPING

R. Borišek and F. Minarik

Pulp and Paper Research Institute, Bratislava, Czechoslovakia

Summary

Paper gives an explanation of the mechanism of sulphite pulping, based on the results obtained when investigating the delignification process in high temperature.

Ross' curves for the early cooking stages indicate that the sulfonation and the extraction of the lignin bonded with polysaccharides take 15 minutes when the liquor is heated up to 140—150° C. The same applies as well to the acid bisulphite (NaHSO₃) as to the neutral sulphite pulping. Further increase of the temperature to 160—170° C in sulphite pulping (with SO₂ excess) results in rapid (10 minutes) hydrolytic cleavage of the bonds between the lignin and polysaccharides and the extraction of the polysaccharides (hemicelluloses) without altering the lignin content. The rapid delignification and sulfonation take place not before the polysaccharide cleavage is completed. The lignin content is then reduced in 10 minutes from 21—25% to 11,1%. Such delignification process does not allow for the production of high yield and semichemical pulps, because the hemicellulose hydrolysis is a dominating factor. The value of the delignification activation ($E = 24,5$, kcal) indicates that the delignification is not correlated with the diffusion.

When pulping by the acid bisulphite and neutral sulphite methods in the temperature not exceeding 140° C, the cleavage of lignin bonds and the delignification occur approximately at the same time. It means that the hydrolysis of the hemicelluloses is accompanied by the dissolution of the lignin.

Unfavourable delignification mechanism in sulphite pulping in high temperature (because of final low pulp yield) can be controlled by treating the wood with weak alkali solutions at the temperatures depending on the character of the alkali used. This results in checking the hydrolysis or the extraction of the hemicelluloses and in speeding up the delignification rate.

For classifying the pulping process an arbitrary constant "K" based on kinetics data is introduced. It represents the ratio of the delignification rate constant to the hydrolysis rate of polysaccharides constant.

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА СУЛЬФИТНОЙ ВАРКИ

Р. Б о р и ш е к и Ф. М и н а ж и к

Институт Целлюлозы и Бумаги, Братислава, ЧССР

Р е з ю м е

Авторы объясняют механизм сульфитной варки на основании тщательного исследования делигнификации древесины сульфитом в высоких температурах. Графики Росса начальных стадий варки доказывают, что сульфонирование и экстракция лигнина, связанного с полисахаридами,

происходит во время подогрева до 140—150° С в течение 15 мин. Эти явления имеют место как в случае сульфитной варки, так и бисульфитной (без избытка SO₂) и нейтральносульфитной. Во время дальнейшего подогрева до 160—170° С при сульфитной варке происходит в течение 10 мин гидролитическое расщепление связей лигнина с полисахаридами и экстракция содержащихся в древесине полисахаридов (гемицеллюлоз) — при постоянном содержании лигнина. Только после окончания расщепления связей лигнина происходит быстрое сульфонирование и делигнификация, так что содержание лигнина падает в течение 10 мин с 21—25% (по отношению к древесине) до 11,1%. Этот механизм делигнификации не позволяет получить определенных целлюлоз с высоким выходом и полуцеллюлоз, так как вопрос гидролиза гемицеллюлоз является очень важным. Энергия активации делигнификации $E = 24,5$ Кал указывает, что она не зависит от диффузии.

Во время варки древесины методами: бисульфитным, нейтральносульфитным и сульфитным в пределах температуры до 140° С, период ослабления связей лигнина более или менее совпадает с делигнификацией, это значит, что во время гидролиза гемицеллюлоз лигнин тоже переходит в раствор. Это свидетельствует о том, что гидролиз гемицеллюлоз сопровождается делигнификацией.

Невыгодный механизм делигнификации во время сульфитной варки в высоких температурах (невыгодный с точки зрения более высокого выхода) можно регулировать действуя на древесину слабыми щелочными растворами в низких или высоких температурах (в зависимости от употребляемой щелочи), причем гидролиз гемицеллюлоз (или их экстракция) уменьшается, а делигнификация ускоряется.

На основании кинетических данных вводится для оценки хода варки относительная константа K отн., определяющая отношение постоянных скоростей делигнификации и гидролиза полисахаридов.