

BADANIA NAD DELIGNIFIKACJĄ DREWNA SOSNOWEGO W PROCESIE WARZENIA SIARCZANOWEGO

WŁODZIMIERZ SUREWICZ i KAZIMIERZ MODRZEJEWSKI

Katedra Technologii Celulozy i Papieru Politechniki Łódzkiej,
Łódź, Polska

W p r o w a d z e n i e

Delignifikacja stanowi zasadniczy cel procesów chemicznego roztwarzania surowców roślinnych na masy celulozowe. Poszczególne metody roztwarzania różnią się przede wszystkim pod względem szybkości, selektywności oraz koniecznego minimalnego i możliwego do osiągnięcia maksymalnego poziomu delignifikacji określonego surowca poddawanego roztwarzaniu. Źródła tych różnic wynikają z różnic w chemizmie, mechanizmie i kinetyce odpowiednich procesów. W ramach określonej metody roztwarzania czynniki powyższe zależą w znacznym stopniu od rodzaju roztwarzanego surowca, jego składu chemicznego i budowy.

Dokładna znajomość czynników warunkujących przebieg delignifikacji surowca i mechanizmu tego procesu oraz czynników zależnych od przebiegu i poziomu delignifikacji zdaje się stanowić nieodzowny warunek dla prawidłowego prowadzenia procesu roztwarzania, a zarazem punkt wyjścia dla jego usprawnień.

O ile wpływ podstawowych parametrów procesu siarczanowego na przebieg delignifikacji oraz wpływ stopnia delignifikacji drewna (stopnia roztworzenia mas siarczanowych) na ich własności stanowiły przedmiot obszernych badań prowadzonych we wszystkich niemal krajach, a wyniki tych badań — mimo pewnych rozbieżności — nie wykazują istotnych sprzeczności, o tyle w odniesieniu do mechanizmu procesu nadal występuje w literaturze fachowej wiele luk i rozbieżności poglądów. Dotyczą one w szczególności tych aspektów mechanizmu delignifikacji, które są warunkowane strukturą drewna i wymiarami poddawanych roztwarzaniu zrębków. Dlatego, ograniczeni czasem i ramami referatu do możliwości przedstawienia tylko wybranych fragmentów badań nad roztwarzaniem siarczanowym prowadzonych w Katedrze Technologii Celulozy i Papieru Politechniki Łódzkiej, zdecydowaliśmy się omówić tu wycinek badań do-

tyczący właśnie podanych wyżej aspektów problemu mechanizmu delignifikacji, dla podstawowego w danej metodzie surowca — drewna sosnowego.

Mechanizm procesu delignifikacji ma charakter złożony i jest dość ściśle powiązany funkcjonalnie z jego chemizmem i kinetyką. W znaczeniu makrofizycznym, mechanizm tego procesu tłumaczą współcześnie dwie teorie, z których jedna składa ciężar zagadnienia na procesy dyfuzyjne, druga zaś — na reakcje powierzchniowe.

Według teorii dyfuzyjnej, delignifikacja postępuje w całym zrębkowi równocześnie, z prędkością zależną od temperatury i stężenia alkaliów — jako podstawowych czynników warunkujących wielkość energii aktywacji. Warunkiem niezbędnym dla prawidłowego przebiegu procesu delignifikacji jest, według tej teorii, dostateczne zaimpregnowanie zrębków alkaliami. O ile w początkowym stadium procesu warzeniem czynnikiem decydującym o impregnacji jest przenikanie cieczy warzelnej na drodze penetracji, o tyle w stadium roztwarzania, w którym zapoczątkowany zostaje właściwy proces delignifikacji, przenikanie alkaliów do drewna odbywa się na drodze dyfuzji. Zgodnie z tym, nasilenie dyfuzji powinno decydować o przebiegu delignifikacji drewna (1).

Według drugiej teorii, delignifikacja przebiega w tym samym czasie w ograniczonej strefie reakcji, która przesuwa się podczas przebiegu gotowania od powierzchni do środka zrębka. Teoria ta opiera się na założeniu, że właściwa delignifikacja jest reakcją przebiegającą bardzo szybko i w związku z tym — w przypadku dostatecznie rozwiniętej powierzchni reakcji (małych wymiarach zrębków) — można uzyskać w wysokiej temperaturze i krótkim czasie masy celulozowe o dobrych własnościach, bez konieczności uprzedniego zaimpregnowania zrębków (2).

Próbie powiązania czynników decydujących o przebiegu delignifikacji podjęli w roku 1959 Hartler i Östberg (3). Wykazali oni, że efekt procesu delignifikacji (stopień i jednorodność roztworzenia, ilość niedowarek) zależy głównie od (nazwanego przez autorów współczynnikiem „f”) stosunku ilości alkaliów wprowadzonych do zrębka do ilości zużytych. Stosunek ten wyraża się w funkcji współczynnika dyfuzji, różnicy stężeń chemikaliów w cieczy zewnętrznej i wewnątrz zrębka, efektywnej powierzchni kapilar, stałej szybkości reakcji, struktury drewna (jego ciężaru objętościowego) oraz wymiarów zrębków — reprezentowanych przez ich grubość. Wymienieni autorzy stwierdzili, że im wyższa jest wartość współczynnika „f”, tym większe istnieje prawdopodobieństwo powstania stref reakcji z równomiernym przebiegiem roztwarzania; przy niskiej wartości „f” wewnątrz zrębka nie ulega roztworzeniu.

Jeśli pominąć sprawę szybkości reakcji ligniny z alkaliami, wówczas przeciwstawność teorii dyfuzyjnej i teorii powierzchniowej staje się po-

zorna. W istocie bowiem i penetracja i dyfuzja cieczy warzelnej do drewna zależą w silnym stopniu od jego struktury oraz od powierzchni reakcji. Dlatego wydaje się, że sprowadzanie istotnego znaczenia wymiarów zrębków jedynie do ich grubości w oderwaniu od aspektów struktury drewna i powierzchni reakcji — stanowi uproszczenie odnośnego zagadnienia.

Mając powyższe na względzie, postanowiliśmy w naszych badaniach powiązać przebieg i efekt procesu roztwarzania — z jednej strony — z powierzchnią drewna łatwo dostępną dla chemikaliów od samego początku procesu, a więc z jego powierzchnią zewnętrzną, z drugiej zaś — ze sposobem rozwijania tej powierzchni przy rozdrabnianiu zrębków, a więc z zagadnieniem oporów stawianych przenikaniu cieczy warzelnej do wnętrza zrębków w różnych kierunkach przez specyficzną strukturę drewna.

Metodyka badań

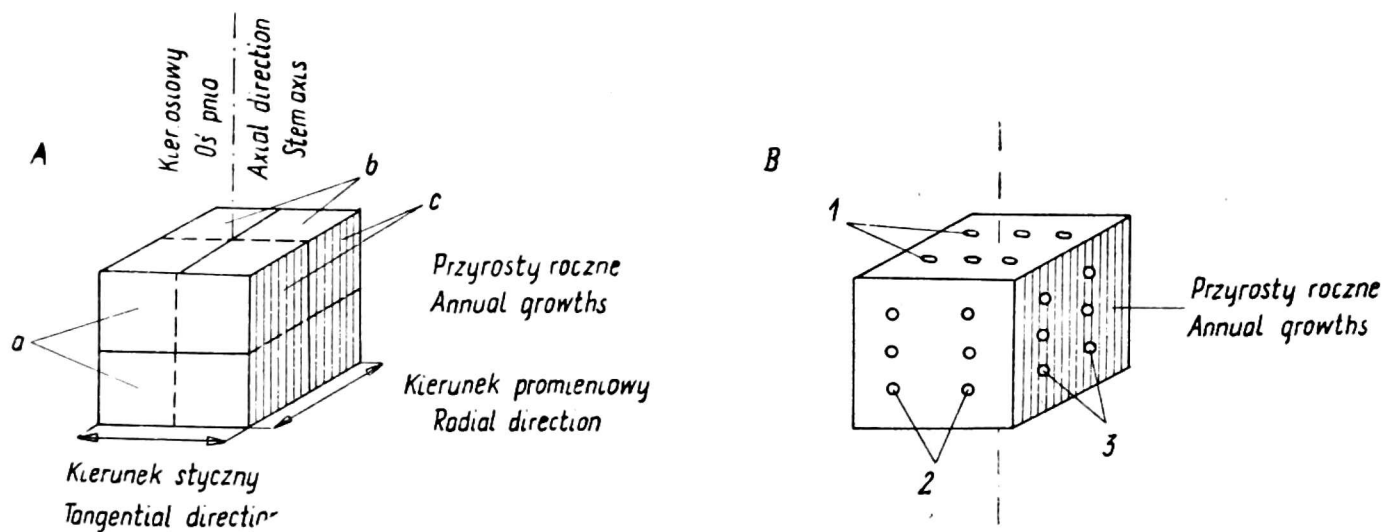
Pragnąc w maksymalnym stopniu wyeliminować możliwość rzutowania na wyniki badań zmiennej struktury drewna w poszczególnych jego obszarach (bielu i twardzieli) oraz dysponować zrębkami o łatwo wymiernej, gładkiej powierzchni i dającymi się dzielić na równe części bez większego uszkodzenia — użyto do badań bielastej części sosny pospolitej (*Pinus silvestris*), pochodzącej ze zdrowego pnia, charakteryzującego się regularnym ułożeniem przyrostów słoików rocznych. Z drewna tego sporządzono najpierw długie prostopadłościenne heblowane listwy, w których słoje ułożone były możliwie najbardziej równoległe do dwóch płaszczyzn przekroju. Z tak przygotowanych listew sporządzano zrębki modelowe w postaci sześciątów o bokach 10, 14 i 20 mm oraz prostopadłościątów otrzymanych przez podział wyjściowych sześciątów na dwie, względnie cztery równe części w różnych płaszczyznach w stosunku do osi pnia drzewnego.

Sposób podziału wyjściowych sześciennych zrębków pokazano na rys. 1. Zrębki, otrzymane w wyniku podziału sześciątów na dwie lub cztery równe części, miały jednakową powierzchnię zewnętrzną, a różniły się jedynie płaszczyzną podziału, w której dokonano rozwinięcia tej powierzchni. Wielkość powierzchni zrębków poddawanych roztwarzaniu odnoszono do całkowitego wsadu drewna (60 g. b. s) i wyrażano w cm^2 . Zmiany powierzchni zewnętrznej zrębków w całkowitym wsadzie drewna użytego w poszczególnych seriach doświadczeń mieściły się w granicach od 336 cm^2 (dla zrębków sześciennych o krawędzi 20 mm i jednostkowej powierzchni zewnętrznej równej 24 cm^2) do 1362 cm^2 (dla otrzymanych w wyniku podziału sześciątów zrębków prostopadłościennych o wymia-

rach $10 \times 10 \times 2,5$ mm i jednostkowej powierzchni zewnętrznej równej 3 cm^2).

W części doświadczeń, zmiany powierzchni drewna dokonywano nie przez podział (przecięcie) wyjściowych sześciennych zrębków, lecz przez ich przewiercenie na wylot (po 6 otworów o $\varnothing 2,1$ mm) w poszczególnych płaszczyznach (rys. 1, B). Zmiana powierzchni drewna uzyskana przez perforację sześciennych zrębków odpowiadała zmianie ich powierzchni powodowanej przez jednokrotny podział (przecięcie) sześcianu.

Podczas roztwarzania stosowano stałe warunki: ilość dozowanych alkaliów czynnych jako Na_2O — 22,5%, temperatura maksymalna 172°C , czas podgrzewania do tej temperatury 2,5 godz., siarczkowość ługu warzelnego 26%, moduł cieczy 4,5 : 1. Przebieg i efekt procesu badano na różnych poziomach delignifikacji, stosując odpowiednio dobrane czasy roztwarzania. Określano zużycie alkaliów, wydajność całkowitą, ilość niedowarków oraz zawartość ligniny (według metody Jayme'a — Knolle'a) w masie przesortowanej i w niedowarkach.



Rys. 1. Sposoby rozwijania powierzchni zewnętrznej zrębków

A — przy jednokrotnym podziale sześcianu:

- a — przez podział długości (podział w kierunku prostopadłym do osi pnia)
- b — przez podział szerokości (podział w kierunku osiowym, prostopadle do kierunku stycznego)
- c — przez podział grubości (podział w kierunku osiowym, prostopadle do kierunku promieniowego)

B — przez perforację:

- 1 — otwory w kierunku osiowym
- 2 — otwory w kierunku promieniowym
- 3 — otwory w kierunku stycznym.

Fig. 1. Methods of developing the external surface of chips

A — at a single division:

- a — length division (division perpendicularly to the stem axis)
- b — width division (division in axial direction perpendicularly to the tangential direction)
- c — thickness division (division in the axial direction perpendicularly to the radial direction)

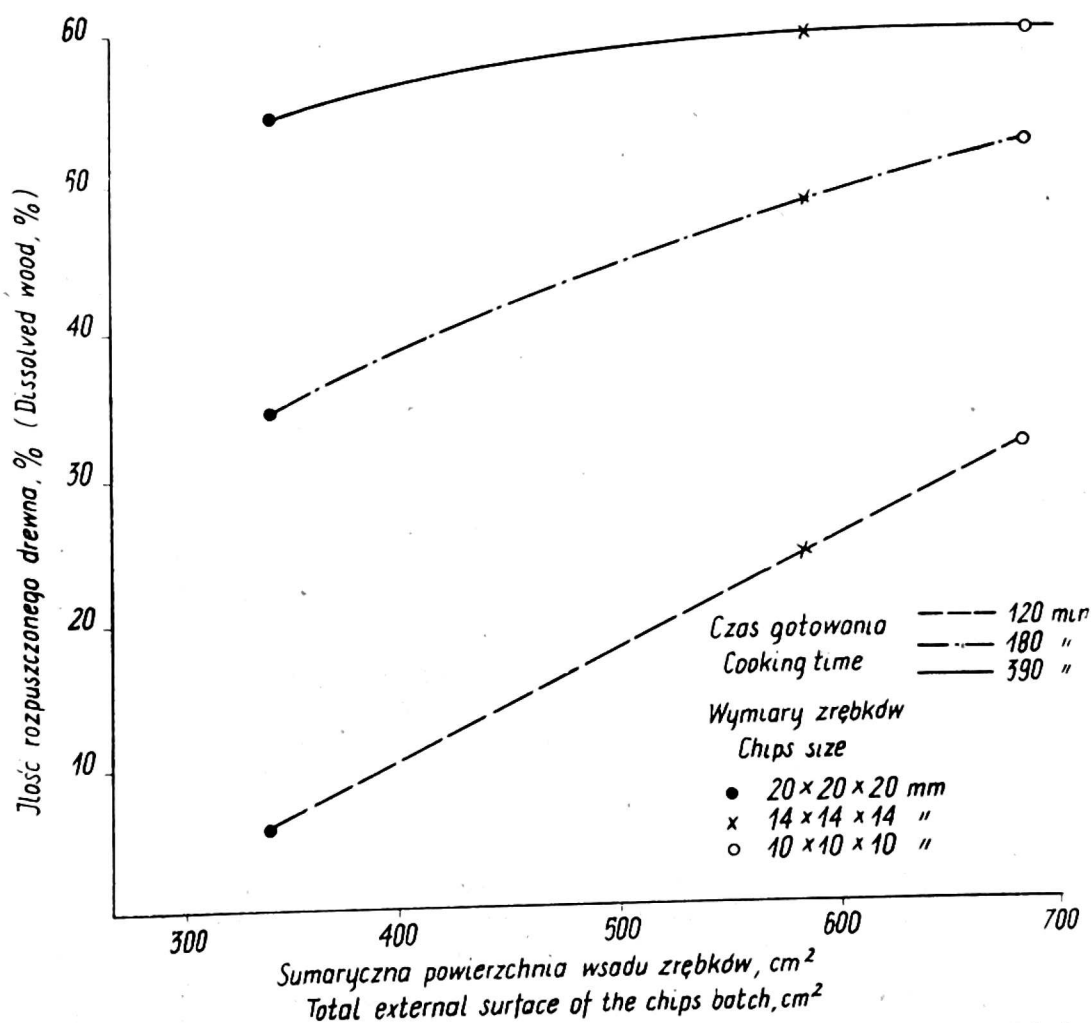
B — by drilling holes:

- 1 — holes in axial direction
- 2 — holes in radial direction
- 3 — holes in tangential direction.

Roztwarzanie modelowych zrębków sześciennych

Na rys. 2 przedstawiono zależność ilości rozpuszczonych składników drewna od zewnętrznej (oznaczonej dla całego wsadu) powierzchni użytych w tej serii doświadczeń sześciennych zrębków modelowych o krawędziach 10, 14 i 20 mm. Efekt delignifikacji tych zrębków w funkcji ich zewnętrznej powierzchni pokazano na rys. 3.

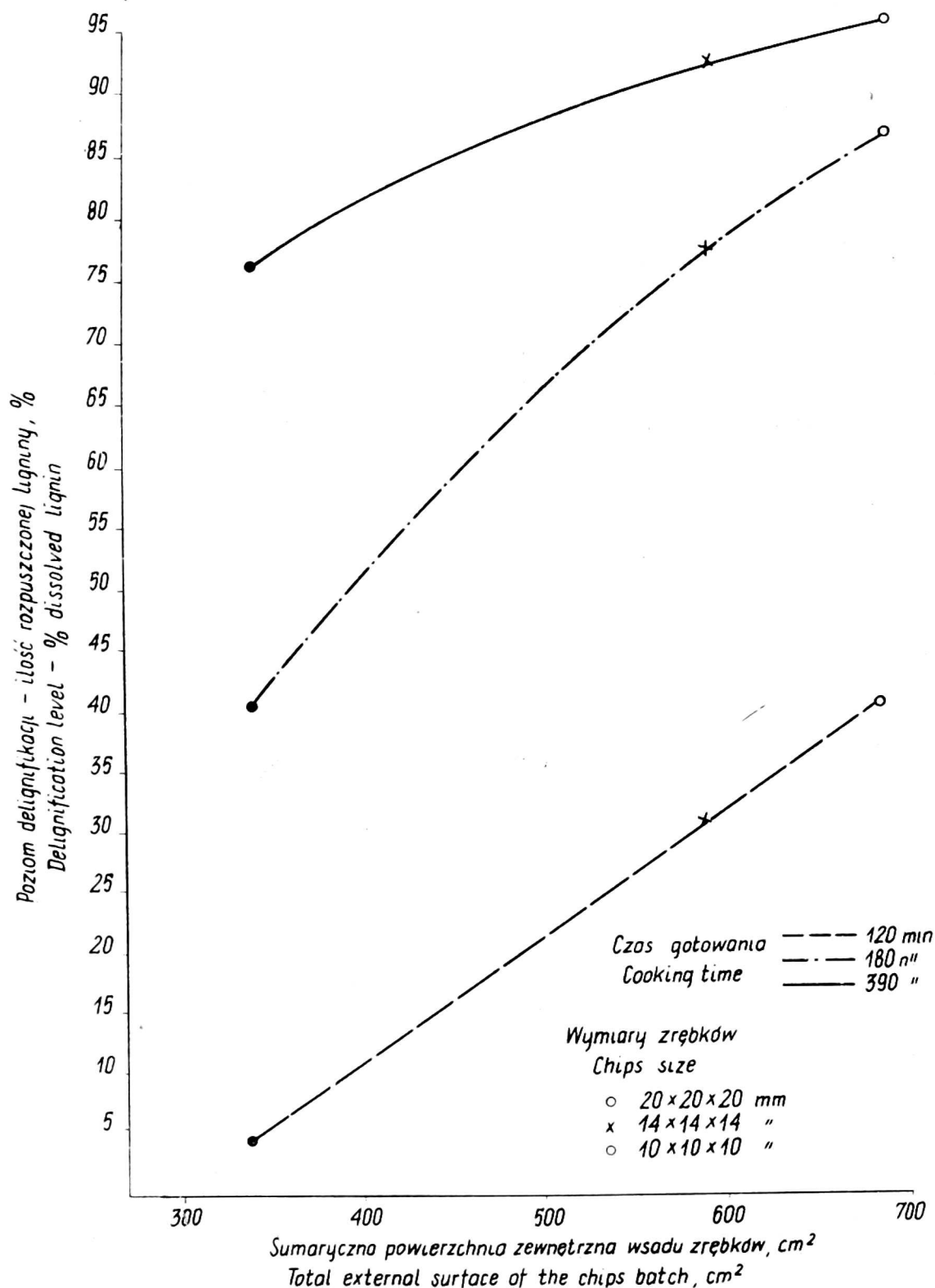
Wyniki omawianej serii doświadczeń wskazują na istnienie prawidłowych zależności pomiędzy rozpuszczaniem i delignifikacją drewna a wielkością zewnętrznej powierzchni zrębków poddawanych roztwarzaniu. Porównanie kąta nachylenia krzywych po 120, 180 i 390 min. roztwarzania (licząc od rozpoczęcia podgrzewania wurnika, trwającego 150 min) w stosunku do osi odciętych wskazuje, że z punktu widzenia sumarycznego efektu rozpuszczania składników drewna podczas roztwarzania — zewnętrzna powierzchnia reagujących zrębków ma największy i dominujący wpływ w początkowych stadiach procesu (na niskim poziomie roztwarzania); wpływ ten maleje w miarę przesuwania się procesu w kie-



Rys. 2. Wpływ zewnętrznej powierzchni sześciennych zrębków modelowych na proces roztwarzania drewna

Fig. 2. The effect of external surface of cubical model chips on the wood pulping process

runku mas o malejącej wydajności. Niemniej jednak, z porównania wydajności mas w stanie przesortowanym wynika, że — nawet w przypadku długiego czasu roztwarzania (390 min.) — zewnętrzna powierzchnia reagującego drewna wywiera wyraźny wpływ na praktyczny efekt pro-



Rys. 3. Wpływ zewnętrznej powierzchni sześciennych zrębków modelowych na proces delignifikacji przy różnym czasie roztwarzania

Fig. 3. The effect of external surface of cubical model chips on the delignification process at different cooking times

cesu. Decyduje ona w znacznym stopniu o efekcie delignifikacji, który wzrasta w miarę zwiększania sumarycznej powierzchni zewnętrznej zrębków poddawanych roztwarzaniu (rys. 3).

Ogólnie biorąc, dane omawianej serii doświadczeń wskazują na decydujące znaczenie zewnętrznej powierzchni poddawanego warzeniu drewna sosnowego: a) — w przypadku roztwarzania zrębków bardzo dużych — o małej zewnętrznej powierzchni w stosunku do ich ciężaru: b) — dla wszystkich badanych wielkości zrębków — w początkowym i środkowym stadium procesu roztwarzania, tj. podczas przeprowadzania do roztworu pierwszych 30—40% składników drewna (zakres wydajności mas półchemicznych). W miarę zmniejszania wymiarów zrębków i powiększania tym samym powierzchni zewnętrznej drewna zawartego w określonym jego wsadzie oraz w miarę przedłużania czasu roztwarzania i przesuwania tym samym procesu w kierunku mas celulozowych o malejącej wydajności, znaczenie wielkości zewnętrznej powierzchni reagującego drewna w sumarycznym efekcie jego roztwarzania wykazuje tendencje malejące. Taki charakter zależności zdaje się wskazywać, że, stosownie do postępującej zmiany stosunku prędkości dyfuzji aktywnych składników cieczy warzelnej do drewna do prędkości reakcji chemicznych zachodzących pomiędzy drewnem i jego składnikami a zawartymi w cieczy warzelnej chemikaliami, charakter reakcji ulega stopniowej zmianie: od reakcji powierzchniowej — poprzez reakcję strefową — do reakcji o charakterze permutoidowym.

Roztwarzanie zrębków prostopadłościennych otrzymanych w wyniku podziału sześciątów w różnych płaszczyznach strukturalnych

W omówionej wyżej serii doświadczeń stwierdzono zależność przebiegu i efektu procesu roztwarzania (delignifikacji) od wielkości zewnętrznej powierzchni reagującego drewna. Kolejna seria doświadczeń poświęcona była z jednej strony dalszej ocenie wpływu zewnętrznej powierzchni drewna w szerszym przedziale zmian, z drugiej zaś — ocenie wpływu sposobu rozwijania tej powierzchni na proces roztwarzania siarczanowego. Wyniki odnośnych doświadczeń potwierdziły istotny wpływ zewnętrznej powierzchni drewna na proces jego delignifikacji. Równocześnie dowiodły one jednak, że zrębki o ściśle jednakowych wymiarach liniowych, a więc i jednakowej powierzchni zewnętrznej, wykazywać mogą dość znaczne różnice w podatności na roztwarzanie siarczanowe.

Ujawniło się to zarówno we wskaźnikach ilości składników drewna rozpuszczonych po określonym czasie warzenia, jak też w prędkości i w selektywności jego delignifikacji. Ilustrację odnośnych zależności stanowią

krzywe na rys. 4, na których uwidoczniono wpływ wielkości zewnętrznej powierzchni drewna i sposobu jej rozwinięcia (wymiary zrębków wynosiły: $20 \times 20 \times 20$, $20 \times 20 \times 10$, $20 \times 20 \times 5$; $14 \times 14 \times 14$; $14 \times 14 \times 7$; $14 \times 14 \times 3,5$; $10 \times 10 \times 10$; $10 \times 10 \times 5$; $10 \times 10 \times 2,5$ mm, przy czym sumaryczna zewnętrzna powierzchnia wsadu drewna użytego do roztwarzania zmieniała się od 336 cm^2 poprzez 448, 588, 684, 784, 910 do 1360 cm^2) na efekt jego delignifikacji dla różnych poziomów roztworzenia.

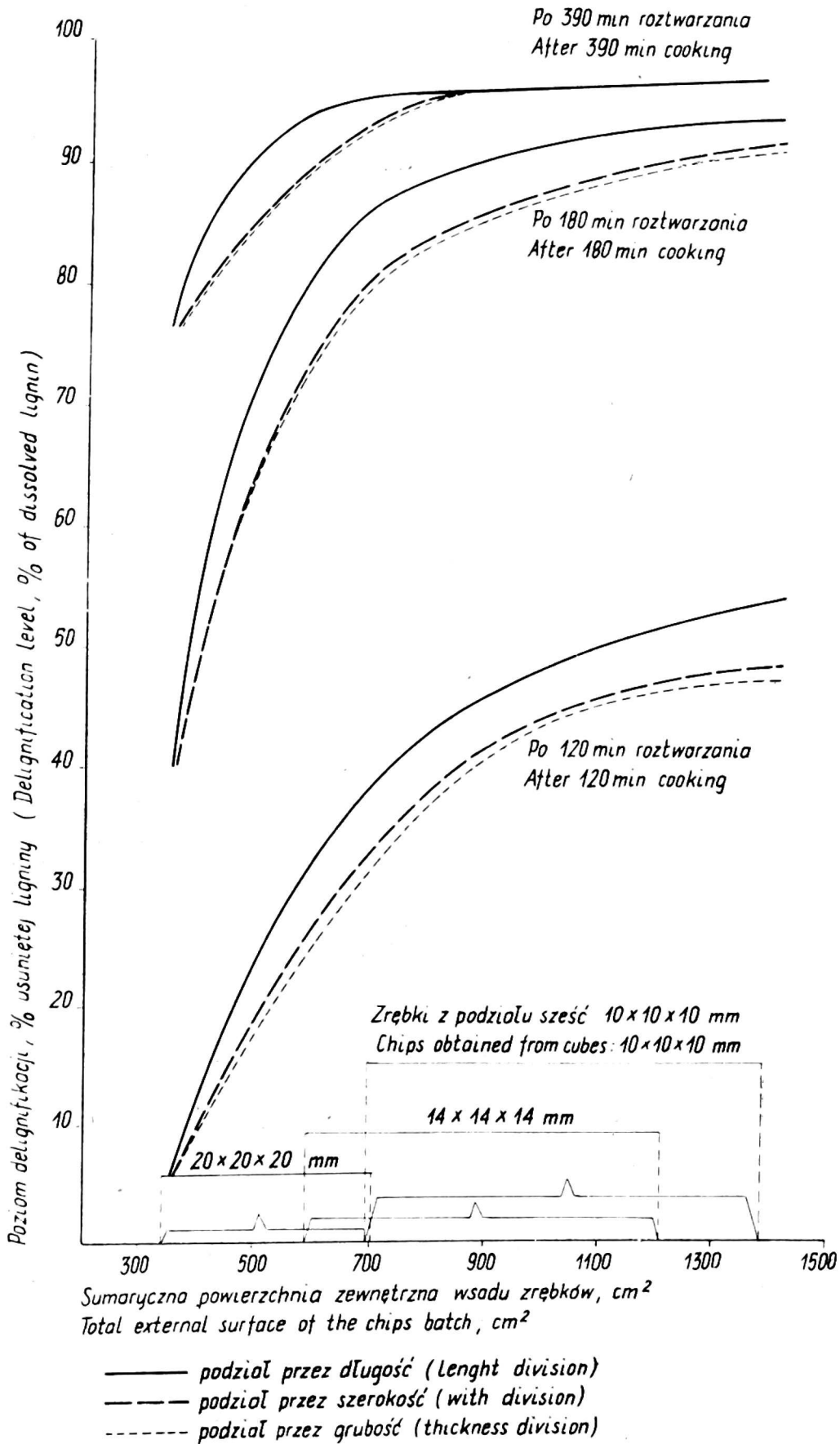
Przebieg krzywych na rysunku 4 wskazuje jednoznacznie, że przy określonej wielkości sumarycznej powierzchni zewnętrznej wsadu największy wpływ na delignifikację drewna wywiera rozwinięcie jego powierzchni w płaszczyźnie prostopadłej do osi pnia (zmniejszenie długości), nazywanej dalej — z uwagi na jej najwyższą aktywność kapilarną (4) — płaszczyzną uprzywilejowaną, zaś wpływ rozwijania powierzchni w obu pozostałych płaszczyznach jest w przybliżeniu jednakowy.

Wpływ sposobu rozwijania powierzchni zrębków, świadczący dobitnie o poważnych różnicach w prędkości zachodzenia impregnacji drewna w różnych jego kierunkach strukturalnych, wyraźnie widoczny na niskim poziomie delignifikacji w całym badanym przedziale zmian powierzchni, maleje w miarę postępu delignifikacji, zwłaszcza w przypadku roztwarzania zrębków o małych wymiarach (silnie rozwiniętej powierzchni zewnętrznej) i zanika prawie całkowicie po rozpuszczeniu około 95% ligniny zawartej w wyjściowym drewnie.

Stwierdzony wyżej charakter zależności daje się wytłumaczyć w następujący sposób. Jak wykazały nasze wcześniejsze prace (5), rozpuszczanie w procesie roztwarzania siarczanowego ostatnich $ea 8\%$ ligniny zawartej w drewnie sosnowym przebiega w warunkach gwałtownie malejącej selektywności delignifikacji. Ponieważ w tym stadium procesu drewno jest już maksymalnie zaimpregnowane aktywnymi składnikami cieczy warzelnej, przeto o prędkości rozpuszczania poszczególnych jego składników decydować powinny tu wyłącznie szybkości odpowiednich reakcji chemicznych. Zgodnie z przesłankami teoretycznymi, ani wielkość powierzchni reagującego drewna (bardzo silnie wówczas już rozwiniętej) ani też uprzywilejowanie określonych jego powierzchni nie powinny odgrywać w tym stadium procesu istotnej roli.

Moment ten podkreślamy w celu zwrócenia uwagi na często spotykane błędy w ocenie mechanizmu procesu roztwarzania drewna, wynikające z pominięcia różnic występujących na różnych poziomach delignifikacji i oceniania procesu jedynie w oparciu o badania końcowych produktów i efektów odnośnych procesów dla mas silnie roztworzonych.

W związku z bardzo istotnym znaczeniem rozwłóknialności masy, tj. zawartości niedowarków w masie warnikowej przy określonym stopniu jej roztworzenia (1; 6; 7), uwzględniliśmy również ten czynnik w naszych



Rys. 4. Wpływ sumarycznej powierzchni zewnętrznej zrębków i sposobu ich podziału na proces delignifikacji na różnych poziomach

Fig. 4. The effect of total external surface of chips and of the way of their division on the delignification process at different levels

badaniach, określając ilości niedowarków w masach warnikowych ze zrębków: a) o różnych wymiarach (różnej sumarycznej powierzchni zewnętrznej), b) jednakowych wymiarach, lecz otrzymanych w wyniku podziału drewna w różnych płaszczyznach strukturalnych — w funkcji zawartości ligniny w masie przesortowanej. Odnośnie zależności ilustrują krzywe na rysunku 5.

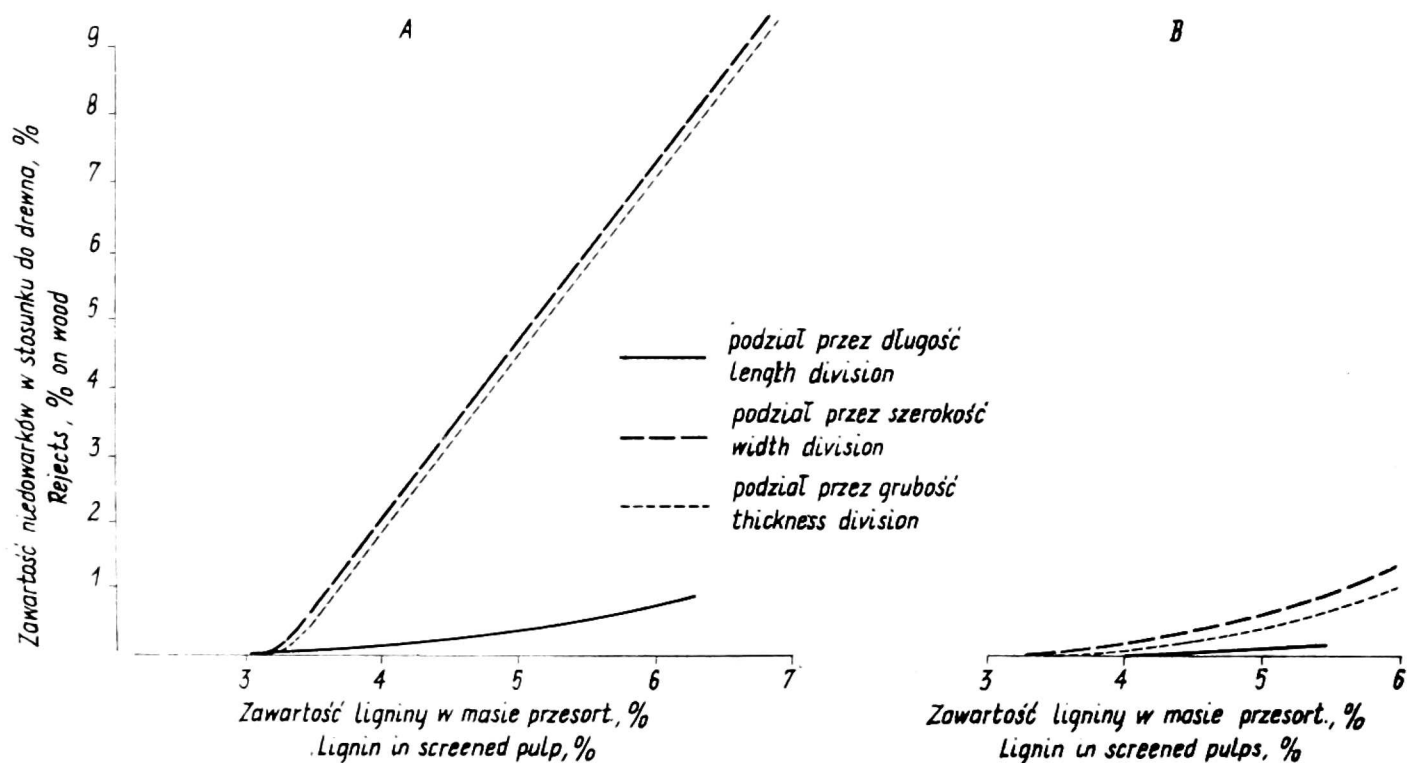


Fig. 5. Wpływ zawartości ligniny w masie przesortowanej na zawartość niedowarków w masach warnikowych otrzymanych ze zrębków o powierzchni zewnętrznej rozwiniętej przez podział w różnych kierunkach: A — Wymiar zrębków $7 \times 14 \times 14$ mm; sumaryczna powierzchnia zewnętrzna wsadu 784 cm^2 . B — Wymiar zrębków $3,5 \times 14 \times 14$ mm; sumaryczna powierzchnia wsadu 1176 cm^2

Fig. 5. The effect of lignin content in screened pulp on the screenings content in digester pulps obtained from chips with external surface developed by division in different directions: A — chip sizes $7 \times 14 \times 14$ mm; total external surface of batch 784 cm^2 . B — chip sizes $3,5 \times 14 \times 14$ mm; total external surface of the batch 1176 cm^2

Wykresy na rys. 5 A wskazują, że w przypadku roztwarzania zrębków o małej jednostkowej powierzchni zewnętrznej, w zawartości niedowarków w masach warnikowych o jednakowym stopniu roztworzenia frakcji przesortowanej wystąpią różnice, które są warunkowane jedynie sposobem rozwinięcia powierzchni zewnętrznej drewna. Masy otrzymane ze zrębków o większym udziale powierzchni uprzywilejowanej (podział „przez długość“) wykazują w całym badanym podziale zmian znacznie niższą zawartość niedowarków niż masy otrzymane ze zrębków, których powierzchnię rozwijano przez podział w dwóch pozostałych kierunkach strukturalnych (podział przez „grubość“ i „szerokość“). Podobnie jak w przypadku oddziaływania na efekt delignifikacji, różnice w rozwłók-

nialności (zawartości niedowarków) mas otrzymywanych z tych dwóch ostatnich rodzajów zrębków są bardzo niewielkie.

Dane powyższe potwierdzają ujemny wpływ na proces roztwarzania oporów stawianych przenikaniu cieczy warzelnej przez strukturę drewna w kierunkach prostopadłych do osi pnia, co jest zgodne z przesłankami wynikającymi z badań Wardropa (8). Wzrost zawartości niedowarków jest bowiem wynikiem opóźnienia delignifikacji, powodowanego przez dojście do wewnętrznych obszarów zrębków mniejszych ilości alkaliów czynnych na skutek wolniejszego ich przenikania (dyfuzji) i postępującego w miarę przebiegu roztwarzania spadku stężenia alkaliów w cieczy warzelnej.

W przypadku roztwarzania zrębków o mniejszych wymiarach (większej powierzchni zewnętrznej), wpływ sposobu rozwijania powierzchni na zawartość niedowarków w masie warnikowej okazał się pod względem jakościowym podobny, pod względem ilościowym natomiast znacznie mniejszy (rys. 5, B). Widocznie zrębki o tych wymiarach osiągają dostateczny dla całkowitego roztworzenia stopień zaimpregnowania (nasylenia chemikaliami) nawet w warunkach mniej sprzyjających dyfuzji alkaliów.

Wyniki przytoczonych wyżej badań wskazują wyraźnie na ważki wpływ nie tylko wymiarów zrębków i ich zewnętrznej powierzchni, ale także na wpływ aktywności tej powierzchni, związanej ze strukturą drewna. Na istotne znaczenie tej ostatniej w procesie roztwarzania siarczanowego, minimalizowane przez Hartlera (1), zwrócili uprzednio uwagę Hobden (9) oraz Colombo i współpracownicy (10). Wpływ udziału powierzchni uprzywilejowanej w sumarycznej powierzchni zewnętrznej reagującego drewna ujawnia się zarówno w odniesieniu do właściwego procesu delignifikacji zrębków, jak też ich rozwłóknialności przy określonym stopniu roztworzenia. Pod względem ilościowym zależy on w bardzo dużym stopniu od bezwzględnych wymiarów zrębków, co utrudnia sformułowanie dalej idących uogólnień. W każdym jednak razie można stwierdzić, że w przypadku roztwarzania zrębków o małej jednostkowej powierzchni zewnętrznej (dużych wymiarach liniowych), najbardziej skutecznym sposobem usprawnienia ich delignifikacji i obniżenia zawartości niedowarków w masie o określonym stopniu roztworzenia jest rozdrabnianie drewna w płaszczyźnie prostopadłej do osi pnia i kierunku ułożenia włókien w drewnie (podział „przez długość“).

Przyjmując, że w określonych stałych warunkach roztwarzania drewna szybkość jego delignifikacji uwarunkowana jest szybkością przenikania chemikaliów do wnętrza zrębków, stosownie do stwierdzonej uprzednio zależności efektu roztwarzania od zewnętrznej powierzchni reagującego drewna oraz od udziału w niej powierzchni uprzywilejowanych pod względem podatności na przenikanie chemikaliów, należało spodziewać się, że przy stałych wartościach obu powyższych czynników — technika

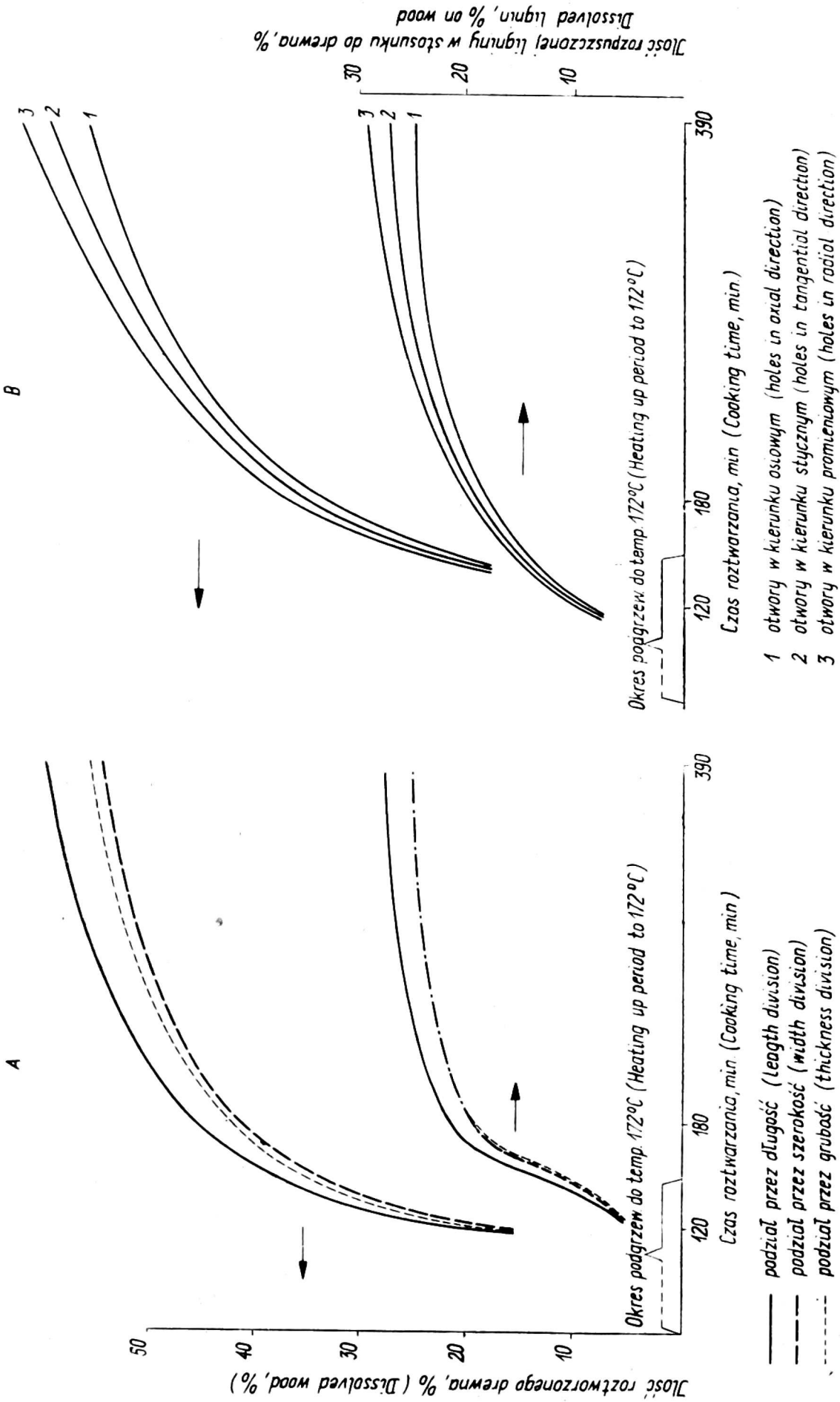
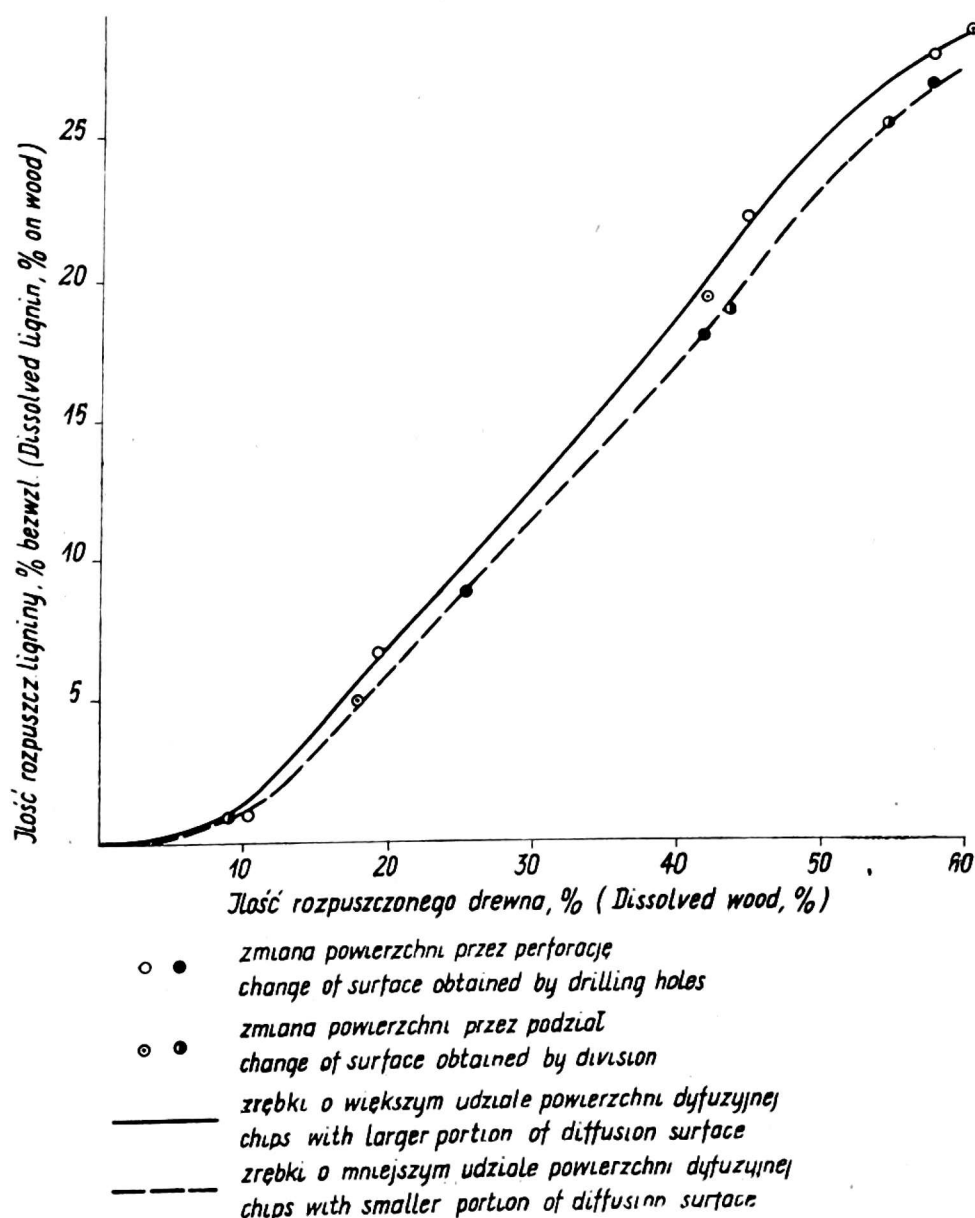


Fig. 6. Przebieg roztwarzania i delignifikacji w funkcji czasu warzenia — dla zrébków, rozwiniecie powierzchni których uzyskano: A — przez podział, B — przez przewiercenie

Fig. 6. Course of wood pulping and delignification as a function of cooking time-for chips with surface developed: A — by division; B — by drilling holes

rozwinęcia powierzchni nie powinna wpływać na wyniki roztwarzań. Przypuszczenie powyższe zostało potwierdzone w serii doświadczeń, polegającej na roztwarzaniu w stałych warunkach zrębków modelowych o jednakowej sumarycznej powierzchni zewnętrznej, której rozwinięcie uzyskano jednak różnymi drogami, a mianowicie: część wyjściowych modelowych zrębków sześciennych o boku 20 mm przecinano na dwie równe części, oddzielnie w trzech różnych płaszczyznach (zrębki A), część zaś — przewiercano na wylot otworami o \varnothing 2,1 mm (również oddzielnie w trzech różnych płaszczyznach) w takiej ilości, aby powodowany przewierceniem wzrost ich łatwo dostępnej dla chemikaliów powierzchni był równy zwiększeniu powierzchni osiągniętemu przez podział sześciątów (zrębki B). Przebieg roztwarzania i delignifikacji obu rodzajów zrębków przedstawiono na rys. 6 i 7.



Rys. 7. Przebieg delignifikacji zrębków drewna, których powierzchnię rozwijano przez podział lub przez perforację
 Fig. 7. Course of delignification of wood chips with surface developed by division or by drilling holes

Wykresy na tych rysunkach wskazują na podobny dla obu rodzajów zrębków charakter przebiegu procesu roztwarzania, przy czym dla zrębków, których powierzchnię rozwijano w tej samej płaszczyźnie strukturalnej, delignifikacja przebiegała według tej samej krzywej (rys. 7). Również tu, podobnie jak w poprzednich seriach doświadczeń, ujawnił się wpływ udziału powierzchni dyfuzji na proces roztwarzania; zrębki, których powierzchnię rozwijano przez przecięcie lub przewiercenie w płaszczyźnie prostopadłej do osi pnia (zmniejszenie „długości“), wykazywały większą podatność na roztwarzanie od zrębków, których powierzchnię rozwijano w dwóch pozostałych płaszczyznach strukturalnych.

Wyraźny wzrost różnicy efektu roztwarzania zrębków o różnym udziale powierzchni uprzywilejowanej w ich sumarycznej (we wszystkich przypadkach stałej) powierzchni zewnętrznej w stadium warzenia po osiągnięciu temperatury maksymalnej, w którym chemikalia przenikają do drewna wyłącznie na drodze dyfuzji (1), pozwala ocenić, że aktywność powierzchni uprzywilejowanej z punktu widzenia podatności na przenikanie chemikaliów jest w danym przypadku równoznaczna z jej aktywnością dyfuzyjną.

Dyskusja wyników i wnioski z badań

Delignifikacja drewna w roztwarzaniu siarczanowym jest procesem bardzo złożonym, warunkowanym przez szereg czynników fizycznych, chemicznych i fizykochemicznych. Fakty: (a) że roztwarzaniu poddaje się surowiec wieloskładnikowy, o skomplikowanej budowie chemicznej oraz skomplikowanej i niejednorodnej strukturze, (b) że w reakcje z alkaliami wchodzi z różną prędkością i różnym nasileniem szereg różnorodnych pod względem charakteru składników chemicznych drewna, (c) że reakcje zachodzą w zmiennych warunkach termicznych, (d) że przechodzące do roztworu produkty reakcji ulegają różnym przemianom wtórnym i (e) że — przynajmniej w odniesieniu do późniejszych stadiów procesu — reakcje nie mają charakteru jednokierunkowego (11) — muszą skłaniać do zachowywania jak najdalej idącej ostrożności w formułowaniu uogólnień dotyczących prawidłowości w tym procesie i rządzących nim praw. Niemniej wydaje się, że przeprowadzone przez nas badania dają podstawę do sformułowania pewnych wniosków o ogólniejszym charakterze. Wnioski te dotyczą znaczenia wymiarów zrębków i wpływu związanych z tym czynników na mechanizm procesu roztwarzania w ogóle, a jego delignifikacji w szczególności.

Przy określonych wartościach parametrów procesu warzenia siarczanowego, warunkujących wielkość energii aktywacji reakcji prowadzących do roztworzenia drewna (temperatura i stężenie alkaliów), efekt roztwa-

rzania zależy od wielkości powierzchni reagującego drewna oraz od udziału w niej powierzchni uprzywilejowanych, tj. takich, które stawiają najmniejszy opór przenikaniu cieczy warzelnych do wnętrza zrębków. Taką powierzchnią uprzywilejowaną jest powierzchnia uzyskiwana w wyniku przecinania drewna w kierunku prostopadłym do osi jego pnia. W przeprowadzonych przez nas doświadczeniach modelowych, rozwijanie tej powierzchni stanowiło zmniejszenie długości zrębków.

Z danych literaturowych (1, 3, 6, 7, 12) oraz z praktyki przemysłowej wiadomo, że z trzech wymiarów liniowych konwencjonalnych zrębków fabrycznych największy wpływ na stopień roztworzenia i zawartość niedowarków w masie wywiera ich grubość. Pogląd ten znalazł potwierdzenie również w badaniach przeprowadzonych przez nas przy użyciu zrębków przemysłowych. Jak zatem pogodzić sprzeczność podanych wyżej faktów o stwierdzonym dominującym znaczeniu długości zrębków w przypadku badań modelowych, a dominującym wpływem ich grubości w przypadku badań ze zrębkami przemysłowymi?

Przyjmijmy na wstępie, zgodnie z nomenklaturą przemysłową, że pod pojęciem grubości zrębków rozumie się ich najmniejszy wymiar liniowy, abstrahując od tego, w jakiej leży on płaszczyźnie w stosunku do osi pnia drzewa poddanego rąbaniu. Rozpatrzmy następnie wpływ zmiany każdego z podstawowych wymiarów zrębków na ich powierzchnię zewnętrzną dla typowych zrębków przemysłowych, np. o wymiarach: grubość 4 mm, szerokość 30 mm i długość 24 mm. Jeden taki zrębek posiada sumaryczną powierzchnię płaszczyzn zewnętrznych równą 1872 mm²; jego przepołowienie w kierunku grubości — daje dwa zrębki o łącznej powierzchni równej 3312 mm² (przyrost powierzchni wynosi 1440 mm²), podział przez szerokość powoduje wzrost powierzchni do 2064 mm² (przyrost powierzchni wynosi 192 mm²), zaś podział przez długość — do 2112 mm² (przyrost powierzchni wynosi 240 mm²). Wynika stąd, że w przypadku przepołowienia zrębka w kierunku grubości uzyskuje się wzrost powierzchni płaszczyzn zewnętrznych drewna o 77%, w kierunku szerokości — o 10%, a w kierunku długości — o 13%. W podanym wyżej przykładzie, jak sądzimy typowym — jednorazowe przedzielenie zrębków w kierunku grubości przyniosło więc w efekcie około siedmiokrotnie większy przyrost ich powierzchni zewnętrznej niż przedzielenie zrębków w pozostałych dwóch kierunkach strukturalnych.

Dla zrębków o innych wymiarach zależność ta może mieć nieco inny wyraz liczbowy, jednakże zmiana grubości — jako najmniejszego wymiaru liniowego — zawsze będzie wpływać znacznie silniej na rozwinięcie zewnętrznej powierzchni drewna niż odpowiednie zmiany ich szerokości i długości.

W przeciwieństwie do tego, w przypadku zrębków modelowych w kształcie sześciangu, przedzielenie ich na dwie równe części w każdej z trzech płaszczyzn strukturalnych dawało w efekcie jednakowe zmiany zewnętrznej powierzchni drewna. Jeżeli zatem przy roztwarzaniu tego rodzaju zrębków ujawniły się widoczne różnice w przebiegu i efekcie delignifikacji drewna, to mogły one wynikać i wynikały jedynie z faktu różnej podatności poszczególnych płaszczyzn strukturalnych drewna na przenikanie chemikaliów. Stwierdzone uprzywilejowanie w tym względzie płaszczyzny prostopadłej do osi pnia, której udział w sumarycznej powierzchni zewnętrznej drewna wzrastał, w przypadku przyjętego przez nas sposobu przyrządzania zrębków modelowych, najsilniej przy zmniejszaniu ich długości, jest logicznym następstwem jej największego udziału w efektywnej powierzchni przekroju kapilarnie czynnego. Tego rodzaju uprzywilejowanie istnieje niewątpliwie również w przypadku zrębków przemysłowych, jego dodatni wpływ nie rekompensuje jednak w pełni różnic w przyrostach wielkości zewnętrznej powierzchni drewna przy dzieleniu zrębków przez grubość, przez długość, względnie szerokość. Dlatego właśnie zmniejszanie grubości zrębków przemysłowych wywiera w praktyce większy wpływ na proces roztwarzania niż odpowiednie zmiany pozostałych wymiarów. Należy jednak zdawać sobie sprawę z tego, że wpływ ten jest wypadkową: (a) korzystnego wpływu dużego wzrostu powierzchni zewnętrznej drewna i (b) ujemnego wpływu obniżenia udziału w niej powierzchni uprzywilejowanej.

Sumując powyższe rozważania można zatem stwierdzić, że zmiany wymiarów zrębków wpływają na proces roztwarzania siarczanowego w stopniu zależnym od:

1. ich wpływu na zmiany sumarycznej zewnętrznej powierzchni reagującego drewna;
2. ich wpływu na zmianę procentowego udziału powierzchni o różnej podatności na przenikanie roztworów chemikaliów w sumarycznej zewnętrznej powierzchni reagującego drewna.

Dominujący wpływ zmiany grubości w przypadku zrębków przemysłowych wynika jedynie z faktu, że stanowi ona najmniejszy wymiar liniowy zrębka. Pozytywny efekt zmniejszenia grubości zrębków jest jednak o tyle mniejszy od towarzyszącej mu zmiany zewnętrznej powierzchni drewna, o ile maleje przy tego rodzaju podziale zrębków udział najbardziej czynnej kapilarnie powierzchni drewna w sumarycznej jego powierzchni zewnętrznej.

Ponadto należy podkreślić, że wpływ wymiarów zrębków na proces roztwarzania siarczanowego, bardzo duży w początkowym jego stadium, maleje stopniowo w miarę przechodzenia od poziomego roztworzenia typowego dla mas półchemicznych, poprzez poziom odpowiadający roztwo-

rzeniu mas wysokowydajnych — do poziomu delignifikacji typowego dla mas celulozowych. Malejące znaczenie wymiarów zrębków wynika w tym przypadku ze zmiany charakteru reakcji warunkujących delignifikację drewna w różnych stadiach procesu. W początkowych jego stadiach mają one charakter powierzchniowy (decyduje szybkość penetracji chemikaliów), w dalszych — charakter strefowy (decyduje szybkość dyfuzji chemikaliów), a w stadium końcowym — charakter permutoidowy (decyduje szybkość reakcji chemicznych).

Dlatego ocenę mechanizmu delignifikacji należy ściśle łączyć z określonym jej poziomem. Próby uogólnień w oderwaniu od tego czynnika stanowią upraszczanie i spłykanie tego skomplikowanego zagadnienia.

W świetle wyników przeprowadzonych badań wypada wreszcie zwrócić uwagę na ważkie znaczenie jednorodności wymiarowej, ściślej biorąc — jednorodności powierzchni zewnętrznej zrębków, jako czynnika warunkującego jednorodność stopnia roztworzenia masy, a tym samym (13, 14, 15) jej własności użytkowe.

LITERATURA

1. Hartler N.: *Paperi ja Puu* 44, nr 7, 365 (1962).
2. Kulkarni G. R., Nolan W. J.: *Paper Ind.* 37, nr 2, 142, (1955). Nolan W. J.: *Tappi* 41, nr 10, 567 (1958).
3. Hartler N., Östberg K.: *Svensk Papperstidn.* 62, nr 15, 524 (1959).
4. Stone J. E.: *Tappi* 40, nr 7, 539 (1957).
5. Surewicz W., Modrzejewski K.: *Przegl. papiern.* 16, nr 7, 198 (1960).
6. Hartler N., Onisko W.: *Svensk Papperstidn.* 65, nr 22, 905 (1962).
7. Farkas J.: *Papir a Celulosa* 18, nr 7, 137 (1963).
8. Wardrop A. B.: „The Formation and Structure of Paper“ (F. Bolam), London 1962, s. 621.
9. Hobden J. E.: *APPITA Proc.* 10, 99 (1956).
10. Colombo P., Corbetta D., Pirotta A., Ruffini G.: *Svensk Papperstidn.* 63, nr 15, 457 (1960).
11. Surewicz W.: *Tappi* 45, nr 7, 570 (1962).
12. Nolan W. J.: *Paper Mill News* 76, nr 2, 20 (1953).
13. Pineo M. B.: *South Pulp Paper Manuf.* 5, nr 9, 52 (1952).
14. Surewicz W., Maj J., Borek S.: *Przegl. papiern.* 13, nr 12, 353 (1957).
15. Surewicz W., Olszewski J., Modrzejewski K.: *Zellstoff u. Papier* 10, nr 9, 329 (1961).

DYSKUSJA NAD REFERATEM W. SUREWICZA i K. MODRZEJEWSKIEGO

R. Borišek (ČSRS): Czy pracowano również ze zrębkami rozdrobionymi (shredded chips) i jakie są zdaniem autorów optymalne wymiary zrębów przy stosowaniu metody siarczanowej?

W. Surewicz: Badania prowadzono zarówno przy użyciu zrębków modelowych, jak i fabrycznych. Dotychczas jednak nie wytwarzamy w Polsce zrębków przy użyciu nowej techniki rozdrabniania (shredding).

Jeśli chodzi o określenie optymalnych wymiarów zrębków, nie sądzimy, aby możliwe było danie na to pytanie jednoznacznej, ogólnie obowiązującej odpowiedzi. Jesteśmy bowiem przekonani, że sedno zagadnień sprowadza się nie tyle do liniowych wymiarów zrębków, ile do zewnętrznej powierzchni wsadu drewna poddawanego roztwarzaniu i do udziału w tym wsadzie powierzchni o różnej aktywności kapilarnej. Ponadto, istotny wpływ na przebieg procesu roztwarzania ma także sposób rozdrabniania drewna i dlatego właśnie wydaje się, że zagadnienia te nie powinny być generalizowane i nie można udzielić ogólnej odpowiedzi na pytanie, jakie są optymalne wymiary zrębków dla roztwarzania siarczanowego.

Warto może przypomnieć w tym miejscu prace prof. Nolana z USA, który ogłosił w 1955 roku ogólne równanie delignifikacji, a następnie, badając proces roztwarzania w szerszym zakresie zmian wielkości zrębków, stwierdził, że równanie powyższe sprawdza się jedynie w odniesieniu do stosunkowo wąskiego przedziału zmian liniowych wymiarów zrębków.

L. Stockman (Szwecja): Zgadzam się z wyrażonym w referacie poglądem, że w poszczególnych stadiach procesu roztwarzania delignifikacja rządzona jest różnymi prawami i że w związku z tym proces tego jako całości nie można podporządkować samym tylko prawom bądź penetracji, bądź dyfuzji lub innym.

Przy okazji chciałbym zwrócić uwagę na niektóre czynniki związane z wpływem temperatury na proces alkalicznego roztwarzania. Podnosząc temperaturę powodujemy nie tylko przyspieszenie procesu delignifikacji, ale także stwarzamy większe niebezpieczeństwo nierównomiernego — pod względem szybkości — reagowania alkaliów ze składnikami drewna w poszczególnych warstwach zrębków. Szybkie zużywanie alkaliów na reakcje w zewnętrznych obszarach drewna może powodować, że ilość chemikaliów pozostająca na reakcje w wewnętrznych obszarach zrębków staje się niewystarczająca, co musi prowadzić do zwiększenia zawartości niedowarków. Przy niższych temperaturach warzenia, warunki procesu są bardziej sprzyjające otrzymywaniu mas jednorodnych pod względem stopnia roztworzenia i charakteryzujących się mniejszą zawartością niedowarków. Należy przy tym pamiętać, że klasyczne prawa fizyko-chemiczne rządzące procesami roztwarzania uwzględniają wpływ temperatury wyrażonej w skali temperatur bezwzględnych. Stosownie do tego, efekt podwyższenia temperatury np. ze 160 do 170° C wyrazi się nie

stosunkiem $\frac{170}{160}$ (=1,06), lecz stosunkiem $\frac{443}{433}$ (=1,02).

W. Surewicz: Cieszy nas zgodność zasadniczych poglądów z prof. Stockmanem, niemniej jednak widzimy znaczne różnice pomiędzy naszym stanowiskiem, a poglądami wyrażonymi w pracach dr Hartlera z Instytutu Celulozowego w Sztokholmie, który — opierając się na teoretycznych oznaczeniach aktywności kapilarnej różnych powierzchni drewna w środowisku silnie alkalicznym — przyjmował, że w warunkach procesu siarczanowego czynnik różnic aktywności dyfuzyjnej poszczególnych płaszczyzn strukturalnych drewna nie odgrywa istotnej roli. Wyniki naszych badań nie tylko, że nie potwierdzają tego poglądu, ale wykazują, że jest on niesłuszny.

STUDIES ON THE DELIGNIFICATION OF PINEWOOD IN SULPHATE PULPING

W. Surewicz and K. Modrzejewski

Institute of Pulp and Paper Technology, Technical University of Łódź, Łódź, Poland

Summary

The effect of wood surface area easily accessible to chemicals (external surface of chips) and of the way of its development by cutting wood in different structural planes on the course and result of sulphate pulping of pine wood was studied. Model chips in the form of cubes and cuboids of various size, prepared from sapwood of pine, were submitted to pulping under conventional conditions (active alkali charge 22,5%, sulphidity 26%, maximum temperature 172°C, liquid-to-wood ratio 4,5:1). Some additional experiments were carried out on perforated chips. Basic relationships were checked for mill chips.

As a result of investigations performed the very complex character of wood delignification during sulphate cooking has been confirmed. It was shown that in the initial stage of the process the course of delignification is determined by reactions of a topochemical (surficial) character, in further stages — by reactions of zonal character, while reactions occurring in the final cooking stage are of permutoidal character.

A pronounced dependence of the total effect of pulping firstly upon external surface area of reacting wood, secondly upon capillar activity of this surface was stated. It has been shown that lowest resistance to penetration of the cooking liquor inside the chips exerts the cross-sectional surface of the wood. Changes of chips dimensions affect the sulphate pulping process (the delignification) to an extent depending upon: 1. their effect on the change of total surface of the digester charge;

2. their effect on the change of the percentile portion of surfaces with various susceptibility to the chemical solutions transportation in the total external surface area of reacting wood. The predominant influence of the thickness changes with mill chips results only from the fact that thickness is a linear dimension of chip, diminishing of which affects most strongly the development of external surface of wood contained in a given chip charge.

Finally, the necessity of discussing the delignification process mechanism in strict connection with its definite level and the great importance of dimensional homogeneity of chips under mill conditions have been emphasised.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ СОСНОВОЙ ДРЕВЕСИНЫ В ПРОЦЕССЕ СУЛЬФАТНОЙ ВАРКИ

В. Суревич и К. Моджеевски

Кафедра Технологии Целлюлозы и Бумаги Лодзинской Политехники, Лодзь, Польша

Резюме

В порядке исследования механизма процесса делигнификации провели оценку влияния величины поверхности древесины легко доступной для химикатов (наружная поверхность щепы) и способа разворачивания этой поверхности (размельчение древесины по различным структурным плоскостям) на ход и эффект сульфатной варки. В обычных условиях (количество активной щелочи 22,5%, сульфидность варочного щелока 26%, максимальная температура 172° С, гидромодуль 4,5 : 1) производили варку модельной щепы в виде кубов и прямоугольных параллелепипедов различных размеров, приготовленных из заболони сосновой древесины. Часть опытов провели на щепе с перфорацией. Основные зависимости проверили для промышленной щепы.

Результаты проведенных исследований подтвердили очень сложный характер процесса делигнификации древесины во время сульфатной варки. Доказано, что в начальной стадии ход процесса делигнификации обуславливают реакции поверхностного характера, в более поздних стадиях — реакции зонального характера, в конечной стадии варки происходят реакции пермутоидного характера.

Констатировали четко выраженную зависимость суммарного эффекта варки от величины наружной поверхности реагирующей древесины с одной стороны, и от капиллярной активности этой поверхности — с другой стороны. Доказано при этом, что самое меньшее сопротивление про-

никновению варочной жидкости во внутрь щепы оказывает поверхность полученная при разрезе древесины в направлении перпендикулярном к оси ствола. Изменения размеров щепы влияет на процесс сульфатной варки (делигнификации) в степени зависимой от: 1. их влияния на изменение суммарной наружной поверхности древесины загруженной в варочный котел, 2. их влияния на изменение процентной доли поверхности с различной пропускаемостью растворов химикатов в суммарной поверхности реагирующей древесины. Преимущественное влияние изменения толщины в случае производственной щепы следует отсюда, что толщина является тем линейным размером щепы, которого уменьшение влияет сильнее всего на развёртывание наружной поверхности древесины, находящейся в определённом количестве щепы.

Обратили внимание на необходимость тесного сочетания оценки механизма процесса делигнификации с определенным её уровнем, а также на большое значение однородности размеров щепы в производственных условиях.