

UNIWERSALNE RÓWNANIE DLA OCENY PROCESÓW DELIGNIFIKACJI

J. SCHMIED, V. KUBELKA, A. KÜFFER

Instytut Badawczy Celulozowo-Papierniczy, Bratysława, Czechosłowacja

Przy ocenie reakcji delignifikacji pożądana jest znajomość zależności między zmieniającymi się zawartościami ligniny i wielocukrów. Zależność ta winna zawierać najmniejszą ilość stałych charakteryzujących badany proces. Tak długo dopóki tego rodzaju rozwiązanie nie jest znane, wyniki można podawać tylko w postaci mało przejrzystych tablic i wykresów, a dyskusja nad nimi bywa często trudna.

Na pierwszy rzut oka wydaje się, że przy obecnym stanie kinetyki procesu delignifikacji nie będzie jeszcze możliwe wyprowadzenie wszechstronnie ważnej zależności dla układu „wielocukry — lignina“. Dziś jednak chcielibyśmy udowodnić, że zagadnienie to może być rozwiązane, gdy wyjdzie się z najbardziej prostych wzorów dotyczących kinetyki.

Z punktu widzenia mechanizmu właściwego usuwania ligniny utrzymujemy, że proces ten nie może być reakcją pierwszego rzędu, ponieważ jego szybkość zależy nie tylko od stężenia ligniny, ale także od stężenia chemikaliów delignifikujących. Jeżeli pominiemy spowodowane szeregiem czynników dodatkowe trudności, jak np. dyfuzję, reakcje uboczne itp., wydaje się rzeczą prawdopodobną, że chodzi tu o mechanizm reakcji drugiego rzędu, przynajmniej w zakresie chemicznej części procesu ekstrakcji ligniny. Reakcje delignifikacji prowadzone są, naturalnie, w obecności nadmiaru chemikaliów. Dlatego też traktowanie to znajduje się w zakresie reakcji kryptocząsteczkowych, które, formalnie biorąc, są reakcjami pierwszego rzędu. Taki rząd reakcji, z większymi lub mniejszymi odchyleniami, wynika z szeregu prac badawczych.

Jeżeli skomplikowana właściwa delignifikacja — formalnie biorąc — przebiega mniej więcej według reakcji pierwszego rzędu (z wyjątkiem metody obojętnego siarczynu), spodziewamy się, że będzie rzeczą możliwą przeprowadzenie oceny ekstrakcji części węglowodanowej także w podobny sposób.

Ekstrakcja wielocukrów z punktu widzenia swego mechanizmu uwarunkowana jest bowiem hydrolizą, która wśród reakcji homogenicznych jest dokładnie reakcją kryptodwucząsteczkową pierwszego rzędu. W przypadku heterogenicznej reakcji delignifikacji, na przebieg jej wpływa jednak szereg dalszych czynników fizyko-chemicznych i chemicznych. Wpływ ten jednak nie może być znacznie większy niż ten, jaki obserwujemy przy właściwym usuwaniu ligniny.

Z punktu widzenia hydrolizy, węglowodanowa część surowca roślinnego jest stosunkowo niejednolita. Już w najstarszych pracach dotyczących mechanizmu roztwarzania siarczanowego i siarczynowego wspomina się, że podczas roztwarzania hemicelulozy rozpuszczają się stopniowo, a część odporna, która w normalnych warunkach roztwarzania nie ulega rozpuszczeniu pod wpływem hydrolizy, pozostaje w masie. Substancje węglowodanowe zawierają więc pewną określoną część połączeń nietrwałych i odpornych. Obie te części podlegają jednak hydrolitycznemu działaniu rozpuszczania w procesie delignifikacji i tu należy dodać, że połączenia odporne rozpuszczają się także, ale naturalnie znacznie wolniej niż nietrwałe. Każda z tych części jest jednak niejednorodna. Powinna więc zawierać frakcje, które różnią się pod względem szybkości rozpuszczania i dlatego może ona reagować wielokierunkowo. Jeżeli każdą frakcję danej części podporządkuje się mechanizmowi hydrolitycznej reakcji pierwszego rzędu z odpowiednią stałą szybkości, wtedy hydroliza całej części przebiega mniej więcej także według kinetycznego równania reakcji pierwszego rzędu, o ile tylko stałe szybkości dla całego zespołu frakcji jednej części różnią się znacznie od stałych dla zespołu frakcji drugiej części. Założenie to jest słuszne w przypadku roztwarzań kwaśnych i alkalicznych.

Jest więc rzeczą jasną, że rozpuszczanie ligniny i nietrwałych oraz odpornych połączeń węglowodanowych, formalnie biorąc, można traktować jako reakcję pierwszego rzędu w większym lub mniejszym przybliżeniu dla wszystkich pozostałych metod delignifikacji.

Zgodnie z poprzednim rozważaniem, drewno stanowi faktycznie mieszaninę trzech samodzielnych składników: ligniny, której zawartość oznaczmy jako „L“, nietrwałych połączeń — o zawartości „H“ i odpornych połączeń — o zawartości „C“.

Zawartości składników wyrażone są w procentach w stosunku do wyjściowego drewna.

Jeżeli usuwanie wszystkich trzech składników przebiega jednocześnie zgodnie z mechanizmem reakcji pierwszego rzędu, przebieg reakcji delignifikacji można przedstawić za pomocą następujących równań:

$$-\frac{dL}{dt} = k_L (L - L_r)$$

$$-\frac{dH}{dt} = k_H \cdot H$$

$$-\frac{dC}{dt} = k_C \cdot C$$

gdzie: L_r oznacza ligninę pozostałą, której nie udało się usunąć przez przedłużenie reakcji delignifikacji. Symbole k_L , k_H , k_C oznaczają stałe szybkości reakcji cząstkowych.

Ponieważ równania różniczkowe są wzajemnie od siebie niezależne, możemy je oddzielnie scałkować.

Otrzymamy wtedy:

$$\frac{L - L_r}{L_o - L_r} = e^{-k_L \cdot t}$$

$$\frac{H}{H_o} = e^{-k_H \cdot t}$$

$$\frac{C}{C_o} = e^{-k_C \cdot t},$$

gdzie L_o , C_o , H_o oznaczają zawartość odpowiednich składników w wyjściowym surowcu roślinnym.

Część węglowodanowa produktu P (w stosunku do drewna wyjściowego) odpowiada w każdej chwili reakcji:

$$P = H + C,$$

co przy użyciu wyżej przytoczonych równań daje:

$$P = H_o \cdot e^{-k_H t} + C_o \cdot e^{-k_C t},$$

Gdy oznaczamy $k_H/k_L = K_H$, a $k_C/k_L = K_C$, otrzymamy zależność:

$$P = H_o \left(\frac{L - L_r}{L_o - L_r} \right)^{K_H} + C_o \left(\frac{L - L_r}{L_o - L_r} \right)^{K_C}.$$

Ponieważ $L_o + H_o + C_o = 100$, ostateczne równanie posiada następującą postać:

$$P = (100 - L_o - C_o) \left(\frac{L - L_r}{L_o - L_r} \right)^{K_H} + C_o \left(\frac{L - L_r}{L_o - L_r} \right)^{K_C} \quad (1)$$

Należy dodać, że do sumy wielocukrów trzeba doliczyć także składniki towarzyszące produktowi (żywica, popiół itd.), które przy danym oznaczeniu ligniny przypadają na część węglowodanową, przy czym niektóre występują jako połączenia nietrwałe, inne — jako odporne.

Obecnie przeanalizujemy szczegółowo końcowe równanie. Stałe K_H i K_C są to niemianowane wartości, które możemy określić jako: „względna

stałą szybkości hydrolizy składników nietrwałych“ i „względną stałą szybkości hydrolizy składników odpornych“.

Względność tych wartości jest bardzo korzystna, ponieważ określa ona jednoznacznie ile razy szybciej, w porównaniu z ligniną, ekstrahują się z drewna składniki nietrwałe i składniki odporne w danych warunkach procesu delignifikacji.

Jeszcze ważniejsze jest to, że względność stałych K_H i K_C uniemożliwia usunięcie czasu z ostatecznego końcowego równania, dotyczącego przebiegu procesu delignifikacji. Czas jest bowiem bardzo niewygodną zmienną, szczególnie podczas badań kinetyki tego rodzaju procesów, gdzie temperaturę delignifikacji osiąga się stosunkowo wolno, tak, że reakcja nie przebiega od początku izotermicznie.

Jeżeli chodzi o wielkości C_o , względnie H_o , to jasne jest, że odróżnienie ich wzajemnie od siebie będzie możliwe tylko wtedy, gdy $K_H \gg K_C$. Gdy przeciwnie $K_H = K_C$, oznacza to zgodność obu składników węglowodanowych, tak, że delignifikację można przedstawić za pomocą prostego równania:

$$P = P_o \left(\frac{L - L_r}{L_o - L_r} \right)^{K_p} \quad (2)$$

Jest rzeczą oczywistą, że z szeregu doświadczalnych danych, wyrażonych za pomocą wartości L i P , będzie możliwe ustalenie nieznanych wielkości K_H , K_C i C_o tym bardziej, im większa będzie różnica między K_H i K_C . Praktycznie biorąc osiąga się to w przypadku roztwarzania kwaśnych i alkalicznych. W przypadku roztwarzania półkwaśnego natomiast, gdzie różnica między K_H i K_C jest mało wyraźna, przy oznaczaniu nieznanych K_H , K_C i C_o występuje pewna określona zmienność. Zmienność tę można zmniejszyć przez zwiększenie ilości badań i przez zabezpieczenie dokładności wyników eksperymentalnych. Pozostaje więc obecnie zająć się zagadnieniem ważności teoretycznego równania dla rzeczywistego procesu delignifikacji.

Zależność ta powstała z równań, które zakładają, że jest to reakcja pierwszego rzędu, a reakcje między poszczególnymi składnikami przebiegają niezależnie od siebie oraz, że reaktywność tych składników jest jednokierunkowa. Naturalnie żadna rzeczywista reakcja delignifikacji nie odpowiada tym założeniom, co zresztą wykazaliśmy we wstępie.

Jeżeli potraktowalibyśmy równanie jako przybliżone określenie przebiegu rzeczywistej delignifikacji, stracilibyśmy wiele korzystnych informacji. Dlatego stosujemy tu pożyteczny zwrot z chemicznej termodynamiki, za pomocą którego określa się dla poszczególnych substancji tak zwany stan znormalizowany. Stan ten jest czysto hipotetyczny, mimo to posiada znaczenie przy ocenie rzeczywistych reakcji złożonych. Stan rzeczywisty jest

przy tym zastępowany za pomocą pewnych przekształceń stanem znormalizowanym, który określony jest dokładnie odpowiednimi warunkami.

W naszym przypadku rozważamy podobnie nad znormalizowaną reakcją delignifikacji. Nasza znormalizowana reakcja powinna być określona warunkami, które wyrażają poprzednie równania różniczkowe i początkowe warunki. Gdy posiadamy możliwość określania rzeczywistej reakcji delignifikacji za pomocą równania, które jest wypadową warunków znormalizowanej izotermicznej reakcji, możemy zastąpić rzeczywisty, skomplikowany pod względem termicznym i nieprzejrzysty układ — dokładnie zdefiniowanym układem izotermicznym z trzema określonymi stałymi, a mianowicie K_H , K_C i C_o . Wtedy możemy powiedzieć, że badana rzeczywista reakcja przebiega tak, jak reakcja o określonych stałych K_H , K_C i C_o . Zaletą tego zwrotu polega na tym, że za pomocą jednego równania reakcji znormalizowanej możemy porównać różne, w dowolnych rzeczywistych warunkach przeprowadzone sposoby delignifikacji. Możemy więc porównywać reakcje izotermiczne z nieizotermicznymi, reakcje przebiegające w ługach powarzelnych z recyrkulacji z reakcjami w czystych roztworach, reakcje jednostopniowe i wielostopniowymi itd. Możemy nawet postępować tak w przypadku metod delignifikacji, w których występuje nieco różny rząd reakcji, jak np. w przypadku metody obojętnego siarczynu.

Wynikami takich analiz badań delignifikacji są więc trzy dane: K_H , K_C , C_o , które są wystarczające dla charakterystyki dowolnej reakcji delignifikacji, przedstawionej w układzie współrzędnych: $P-L$.

Równanie znormalizowanej reakcji delignifikacji może być wykorzystane dla oceny dokładności danych doświadczalnych, lub też przemysłowych. O ile z danych tych bez większych odchyłeń nie uda się obliczyć zależności (1), wtedy niektóre wyniki są niewłaściwe. Te złe wyniki możemy łatwo wykryć, gdy równanie (1) rozwiążemy na maszynie analogowej metodą graficzną. Równanie znormalizowanej reakcji delignifikacji można z powodzeniem wykorzystać dla zmniejszenia ilości badań, które potrzebne są dla ustalenia dalszych informacji, dotyczących określonej metody delignifikacji. Gdy np. chcemy znać skład mas celulozowych wysokowydajnych i półchemicznych, otrzymanych w wyniku danego procesu delignifikacji, który zbadaliśmy już przedtem z punktu widzenia zwykłych mas celulozowych dla tych samych warunków, poszukiwane dane możemy ustalić bezpośrednio przez obliczenie za pomocą równania (1), przy czym stałe K_H , K_C , C_o otrzymujemy z poprzednich roztwarzań zwykłej masy celulozowej.

Obliczenie wartości K_H , K_C , C_o z danych doświadczalnych, którymi dla badanej masy celulozowej jest para wartości L , P , gdzie poszczególne próby różnią się wzajemnie od siebie w zależności od czasu roztwarzania,

nie jest na tyle proste, abyśmy mogli uważać technikę obliczenia za oczywistą.

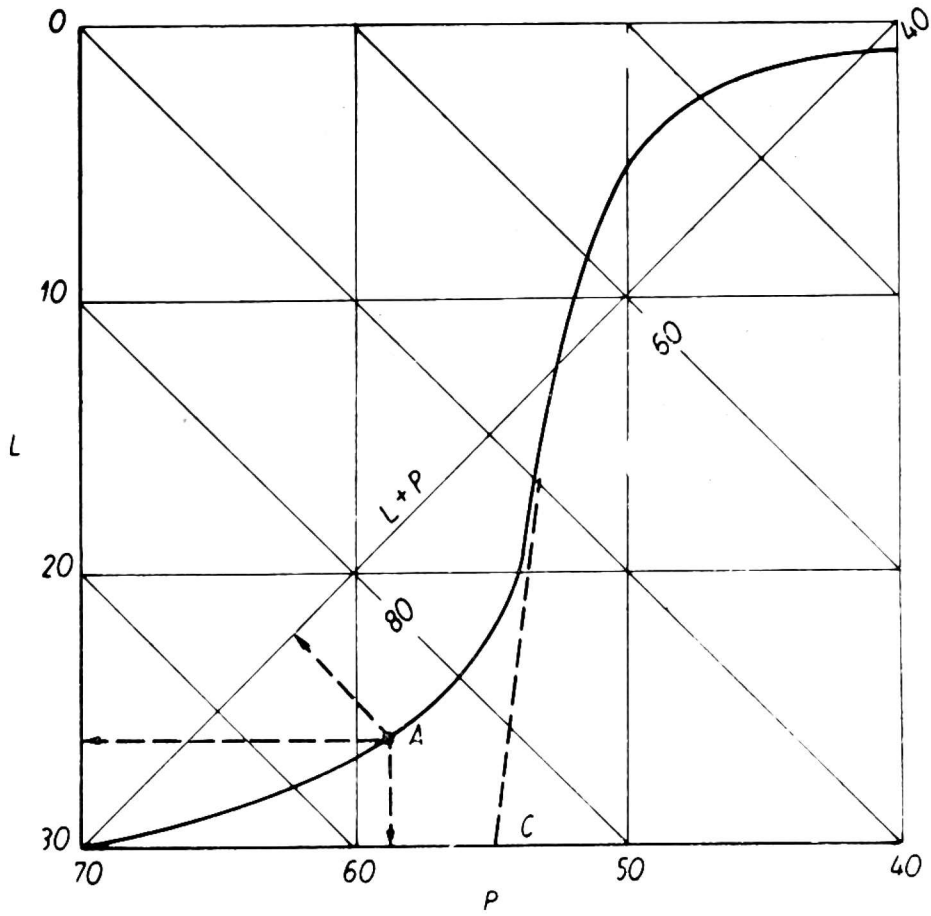
Najprostszym, ale równocześnie najdłuższym sposobem rozwiązania równania (1) jest przybliżone obliczenie liczbowe. Dane doświadczalne nanosi się najpierw na wykres ekstrakcji. W oparciu o przebieg krzywej delignifikacji wybieramy przybliżone wartości K_H , K_C , C_0 i oznaczamy ligninę pozostałą w masie L_r , to znaczy wartość L , przy której funkcja $L = f(P)$ posiada względne minimum, tj. gdy $\frac{dL}{dP} = 0$

Wartość L_r ustalamy łatwo, bądź przez bezpośredni odczyt, bądź też ekstrapolację z wykresu ekstrakcji. W przypadku zazwyczaj stosowanych metod delignifikacji $L_r = 0,5$. Wartości podstawiamy do równania (1) i obliczamy przebieg funkcji $P = f(L)$. Obliczoną funkcję P porównujemy na wykresie z doświadczalną funkcją P i zależnie od wyniku poprawiamy poprzednio wybrane wartości K_H , K_C , C_0 . Powtarzamy obliczenia dla nowych wartości i wyniki porównujemy ponownie. Wybór wartości K_H , K_C , C_0 poprawiamy tak długo, aż uzyskamy wartości zgodne dla obliczonej i dla doświadczalnej wielkości P .

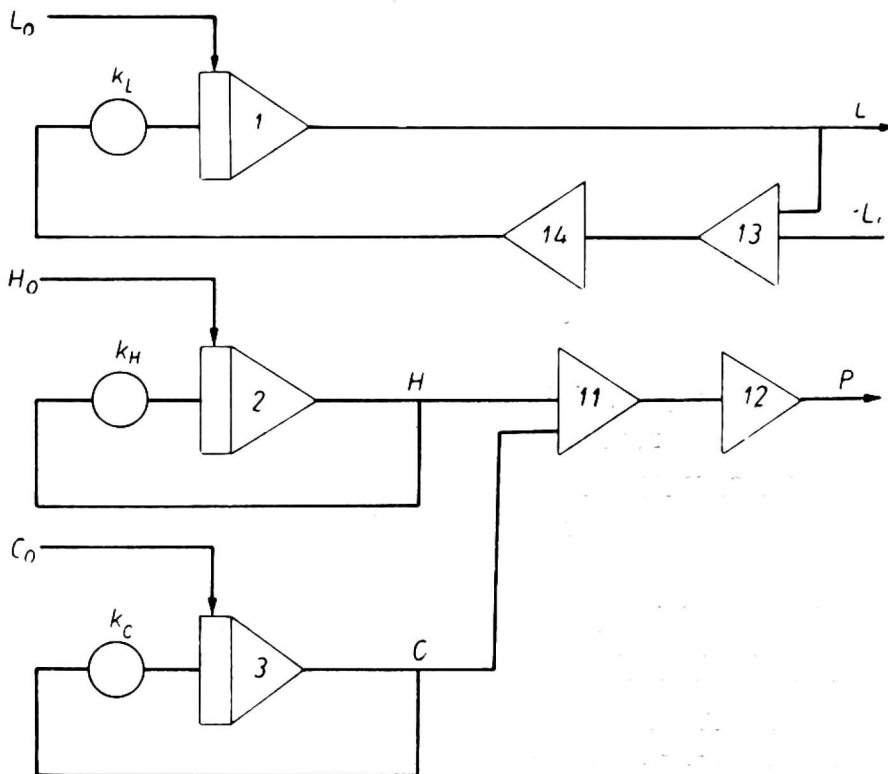
Bardziej celowe i bardziej proste jest rozwiązanie równania znormalizowanej reakcji delignifikacji za pomocą maszyny analogowej metodą graficzną. W przypadku tej metody, wyniki eksperymentalne nanosi się na wykres ekstrakcji graficznie, sposób czego opracowaliśmy niedawno dla badań nad delignifikacją. Własności tego wykresu pokazane są wyraźnie na rysunku 1. Osie współrzędnych P i L są liniowe, posiadają ten sam współczynnik i przebiegają w stosunku do siebie prostopadle. Przekątną kwadratu $L - P$ jest oś wydajności $L + P$, która jest także liniowa. Wartości: L , P , $L + P$ dowolnego punktu krzywej ekstrakcji (np. punktu A na rys. 1) otrzymuje się, gdy przeprowadzi się prostopadłą do osi L , P , $L + P$. Doświadczalny wykres delignifikacji nanosi się na wykres współrzędnych maszyny liczącej i rozwiązywanie powtarza tak długo, dopóki obraz uzyskanej za pomocą maszyny funkcji P nie będzie zgodny z doświadczalną funkcją P .

Elementy maszyny analogowej są przy tym tak połączone, że rozwiązują wyjściowe równanie różniczkowe. Podstawowe połączenie jest bardzo proste (patrz rys. 2). Wzmacniacze 1, 2, 3 służą do całkowania, wzmacniacze 11 i 13 — do dodawania, a 12 i 14 — do przekształcania. Wzmacniacze do całkowania ustawia się dla wartości początkowych L_0 , H_0 i C_0 .

Gdy potencjometr k_L nastawimy na jednakową wartość, potencjometry k_H , k_C podają bezpośrednio wartości K_H i K_C . Za pomocą tych dwu potencjometrów otrzymujemy rozwiązanie. Metoda ta jest także przybliżona, jednak naturalnie szybsza, ponieważ poszczególne odczyty trwają tylko kilka minut. Jest rzeczą możliwą rozwiązanie powyższego problemu



Rys. 1. Sposób sporządzania wykresu delignifikacji
 Fig. 1. Method for plotting a delignification curve



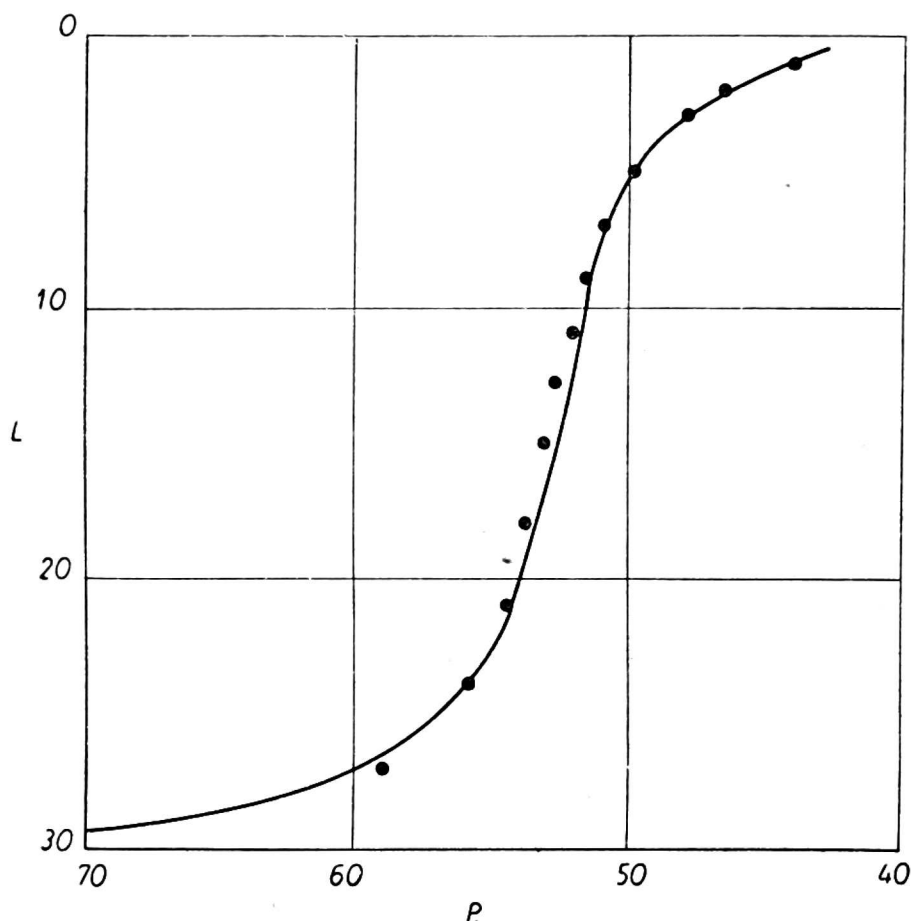
Rys. 2. Schemat połączeń elementów maszyny analogowej
 Fig. 2. A system of the analog computer used

już na najmniejszej maszynie analogowej. W naszej pracy posługiwaliśmy się czeskim analizatorem różniczkowym MEDA.

W celu sprawdzenia dokładności równania (1) wykorzystaliśmy dużą ilość doświadczalnych danych z próbnymi roztwarzaniem siarczanowymi, kwaśnymi i półkwaśnymi siarczynowymi o zasadzie sodowej oraz roztwarzaniem metodą obojętnego siarczynu.

Nieizotermiczne roztwarzanie siarczanowe

Wyniki otrzymaliśmy z laboratoryjnych roztwarzeń, przeprowadzonych w naszym instytucie w 1-litrowych bombach Hägglunda w następujących warunkach:



Rys. 3. Krzywa delignifikacji dla nieizotermicznego roztwarzania siarczanowego

Fig. 3. Delignification curve for non-isothermic sulphate pulping

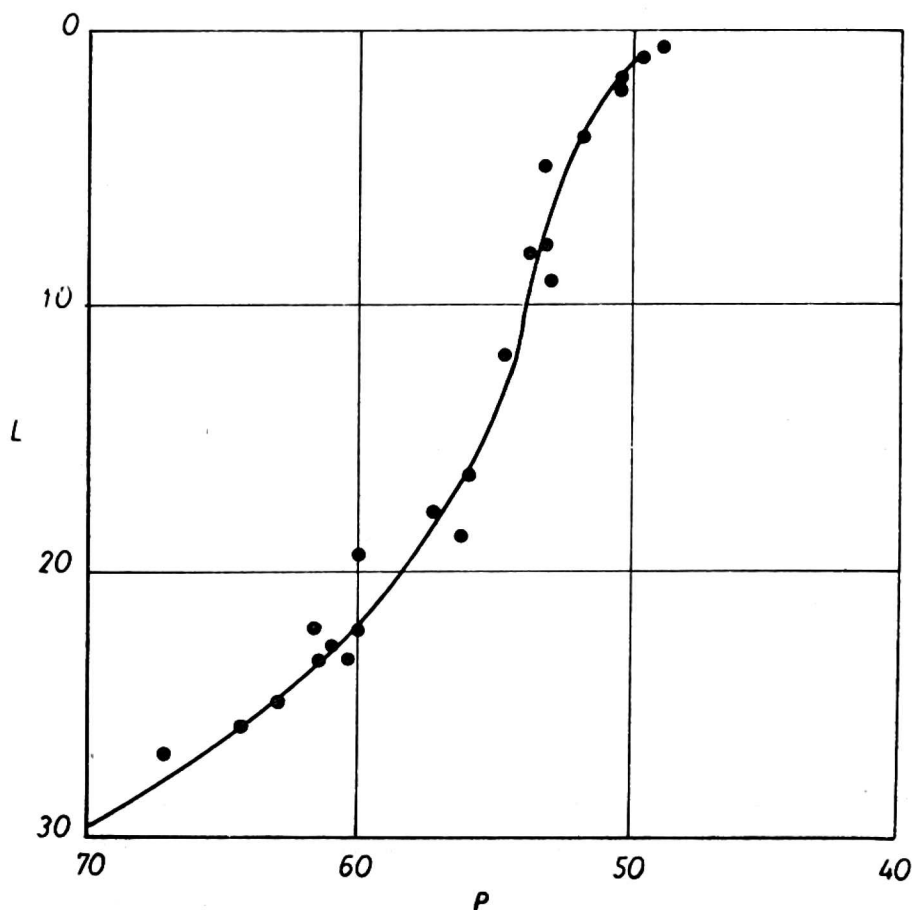
Drewno świerkowe składowane; zrębki sortowane. Ilość alkaliów 16% Na_2O w stosunku do bs. drewna; siarczkowość ługu 25%; moduł cieczy 4:1; temperatura roztwarzania 170°C .

Wydajność masy celulozowej oznaczano bezpośrednio przez zważenie, a zawartość ligniny oznaczano w masie sortowanej. Masy bardziej twarde rozwłókniano najpierw w laboratoryjnym rozwłókniaczu Asplund'a.

Z 62 danych doświadczalnych utworzyliśmy zespoły, których wartości średnie oznaczono punktami na rys. 3. Krzywa przebiegająca w sposób ciągły ilustruje obliczoną za pomocą równania (1) funkcję P .

Nieizotermiczne roztwarzanie siarczynowe o zasadzie sodowej

Dane doświadczalne pochodziły z pracy pracowników badawczych Instytutu Celulozowo-Papierniczego, którzy przeprowadzili delignifikację zrębków świerkowych za pomocą kwasu warzelnego zawierającego 5% SO_2 ogólnego, 1,0—1,1% SO_2 związanego, stosując moduł cieczy 4:1 i końcową temperaturę roztwarzania 140°C . Dla naszych celów wykorzystaliśmy 34 wyniki z roztwarzań laboratoryjnych w 1-litrowych bombach Hägglunda i 2 wyniki z roztwarzań półtechnicznych, prowadzonych w warniku o pojemności 1 m^3 .



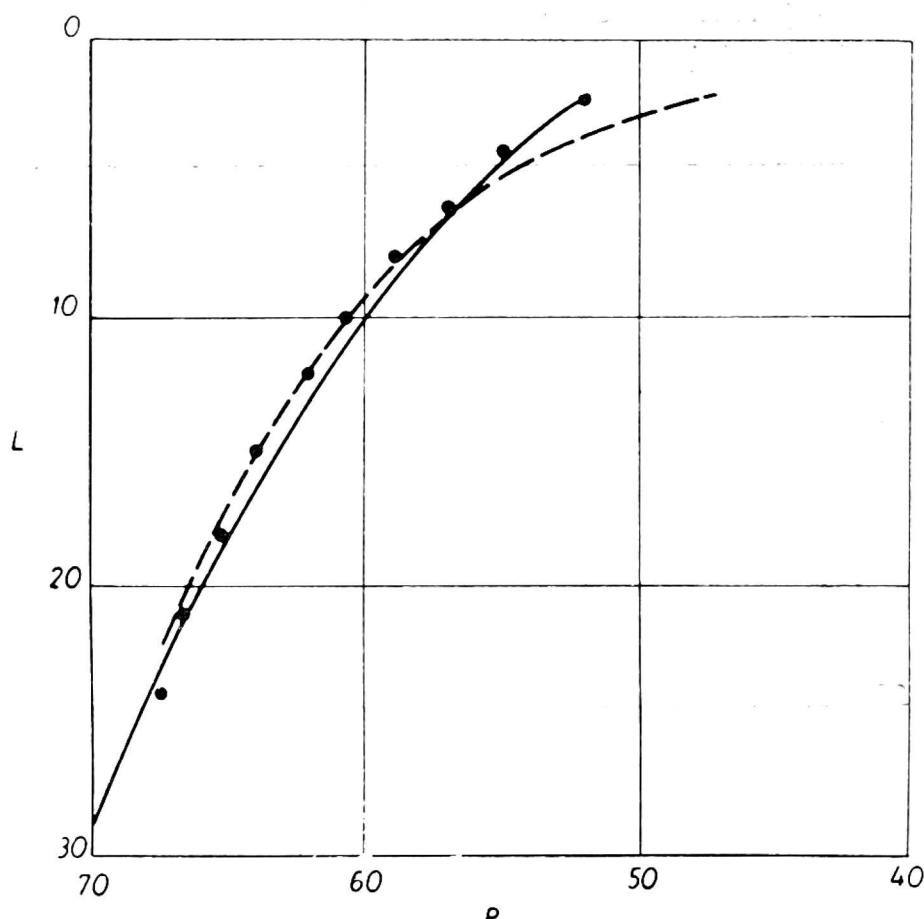
Rys. 4. Krzywa delignifikacji dla nieizotermicznego roztwarzania metodą siarczynową o zasadzie sodowej

Fig. 4. Delignification curve for non-isothermic Na-sulphite pulping

Na rys. 4 została naniesiona tylko część punktów doświadczalnych. Pominięto te punkty, które się wzajemnie pokrywają. Linia przerywana odpowiada funkcji P obliczonej według równania (1).

Nieizotermiczne roztwarzania metodą kwaśnego siarczynu sodu

Wykorzystaliśmy tu wyniki z 79 próbnych roztwarzań. We wszystkich roztwarzaniach, delignifikacji poddawano składowane drewno świerkowe, a gotowania przeprowadzano w 1-litrowych bombach Hägglunda. pH cieczy warzelnej wynosiło 4,5, zawartość ogólnego SO_2 — 4,0—4,5%, moduł cieczy — 3,5 : 1 i 4 : 1, temperatura końcowa 160°C . Dalsze traktowanie masy prowadzono w zwykły sposób, podany przy masach siarczanowych. Wyniki oceniano zespołami, których średnie wartości odpowiadają punktom na rys. 5. Krzywa nakreślona linią ciągłą odpowiada funkcji P obliczonej według równania (1), nakreślona linia przerywana — funkcji P obliczonej według równania (2).



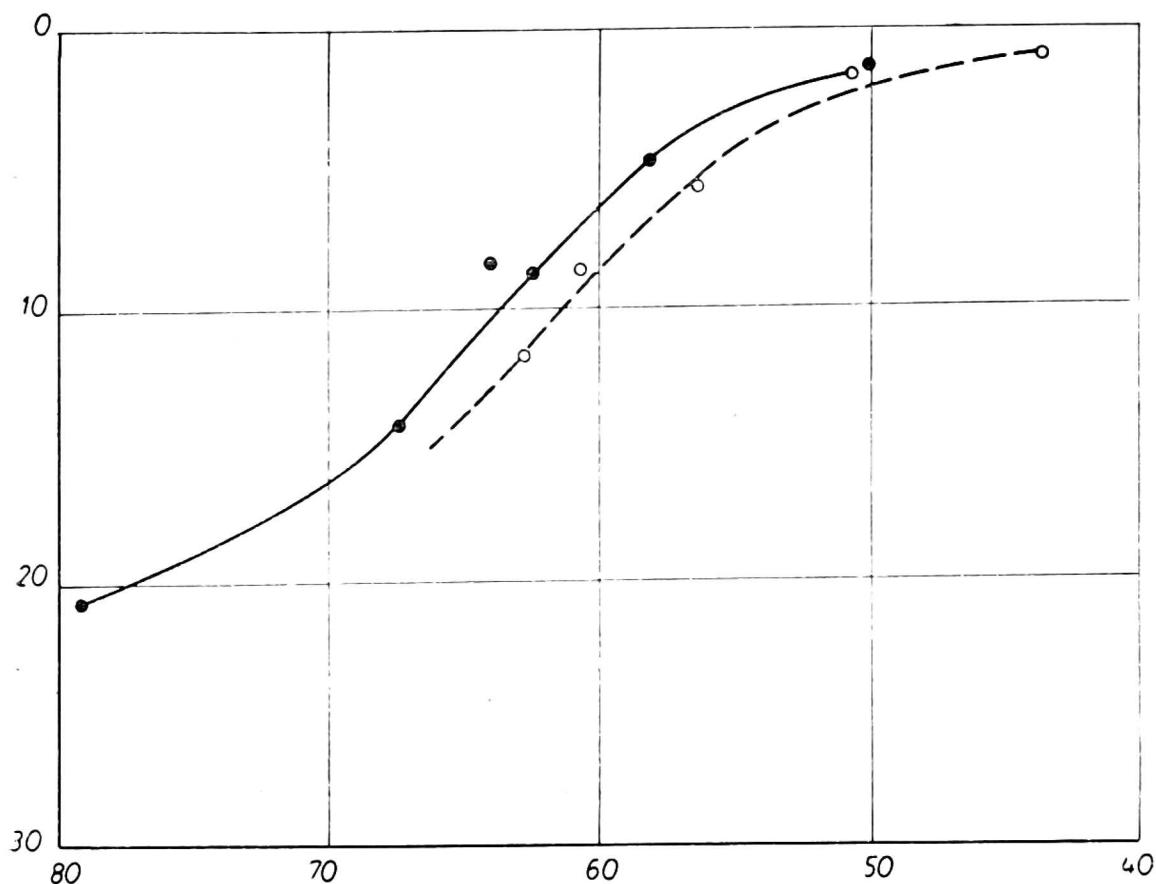
Rys. 5. Krzywa delignifikacji dla nieizotermicznego roztwarzania metodą kwaśnego siarczynu sodu

Fig. 5. Delignification curve for non-isothermic sodium bisulphite pulping

Izotermiczne roztwarzania metodą obojętnego siarczynu

Dane doświadczalne (punkty na rys. 6) wzięto z pracy Walter'a. Roztworzenia jego przeprowadzono izotermicznie przy użyciu cienkich zrębków z drewna osiki. Moduł roztwarzania wynosił 13 : 1, stężenie roz-

tworu delignifikującego — 110 g/l Na_2SO_3 , temperatura roztwarzania — 173°C (na rys. 6 — kropki) i 186° (na rysunku 6 — kółka). Krzywe przeprowadzone przez punkty ilustrujące doświadczenia odpowiadają funkcji P obliczonej według równania (1).



Rys. 6. Krzywa delignifikacji dla izotermicznego roztwarzania drewna osiki metodą obojętnego siarczynu sodu

Fig. 6. Delignification curve for isothermic pulping of aspen wood by the neutral sulphite method

Materiał doświadczalny i jego ocena na rys. 3 do 6 dowodzą, że dowolna rzeczywista reakcja delignifikacji może być dokładnie określona za pomocą równania znormalizowanej reakcji delignifikacji. Stałe znormalizowanej reakcji, które kształtują poszczególne typy badanych rzeczywistych reakcji, zebrano w tab. 1.

Jest rzeczą niespodziewaną, że w przypadku kwaśnych i alkalicznych roztwarzań świerka otrzymaliśmy wspólną wartość $C_o = 55$. Wyjątek stanowi być może tylko półkwaśne roztwarzanie siarczynowe o zasadzie sodowej, gdzie — na skutek niespełnienia zależności $K_H \gg K_C$ — występuje pewna zmienność w wyborze C_o . Stosując wartość $C_o = 55$ i równanie (1) otrzymujemy jednak także tutaj lepszy przebieg funkcji P niż przy pomocy równania (2), jak pokazują kreski i wyznaczone na drodze doświadczanej punktu na rys. 5.

W przypadku metody roztwarzania, gdzie K_H jest trochę wyższe niż K_C , zmienność w wyborze C_o jest bardzo mała. Tak na przykład, w przy-

Tabela 1

Stałe równania (1) dla zbadanych procesów delignifikacji

Roztwarzanie	Ciecz warzelna	Moduł cieczy	Temperatura końcowa (°C)	Drewno	L_0	L_r	H_0	C_0	K_H	K_C
Siarczanowe	siarczkowość 25%, 16% Na ₂ O w stos. do drewna	4:1	170	świerk	29,7	0,5	15,3	55,0	12	0,055
Kwaśne siarczynowe o zasadzie sodowej	Ogólne SO ₂ : 50 g/l, związ. SO ₂ 10—11 g/l	4:1	140	świerk	29,7	0,5	15,3	55,0	3,6	0,026
Półkwaśne siarczynowe o zasadzie sodowej	SO ₂ : 40—45 g/l pH = 4,5	4:1	160	świerk	29,7	0,5	15,3	55,0	0,7	0,030
					—	—	—	$P_0=70,3$	—	$K_p=0,126$
Metodą obojętnego siarczynu	Na ₂ SO ₃ : 110 g/l	13:1	173	osika	20,5	0,5	11,5	68,0	5	0,090
		13:1	186	osika	20,5	0,5	13,5	66,0	6	0,10

padku badanego gotowania siarczanowego, które według tablicy 1 posiada następującą zależność dla P :

$$P = 15,3 \left(\frac{L - 0,5}{29,2} \right)^{12} + 55,0 \left(\frac{L - 0,5}{29,2} \right)^{0,055}$$

możliwa zmienność w wartości C_0 wynosi max. $\pm 1\%$.

Roztwarzanie drewna osiki metodą obojętnego siarczynu przebiega także zgodnie z uniwersalną funkcją P . W przytoczonym przykładzie zaskakują trochę wysokości wartości K_H i K_C , które jednak kompensowane są przez wysoką wartość C_0 . Wpływ podwyższonej temperatury ujawnia się w małym stopniu przez spadek ilości substancji odpornych i wzrost wartości K_H .

Względne stałe szybkości hydrolizy substancji nietrwałych i odpornych wykazują wady metody siarczanowej w porównaniu z metodą siarczynową o zasadzie sodowej — z punktu widzenia ilościowych stosunków między węglowodanami i ligniną. Stała szybkości hydrolizy nietrwałej frakcji substancji węglowodanowych jest w przypadku procesu siarczanowego 12 razy większa niż stała szybkości właściwej delignifikacji. W przypadku kwaśnego roztwarzania siarczynowego o zasadzie sodowej jest ona jednak większa tylko 3,6 raza. Przy roztwarzaniu półkwaśnym wartość

K_H równa jest 0,7, co wskazuje, że rozpuszczanie nietrwałej frakcji wielocukrów przebiega tu wolniej niż rozpuszczanie ligniny. Ekstrakcja odpornej frakcji polisacharydów przebiega w metodzie siarczanowej 2 razy szybciej niż w siarczynowej, ale 18 razy wolniej niż ekstrakcja ligniny (opieramy się tu znów na stałych szybkości reakcji).

Przy wszystkich takich i podobnych rozważaniach i wypowiedziach należy naturalnie zwrócić uwagę na to, że odnoszą się one do znormalizowanej reakcji, którą zastępujemy rzeczywisty układ delignifikacji.

DYSKUSJA PO REFERACIE DR SCHMIEDA

V. J a c o p i a n (NRD). Czy zawarte w drewnie hemicelulozy rzeczywiście wykazują w stanie naturalnym różnice, pozwalające podzielić je na frakcje: labilną i stabilną? Przeprowadzone badania wskazują, że można uodpornić pewną część hemiceluloz w taki sposób, że nie będą one tak bardzo reaktywne. Badania te byłyby sprzeczne z wygłoszonymi tutaj rozważaniami.

J. S c h m i e d : Różne frakcje polioz drzewnych mają różne stałe prędkości hydrolitycznego rozpadu; pewne frakcje przechodzą do roztworu bardzo wolno, inne — prędzej. Część labilna i część stabilna polioz określonego rodzaju drewna nie są wielkościami stałymi, tzn. że ilościowy stosunek tych frakcji zależy od metody przeprowadzanej delignifikacji. W naszym przypadku należy rozumieć, że dla drewna świerkowego stała C_0 jest pierwotną częścią polioz, stabilną zarówno w procesie kwaśnego siarczynu, obojętnego siarczynu jak i siarczanowym i wynosi 55%.

T. L u k a n o f f (NRD): Czy na podstawie uniwersalnego równania można określić rzeczywistą zawartość ligniny w drewnie? Czy wartości uzyskane w przeprowadzonych badaniach były zgodne z danymi eksperymentalnymi?

J. S c h m i e d : Wydaje mi się, że za pomocą przedstawionego równania nie będzie to możliwe. Metoda ta wykazuje jedynie istnienie wiązań między ligniną a częścią polisacharydową i pozwala stwierdzić, że wiązania te nie są silne. Gdybyśmy mogli dla tego układu, tzn. dla procesu usuwania ligniny oraz stabilnej i labilnej części polisacharydów ułożyć trzy całkowicie niezależne równania różniczkowe, wtedy być może okazałoby się, że składniki te w drewnie nie są związane, ale oczywiście może to także nie mieć miejsca. Między tymi składnikami istnieją prawdopodobnie wiązania, które jednak muszą być słabe. Pragnę nadmienić, że to formalne ujęcie kinetyczne reakcji może tylko w małym stopniu przedstawiać właściwy ich mechanizm. Jest to znane z podstaw kinetyki. Można ją jedynie użyć do sprawdzenia pojęć i hipotez o mechanizmie. Jednak na pewno nie można powiedzieć, że jest tak czy inaczej, ponieważ nie

wiemy, jak silne są wiązania między poszczególnymi składnikami (częściami).

J. C h i a v e r i n a (Francja): Czy w przeprowadzonych badaniach użyto zrębków o różnych wielkościach, czy o takiej samej?

J. S c h m i e d : We wszystkich badaniach używano zrębków jednakowej wielkości, czyli o jednakowym rozdrobnieniu, jestem jednak przekonany, że niezależnie od wielkości zrębków równanie to byłoby także słuszne, ponieważ wielkość zrębków nie ma żadnego wpływu na mechanizm delignifikacji, jeżeli impregnacja wstępna jest dobra i we wnętrzu zrębków nie ma obszarów niezaimpregnowanych.

L. S t o c k m a n (Szwecja): Sądzę, że przy tego rodzaju równaniach należy sobie zdawać sprawę z ich ograniczeń. Na wynik tego równania może wpływać wielkość zrębków, użyte chemikalia, rodzaj drewna. Np. jeżeli roztwarza się drewno brzozy według metody siarczanowej, ilość dozowanych czynnych alkaliów może wahać się od 15 do 24%; przy 15% czynnych alkaliów zawartość odpornego ksylanu jest rzędu 35%, przy dozowaniu 24% — odporna część ksylanu stanowić będzie 50%. To oczywiście musi wpływać na wyniki równania.

J. S c h m i e d : Mogę tylko tyle powiedzieć, że wartość tego równania nie jest ograniczona przez poszczególne specyficzne warunki, bo w każdym przypadku te specyficzne warunki są ujęte w stałych K_h , K_c i C_o . Stałe te są słuszne tylko dla jednego procesu i dla określonych jego warunków. W konkretnym procesie występuje tylko jeden gatunek drewna, tylko jeden moduł cieczy, chemikalia, temperatura itd. Wszystkie te warunki są ujęte w wartościach dla stałych K_h , K_c i C_o . Równanie to jest całkowicie uniwersalne, ponieważ te specyficzne warunki, np. izotermiczne lub nieizotermiczne gotowanie, znajdują wyraz we wspomnianych stałych.

W. S u r e w i c z (Polska): Obok zastrzeżeń, które podał prof. Stockman, chciałbym zwrócić uwagę jeszcze na pewne dodatkowe momenty. Przyszło mi to tym łatwiej, że referat został przysłany do przetłumaczenia na dwa miesiące przed Sympozjum i mieliśmy okazję dokładnie go przestudiować. Wyniki doświadczeń eksperymentalnych spróbowaliśmy podporządkować równaniom, które zostały podane w referacie dr Schmieda. Jak przewidywaliśmy, udało się to jedynie w pewnym wycinku procesu warzenia, mianowicie w okresie, gdy krzywa delignifikacji przebiega w przybliżeniu prostoliniowo, tzn. po usunięciu pierwszych 10% drewna i następnie do usunięcia nie więcej niż 90% ligniny.

J. S c h m i e d : Uważam, że zachodzi tu jakieś nieporozumienie. Równanie jest uniwersalne i wydaje się, że metoda oceny stosowana przez doc. Surewicza nie była właściwa. Do badań nad równaniem używano analogowej maszyny liczącej. Trzy stałe K_h , K_c i C_o dostosowywano za

pomocą potencjometrów tak długo, dopóki otrzymana krzywa nie pokrywała się dokładnie z taką jakiej szukano. Po ustaleniu krzywej, odczytywano z potencjometru właściwe stałe. Słuszność tego sprawdzono dla wielu gotowań, począwszy od gotowania siarczanowego, a skończywszy na masie celulozowej wiskozowej. Dla jednego oznaczenia przeprowadzono 50—70 prób.

L. S t o c k m a n (Szwecja): Zgadzam się, że czysto z matematycznego punktu widzenia można ująć proces roztwarzania w ten sposób. Ale należy także zgodzić się, że jeżeli zmieniają się warunki procesu gotowania, wówczas te trzy wartości wyznaczające równanie delignifikacji mogą także się zmienić. Przy bardziej szczegółowym zapoznaniu się z krzywą roztwarzania okazuje się, że nie ma ona wcale tak równomiernego przebiegu, jak pokazano to na rysunku — może to być właśnie odbiciem różnego zachowania się hemiceluloz podczas roztwarzania.

J. S c h m i e d : W przyrodzie występują krzywe o przebiegu łagodnym. Nie ma tam krzywych o nagłych zwrotach. Jeżeli dla wykresu ekstrakcji otrzyma się krzywą o ostrych załamaniach, wówczas wiadomo, że zachodzi tu jakiś błąd. W przyrodzie nie ma tego rodzaju krzywych. Być może, że podane przez nas równanie nie spełnia warunków wszystkich możliwych funkcji, jestem jednak przekonany, że spełnia ono warunki funkcji występujących w normalnych warunkach procesów roztwarzania. Pragnę podkreślić, że wartości liczbowe wskaźników K_h , K_c i C_o nie są stałe; wymagają one wyznaczenia na drodze doświadczalnej dla każdej krzywej gotowania. Wartości te będą np. różne dla normalnego procesu siarczanowego i dla procesu siarczanowego poprzedzonego hydrolizą wstępną. Moim zdaniem nie zmienia to jednak faktu, że równanie jest uniwersalne. Chciałbym także nadmienić, że omawiane równanie stwarza bardzo dogodne warunki dla badania parametrów procesów roztwarzania i wyciągania logicznych wniosków o ich oddziaływaniu na wartości wskaźników K_h , K_c i C_o , charakteryzujących odnośne procesy.

UNIVERSAL EQUATION FOR VALUATION OF DELIGNIFICATION PROCESSES

J. Schmied, V. Kubelka, A. Küffer

Pulp and Paper Research Institute, Bratislava, Czechoslovakia

Summary

It is shown that every ordinary delignification reaction can be precisely expressed by a universal equation of the following form:

$$P = H_o \left(\frac{L - L_r}{L_o - L_r} \right)^{K_H} + C_o \left(\frac{L - L_r}{L_o - L_r} \right)^{K_C}$$

- Where: P — polysaccharide content in the pulp (expressed as per cent of the wood weight);
 H — polysaccharide non resistant fraction content in the initial wood;
 C_o — polysaccharide resistant fraction content in the initial wood;
 L — lignin content;
 L_r — residual lignin;
 K_H — arbitrary constant of non resistant fraction hydrolytic solubility rate;
 K_C — arbitrary constant of resistant fraction hydrolytic solubility rate.

The delignification process can thus be characterized by three variables, namely:

$$K_H, K_C, C_o$$

The universal equation with the proposed coordinate axes: polysaccharide content — lignin content, enables a faster and more precise valuation of the delignification processes and forms a useful basis for the comparison of various cooking processes and for the determination of the effect of reaction conditions.

УНИВЕРСАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ОЦЕНКИ ПРОЦЕССОВ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ

Й. Ш м и д, Ф. К у б е л ь к а и А. К ю ф ф е р

Институт Целлюлозы и Бумаги, Братислава, ЧССР

Р е з ю м е

На основании большого экспериментального материала доказано, что каждую обычную реакцию делигнификации можно точно представить в виде общего уравнения:

$$P = H_0 \left(\frac{L - L_r}{L_0 - L_r} \right)^{K_H} + C_0 \left(\frac{L_0 - L_r}{L_0 - L_r} \right)^{K_C}$$

- где:
- P — содержание полисахаридов в целлюлозе (в пересчёте на исходную древесину),
 - H_0 — содержание нестойкой фракции полисахаридов в исходном сырье,
 - L — содержание лигнина,
 - L_r — остаточный лигнин,
 - K_H — относительная константа скорости гидролитического распада нестойкой фракции,
 - K_C — относительная константа скорости гидролитического распада стойкой фракции.

Специфические отношения и влияние условий реакции можно точно характеризовать при помощи следующих трёх величин: „относительная константа скорости гидролитического распада нестойкой фракции“, „относительная константа скорости гидролитического распада стойкой фракции“ и содержание „стойкой фракции“ в исходном сырье. Уравнения делают возможным уточнение и ускорение исследований процессов делигнификации в системе координат „полисахариды—лигнин“ и являются основой для сравнения отдельных процессов и определения влияния условий реакции.