

O POWSTAWANIU I ROLI  
LOTNYCH KWASÓW ORGANICZNYCH  
W PROCESIE PÓLCHEMICZNEGO ROZTWARZANIA  
DREWNA LIŚCIASTEGO  
METODĄ OBOJĘTNEGO SIARCZYNU SODU

JAN RUTKOWSKI

Katedra Technologii Celulozy i Papieru Politechniki Łódzkiej, Łódź, Polska

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

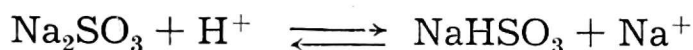
Powstawanie lotnych kwasów organicznych: octowego i mrówkowego należy do nieodłącznych ubocznych reakcji wszystkich procesów technologicznych, w których traktuje się drewno wodą lub wodnymi roztworami chemikaliów. Wymienione kwasy znajdują się w postaci wolnej lub w postaci odpowiednich soli zarówno w obojętnosiarczynowej cieczy powarzelnej, jak i w ługach powarzelnych alkalicznych (1), ługach posiarczynowych (1, 2) i hydrolizatach (3). Obecność tych kwasów w cieczach powarzelnych uwarunkowana jest więc składem chemicznym i własnościami roztwarzanego surowca drzewnego. Bezpośrednie, związane z budową i przemianami chemicznymi drewna źródła i czynniki powstawania tych kwasów są różne. Niewielka część lotnych kwasów organicznych zawarta jest w drewnie w stanie wolnym i daje się wyekstrahować rozpuszczalnikami organicznymi (1); główna ich ilość związana jest z podstawowymi składnikami drewna w postaci grup acetylowych i formylowych i ulega uwolnieniu pod działaniem roztworów warzelnych. Zawartość obu form (wolnej i związanej) kwasów lotnych zależy od rodzaju drewna. Drewno drzew liściastych zawiera większą ich ilość niż drewno drzew iglastych. Według Szarkowa (3), zawartość lotnych kwasów w drewnie drzew iglastych dochodzi do 2%, w drewnie drzew liściastych wynosi ona od 3 do ponad 5%. Dominującą część lotnych kwasów drzewnych stanowi kwas octowy; jego udział w przypadku drewna drzew liściastych określany jest przez Szarkowa na ponad 80—90% (3). W ciągu szeregu lat sądzono, że dające kwas octowy grupy acetylowe związane są z makrocząsteczkami ligniny (4). Badania lat ostatnich wskazują na po-

wiązania grup acetylowych z węglowodanami, w szczególności zaś hemicelulozami. Hydrolityczne działanie roztworów wodnych powoduje odsczepienie tych grup z wytworzeniem kwasu octowego (5).

Lotne kwasy organiczne, występujące w drewnie w postaci wolnej oraz w postaci związanych ze składnikami drewna grup acetylowych i formylowych, można bezpośrednio oznaczyć na drodze kwasowej lub alkalicznej hydrolizy trocin drzewnych, połączonej z destylacją. Oznaczone w ten sposób kwasy, które można nazwać kwasami pierwotnymi, nie są jedynym źródłem lotnych kwasów obecnych w cieczy warzelnej. Wiadomo, że w różnych procesach roztwarzania drewna (siarczynowym, alkalicznym) kwas mrówkowy powstaje również w wyniku rozkładu przeprowadzonych do roztworu węglowodanów (1, 3, 6). Ta część kwasów, która powstaje wskutek złożonych przemian roztworzonych węglowodanów, a którą można nazwać wtórnymi lotnymi kwasami organicznymi, zależy od charakteru i warunków procesu.

Znaczenie lotnych kwasów drzewnych w procesie obojętnosiarczynowym jest bez porównania większe niż w pozostałych metodach roztwarzania drewna na półprodukty przemysłu papierniczego. Przede wszystkim znaczna ilość lotnych kwasów powstająca przy roztwarzaniu tą metodą drewna liściastego zmusza do stosowania specjalnej operacji technologicznej, jaką jest buforowanie cieczy warzelnej za pomocą wprowadzonych do roztworu  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  dodatkowych związków sodowych, najczęściej  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  lub  $\text{NaOH}$ . Buforowanie cieczy warzelnej w metodzie obojętnego siarczynu sodowego ma na celu przeciwdziałanie nadmiernemu spadkowi pH cieczy (powodowanemu przez lotne kwasy drzewne), który, przy osiągnięciu kwaśnego przedziału środowiska warzelnego, grozi wzmożoną korozją aparatury oraz jest niepożądany ze względów technologicznych.

Uznając w powyższym aspekcie dużą ilość lotnych kwasów w cieczy obojętnosiarczynowej za okoliczność niekorzystną (wobec konieczności dozowania dodatkowych chemikaliów), nie można pominąć tych teoretycznych poglądów, w myśl których — obecność lotnych kwasów organicznych w cieczy w procesie obojętnosiarczynowym warunkuje powstawanie jonów  $\text{HSO}_3^-$ , a przez to umożliwia reakcję sulfonowania i roztwarzania ligniny (7, 8, 9)



Mimo ogólnej zgodności poglądów odnośnie istotnego znaczenia lotnych kwasów drzewnych w procesie obojętnosiarczynowym, dotychczasowe dane literaturowe dotyczące tego tematu mają charakter bardzo ogólny, raczej kierunkowy. Według tych danych, ilość lotnych kwasów wydziel-

nych w procesie roztwarzania drewna liściastego metodą obojętnego siarczynu sodu, zależnie od rodzaju surowca, wynosi 5—7% w stosunku do ciężaru drewna (8, 10). Udział kwasu octowego w ogólnej ilości lotnych kwasów drzewnych zawartych w cieczy powarzelnej z roztwarzania obojętnosiarczynowego oceniany jest na 90—99% (8, 9). Według Husbanda (8), ilość utworzonych kwasów drzewnych jest funkcją temperatury i czasu procesu, natomiast Keller i McGovern (11) twierdzą, że tworzenie się tych kwasów już w temperaturze 120°C zanika po bardzo krótkim czasie. Stąd też wywodzi się tendencja w niektórych pracach do przyjmowania ilości lotnych kwasów drzewnych jako wielkości stałej dla danego rodzaju drewna, niezależnej od warunków procesu.

Pogłębienie literaturowych wiadomości dotyczących powstawania i roli lotnych kwasów drzewnych w procesie obojętnosiarczynowym przynoszą badania wykonane w latach ostatnich w Katedrze Technologii Celulozy i Papieru Politechniki Łódzkiej. W badaniach tych ustalono zależność między parametrami procesu a ilością lotnych kwasów w cieczy powarzelnej oraz między ilością kwasów i ich składem a własnościami mas półchemicznych. Wyniki tych badań przedstawione są w skróconej formie w niniejszym referacie.

### C z ę ś ć d o ś w i a d c z a l n a

Przeprowadzone przez nas badania objęły próby roztwarzania drewna brzozy w różnych warunkach procesu obojętnosiarczynowego, porównawcze doświadczenia modelowe, polegające na ogrzewaniu pod ciśnieniem obojętnosiarczynowej cieczy warzelnej, cieczy warzelnej z dodatkiem kwasu octowego i mrówkowego oraz z udziałem ksylanu wyekstrahowanego z objętego badaniami drewna brzożowego.

Próby roztwarzania drewna zostały wykonane na modelowych, ręcznie przygotowanych zrębkach o przybliżonych wymiarach  $7 \times 10 \times 20$  mm i uzupełnione roztwarzaniem tego samego drewna brzożowego rozdrobnionego do postaci trocin. Drewno roztwarzano w bombach Häglunda obojętnosiarczynową cieczą warzelną przy zastosowaniu różnorodnych substancji buforujących, przy stałym module cieczy równym 4,2 : 1. Po zakończeniu procesu gotowania zrębki myto dyfuzyjnie w standardowych warunkach, a następnie rozwłókniano za pomocą laboratoryjnego młyna tarczowego Sprout-Waldron, również w stałych warunkach; otrzymaną masę sortowano na laboratoryjnym sortowniku Wewerk, używając płyty sortującej o szczelinach szerokości 0,40 mm.

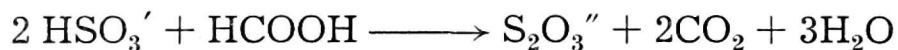
Własności mas i cieczy powarzelnej określano według metod zestawionych w tabeli 1.

Tabela 1

Zestawienie stosowanych w niniejszej pracy analitycznych metod badawczych

Oznaczenie	Ogólne określenie metody	Pozycja odnośnika literaturowego
Stężenie Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> oraz substancji buforujących w cieczy	według Struszyńskiego	15
Zawartość kwasów lotnych w cieczy	według metody TAPPI	16
Zawartość HCOOH w cieczy	przez utlenienie mieszaniną chromową destylatu zawierającego lotne kwasy	17
Współczynnik ekstynkcji cieczy	Fotokolorymetrem Langego	
Zawartość ligniny w masie	według Jayme—Knolle'a	18
Białość mas	leukometrem Zeissa	
Własności wytrzymałościowe mas	według obowiązujących w Polsce norm państwowych i resortowych	19

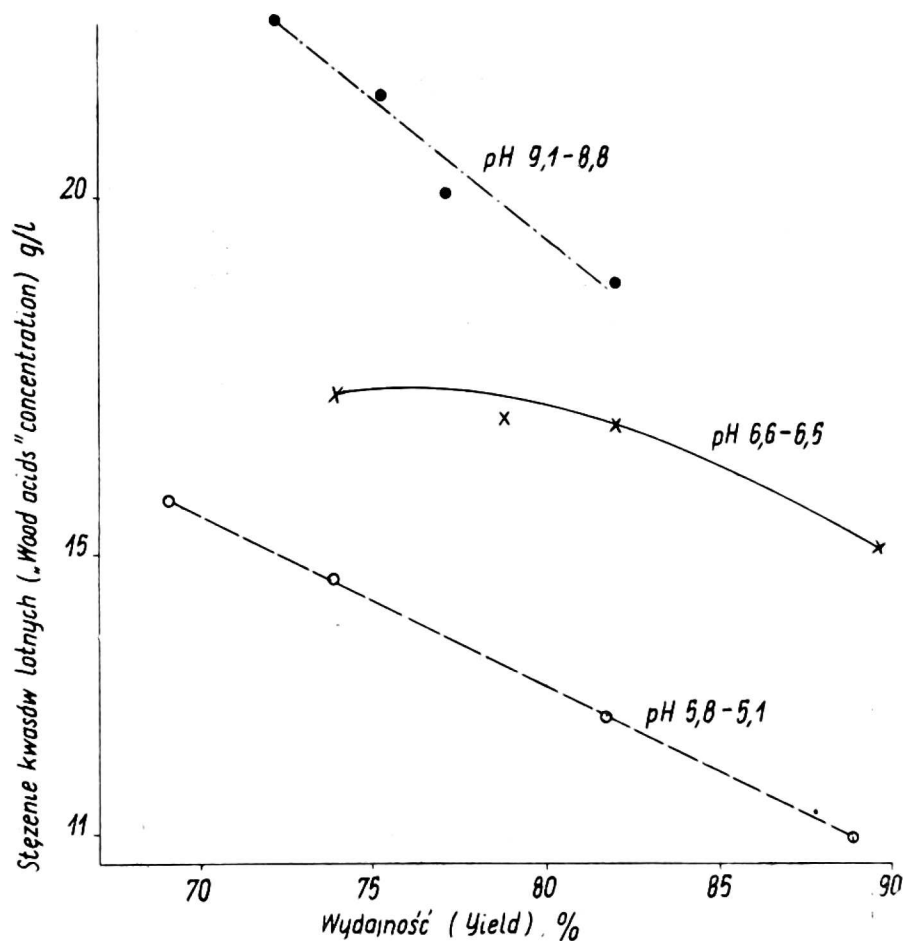
W doświadczeniach modelowych stwierdzono, że oba składniki lotnych kwasów drzewnych: kwas mrówkowy i octowy podczas ogrzewania z roztworem siarczynu sodowego zachowują się różnie. Podczas gdy kwas octowy nie ulegał istotnym ilościowym zmianom, stężenie kwasu mrówkowego malało. Można stąd wyciągnąć wniosek, że kwas mrówkowy w procesie obojętnosiarczynowym ulega rozkładowi podobnie, jak to ma miejsce w klasycznym procesie siarczynowym, w którym, według Häglunda i Stockmana, zachodzi reakcja (12):



Mimo stwierdzonego w próbach modelowych rozkładu jednego ze składników lotnych kwasów drzewnych — kwasu mrówkowego, łączna ilość wolnych kwasów, oznaczona w obojętnosiarczynowej cieczy powarzelnej przy roztwarzaniu drewna (odniesiona do wyjściowego wsadu), jest większa — i to w niektórych przypadkach — dość znacznie od zawartości tych kwasów w drewnie, oznaczonej na drodze destylacji w obecności kwasu mineralnego. W przypadku użytego do doświadczeń drewna, zawartość w nim lotnych kwasów wynosiła 4,3%, podczas gdy ilość tych kwasów w obojętnosiarczynowej cieczy powarzelnej, w zależności od warunków procesu, wynosiła w odniesieniu do drewna od 4,5 do 9%.

Przedłużenie czasu roztwarzania w temperaturze maksymalnej oraz podniesienie pH cieczy warzelnej prowadzi do wzrostu stężenia w niej

lotnych kwasów, natomiast podniesienie temperatury maksymalnej ze  $165^{\circ}\text{C}$  do  $180^{\circ}\text{C}$  oraz rodzaj substancji buforującej (za wyjątkiem  $\text{Na}_2\text{S}$ ), przy określonym pH cieczy i określonej wydajności masy, nie wydają się wywierać na ten wskaźnik istotnego wpływu. Najważniejszym czynnikiem regulującym ilość lotnych kwasów drzewnych w cieczy podczas obojętnosiarczynowego roztwarzania jest pH roztworu warzelnego.



Rys. 1. Wpływ wydajności mas otrzymanych w temperaturze  $165^{\circ}\text{C}$  na stężenie kwasów lotnych w cieczy warzelnej przy różnym jej końcowym pH regulowanym za pomocą NaOH

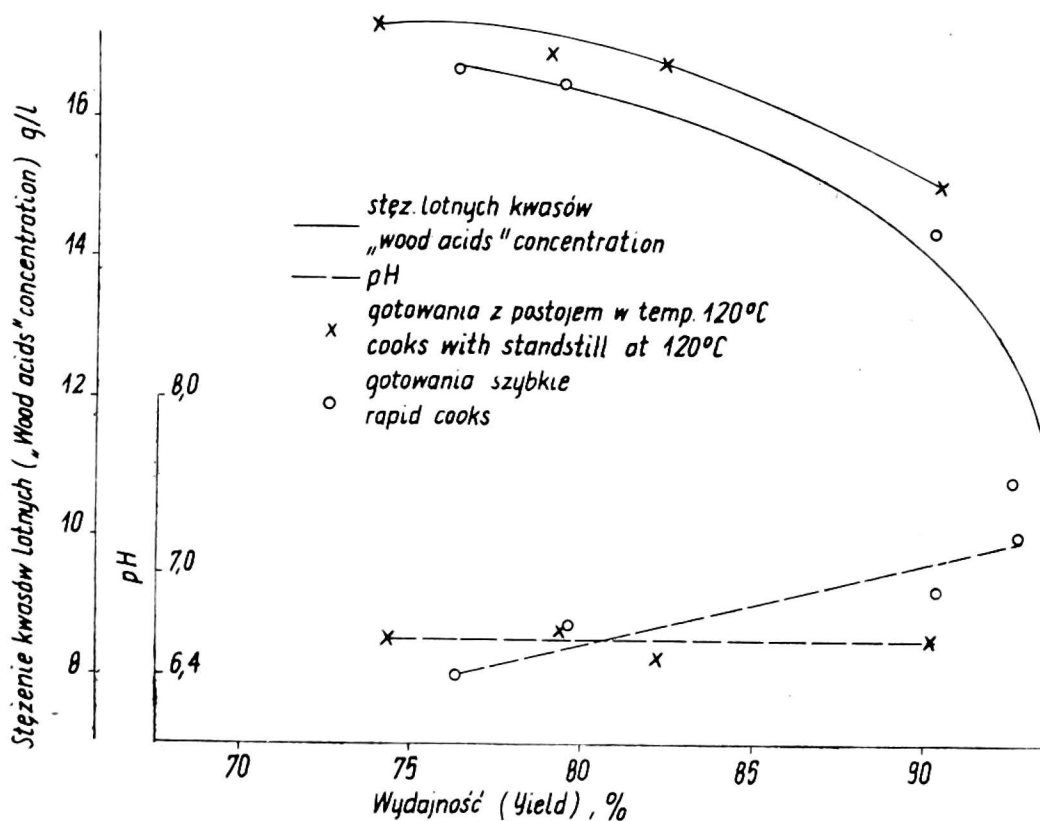
Fig. 1. Effect of yield (cooking temperature  $165^{\circ}\text{C}$ ) on the concentration of „wood acids“ in liquor at various final pH, controlled by means of NaOH

Rys. 1 przedstawia wykres stężenia lotnych kwasów w cieczy w funkcji wydajności masy przy różnym pH cieczy warzelnej. W warunkach doświadczeń, w których dozowano 14%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  w stosunku do drewna, utrzymywano powolną krzywą wzrostu temperatury (temperatura początkowa  $50^{\circ}\text{C}$ , czas podgrzewania do temperatury maksymalnej  $165^{\circ}\text{C}$  — 270 min), pH roztworu regulowano dodając zmienne ilości NaOH do cieczy warzelnej.

Jak widać z rys. 1, podniesienie końcowego pH cieczy z 5,8—5,1 do 9,1—8,8 powodowało wzrost stężenia lotnych kwasów o około 40%. Przy

wszystkich zakresach wartości pH, stężenie lotnych kwasów w cieczy było w warunkach doświadczeń w przybliżeniu odwrotnie proporcjonalne do wydajności masy, przy czym współczynnik proporcjonalności przybierał najniższą wartość przy pH cieczy najbardziej zbliżonym do 7.

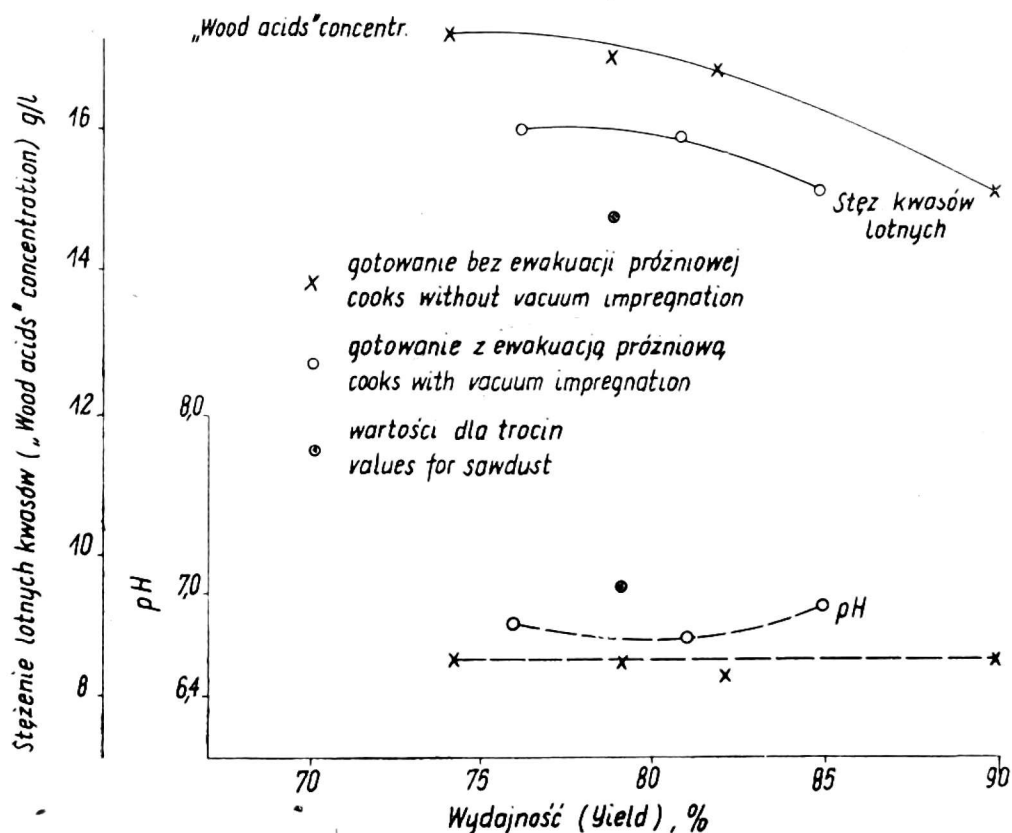
W badaniach okazało się, że charakter krzywej wzrostu temperatury, przy określonej wydajności masy, wywiera na ilość lotnych kwasów wpływ nieznaczny. Zastąpienie krzywej powolnego wzrostu temperatury krzywą, w której maksymalną temperaturę  $165^{\circ}\text{C}$  osiągnano (licząc od początku ogrzewania) w ciągu 15 minut, prowadziło do obniżenia stężenia kwasów o około 5% względnych. Rysunek 2 przedstawia porównanie stężeń lotnych kwasów w cieczy powarzelnej przy obu wyżej podanych typach krzywej wzrostu temperatury. Interesującym szczegółem tego rysunku jest różny układ wykresów stężenia kwasów oraz pH cieczy. Biorąc pod uwagę pogląd, że pH cieczy powarzelnej uwarunkowane jest głównie stężeniem kwasu mrówkowego oraz octowego (różniących się stałą dysocjacji elektrolitycznej), układ krzywych rysunku 2 wskazywałby na różne zmiany w udziale kwasu octowego i mrówkowego w lotnych kwasach przy obu typach krzywej wzrostu temperatury.



Rys. 2. Wpływ krzywej gotowania (temp. maks.  $165^{\circ}\text{C}$ ) na zależność pH cieczy powarzelnej oraz stężenie w niej lotnych kwasów od wydajności masy

Fig. 2. Effect cooking curve (max. temp.  $165^{\circ}\text{C}$ ) on the dependence of pH and „wood acids“ concentration in black liquor from pulp yield

Zjawiskiem, zasługującym na uwagę zarówno ze względów teoretycznych jak i technologicznych, jest spadek zawartości lotnych kwasów w cieczy oraz odpowiadający mu wzrost końcowej wartości pH tej cieczy, które następują przy zastosowaniu wymuszonej impregnacji roztwarzanych zrębków. Rysunek 3 przedstawia porównanie stężenia lotnych kwasów w cieczy powarzelnej oraz pH tej cieczy z gotowań przy powolnym wzroście temperatury bez wymuszonej impregnacji oraz z warzeń z zastosowaniem ewakuacji próżniowej. Na rysunku tym, w układzie osi współrzędnych naniesiono również wartości stężenia lotnych kwasów i pH cieczy powarzelnej przy zastosowaniu drewna brzozonego rozdrobionego do postaci trocin. Wzajemne położenie krzywych i punktów na wykresie rys. 3 przemawia za tym, że istotnym czynnikiem hamującym powstawanie lotnych kwasów organicznych w procesie obojętnościowym jest ułatwienie dostępu chemikaliów do wewnętrznych obszarów roztwarzanego surowca drzewnego. Przeciwdziałanie powstawaniu lotnych kwasów przez ułatwienie dostępu chemikaliów do drewna może się spro-



Rys. 3. Wpływ wstępnej impregnacji próżniowej zrębków na zależność pH cieczy powarzelnej oraz stężenia w niej lotnych kwasów od wydajności masy. Warunki roztwarzania: 14%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  i 2,65%  $\text{NaOH}$  w stosunku do drewna, temperatura maksymalna  $165^\circ\text{C}$

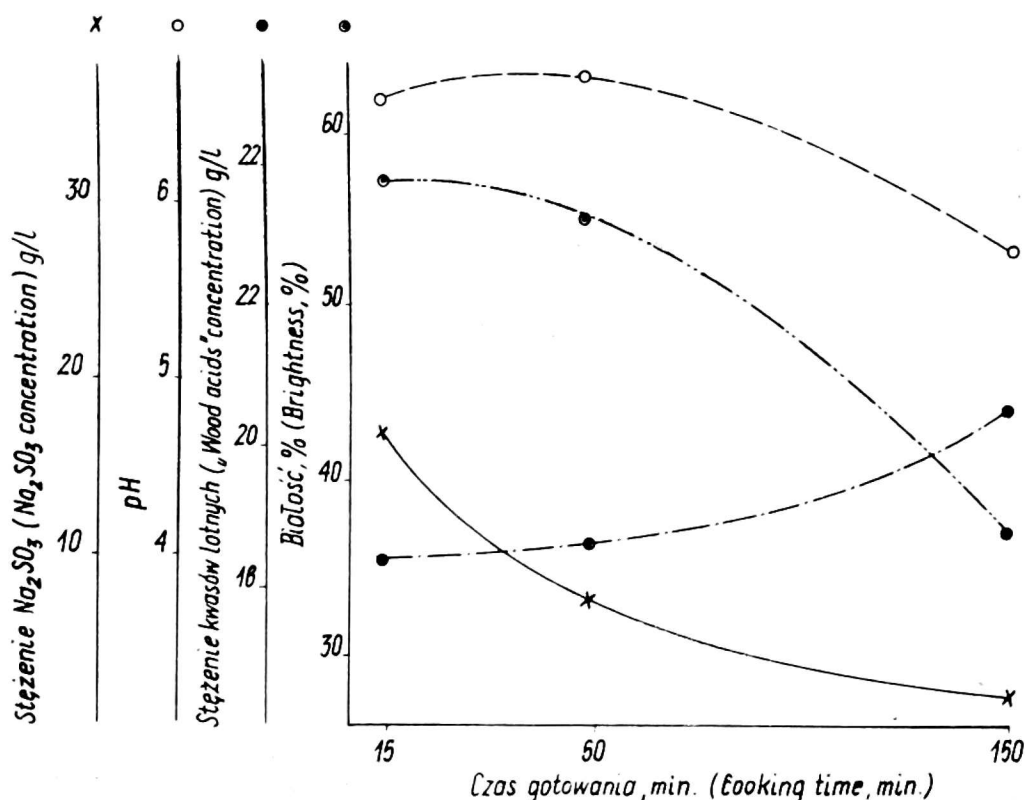
Fig. 3. Effect of preimpregnation of chips on the dependence of pH and „wood acids“ concentration in black liquor from pulp yield. Cooking conditions: 14%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  and 2,65%  $\text{NaOH}$  on o. d. wood, max. temp.  $165^\circ\text{C}$

wadzać bądź do blokowania naturalnych grup kwasotwórczych (acetylowych i formylowych) w drewnie, bądź też do uodporniania roztwarzalnych hemiceluloz na proces rozkładu prowadzący do powstawania kwasów wtórnych.

Znaczenie lotnych kwasów drzewnych w procesie roztwarzania drewna liściastego metodą obojętnego siarczynu sodowego nie ogranicza się tylko do wpływu na odczyn środowiska warzelnego. Konfrontacja stężenia kwasów drzewnych w cieczy powarzelnej w różnych warunkach procesu z własnościami otrzymanej masy półchemicznej przemawia za istnieniem między tymi wskaźnikami określonych korelacji. Do tego wniosku muszą prowadzić w szczególności następujące spostrzeżenia:

a) wzrostowi stężenia lotnych kwasów w cieczy powarzelnej w procesie roztwarzania przy podniesieniu końcowej wartości pH cieczy z około 7 do około 9 odpowiada obniżenie wskaźnika selektywności delignifikacji, pociemnienie mas, zwiększenie zużycia siarczynu sodowego;

b) przy ułatwionym dostępie chemikaliów do wnętrza drewna (wymuszona impregnacja zrębków, trociny), przy którym następuje zmniejszenie stężenia lotnych kwasów drzewnych, obserwuje się zjawisko odwrotne



Rys. 4. Wpływ czasu roztwarzania w temperaturze 180° C na niektóre wskaźniki procesu roztwarzania (powolny wzrost temperatury, ilość dozowanych alkaliów 14%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  i 2,65%  $\text{NaOH}$  w stosunku do drewna)

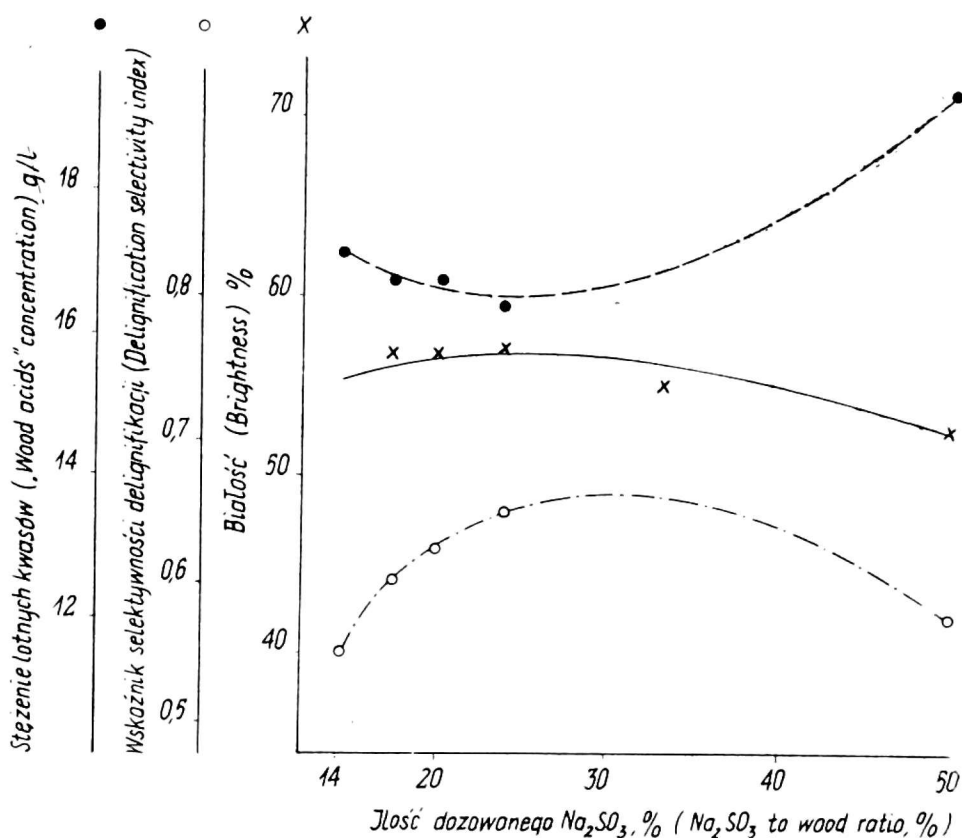
Fig. 4. Effect of cooking time at 180° C on some indexes of pulping process (slow temperature rise, chemicals to wood ratio: 14%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  and 2,65%  $\text{NaOH}$ )



— polepszenie wskaźnika delignifikacji, wzrost białości, spadek jednostkowego zużycia siarczynu sodowego.

O korelacji zawartości lotnych kwasów w cieczy obojętnosiarczynowej z innymi wskaźnikami procesu roztwarzania świadczą również rysunki 4 i 5. Na rysunku 4 przedstawiono wyniki serii doświadczeń, w której, dozując 14%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  i 2,65%  $\text{NaOH}$  w odniesieniu do drewna i utrzymując powolną krzywą wzrostu temperatury — zmieniano czas gotowania w temperaturze maksymalnej  $180^\circ\text{C}$ . Z rysunku tego widać, że wzrostowi stężenia lotnych kwasów w cieczy warzelnej w toku procesu odpowiada spadek pH cieczy oraz spadek białości masy.

Podobną tendencję stwierdzono w doświadczeniach, w których badano wpływ dozowanej ilości  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  na wskaźniki procesu (powolny wzrost temperatury, temperatura maksymalna  $165^\circ\text{C}$ , bufor  $\text{NaOH}$  — 2,65% w stosunku do drewna). Rysunek 5, przedstawiający niektóre wyniki tych doświadczeń, wskazuje na istnienie współzależności między ilością lotnych



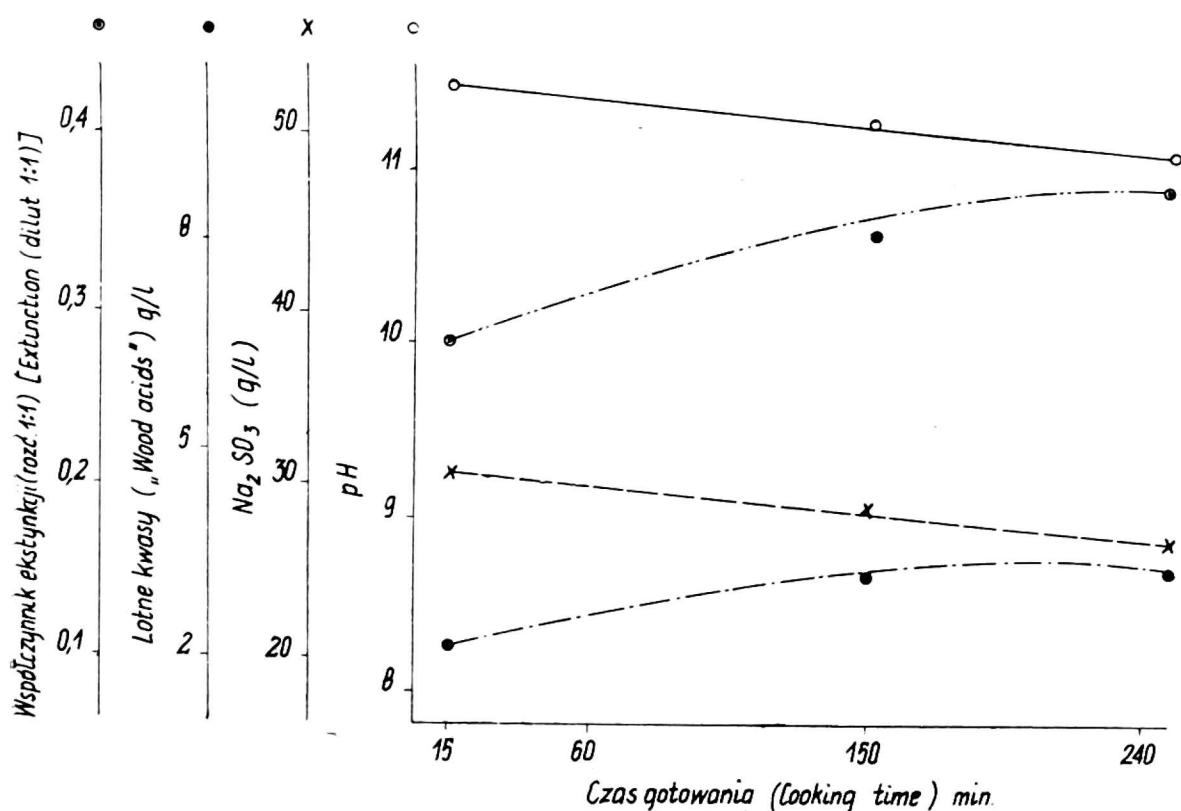
Rys. 5. Wpływ ilości dozowanego  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  na niektóre wskaźniki procesu roztwarzania przy powolnym wzroście temperatury (temp. maks.  $165^\circ\text{C}$ , ilość dozowanego buforu —  $\text{NaOH}$  2,65% w odniesieniu do drewna, czas warzenia w temperaturze maksymalnej 150 minut)

Fig. 5. Effect of sodium sulphite to wood ratio on some indexes of pulping process (slow temperature rise, max. temp.  $165^\circ\text{C}$ , cooking time at max. temp. 150 min,  $\text{NaOH}$  to wood ratio — 2,65%)

kwasów w roztworze a białością masy i wskaźnikiem selektywności delignifikacji: wartości minimum na krzywej stężenia lotnych kwasów odpowiadają maksima na krzywych białości mas i wskaźnika selektywności delignifikacji.

Dążąc do wyjaśnienia istoty przedstawionych wyżej korelacji można wskazać na rozkład hemiceluloz jako ewentualne źródło równoczesnego wzrostu stężenia lotnych kwasów w cieczy i ciemnienia mas. W celu sprawdzenia słuszności tej tezy, wykonano szereg doświadczeń modelowych, polegających na ogrzewaniu obojętnosiarczynowej cieczy warzelnej z dodatkiem ksylanu wyodrębnionego z objętego badaniami drewna brzozonego. Oddzielną serię prób wykonano roztwarzając zrębki brzozone buforowanym roztworem siarczynu sodu, również z udziałem ksylanu. Ksylan wyodrębniono z trocin brzożowych według metodyki opracowanej przez Nelsona i Schuercha (13, 14).

Rys. 6 przedstawia wyniki badań wpływu czasu ogrzewania w temperaturze maksymalnej  $165^{\circ}\text{C}$  roztworu siarczynu sodowego o stężeniu  $33\text{ g/l}$  buforowanego za pomocą NaOH i zawierającego ksylan (stężenie  $15\text{ g/l}$ ). Rysunek ten pokazuje, że ogrzewanie ksylanu zawartego w cieczy warzelnej prowadzi do spadku pH cieczy, obniżenia stężenia  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  w cieczy warzelnej, powstawania i wzrostu ilości lotnych kwasów organicznych oraz ciemnienia barwy roztworu.



Rys. 6. Wpływ czasu ogrzewania w temperaturze  $165^{\circ}\text{C}$  cieczy warzelnej zawierającej ksylan na skład cieczy

Fig. 6. Effect of heating time at  $165^{\circ}\text{C}$  of cooking liquor containing added xylan on the composition of this liquor

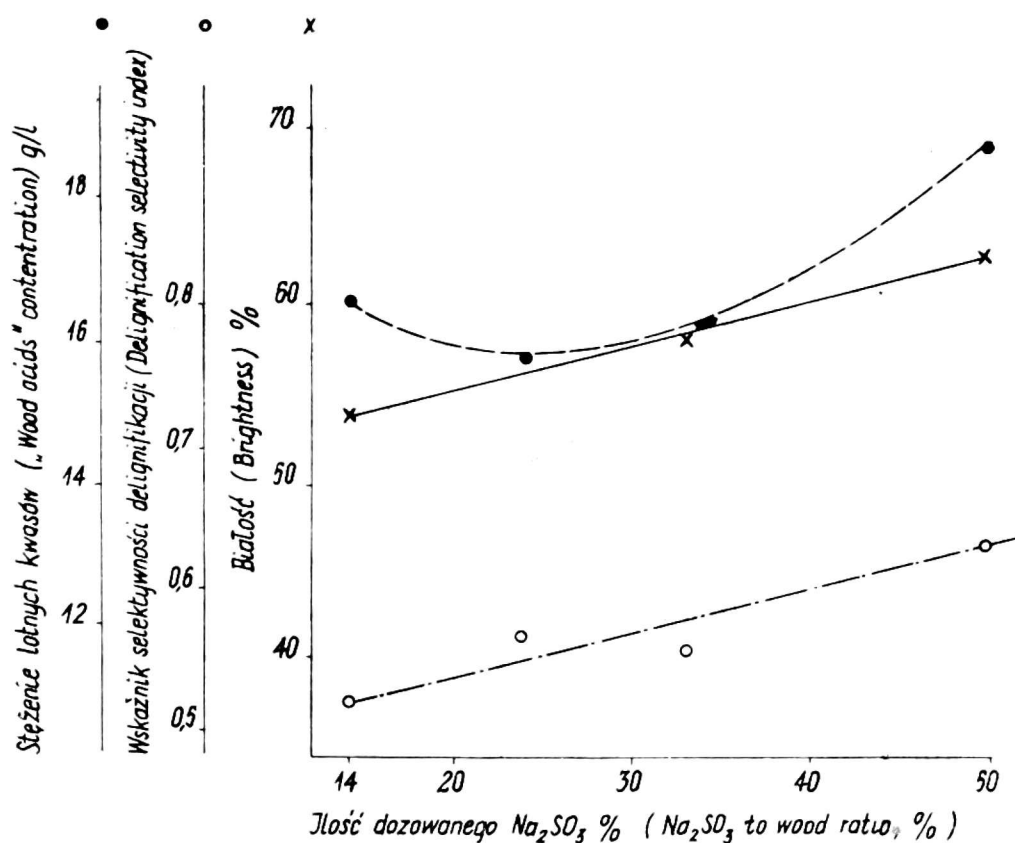
Należy przy tym podkreślić, że spadek stężenia  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  w cieczy przy ogrzewaniu z ksylanem jest większy niż przy ogrzewaniu cieczy bez ksylanu. Wymienione zjawiska są analogiczne do uprzednio stwierdzonych w doświadczeniach z roztwarzaniem drewna, z tą różnicą, że intensywność ich jest w przypadku ogrzewania ksylanu jest mniejsza niż w procesie warzenia drewna. Uzyskane dane stanowią więc dowód, że w procesie delignifikacji drewna metodą O. S. S. ma miejsce reakcja rozkładu przeprowadzonych do roztworu hemiceluloz — oraz że rozkład ten wpływa na wskaźniki procesu roztwarzania.

Jak wykazały dalsze badania, zwiększenie zmian własności cieczy następuje przy wzroście stężenia ksylanu w roztworze, wzroście pH cieczy (regulowanego ilością i rodzajem buforu) oraz wzroście stężenia soli w roztworze (przy stałym pH). Te ostatnie stwierdzenia mogą być pomocne przy próbie wyjaśnienia przebiegu krzywych na rysunku 5, wyrażających wpływ ilości dozowanego  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (przy łagodnej krzywej wzrostu temperatury) na wskaźnik procesu. Wzrost stężenia  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , zgodnie z prawem Ficka, polepsza warunki dyfuzji chemikaliów, a więc ułatwia ich dostęp do wnętrza drewna, co, zgodnie z poprzednim tokiem rozumowania, prowadzi do zmniejszenia stężenia lotnych kwasów oraz polepszenia białości mas i wskaźnika selektywności delignifikacji. Z drugiej zaś strony, wzrost stężenia  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  w roztworze (któremu towarzyszy wzrost pH cieczy) sprzyja procesowi rozkładu roztworzonego ksylanu. Pogorszenie się wskaźników procesu przy przekroczeniu 24% dozowanego  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  w odniesieniu do drewna jest najwidoczniej skutkiem przewagi (w warunkach doświadczeń) reakcji rozkładu ksylanu nad reakcjami delignifikacji. Na uwagę zasługuje przy tym fakt, że ten sam wzrost ilości dozowanego  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  przy roztwarzaniu drewna brzozy w warunkach gwałtownego podniesienia temperatury do wartości maksymalnej nie powoduje pogorszenia białości masy i wskaźnika selektywności delignifikacji, lecz wprost przeciwnie polepsza te wskaźniki, chociaż krzywa stężenia lotnych kwasów wykazuje minimum odpowiadające około 26% dozowanego  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (rys. 7). Oznaczałoby to, że reakcja powstawania ciemnych ligninopodobnych produktów rozkładu hemiceluloz i sorpcji tych produktów przez włókna drzewne jest wolniejsza od reakcji powstawania lotnych kwasów. W warunkach gotowań szybkich, gdzie czas przebywania łatwo ulegających hydrolizie i przechodzenia do roztworu węglowodanów w środowisku warzelnym jest znacznie krótszy, niż w gotowaniach z powolnym wzrostem temperatury, proces rozkładu hemiceluloz nie osiąga jeszcze tego punktu, przy którym następuje ciemnienie masy, prawdopodobnie wskutek sorpcji ciemnych ligninopodobnych produktów.

O tym, że ksylan przeprowadzony do roztworu ulega rozkładowi z powstaniem kwasów lotnych oraz ciemnozabarwionych produktów rozkładu

świadczy dobitnie seria doświadczeń, polegająca na dodawaniu ksylanu do roztwarzanego drewna brzozonego. Niektóre najważniejsze wyniki tej serii prób przedstawione są na rysunkach 8 i 9.

Rys. 8 pokazuje, że wzrost ilości dodawanego ksylanu do cieczy warzelnej podczas roztwarzania drewna brzozonego (przy pozostałych jednokowych warunkach procesu: powolna krzywa wzrostu temperatury, temperatura maksymalna 165° C, czas warzenia w temperaturze maksymalnej — 150 min., ilość dozowanego Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 14%, NaOH — 2,65% w odniesieniu do drewna) powoduje nieznaczny spadek wydajności masy, zdecydowane obniżenie jej białości (na skutek sorpcji ciemnozabarwionych produktów rozkładu) oraz zmniejszenie ilości roztworzonej ligniny. Zmianom tym towarzyszą odpowiednie zmiany składu cieczy powarzelnej, a mianowicie wzrost zużycia siarczynu sodowego, wzrost stężenia lotnych kwasów w cieczy oraz wzrost współczynnika ekstynkcji cieczy (rys. 9). Tendencje zmian własności cieczy w przypadku roztwarzania drewna z dodatkiem ksylanu są analogiczne do zmian własności cieczy obojętno-siarczynowej ogrzewanej z ksylanem w nieobecności drewna.



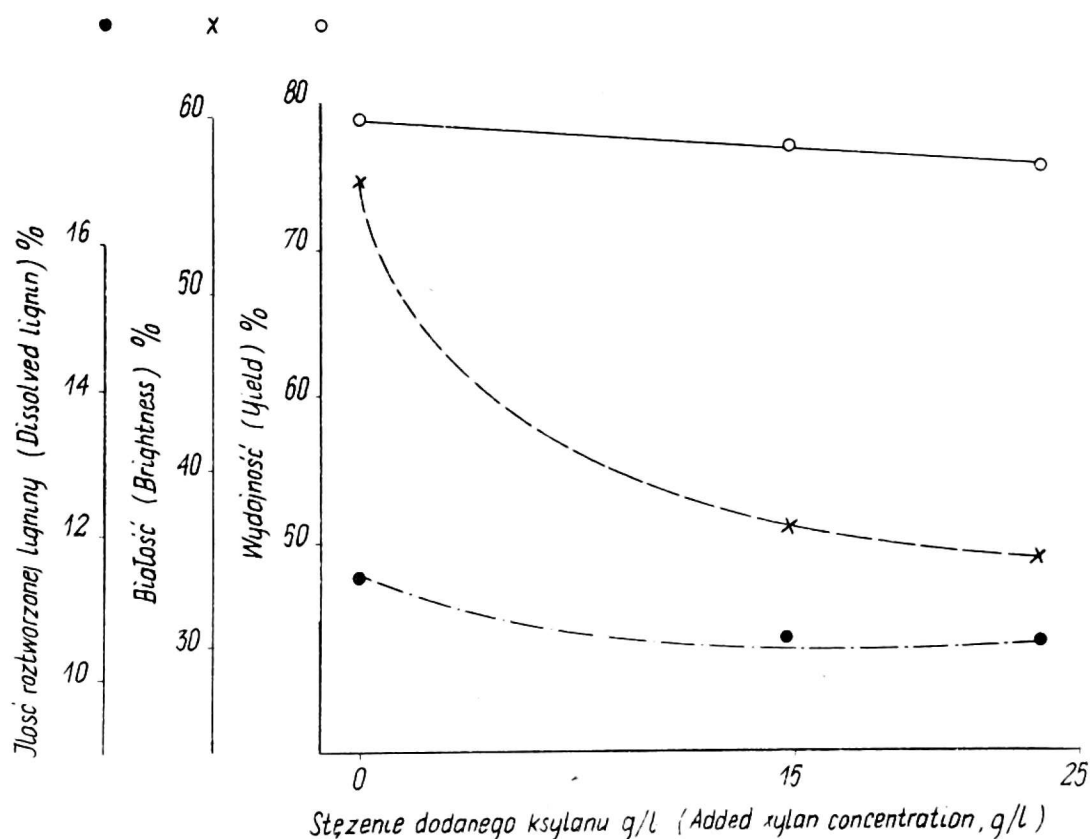
Rys. 7. Wpływ ilości dozowanego Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> na niektóre wskaźniki procesu przy gotowaniach szybkich (temp. maksym. 165° C, czas warzenia w temperaturze maksymalnej 150 minut, ilość dozowanego NaOH — 2,65% w odniesieniu do drewna)

Fig. 7. Effect of sodium sulphite to wood ratio on some indexes of pulping process (rapid cooks, max. temp. 165° C, cooking at max. temp. — 150 min., NaOH to wood ratio — 2,65%)

Przedłużenie czasu roztwarzania drewna w próbach z dodatkiem ksylanu do cieczy warzelnej również powoduje pogorszenie wskaźników roztworzenia oraz odpowiednie korelujące z nim zmiany składu cieczy powarzelnej.

Stwierdzono, że dodatek ksylanu do roztwarzanego drewna wpływa także na własności wytrzymałościowe otrzymanych mas półchemicznych, przy czym wpływ ten jest różny w przypadku mas niemielonych oraz mas zmielonych do 30° SR. Udział ksylanu powoduje wzrost smarności mas niezmielonych w warunkach doświadczeń o 3—5° SR, któremu odpowiada polepszenie wszystkich klasycznych wskaźników wytrzymałościowych. W przypadku mas zmielonych do 30° SR, dodatek ksylanu wpływa na niektóre własności (samozerwalność, rozciągliwość) ujemnie, na inne (np. przepuklenie) — dodatnio.

Tendencje zmian wskaźników procesu, w tym również własności wytrzymałościowych mas otrzymanych z dodatkiem ksylanu, są zbieżne z tendencjami będącymi następstwem wzrostu ilości dozowanego  $\text{Na}_2\text{SO}_3$

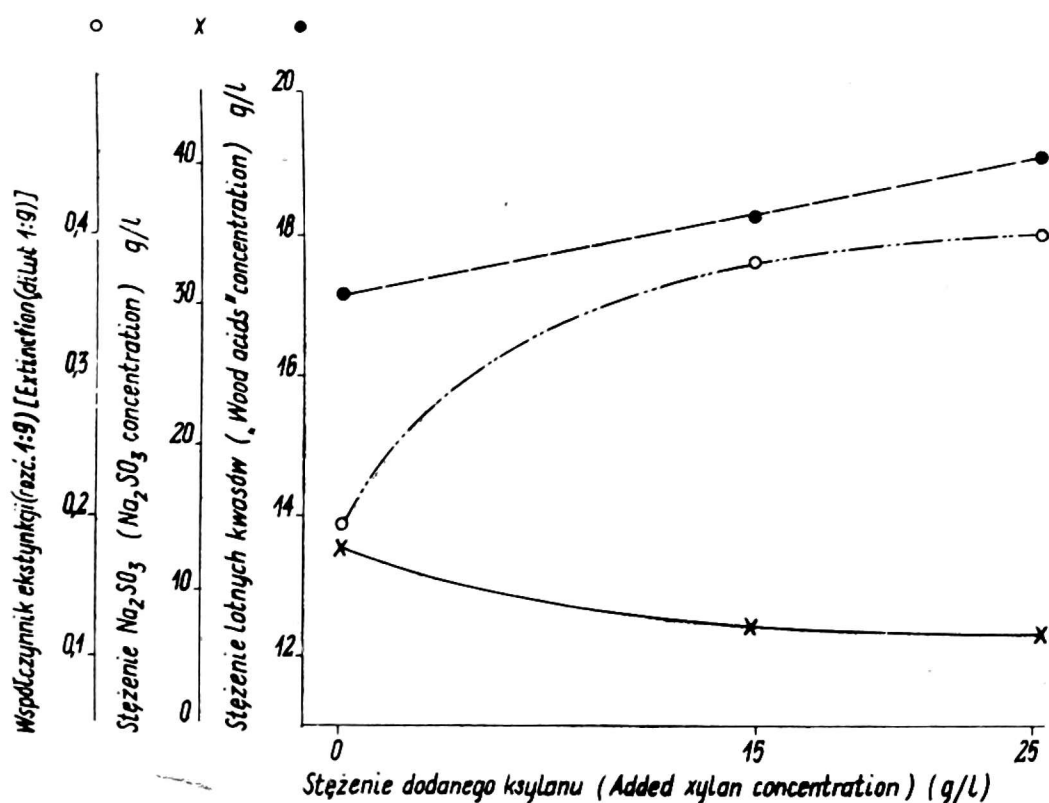


Rys. 8. Wpływ stężenia dodanego ksylanu do cieczy warzelnej na niektóre wskaźniki procesu (powolny wzrost temperatury, temp. maks. 165° C, czas warzenia w temperaturze maksym. 150 min, ilość dodanych chemikaliów 14%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  i 2,65% NaOH w odniesieniu do drewna)

Fig. 8. Effect of added xylan concentration in cooking liquor on some indexes of pulping process (slow temperature rise, max. temp. 165° C, cooking time at max. temp. — 150 min, chemicals to wood ratio: 14%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  and 2,65% NaOH)

powyżej 24% w odniesieniu do drewna przy powolnym wzroście temperatury. Wskazuje to na identyczne w obu przypadkach źródło zjawisk wywołujących zmiany wskaźników procesu. Tym źródłem może być tylko rozkład hemiceluloz znajdujących się w roztworze obojętnosiarczynowym.

Jak już podano na wstępie referatu, w literaturze fachowej pomija się znaczenie kwasu mrówkowego w procesie roztwarzania obojętnosiarczynowego i określa jego udział w sumarycznej zawartości lotnych kwasów w cieczy jako niewielki, mniejszy niż 10%. Tymczasem wyżej omówione wyniki doświadczeń wskazują na istotną rolę rozkładu hemiceluloz, którego rezultatem — zgodnie z danymi literaturowymi — jest właśnie powstawanie kwasu mrówkowego. W związku z tymi rozbieżnościami wydawało się celowe określenie udziału obu składników lotnych kwasów, przynajmniej w niektórych wariantach gotowań wykonanych w zdecydowanie różnych warunkach. Wykonane badania analityczne wykazały, że udział kwasu mrówkowego w ogólnej ilości lotnych kwasów zależy od warunków procesu, zawierając się w szerokich granicach od 5 do 30%. W początkowym okresie procesu udział kwasu jest mały, zbliżony do dolnej granicy podanego przedziału, lecz przy przedłużeniu czasu roztwarzania ulega on stałemu zwiększeniu. Stosowanie ewakuacji próżniowej hamuje tworzenie się kwasu mrówkowego, natomiast podniesienie alka-



Rys. 9. Wpływ stężenia ksylanu dodanego do cieczy warzelnej na własności cieczy powarzelnej (warunki procesu jak na rys. 8)

Fig. 9. Effect of added xylan concentration in cooking liquor on black liquor properties (cooking conditions as on fig. 8)

liczności środowiska sprzyja powstawaniu tego kwasu. W przypadku końcowego pH równego około 9 i wydajności masy ok. 70%, udział kwasu mrówkowego w lotnych kwasach w określonych warunkach doświadczeń sięgał 30%. Ogólnie biorąc, im wyższa jest całkowita zawartość kwasów lotnych w cieczy, tym więcej zawierają one kwasu mrówkowego.

Zestawiając powyższe stwierdzenie z uprzednio ustalonymi korelacjami między całkowitą ilością lotnych kwasów w cieczy a wskaźnikami procesu roztwarzania, można więc stwierdzić, że kwas mrówkowy stanowi szkodliwy składnik kwasów drzewnych, a jego zawartość w cieczy należy — poprzez odpowiedni dobór warunków procesu ograniczać do minimum.

#### LITERATURA

1. Wise L. E., Jahn E. C. — *Chimia dREWIESINY*, Moskwa 1960, t. 1, s. 296, 554.
2. Niepienin N. N. — *Technologia cellulozy*, Moskwa — Leningrad 1956, s. 274.
3. Szarkow W. J. — *Gidroliznoje proizwodstwo*, Moskwa 1948, t. 2, s. 84, 114—121.
4. Partansky A. M., Bensen H. K. — *Paper Trade J.* 102, nr 7, s. 29 (1936).
5. Rogowin Z. A., Szorygina N. N. — *Chimia cellulozy i jejo sputnikow*, Moskwa-Leningrad 1953, s. 141.
6. Nikitin N. N. — *Chimia dREWIESINY*, Moskwa-Leningrad 1951, s. 541.
7. Husband R. M. — *TAPPI* 36, nr 18, s. 529 (1953).
8. Husband R. M. — *TAPPI* 38, nr 10, s. 577 (1955).
9. Robert A., Basmaison J. C. — *Papier, Carton et Cellulose* 11, nr 1, s. 127 (1962).
10. Janci J., Fellegi J. — *Papir a Celul.* 14, nr 1, s. 2 (1959).
11. Keller E. L., McGovern J. N. — *TAPPI* 32, nr 9, s. 400 (1949).
12. l. c. 2; s. 292.
13. Nelson R., Schuerch C. — *TAPPI* 40, nr 6, s. 419 (1957).
14. Nelson R., Schuerch C. — *Journ. A. Polymer Science* 22, nr 102, (1956).
15. Struszyński M. — *Analiza ilościowa i techniczna*, Warszawa 1954, t. 2, s. 285.
16. *TAPPI Standarts T 629 m.* 53.
17. Bauer K. H. — *Analiza związków organicznych*, Warszawa 1957, s. 271.
18. Jayme G., Knolle H. — *Papier* 12, nr 17, s. 464 (1958).
19. Modrzejewski K., Olszewski J., Rutkowski J. — *Metody badań w przemyśle celulozowo-papierniczym*, Łódź 1961, s. 20, 141, 289—311.

#### DYSKUSJA NAD REFERATEM J. RUTKOWSKIEGO

Z. K i n (Polska): Jak oznaczano zawartość lotnych kwasów organicznych w ługu powarzelnym?

J. R u t k o w s k i: Łączną zawartość lotnych kwasów organicznych oznaczano wg metody Tappi 629 M 53, w którym to oznaczeniu oddestylowuje się lotne kwasy z próby cieczy powarzelnej w obecności kwasu fosforowego.

Zawartość kwasu mrówkowego oznaczano wg metody podanej przez Bauera, polegającej na utlenianiu chromianem. Przy utlenianiu tlenkiem rtęciowym, jak to zaleca metoda Tappi, nie uzyskiwałem powtarzalnych wyników.

## STUDIES ON DETACHING OF VOLATILE ORGANIC ACIDS AND THEIR EFFECT ON THE NEUTRAL SULFITE SEMICHEMICAL PULPING OF HARDWOODS

*J. Rutkowski*

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

### S u m m a r y

In order to deepen the knowledge about conditions of forming of volatile organic acids and their effect on the NSSC pulping process of birchwood laboratory investigations were carried out. Model investigations included, among others, heating the cooking liquor itself under pressure with addition of volatile wood acids: acetic and formic. It has been found that under conditions of the NSSC process formic acid is decomposed, while the acetic acid remains essentially unchanged. In spite of decomposition of formic acid, the total amount of volatile acids in the waste liquor from NSSC pulping is appreciably higher (4,5—9% to wood amount) than in the initial wood (about 4,3%); the most important controlling factor of this quantity is the final pH of the cooking liquor, whose increase from 5,1—5,8 to 8,8—9,1 resulted in a growth of volatile acids concentration by about 40%. A forced pre-impregnation of chips resulted in a drop of volatile acids content in the liquor and corresponding rise of its final pH value.

Volatile wood acids do influence not only the reaction of the cooking medium. An increase of their concentration as a result of final pH increase from approximately 7 to appr. 9 results in a decrease of delignification index, darkening of the pulp, and increase of sodium sulphite consumption. A decrease in volatile acids concentration, caused by forced chip impregnation, is accompanied by a reverse phenomenon, i. e. improvement of delignification index, increase of brightness, and decrease of  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  consumption.

Investigations showed that a detrimental constituent of volatile wood acids is the formic acid, whose part in the total amount of these acids varies between 5 and 30%; vacuum impregnation inhibites the formation of formic acid, while the rise of medium alkalinity favors its formation.



In order to demonstrate that a cause for simultaneous increase in concentration of volatile acids (especially of formic acid) and darkening of pulp is the decomposition of hemicelluloses, numerous model experiments with xylan have been carried out; in one series of these experiments the neutral sulphite cooking liquor has been heated with an addition of xylan isolated from birch wood being used, in another series — the birch chips with a buffered sodium sulphite solution, also with an addition of xylan, were submitted to pulping. Experiments showed that xylan heated with cooking liquor causes its darkening, a growth in volatile wood acids concentration and a drop of  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  concentration.

Pulpings with an addition of xylan confirmed to a full extent its decomposition in solution with formation of volatile acids and dark coloured lignin-like decomposition products sorbed by the wood fibers. An increase in  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  concentration improves the conditions of chemicals penetration into the wood, that latter fact resulting in a decrease of volatile acids concentration and improvement of process indexes. The final effect of  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  concentration increase is a resultant of those two actions.

As a conclusion, the necessity of limiting to a minimum the concentration of a detrimental constituent of volatile organic acids — formic acid — in the cooking liquor through a suitable selection of pulping process conditions was stated.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ И ИХ ВЛИЯНИЯ НА ПРОЦЕСС ВАРКИ НЕЙТРАЛЬНО-СУЛЬФИТНОЙ ПОЛУЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ЛИСТВЕННОЙ ДРЕВЕСИНЫ

Я. Р у т к о в с к и

Кафедра Технологии Целлюлозы и Бумаги Лодзинской Политехники, Лодзь, Польша

### Р е з ю м е

Проведены лабораторные исследования с целью дальнейшего изучения условий образования летучих органических кислот и их влияния на процесс варки нейтрально-сульфитной полуцеллюлозы из березовой древесины. Модельные исследования заключали в себе подогрев самой варочной кислоты под давлением с добавкой летучих древесных кислот: уксусной и муравьиной. Констатировано, что муравьиная кислота разла-

гается во время нейтрально-сульфитной варки, зато уксусная кислота не подвергается существенным изменениям. Несмотря на разложение муравьиной кислоты общее количество летучих кислот в отработанном щелоке значительно выше (4,5—9,0% от исходной древесины), чем в исходной древесине (около 4,3%). Самым важным фактором регулирующим конечное количество летучих кислот является рН варочной кислоты. Повышение рН с 5,1—5,8 на 8,8—9,1 вызывало увеличение концентрации летучих кислот на около 40%. Применение принудительной пропитки щепы вызывает уменьшение содержания летучих кислот в варочной жидкости и в связи с этим повышение ее рН.

Летучие кислоты влияют не только на реакцию варочной среды. Увеличению концентрации этих кислот вследствие повышения конечного рН с около 7,0 на 9,0 отвечает снижение показателя делигнификации, потемнение массы и увеличение расхода  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Уменьшение концентрации летучих кислот вследствие принудительной пропитки щепы вызывает обратное явление, т. е. увеличение показателя делигнификации, увеличение белизны и уменьшение расхода  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

Исследования доказали, что муравьиная кислота является вредным компонентом летучих древесных кислот, ее доля в общем количестве этих кислот составляет в зависимости от условий процесса 5—30%. Применение эвакуации воздуха задерживает образование муравьиной кислоты, зато увеличение щелочности среды способствует образованию этой кислоты.

Проведены модельные исследования с ксиланом с целью доказанья, что причиной одновременного увеличения концентрации летучих кислот (особенно муравьиной) и потемнения массы является разложение гемицеллюлоз. В период серии этих исследований подогревали нейтрально-сульфитную варочную жидкость с добавкой ксилана, полученного из исследованной березовой древесины, в другой серии проводили варку березовой щепы буферным раствором моносulfита натрия также с добавкой ксилана. Исследования доказали, что ксилан во время нагревания с варочной жидкостью вызывает ее потемнение, увеличение концентрации летучих древесных кислот и снижение концентрации  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

Проведенные варки подтвердили факт разложения ксилана в растворе, а также образования летучих кислот и темноокрашенных и лигноподобных продуктов деструкции, сорбированных древесными волокнами. Увеличение концентрации  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в растворе, сопровождаемое увеличением рН жидкости, способствует разложению образованного ксилана. С другой стороны, увеличение концентрации  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  облегчает диффузию химикатов внутрь древесины, что влияет на снижение концентрации

летучих кислот и улучшение показателей процесса. Окончательный результат увеличения концентрации  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  является равнодействующей этих действий.

В заключении констатировали необходимость максимального уменьшения содержания вредного компонента древесных кислот — муравьиной кислоты. — в варочной жидкости вследствие соответствующего выбора условий варки.