

ROLA TLENU W PROCESIE ALKALICZNEGO ROZTWARZANIA DREWNA IGLASTEGO W WARUNKACH CIŚNIENIOWYCH

JERZY NOWAKOWSKI

Instytut Celulozowo-Papierniczy, Łódź, Polska

1. Wstęp

Zasadniczym celem procesu roztwarzania drewna metodami chemicznymi na masy celulozowe jest usunięcie pewnej części znajdującej się w drewnie ligniny, dla umożliwienia rozdzielenia tkanki drzewnej na poszczególne włókna. Lignina w postaci w jakiej występuje w drewnie jest wysoce odporna na większość odczynników chemicznych. W skali przemysłowej dla usunięcia ligniny z drewna stosowane są w zasadzie dwa typy reakcji chemicznych: alkaliczna hydroliza i sulfonacja. W czasie usuwania ligniny usuwane są także znaczne ilości innych składników drewna (hemiceluloz, celulozy), co wpływa na wydajność procesu i własności otrzymanych mas.

Delignifikacja drewna może być mniej lub bardziej całkowita, a także mniej lub bardziej selektywna. Sелеktywność delignifikacji, czyli stosunek ilości usuniętej ligniny do usuniętych węglowodanów, względnie do sumy rozpuszczonych składników drewna jest najbardziej interesującym problemem w procesie roztwarzania. W metodach alkalicznych selektywność delignifikacji jest, niestety, niewielka.

Na selektywność delignifikacji można wpływać przez wprowadzenie takich środków roztwarzających, które będą albo (1) przyspieszać rozpuszczanie ligniny lub też (2) hamować rozpuszczanie węglowodanów.

Z ostatniej z wymienionych grup związków najwięcej zainteresowania wzbudził dotychczas w procesie alkalicznym borowodorek sodu, który redukując aldehydowe grupy końcowe zwiększa odporność węglowodanów na działanie alkaliów, dzięki czemu mniejsza ich ilość ulega rozpuszczeniu. Związek ten jest jednak drogi i dlatego nie rokuje widoków na szybkie zastosowanie w praktyce przemysłowej.

Analizując możliwości przyspieszenia rozpuszczania ligniny i zwiększenia selektywności delignifikacji drewna w procesie alkalicznego wa-

rzenia, zainteresowano się rolą tlenu w tym procesie, z jednej strony — w aspekcie możliwości wykorzystania znacznej podatności ligniny na działanie środków utleniających, z drugiej — w aspekcie wrażliwości węglowodanów na działanie tych środków w środowisku alkalicznym.

Ustalenie możliwości przyspieszenia delignifikacji za pomocą tlenu mogłoby stanowić podstawę do opracowania nowego procesu roztwarzania, prawdopodobnie ciągłego, w którym delignifikacja odbywałaby się pod wpływem działania alkaliów i tlenu.

Wyjaśnienie roli tlenu w procesie roztwarzania drewna iglastego metodą sodową stanowi przedmiot badań prowadzonych w Instytucie Celulozowo-Papierniczym. Zawężenie tematu do metody sodowej wynika stąd, że w badaniach procesu siarczanowego wyniki badań byłyby zniekształcone zużyciem tlenu na utlenianie siarczku.

W niniejszym referacie omówione będą fragmenty tych badań, naświetlające niektóre aspekty oddziaływania tlenu na przebieg procesu roztwarzania drewna jako całości oraz poszczególnych jego składników.

2. Przegląd literatury

Zagadnienie roli tlenu w procesie alkalicznego warzenia nie znalazło dotychczas odbicia na łamach literatury fachowej.

Przedmiotem badań były natomiast zagadnienia bardzo ściśle z tym związane, jak: możliwość utleniania ligniny w środowisku alkalicznym za pomocą tlenu, możliwość bielenia i uszlachetniania mas celulozowych w środowisku alkalicznym za pomocą tlenu oraz możliwość roztwarzania drewna za pomocą ozonu.

Możliwość utleniania ligniny w środowisku alkalicznym za pomocą tlenu wykazały badania przeprowadzone przez H. Schradera i współpracowników (1), R. Rassowa i P. Neumanna (2) i innych (3).

Szczegółowe badania nad utlenianiem ligniny tlenem przeprowadził W. M. Nikitin (4) (5). Badania te wykazały, że w środowisku alkalicznym lignina jest podatna na utlenianie, przy czym stopień utlenienia zależy od zawartości alkaliów w roztworze i od temperatury. Temperatura wpływa w sposób zasadniczy na proces utleniania. Utlenianie w temp. 20° C prowadzi do przyłączenia tlenu do ligniny, utlenianie w podwyższonych temperaturach (50—90° C) powoduje naruszenie cząsteczek ligniny. Przy utlenianiu ligniny w podwyższonych temperaturach wodorotlenek sodu zużywa się na reakcję z ligniną i produktami powstałymi w wyniku jej utleniania.

Uzyskane przez Nikitina pozytywne wyniki prób utleniania ligniny tlenem skłoniły go do zbadania możliwości delignifikacji mas celulozowych w środowisku alkalicznym za pomocą cząsteczkowego tlenu.

Badania nad tym problemem prowadzili W. M. Nikitin i G. Ł. Akim (6), (7), (8), (9), (10). Stwierdzili oni, że w procesie utleniania tlenem w środowisku alkalicznym w pierwszym rzędzie następuje utlenienie ligniny, zaś utlenienie celulozy i hemiceluloz występuje w znacznie mniejszym stopniu, oraz że działanie w środowisku alkalicznym tlenu na niebieloną masę celulozową powoduje dalszą jej delignifikację. Jednocześnie następuje uszlachetnianie masy celulozowej, będące skutkiem rozpuszczenia frakcji węglowodanów o niskim ciężarze cząsteczkowym. W procesie tym występuje wzajemne oddziaływanie obu reagentów, z jednej strony utlenianie tlenem zachodzi tylko w obecności alkaliów, z drugiej strony — alkalia w atmosferze tlenu reagują z poszczególnymi składnikami masy celulozowej znacznie bardziej energicznie niż w atmosferze azotu, pary wodnej czy innych nieutleniających substancji gazowych.

Na podstawie przeprowadzonych badań, Nikitin i Akim opracowali proces technologiczny, w którym, traktując w środowisku alkalicznym (5—10% NaOH w stosunku do masy) tlenem (w ilości 2,5% w stosunku do masy w temp. 90—95°C i przy ciśnieniu tlenu 4—5 atn) niebieloną masę wiskozową o zawartości ligniny 2,3% i lepkości 466 mp., uzyskiwano masę o zawartości ligniny poniżej 0,1%, zawartości alfa-celulozy 92,7%, lepkości 233 mp i białości 86,5%. Po dobieleniu jej za pomocą 0,25—0,75% (w stos. do masy) czynnego chloru w postaci podchlorynu, uzyskano następujące wskaźniki analityczne: alfa-celuloza 91,6%, lepkość 146 mp, białość 91% (10).

Jedną z najciekawszych publikacji, jakie ostatnio ukazały się na temat działania tlenu na materiały celulozowe, są prace Schuercha i współpracowników (11, 12), którzy prowadzili badania nad możliwością roztwarzania drewna za pomocą ozonu. Badania te wykazały możliwość przeprowadzenia delignifikacji drewna za pomocą ozonu, chociaż z uwagi na wysoką reaktywność chemiczną ozonu delignifikacja jest bardzo nieselektywna. Tym niemniej jest np. możliwe otrzymanie mas celulozowych o wydajności 40—50% z drewna o mało zwartej strukturze.

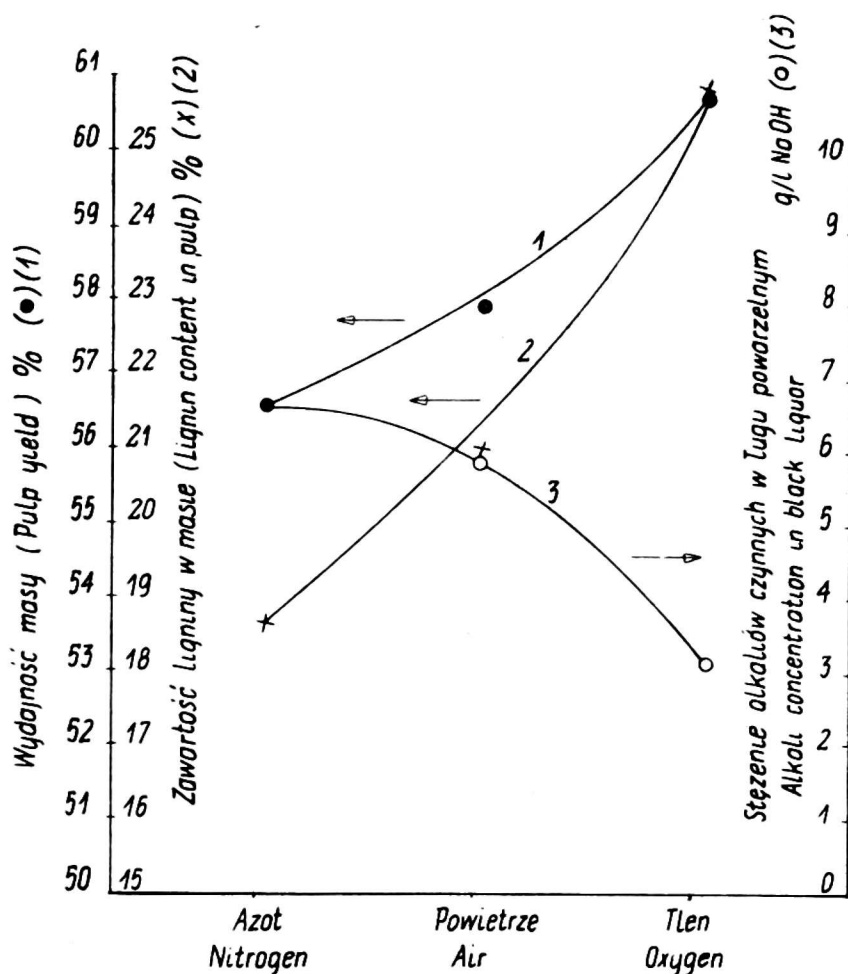
Przedstawione dane literaturowe wskazują, że w pewnych warunkach możliwe jest utlenianie ligniny za pomocą tlenu i prowadzenie w ten sposób procesu delignifikacji.

3. Wpływ tlenu na zachowanie się ligniny oraz wysoko- i niskocząsteczkowych węglowodanów w warunkach warzenia alkalicznego

Jak to zostało już wielokrotnie stwierdzone (13, 14), w roztwarzaniu alkalicznym występują ze znacznym nasileniem procesy wtórne (sorpcja rozpuszczonych składników organicznych na włóknach), które wielce

utrudniają prawidłową ocenę wpływu różnych reagentów chemicznych czy też poszczególnych parametrów procesu na zachowanie się składników użytego do roztwarzań drewna.

Dla bardziej prawidłowego określenia roli tlenu w procesie okresowego warzenia, rozpatrywano jego wpływ w początkowym stadium procesu warzenia, kiedy dostęp tlenu do ligniny drewna jest ograniczony, zjawisko sorpcji jeszcze nie występuje, a stężenie alkaliów w cieczy warzelnej jest wysokie oraz w późniejszym stadium procesu, gdy w wyniku znacznej delignifikacji następuje rozluźnienie struktury drewna, stężenie alkaliów w cieczy warzelnej jest niskie, natomiast znajdują się w niej znaczne ilości związków organicznych i występuje zjawisko ich resorpcji.



Rys. 1. Wpływ tlenu na proces roztwarzania przy 20% alkaliów i 40 min. czasie warzenia

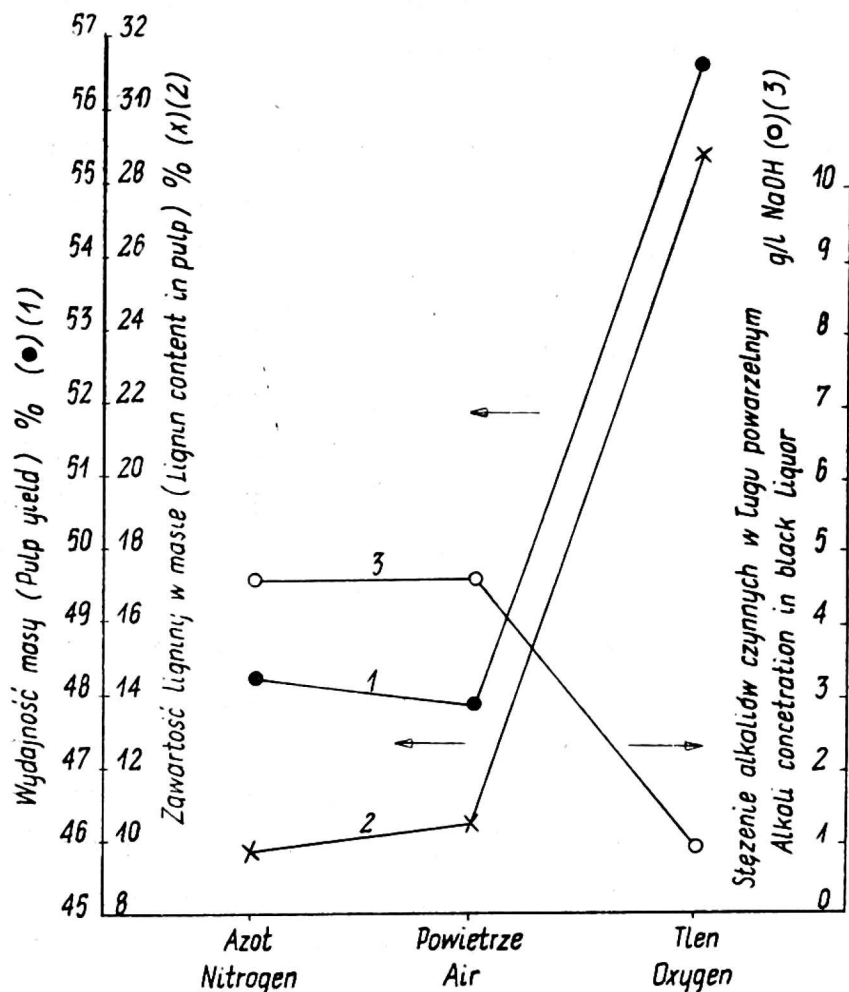
Fig. 1. Effect of oxygen on the pulping process (alkali to wood ratio — 20%, cooking time — 40 min.)

a. Wstępny okres procesu roztwarzania

Wpływ tlenu w tym stadium procesu okazał się wyraźnie niekorzystny — wpływał on hamująco na proces delignifikacji. Ten wpływ tlenu jest prawdopodobnie pośredni, mianowicie w wyniku utleniania przechodzących do cieczy warzelnej hemiceluloz, które w okresie podgrzewania ule-

gają rozpuszczeniu przed rozpoczęciem się procesu delignifikacji, zwiększa się ilość związków kwasowych; pociąga to za sobą zwiększone zużycie alkaliów na zobojętnienie tych związków, w wyniku czego w stadium procesu, w którym powinna następować delignifikacja — przebiega ona przy zmniejszonej ilości alkaliów i przez to jej nasilenie maleje.

Wpływ tlenu na przebieg procesu delignifikacji drewna rozdrobnionego do postaci zapalek ilustrują wykresy na rys. 1, 2, 3.



Rys. 2. Wpływ tlenu na proces roztwarzania przy 20% alkaliów i 240 min. czasie warzenia

Fig. 2. Effect of oxygen on the pulping proces (alkali to wood ratio — 20%, cooking time — 240 min.)

Na rys. 1 przedstawiono kształtowanie się wydajności masy, zawartości w niej ligniny i stężenia alkaliów czynnych w ługu powarzelnym przy prowadzeniu procesu warzenia w atmosferze azotu, powietrza i tlenu.

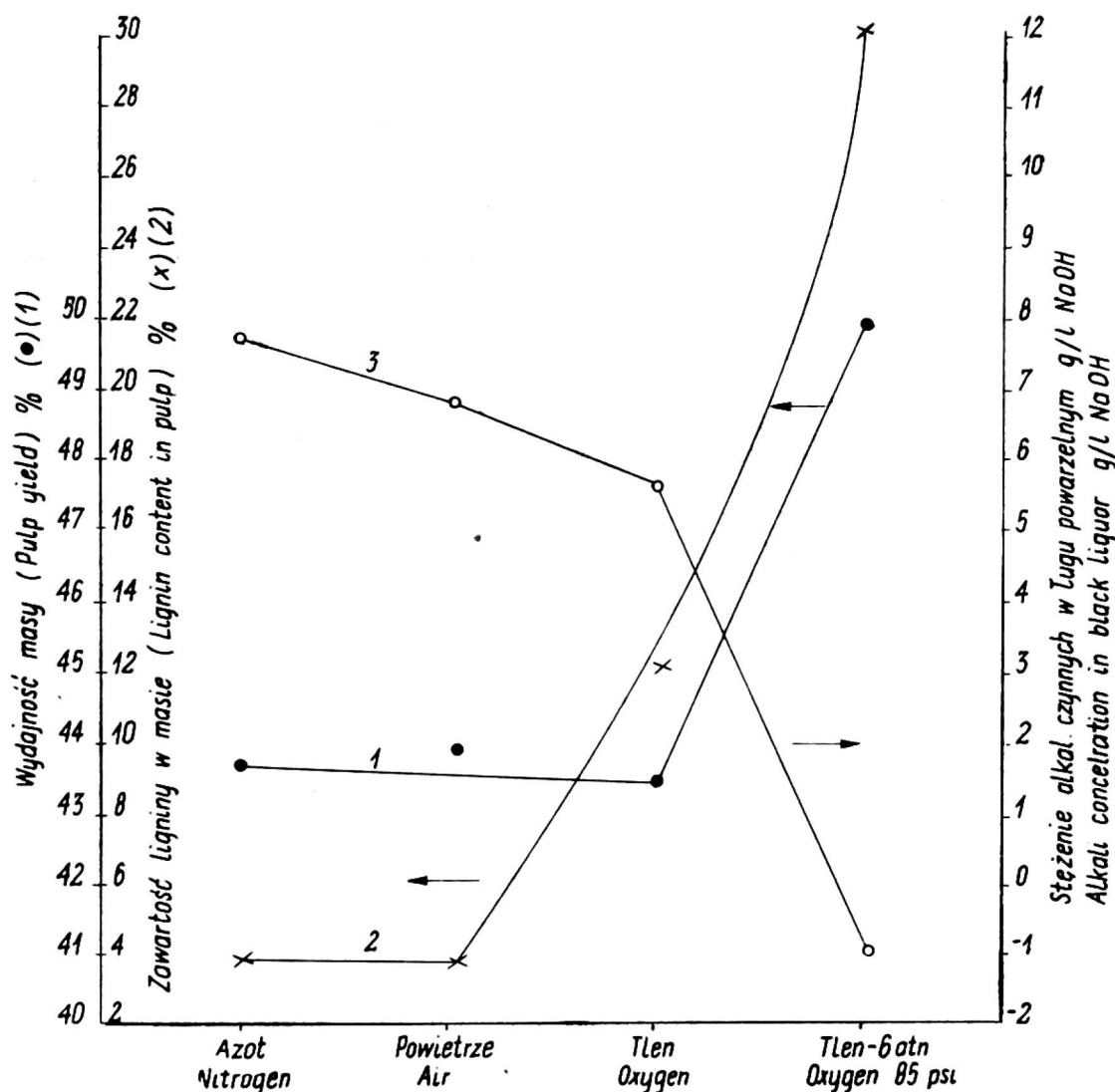
Warunki roztwarzania były następujące: ilość dozowanych alkaliów 20% NaOH w stosunku do b. s. drewna, moduł cieczy 4,5 : 1, maksymalna temperatura warzenia 172° C, czas podgrzewania do temp. maks. 150 min., czas roztwarzania w temp. maks. 40 min. Krzywe rys. 1 wykazują, że zwiększenie ilości tlenu w atmosferze warkownika hamuje proces

roztwarzania — powoduje wzrost wydajności masy i zawartości ligniny w masie, przy czym wzrost zawartości ligniny jest większy niż przyrost wydajności masy. Wzrost wydajności wynika z niższego stopnia delignifikacji spowodowanego zużyciem części alkaliów przez kwaśne produkty rozpadu przechodzących do cieczy warzelnej hemiceluloz. Zwiększone zużycie alkaliów w obecności tlenu charakteryzuje krzywa nr 3, przedstawiająca stężenie alkaliów czynnych w ługu powarzelnym.

Przedłużenie czasu roztwarzania do 240 min. przy pozostawieniu pozostałych parametrów bez zmian, uwidacznia niekorzystny wpływ tlenu w sposób bardziej jaskrawy. Wykazują to krzywe na rys. 2. O ile różnica pomiędzy roztwarzaniem w atmosferze azotu a roztwarzaniem w atmosferze powietrza jest niewielka, to w przypadku tlenu następują bardzo duże zmiany. Masa wykazuje o 9% wyższą wydajność, o 19% wyższą zawartość ligniny, a stężenie alkaliów w ługu powarzelnym obniża się z 4,5 g/l do 0,9 g/l. Szczególnie wysoka zawartość ligniny w masie (30%), przewyższająca zawartość ligniny w wyjściowym drewnie (27,8%), spowodowana jest prawdopodobnie procesami kondensacyjnymi ligniny i węglowodanów jakie zachodzą w procesie roztwarzania przy bardzo niskim stężeniu alkaliów w cieczy warzelnej, a które to produkty kondensacji zostają oznaczane jako lignina na skutek jednakowego zachowania się wobec reagentów używanych do celów analitycznych.

Zwiększenie ilości alkaliów w procesie roztwarzania powoduje zmniejszenie się różnic w wydajności, zawartości ligniny w masie i stężeniu alkaliów w ługu powarzelnym przy roztwarzaniu w atmosferze beztlenowej i tlenowej. Natomiast wzrost ilości tlenu wprowadzonego do warnika, nawet przy zwiększonej ilości alkaliów, zwiększa degradujące działanie alkaliów na węglowodany i przyspiesza ich utlenianie do związków o charakterze kwasowym, które zużywają alkalia w takim stopniu, że w końcowym okresie gotowania ciecz warzelna posiada charakter kwaśny. Powoduje to oczywiście wyraźne zahamowanie procesu delignifikacji i kondensację ligniny. Wpływ zwiększonej ilości alkaliów i zwiększonej ilości tlenu na przebieg procesu roztwarzania przedstawiono na rys. 3. Ilość alkaliów zwiększono do 27,5% w stosunku do b. s. drewna, ilość tlenu w jednym z wariantów zwiększono przez podniesienie za pomocą gazowego tlenu ciśnienia w warniku przed gotowaniem do 6 atn. Pozostałe parametry gotowania były identyczne jak w poprzednich roztwarzaniach z tym, że czas roztwarzania w temp. maksymalnej wynosił 240 min.

Określając na podstawie przeprowadzonych roztwarzań rolę tlenu wprowadzonego do warnika w początkowym okresie procesu warzenia, stwierdzić można, że jego aktywujące działanie w procesie odbija się znacznie silniej na węglowodanowej frakcji drewna, niż na ligninie. Dla bardziej wyraźnego wykazania wpływu tlenu na węglowodanowe skład-



Rys. 3. Wpływ tlenu na proces roztwarzania przy 27,5% alkaliów i 240 min. czasie warzenia

Fig. 3. Effect of oxygen on the pulping process (alkali to wood ratio — 27,5%, cooking time — 240 min.)

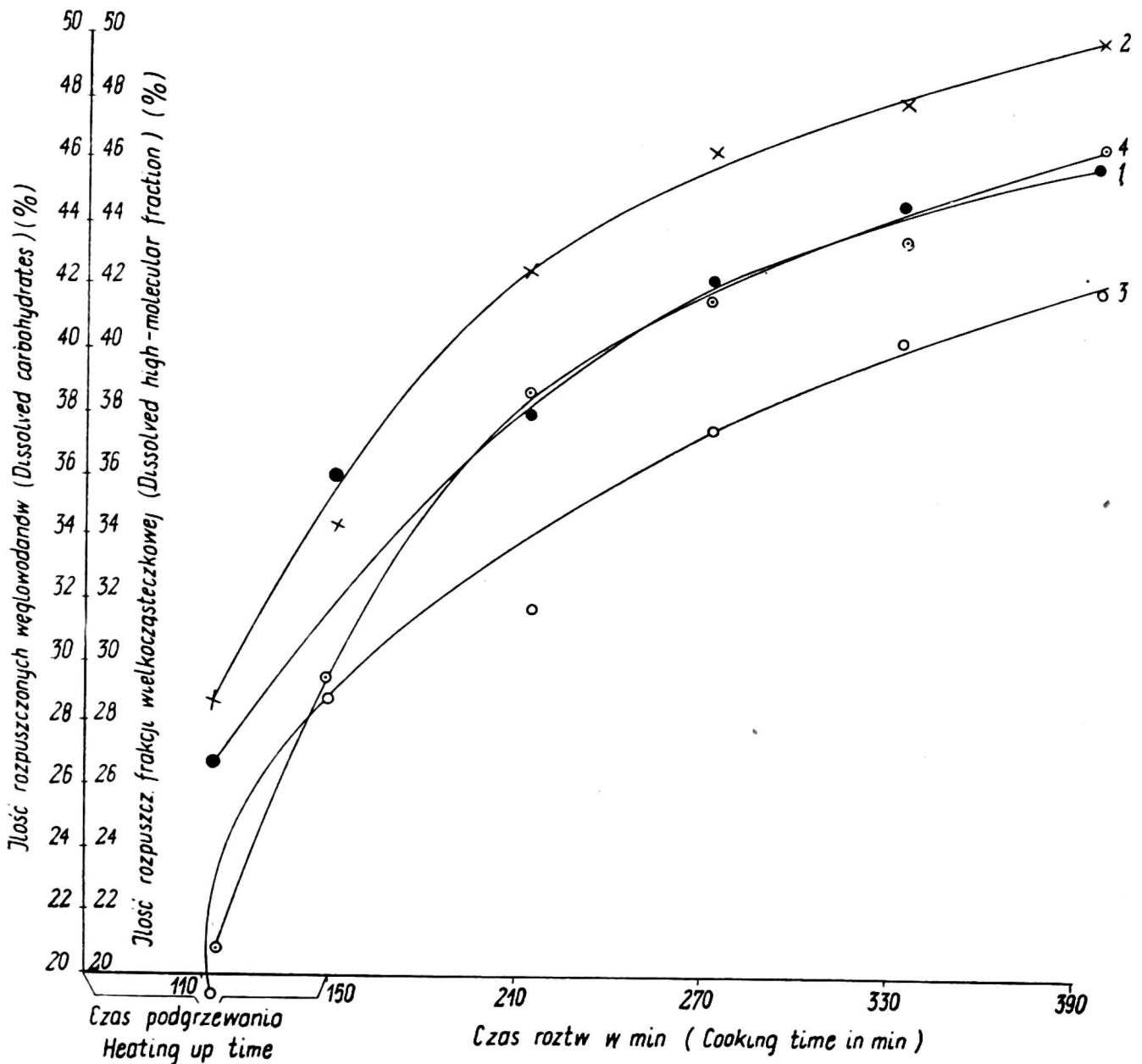
niki drewna przedyskutowany zostanie fragment przeprowadzonych badań modelowych, dotyczący wpływu tlenu na rozpuszczanie się węglowodanów.

b. Badania modelowe

Wpływ tlenu na węglowodanową frakcję drewna przedyskutowany będzie dla następujących substancji modelowych: holocelulozy — modelu węglowodanowej części drewna i wyodrębnionej z holocelulozy alfa — celulozy — modelu wielkocząsteczkowej frakcji części węglowodanowej drewna. Używaną do rozwarzeń holocelulozę otrzymywano, z wydajnością 63—64%, metodą chlorynową. Zawartość alfa-celulozy w holocelulozie wynosiła 79,6%. Wyodrębniona z holocelulozy, z wydajnością 75,3%, część długołańcuchowa posiadała zawartość alfa celulozy 95,4%. Stosowano następujące warunki roztwarzania: ilość alkaliów 24% (NaOH); moduł cieczy 10 : 1; czas podgrzewania od temp. maks. 150 min.; temp.

maksymalną 170° C; czas roztwarzania (liczony łącznie z okresem podgrzewania) wynosił 110, 150, 210, 270, 330, 390 min. Roztworzenie 110 min. kończyło się w okresie podgrzewania w temp. 140° C.

Przeprowadzone badania wykazały, że tlen we wszystkich przypadkach wywierał degradujący wpływ na węglowodany i zwiększał ich rozpuszczalność w cieczy warzelnej. Przedstawione na rys. 4 porównanie ilości rozpuszczonych węglowodanów przy roztwarzaniu holocelulozy w atmo-



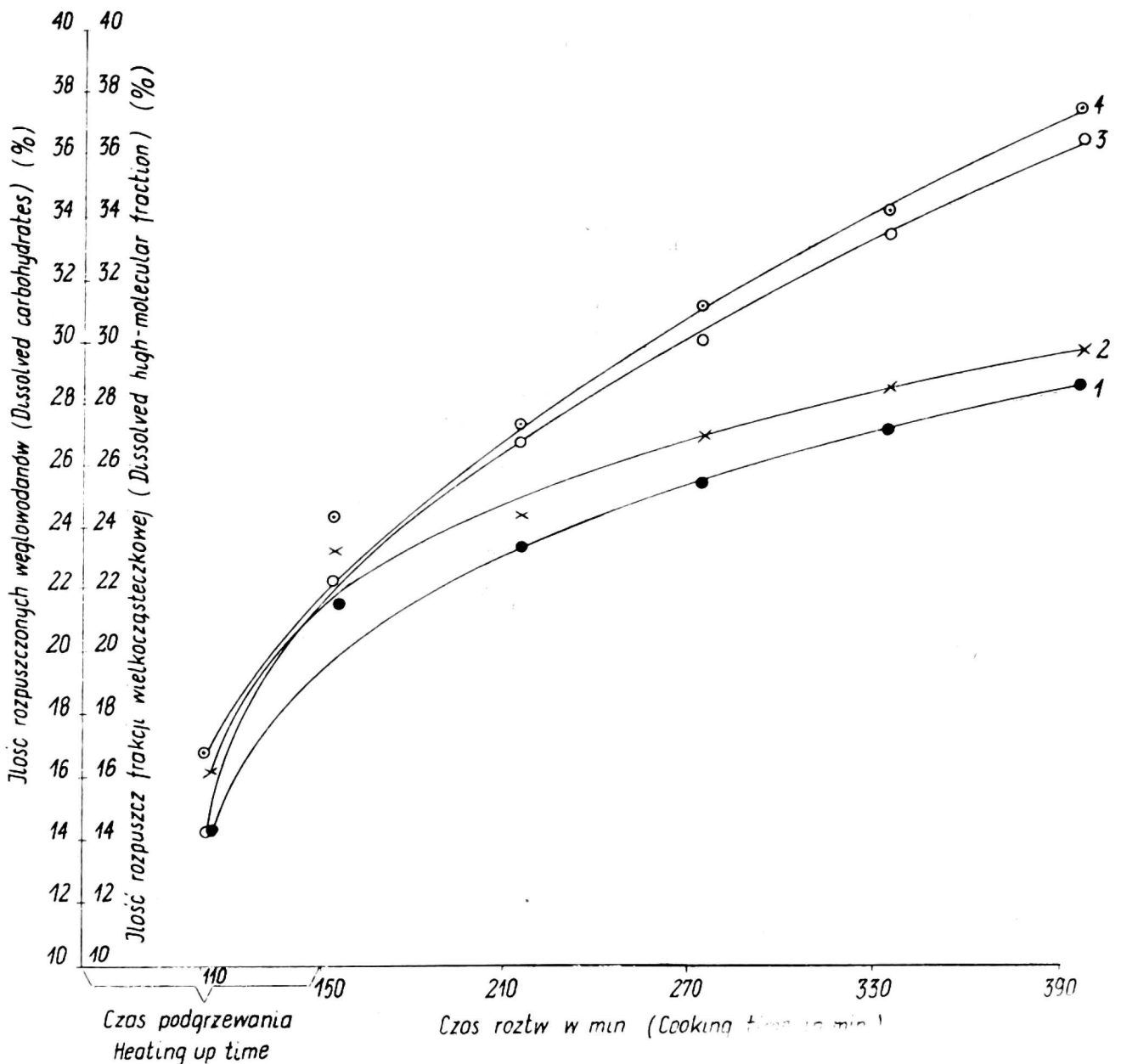
Rys. 4. Ilość rozpuszczonych węglowodanów w zależności od atmosfery w warku

- 1 — ilość rozpuszczonych węglowodanów; roztw. w atm. azotu
- 2 — ilość rozpuszczonych węglowodanów; roztw. w atm. tlenu (1 atn)
- 3 — ilość rozpuszczonej frakcji wielkocząsteczk.; roztw. w atm. azotu
- 4 — ilość rozpuszczonej frakcji wielkocząsteczk.; roztw. w atm. tlenu (1 atn)

Fig. 4. Dependence of dissolved carbohydrates quantity from the atmosphere in the digester

- 1 — dissolved carbohydrates: cooking in nitrogen atmosphere
- 2 — dissolved carbohydrates: cooking in oxygen atmosphere
- 3 — dissolved high-molecular fraction: cooking in nitrogen atmosphere
- 4 — dissolved high-molecular fraction: cooking in oxygen atmosphere

sferze azotu i tlenu (krzywe 1 i 2) wykazuje, że w przypadku tlenu ilość rozpuszczonych węglowodanów jest o około 4% bezwzględnych wyższa, co w stosunku do ilości węglowodanów rozpuszczonych w atmosferze azotu stanowi ca 10%. Podobnie kształtuje się rozpuszczalność frakcji wielkocząsteczkowej holocelulozy, oznaczonej w holocelulozie jako alfa-celuloza; w tym przypadku różnica rozpuszczonych węglowodanów wynosi także ca 4% (krzywe 3 i 4), porównując wyniki otrzymane w maks. tempera-



Rys. 5. Ilość rozpuszczonych węglowodanów w zależności od atmosfery w warku

- 1 — ilość rozp. węglowodanów; roztw. w atmosf. azotu
- 2 — ilość rozp. węglowodanów; roztw. w atmosf. tlenu (1 atn)
- 3 — ilość rozp. frakcji długołańcuch. oznacz. jako alfa-celul.; roztw. w atmosf. azotu
- 4 — ilość rozp. frakcji długołańcuch. oznacz. jako alfa-celul.; roztw. w atmosf. tlenu (1 atn)

Fig. 5. Dependence of dissolved carbohydrates quantity from the atmosphere in the digester

- 1 — dissolved carbohydrates: cooking in nitrogen atmosphere
- 2 — dissolved carbohydrates: cooking in oxygen atmosphere
- 3 — dissolved high-molecular fraction: cooking in nitrogen atmosphere
- 4 — dissolved high-molecular fraction: cooking in oxygen atmosphere

turze warzenia. W przypadku roztwarzania frakcji wielkocząsteczkowej holocelulozy, tlen również zwiększa ogólną ilość rozpuszczonych węglowodanów, w znacznie mniejszym jednak stopniu, bo o 1,0—1,5% bezwzgl. (krzywe 1 i 2 rys. 5). Interesującym zjawiskiem w tym przypadku jest, że ilość rozpuszczonej frakcji długołańcuchowej, nierozpuszczalnej w temp. pokojowej w 18% NaOH, jest o około 17% bezwzgl. wyższa niż ogólna ilość rozpuszczonych węglowodanów.

Świadczy to, że w dużej skali następuje proces degradacji długich łańcuchów węglowodanów do postaci rozpuszczalnej w 18% NaOH. Czynnikiem wpływającym na tę degradację jest niewątpliwie tlen.

c. Końcowy okres procesu roztwarzania

Odmienne niż w początkowym okresie roztwarzania kształtuje się wpływ tlenu w dalszym stadium procesu warzenia. W okresie tym tlen działa na częściowo roztworzone drewno delignifikująco. Oddziaływanie to połączone jest jednakże z silną degradacją węglowodanów i tworzeniem się dużych ilości kwasów organicznych. Niemniej, przez dobór odpowiednich warunków procesu można uzyskać dość zachęcające efekty delignifikacji za pomocą tlenu częściowo roztworzonego drewna względnie twardej masy celulozowej w czasie roztwarzania alkalicznego.

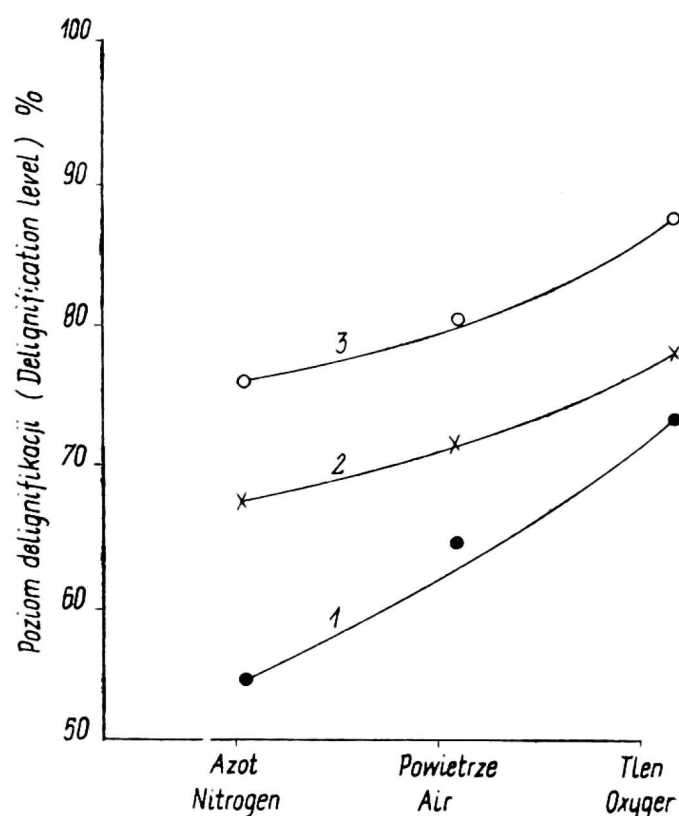
Wpływ tlenu w dalszym okresie procesu roztwarzania ilustrują wyniki badań przedstawione na rys. 6, 7, 8, 9, 10.

Badania te przeprowadzono w ten sposób, że otrzymaną metodą sodową częściowo roztworzoną masę, o zawartości ligniny 18%, roztwarzano ponownie, stosując różne warunki procesu warzenia.

Zmiennymi parametrami procesu były: ilość dozowanych alkaliów oraz atmosfera w wurniku. Duża ilość alkaliów stosowana do roztwarzań wynikała z faktu, że z uwagi na dużą objętość zajmowaną przez masę musiano stosować bardzo wysoki moduł cieczy, wynoszący 12:1. Stężenie alkaliów (NaOH) w cieczy warzelnej wynosiło 10—20 g/l, a w niektórych seriach badań było jeszcze niższe. Czas podgrzewania do temp. maksymalnej wynosił 150 min., czas roztwarzania w temp. maks. 90 min. Maksymalna temp. roztw. 172°C.

Rysunek 6 przedstawia zależności pomiędzy ilością użytych do roztwarzań alkaliów a ilością rozpuszczonej ligniny przy roztwarzaniu w atm. azotu, powietrza i tlenu. Rysunek 7 uwidacznia wpływ tych samych czynników na ilość rozpuszczonych węglowodanów, wyrażony przez stosunek ilości węglowodanów ulegających rozpuszczeniu przy rozpuszczeniu 1 g ligniny.

Z krzywych na rys. 6 i 7 widać, że zarówno zwiększenie ilości alkaliów w stosunku do masy jak i zwiększenie ilości tlenu w atmosferze wurnika powoduje wzrost delignifikacji masy, przy czym wzrost delignifikacji



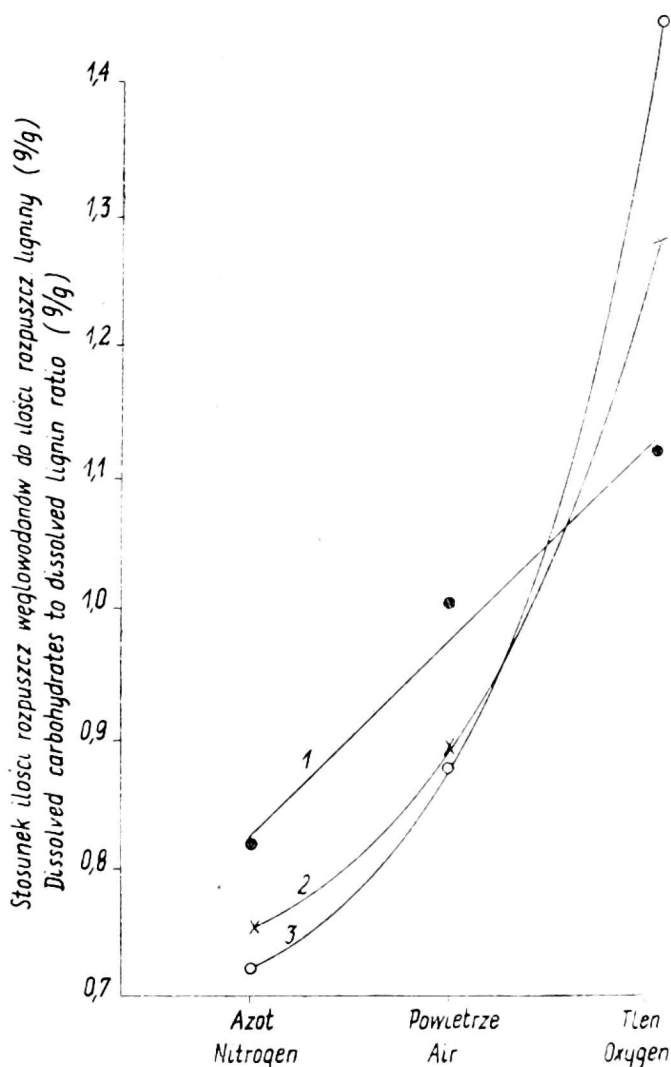
Rys. 6. Zależność ilości rozpuszczonej ligniny (w stosunku do jej zawartości w surowcu wyjściowym, w %) od ilości dozowanych alkaliów
 1 — gotow. z 12% NaOH
 2 — gotow. z 18% NaOH
 3 — gotow. z 24% NaOH

Fig. 6. Effect of the alkali to wood ratio on the amount of dissolved lignin (as per cent in proportion to its content in wood)

- 1 — (Cooking with 12% NaOH)
- 2 — (Cooking with 18% NaOH)
- 3 — (Cooking with 24% NaOH)

spowodowany działaniem tlenu jest większy przy niższej ilości alkaliów. Jednocześnie, wzrost ilości alkaliów w roztwarzaniu w atmosferze tlenu powoduje duży wzrost ilości rozpuszczonych węglowodanów. Tak na przykład o ile przy 12% alkaliów ilość węglowodanów, ulegająca rozpuszczeniu w czasie rozpuszczania ligniny, wynosiła nieco powyżej 1,1 g/g, to przy 18% alkaliów wzrosła ona do 1,27 g/g, a przy 24% — osiągnięto wartość 1,55 g/g.

Wpływ różnych ilości tlenu na delignifikację masy przedstawia krzywa 1 na rys. 8. Analogicznie jak w przypadku roztwarzania drewna przy różnych ilościach tlenu, tak i w tym przypadku wprowadzono do war-

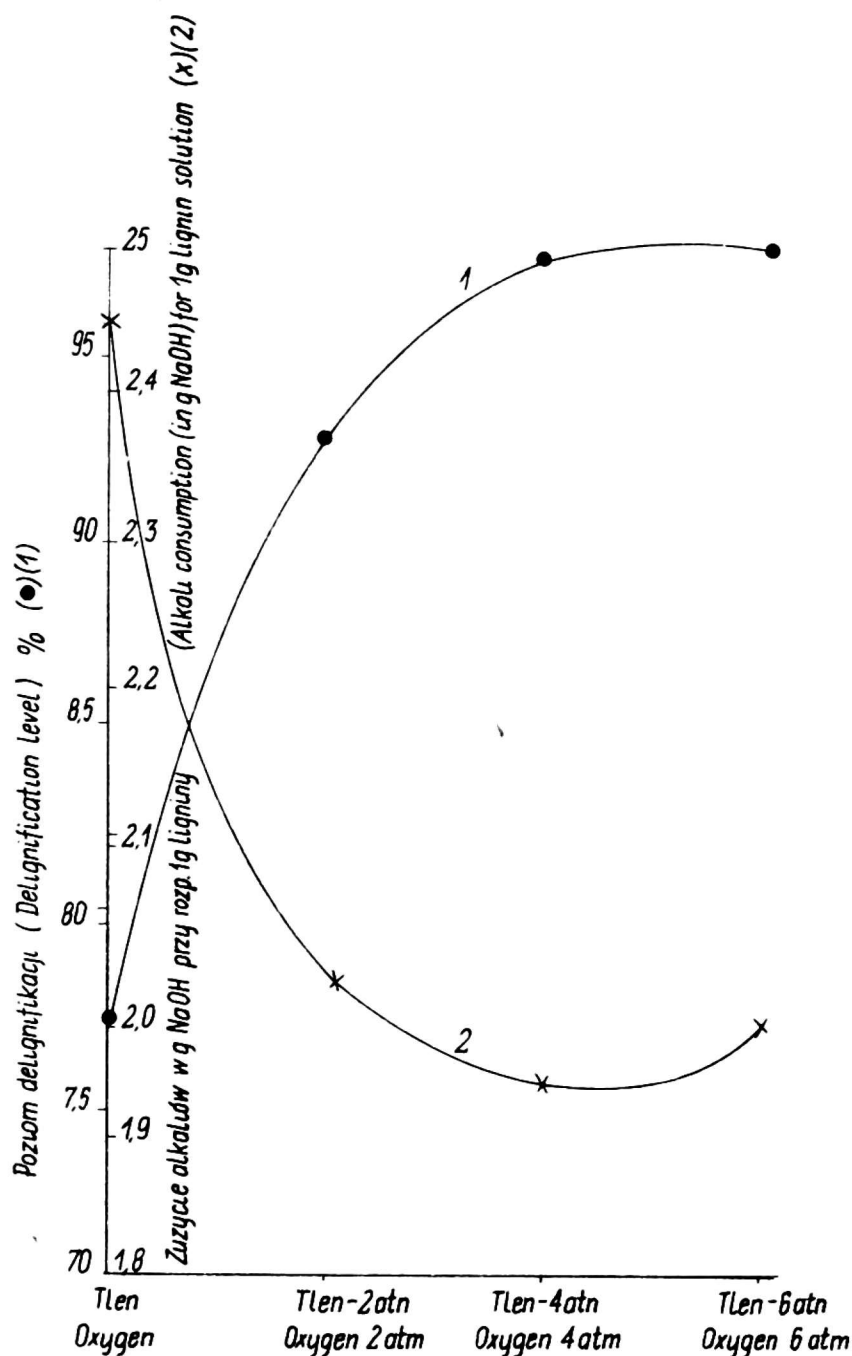


Rys. 7. Zależność stosunku ilości rozpuszczonych węglowodanów do ilości rozpuszczonej ligniny od ilości dozowanych alkaliów

- 1 — gotow. z 12% NaOH
- 2 — gotow. z 18% NaOH
- 3 — gotow. z 24% NaOH

Fig. 7. Effect of the alkali to wood ratio on the dissolved lignin ratio

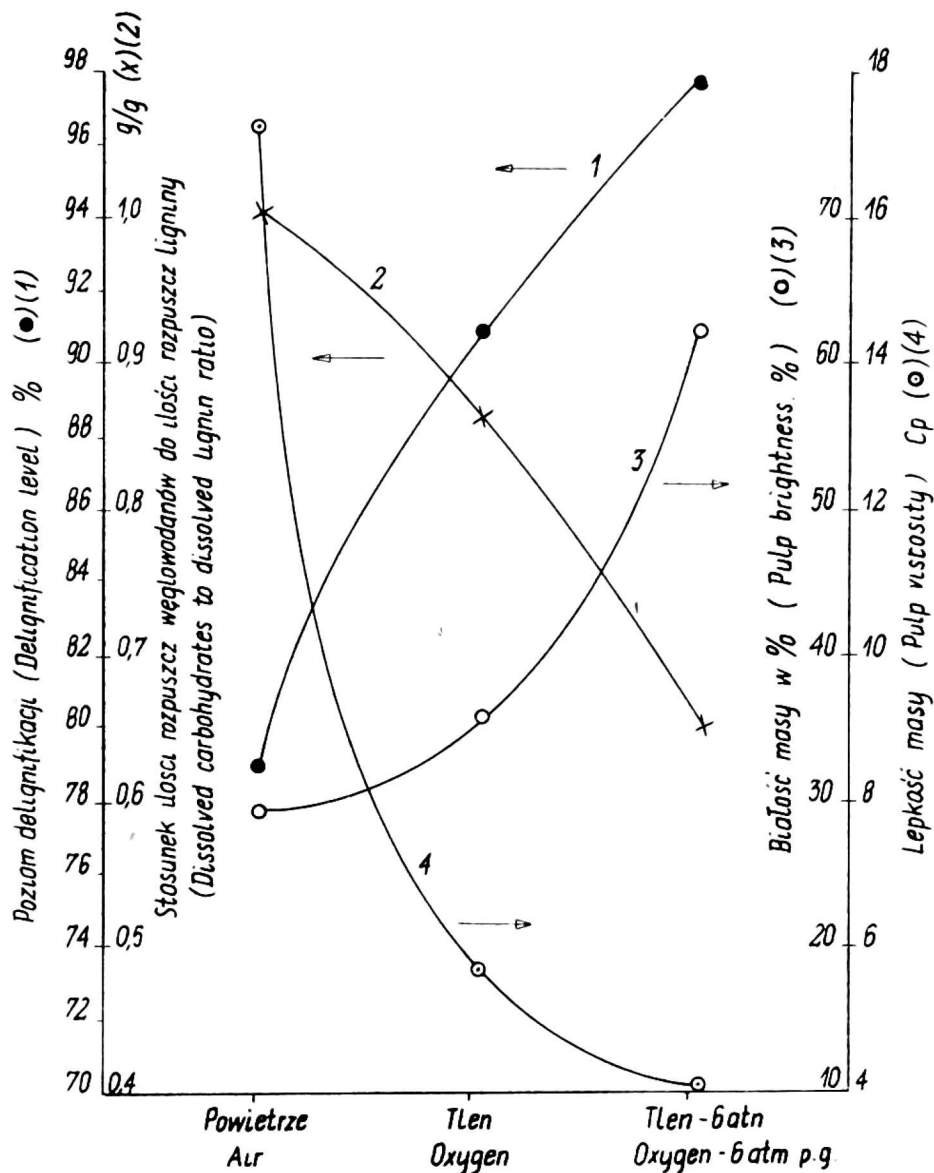
- 1 — (Cooking with 12% NaOH)
- 2 — (Cooking with 18% NaOH)
- 3 — (Cooking with 24% NaOH)



Rys. 8. Wpływ ciśnienia tlenu na ilość rozpuszczonej ligniny i zużycie alkaliów

Fig. 8. Effect of oxygen pressure on lignin solution and alkali consumption

nika różne ilości tlenu, oznaczając nadciśnienie w warku przed rozpoczęciem roztwarzania. Obserwuje się wyraźny wpływ zwiększonej ilości tlenu na delignifikację masy, przy czym największy wzrost stopnia delignifikacji następuje przy wzroście początkowego nadciśnienia tlenu z 0 do 2 atn, a następnie z 2 do 4 atn. Niewielki dalszy wzrost ilości usuniętej z masy ligniny przy podwyższeniu nadciśnienia tlenu do 6 atn wynika stąd, że w stosowanych warunkach roztwarzania już przy nadciśnieniu 4 atn zawartość ligniny w masie po roztwarzaniu wynosiła ca 1%. Delignifikacja w procesie warzenia była więc bardzo daleko posunięta, znacznie dalej niż to ma miejsce w konwencjonalnych warunkach pro-



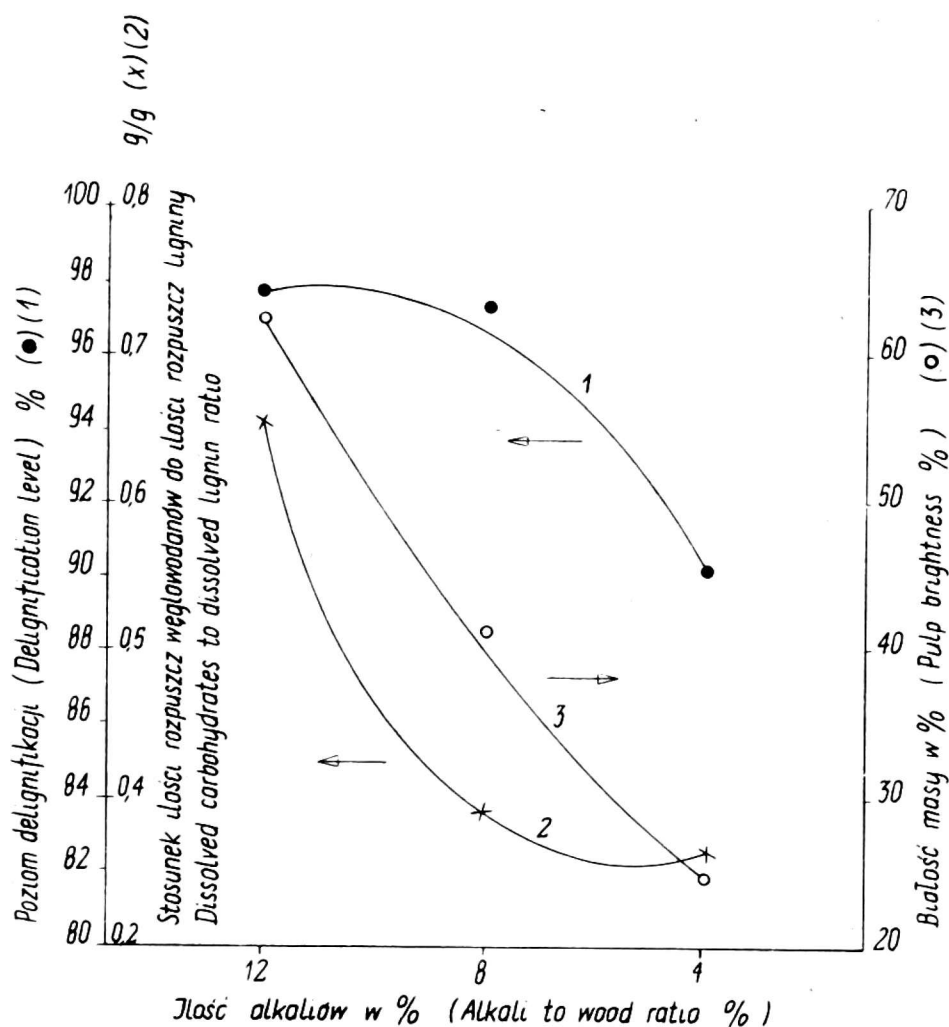
Rys. 9. Wpływ ciśnienia tlenu na własności masy (12% dozowanych alkaliów)

Fig. 9. Effect of oxygen pressure on pulp properties (at 12% alkali to wood ratio)

cesu warzenia. Przy ciśnieniu tlenu 6 atn zawartość ligniny w masie spadała do 0,77%.

Krzywa 2 rys. 8 ilustruje zużycie alkaliów towarzyszące rozpuszczeniu 1 g ligniny. Widoczny jest bardzo wyraźny spadek zużycia alkaliów przy wzroście ilości tlenu. Wzrost zużycia alkaliów przy nadciśnieniu tlenu 6 atn wynika stąd, że przy bardzo niskiej zawartości ligniny w masie tlen działa przede wszystkim na węglowodany, powodując ich degradację. Powoduje to zwiększone zużycie alkaliów na zubożenie produktów degradacji o charakterze kwasowym, a ponieważ krzywa 2 ilustruje zależność pomiędzy całą ilością alkaliów zużytych w procesie roztwarzania a ilością rozpuszczonej ligniny, dlatego następuje wzrost wskaźnika.

Bardziej szczegółowe badania, dotyczące wpływu zwiększonej ilości tlenu na przebieg procesu roztwarzania i własności masy przedstawia rysunek 9.



Rys. 10. Wpływ ilości alkaliów na przebieg procesu roztwarzania i własności mas otrzymanych przy zwiększonym ciśnieniu tlenu (6 atn.)

Fig. 10. Effect of alkali to wood ratio on pulping process and pulp properties at increased oxygen pressure

Tę serię doświadczeń prowadzono przy 12% alkaliów w stosunku do masy, w atmosferze powietrza, tlenu i zwiększonej ilości tlenu (6 atn). Przebieg procesu delignifikacji ilustruje krzywa 1, wykazując bardzo wyraźne zwiększenie ilości usuniętej z masy ligniny ze wzrostem ilości tlenu w wurniku. Jednocześnie krzywa 2 na tym rysunku wykazuje, że wzrostem ilości tlenu znaczne zmniejszenie się ilości rozpuszczonych węglowodanów, przypadającej na 1 g rozpuszczonej ligniny. Wskazuje to na korzystny wpływ tlenu w tym stadium warzenia na proces delignifikacji. Krzywe 3 i 4 ilustrują własności masy; krzywa 3 — białość masy, krzywa 4 — jej lepkość. Widocznym jest, że zwiększenie ilości tlenu spowodowało bardzo duży wzrost białości masy. O ile masa roztwarzana w atmosferze powietrza wykazuje białość około 30%, a masa roztwarzana w atm. tlenu bez nadciśnień — białość 35%, to masa z roztwarzania przy ciśnieniu tlenu 6 atn posiada białość 62%, a więc rzędu niebielonych mas siarczynowych.

Tlen wywiera, niestety, bardzo wyraźne degradujące działanie na węglowodany, co przejawia się w bardzo ostrym spadku lepkości masy (krzywa 4).

Ponieważ wpływ tlenu na węglowodany może być zarówno bezpośredni, to jest powodujący ich degradację przez utlenianie, jak i pośredni — czyli zwiększający aktywność alkaliów, które z kolei działają degradująco na węglowodany, przeprowadzono serię roztwarzań przy zwiększonej ilości tlenu (6 atn) i zmniejszonej ilości alkaliów (12%, 8% i 4%). Wyniki przedstawiono na rys. 10. Krzywa 1, przedstawiająca ilość rozpuszczonej w czasie roztwarzania ligniny wykazuje, że w stosowanych warunkach roztwarzań zmniejszenie ilości alkaliów poniżej 12%, zwłaszcza do 4%, powoduje znaczne zmniejszenie stopnia delignifikacji masy. Jednocześnie następuje bardzo ostry spadek białości masy (krzywa 3). Spowodowane jest to prawdopodobnie wspomnianymi już uprzednio procesami kondensacyjnymi, zachodzącymi w warunkach niedoboru alkaliów.

Wpływ tlenu na rozpuszczanie węglowodanów ilustruje krzywa 2. Obserwuje się, że tlen w obecności małych ilości alkaliów (4 i 8%) w bardzo niewielkim stopniu oddziałuje na węglowodany.

4. Ocena roli tlenu i możliwości delignifikacji masy za jego pomocą w procesie alkalicznego warzenia

Wprawdzie badania prowadzone nad rolą tlenu w procesie alkalicznego roztwarzania nie są jeszcze zakończone, tym niemniej uzyskane dotychczas wyniki pozwalają już na sformułowanie pewnych stwierdzeń.

Obecny w procesie alkalicznego (sodowego) roztwarzania tlen oddziałuje na przebieg procesu i własności otrzymanych mas celulozowych. Wpływ ten jest różny w różnych stadiach procesu. We wstępnym okresie warzenia tlen wywiera wyraźnie hamujący wpływ na proces roztwarzania (delignifikacji). Wynika to prawdopodobnie z utleniającego działania tlenu na rozpuszczone składniki drewna, przyspieszającego ich rozkład na związki o charakterze kwaśnym, które wiążą znaczne ilości alkaliów, powodując przez to zahamowanie procesu delignifikacji oraz stwarzając warunki sprzyjające procesom kondensacji ligniny.

W końcowym okresie procesu warzenia obserwuje się wyraźnie delignifikujące działanie tlenu. Działaniu temu towarzyszy degradacja węglowodanowych składników masy.

Istotne znaczenie dla ustalenia możliwości przeprowadzania delignifikacji masy za pomocą tlenu ma określenie w procesie roztwarzania przedziału, w którym tlen przestaje wywierać ujemny wpływ na proces delignifikacji, a rozpoczyna oddziaływać delignifikująco.

Ważnym jest również oznaczenie wpływu cieczy warzelnej z rozpuszczonymi w niej substancjami organicznymi na przebieg delignifikacji za pomocą tlenu. Można przypuszczać, że wpływ ten jest niekorzystny, ale należy określić w jakim stopniu.

Wyjaśnienie tych zagadnień, co jest przewidziane w dalszym programie badań, w połączeniu z doбором odpowiedniej ilości tlenu i alkaliów być może pozwoli na ustalenie warunków procesu roztwarzania, w którym końcową delignifikację masy prowadzi się będzie za pomocą tlenu, uzyskując masę o bardzo niskiej zawartości ligniny, co jest niemożliwe do osiągnięcia w zwykłym procesie roztwarzania alkalicznego.

Proces taki musiałby być oczywiście procesem wielostopniowym i prawdopodobnie procesem ciągłym z kilkoma obiegami cieczy warzelnej, gdyż tylko w takim przypadku można by racjonalnie rozwiązać kwestię wprowadzania tlenu do warkana w końcowym okresie procesu warzenia.

LITERATURA

1. H. Schrader i współpracownicy — Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle 5, 221 (1922), 6, 1, 22, 27 (1923) według Trudy LTA nr 75, 145, (1956).
2. B. Rassow, P. Neumann — Wochenbl. f. Papierfabr. 66, nr 25 (1935).
3. K. A. Raff, G. H. Tomlinson — Can. J. Research 24 F, 339 (1939) według Trudy LTA nr 75, 145 (1956).
4. W. M. Nikitin, O. H. Krasowskaja — Bum. Prom. 27, nr 11, s. 13, (1952).
5. W. M. Nikitin — Bum. Prom. 29, nr 10, s. 7 (1954).
6. W. M. Nikitin, G. Ł. Akim — Trudy LTA nr 75, 145 (1956).
7. W. M. Nikitin, G. Ł. Akim — Trudy LTA nr 80, cz. II, s. 11 (1958).
8. W. M. Nikitin, G. Ł. Akim, W. P. Szczegolew — Trudy LTA nr 85, 3 (1960).
9. W. M. Nikitin, A. W. Obolenskaja, G. Ł. Akim — Naucznyje Trudy LTA nr 91, cz. II, s. 217 (1960).
10. W. M. Nikitin, G. Ł. Akim — Bum. Prom. 35, nr 12, s. 5 (1960).
11. Z. Osawa, C. Schuerch — Tappi 46, 79 (1963).
12. Z. Osawa, W. A. Erby, K. V. Sarkanen, E. Carpentia, C. Schuerch — Tappi 46, 84 (1963).
13. S. Yllner, B. Enström — Svensk Papperstidn. 59, 229 (1956); 60, 549 (1957).
14. W. Surewicz — Tappi 45, 570 (1962).

DYSKUSJA NAD REFERATEM J. NOWAKOWSKIEGO

J. Chiaverina (Francja): W przeprowadzonych przez nas ostatnio próbach roztwarzania słomy za pomocą NaOH w atmosferze dwutlenku węgla otrzymano masy wykazujące po wybieleniu bardzo dobre własności (m. in. samozerwalność 14 tys. m). Masy te odznaczały się także bardzo dobrą podatnością na bielenie. Czy w Polsce były wykonywane podobne doświadczenia?

J. Nowakowski: Dotychczas nie wykonywaliśmy badań związanych z bieleniem mas roztwarzanych przy współudziale tlenu. Przewidujemy wykonanie cyklu badań z zużyciem nadtlenu jako środków bieleniowych; w danym przypadku chodzi bowiem raczej o fizyczne, a nie chemiczne aspekty białości, gdyż w samym procesie warzenia masy zostają bardzo silnie zdelignifikowane, a równocześnie ich lepkość jest stosunkowo niska.

Z. Kin (Polska): Jakie było sumaryczne ciśnienie w wurniku podczas roztwarzań prowadzonych w obecności tlenu?

J. Nowakowski: W próbach, w których nadciśnienie tlenu w początkowym okresie wynosiło 6 atn, końcowe ciśnienie wzrastało do 14 atn.

L. Stockman (Szwecja): Jakie były wydajności mas w przypadku wprowadzenia tlenu w końcowych stadiach roztwarzania?

J. Nowakowski: Wydajność roztwarzania, w stosunku do masy o zawartości 18% ligniny wynosiła 60—70%; w stosunku do wyjściowego drewna stanowiła ona 35—37%.

L. Stockman: Podobnie korzystne wyniki trudno byłoby osiągnąć poddając roztwarzaniu w obecności tlenu nie twardą masę, lecz surowe zrębki, gdyż dostęp tlenu do ligniny byłby w tych warunkach znacznie utrudniony.

J. Nowakowski: Właśnie biorąc pod uwagę fakt różnej dostępności tlenu do poszczególnych składników drewna w różnych stadiach procesu, w badaniach naszych poddawaliśmy roztwarzaniu z jednej strony drewno surowe, badając przebieg zjawisk we wczesnym stadium warzenia — z drugiej zaś, drewno częściowo roztworzone i rozwłóknione w młynie tarczowym, mając na uwadze w tym przypadku przebieg zjawisk zachodzących w końcowym stadium warzenia. W badaniach wstępnego stadium procesu, do roztwarzania używano zrębków bardzo drobnych, wielkości zapalek. Wyniki badań wykazały, że selektywne działanie tlenu na ligninę można wykorzystać jedynie w drugim stadium procesu, tj. po częściowym roztworzeniu drewna.

H. Soila (Finlandia): Czy prowadzono badania przydatności mas roztwarzanych z udziałem tlenu do wyrobu papieru?

J. Nowakowski: Tego rodzaju badania nie były dotychczas prowadzone. Z wrywkowych oznaczeń wynika, że własności wytrzymałościowe otrzymanych mas były stosunkowo niskie. Badania były jednak prowadzone głównie pod kątem otrzymywania mas przeznaczonych do przerobu chemicznego, gdzie — jak wiadomo — własności wytrzymałościowe nie odgrywają istotnej roli. Bardziej martwiła nas w tym przypadku niska lepkość mas.

V. J a c o p i a n (NRD): Jaka była zawartość alfa-celulozy w otrzymanych masach?

J. N o w a k o w s k i : 89—90 %.

J. S c h m i e d (Czechosłowacja): Przy użyciu tlenu należy się liczyć z tym, że jego obecność sprzyja także rozpuszczeniu węglowodanów. Czy straty ich w procesie roztwarzania nie były zbyt duże?

J. N o w a k o w s k i : W dotychczasowych badaniach zależało nam przede wszystkim na określeniu wpływu tlenu na poszczególne składniki drewna, nie zajmowaliśmy się natomiast ekonomiczną stroną procesu.

W. S u r e w i c z (Polska): Badania zreferowane przez kol. Nowakowskiego mają charakter perspektywiczny. Sądzymy, że przyszłość technologii należy do roztwarzania w warunkach ciągłego działania i w tym przypadku możliwe jest wprowadzenie tlenu w dowolnym stadium procesu, a więc wtedy, gdy jego korzystny wpływ na delignifikację będzie dominował nad ujemnym wpływem wynikającym z przyspieszenia rozkładu węglowodanowych składników drewna.

H. S i h t o l a (Finlandia): Jaką metodą oznaczano lepkość masy? Jak wiadomo, w roztworach alkalicznych, celuloza zawierająca grupy karbonylowe ulega łatwo degradacji i w tym przypadku wyniki oznaczeń lepkości mogą być zaniżone.

J. N o w a k o w s k i : Lepkość mas oznaczano według standardowej metody w odczynniku Schweizera. Wynosiła ona około 10 cp.

J. C h i a v e r i n a (Francja): Czy były przeprowadzone badania obrazu mikroskopowego włókien otrzymanych z roztwarzania zrębków przy współdziałaniu tlenu?

J. N o w a k o w s k i : Tego rodzaju badania nie były przez nas dotychczas przeprowadzane; dziękuję za zwrócenie uwagi na celowość ich wykonania.

Z K i n (Polska): Lepkość masy badano w różnych stadiach procesu roztwarzania przy użyciu tlenu. Ponieważ w poszczególnych stadiach procesu zawartość ligniny ulegała także zmianie, w jaki sposób oceniano wpływ tlenu na lepkość masy o określonym stopniu roztworzenia?

J. N o w a k o w s k i : Lepkość mas oznaczano po całkowitym rozтворzeniu, gdy wykazywały one minimalną zawartość ligniny, rzędu 1%. Sądzę, że tak niewielka zawartość ligniny nie mogła powodować zafałszowania wyników.

R. N o w i c k i (Polska): Jak wynika z przedstawionych wykresów, różnice w efekcie roztwarzań prowadzonych w obecności azotu i powietrza nie były duże. Czy zdaniem autora, powietrze znajdujące się w warunkach wywiera istotny wpływ na proces roztwarzania, czy też wpływ ten ogranicza się jedynie do produktów odgazowań (terpentyna siarczanowa)?

J. Nowakowski: W warunkach laboratoryjnych różnice w wynikach gotowań w środowisku azotu i powietrza rzeczywiście były nie-duże, niemniej jednak były one wyraźne. Należy sądzić, że w warunkach przemysłowych różnice byłyby odpowiednio większe. W każdym razie, biorąc pod uwagę depolimeryzujący wpływ tlenu na masę, należy ocenić manipulację odpowietrzania warnika jako czynność sprzyjającą otrzymaniu mas o wysokich własnościach wytrzymałościowych, niezależnie od aspektu produktów ubocznych.

THE EFFECT OF OXYGEN IN THE ALKALINE PULPING OF SOFTWOOD UNDER PRESSURE

J. Nowakowski

Pulp and Paper Research Institute, Łódź, Poland

Summary

To determine the effect of oxygen in the alkaline pulping of softwood under pressure, tests indicating its effect in various cooking stages were carried out. The effect of oxygen on the delignification rate was determined by comparing the cooking of pinewood with and without oxygen. The following variables were compared: alkali consumption, pulp yield, lignin content and delignification selectivity. Match-like chips were used in studies of the early stage of pulping; the „hard“ kraft pulp (18% lignin content) was used in studies of its final stage. Additional model tests were carried out to determine the effect of oxygen on lignin and carbohydrates fractions of wood components.

The results indicate the evidently decelerating effect of oxygen in the early stage of pulping, which is due to its oxidizing action on the dissolved wood constituents and their increased rate of degradation to acidic compounds. In contrary, in the final stage of cooking, the delignifying effect of oxygen is significant and only small amount of alkali is then necessary to get pulps with a very low lignin content (even below 1%). As the delignification with oxygen is accompanied by carbohydrates degradation, the final viscosity of the pulp is low.

РОЛЬ КИСЛОРОДА В ПРОЦЕССЕ ЩЕЛОЧНОЙ ВАРКИ ХВОЙНОЙ ДРЕВЕСИНЫ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Я. Н о в а к о в с к и

Институт Целлюлозы и Бумаги, Лодзь, Польша

Резюме

С целью определения роли кислорода в процессе щелочной варки древесины под давлением, проведены исследования влияния кислорода на ход варки в отдельных ее стадиях. Влияние кислорода на ход процесса делигнификации исследовали, проводя варку сосновой древесины в атмосфере кислорода и безкислородной и определяя: расход щелочи на варку, выход полученных целлюлоз, содержание в них лигнина и показатели селективности делигнификации древесины. Исследования влияния кислорода в период заварки производились на измельчённой древесине — в виде спичек, а исследования его влияния в период собственной варки — на жесткой целлюлозе (содержание лигнина 18%). Кроме того, проведены модельные исследования влияния кислорода на лигнин и отдельные фракции углеводов, содержащихся в древесине.

Полученные результаты исследований указывают, что во время заварки присутствие кислорода влияет замедляюще на процесс варки, что связано с его окислительным действием на растворённые из древесины вещества и с ускорением разложения их на соединения кислотного характера. Наоборот, во время собственной варки кислород содействует делигнификации и в присутствии его и небольшого количества щелочи можно получить целлюлозу с очень низким содержанием лигнина (даже ниже 1%). Из-за деградации углеводов сопутствующей делигнификации под действием кислорода, конечная вязкость целлюлозы является низкой.