

BADANIA NAD ROZTWARZANIEM DREWNA ŚWIERKOWEGO METODĄ KWAŚNEGO SIARCZYNU

IRENA ŁAPIŃSKA

Instytut Celulozowo-Papierniczy, Łódź, Polska

W s t ę p

Wprowadzanie zasad rozpuszczalnych w metodzie siarczynowej zdecydowało o dokonaniu poważnego postępu w tej metodzie z następujących względów:

1. Rozszerzenia asortymentów przerabianych surowców o gatunki drewna z wysoką zawartością żywicy.
2. Zwiększenia wydajności mas celulozowych z drewna.
3. Rozszerzenia zakresu pH stosowanych cieczy warzelnych od kwaśnego do obojętnego.
4. Skrócenie procesu produkcyjnego.
5. Umożliwienia regeneracji chemikaliów z ługów powarzelnych i co za tym idzie:
6. zmniejszenia szkodliwości ścieków z celulozowni siarczynowych.

Nie bez znaczenia jest również fakt, że cieczy warzelne zawierające zasady rozpuszczalne nie powodują inkrustacji podgrzewaczy, co oczywiście odbija się niezwykle korzystnie na utrzymaniu rytmiczności procesu.

Spośród stosowanych w przemyśle zasad rozpuszczalnych dwie wydają się wzbudzać ostatnio największe zainteresowanie, a mianowicie — zasada sodowa i magnezowa. Należy to przypisać w pierwszym rzędzie pełnemu opanowaniu i wprowadzeniu do przemysłu regeneracji chemikaliów z ługów powarzelnych. Proces regeneracji jest dla zasady magnezowej niewątpliwie prostszy i tańszy, jednakże zasada sodowa zapewnia inne korzyści, a przede wszystkim — możliwość większej elastyczności w doborze warunków roztwarzania, zależnych od pH cieczy warzelnej i wymagań stawianych masie celulozowej. Poza tym, ciecz warzelną zawierającą zasadę sodową można otrzymać z szeroko rozpowszechnionych

i łatwo dostępnych surowców, podczas gdy sole magnezowe stanowią dla wielu krajów, między innymi i dla Polski, przedmiot importu.

W ostatnich latach szereg badań poświęcono w wielu ośrodkach badawczych procesowi roztwarzania przeprowadzanemu za pomocą roztworu kwaśnego siarczynu sodu lub magnezu, to jest tzw. metodą „półkwaśną“, w której ciecz warzelna posiada pH około 4,5. Metoda, w której ciecz warzelną stanowi roztwór kwaśnego siarczynu sodowego została w Kanadzie opatentowana pod nazwą „Arbiso“, roztwarzanie za pomocą kwaśnego siarczynu magnezowego zostało nazwane procesem „Magnefite“. Stwierdzono, że masy celulozowe otrzymane metodą kwaśnego siarczynu charakteryzują się wysoką wydajnością, jasnym zabarwieniem i wyjątkowo wysokimi własnościami wytrzymałościowymi.

Badania przeprowadzone przez Dorlanda, Leask i McKinney'a (1), a następnie Giertza (2) oraz Stockmana i Halla (3), Stockmana, Hartlera i Sundberga (4) miały na celu ustalenie zależności między podstawowymi parametrami procesu a własnościami mas celulozowych uzyskanych metodą kwaśnego siarczynu sodowego, jak również dokładną charakterystykę tych mas. Badania Fellegiego (5) wykazały, że kinetyka reakcji jest inna w procesie „półkwaśnym“ w porównaniu z roztwarzaniem zwykłym kwasem siarczynowym. Reakcja delignifikacji przebiega jako reakcja pierwszego rzędu. Stała szybkości reakcji procesu „półkwaśnego“ w temperaturze 160° C jest zbliżona do stałej szybkości reakcji w metodzie siarczynowej z zasadą wapniową w temperaturze 135° C. Natomiast energia aktywacji odpowiada wartościom typowym dla metody siarczanowej.

Ogólnie biorąc, roztwarzanie za pomocą roztworu kwaśnego siarczynu przy pH zbliżonym do 4,5 w czasie i temperaturze przypomina metodę siarczanową.

Niniejsza praca stanowi pierwszą fazę badań nad zjawiskami chemicznymi, które zachodzą w czasie roztwarzania drewna świerkowego metodą kwaśnego siarczynu sodowego i próbę porównania ich przebiegu z metodą siarczynową.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

M e t o d y k a

Do badań użyto zrębków świerkowych przygotowywanych ręcznie w laboratorium. Gotowania przeprowadzano w 1-litrowych bombach Hägglunda w łaźni olejowej. Zrębki poddane były wstępnej impregnacji gorącą cieczą warzelną, w celu osiągnięcia pełnego nasycenia.

Warunki gotowania były następujące:

okres podgrzewania 1,5 godz.

temperatura maksymalna 155° C

stosunek cieczy do drewna 4,5 : 1

stosunek NaHSO₃ do drewna 20 %

Próby pobierano w temperaturze 120°, po osiągnięciu temperatury maksymalnej w temperaturze 155° C, po 1 godz., 2 godz., 3 godz., i po 4 godz. roztwarzania w temperaturze maksymalnej. Pierwsze 5 prób poddano wstępnemu rozwłóknianiu w młynie tarczowym Sprout-Waldron, ostatnią rozwłókniano w zwykłym rozwłókniaczu laboratoryjnym. W masie celulozowej określano ligninę według Jaymea-Knolla, poszczególne cukry — chromatograficznie, przygotowując hydrolizaty według metody Fińskiego Instytutu Celulozowo-Papierniczego i wykonując oznaczenia według metody własnej IPC (6); przygotowania holocelulozy dokonano metodą Wise'a, pozostałe analizy wykonano metodami ICP.

Tabela 1

Zestawienie warunków roztwarzania drewna świerkowego za pomocą roztworu kwaśnego siarczynu sodowego, wydajności mas włóknistych, pH i zawartości cukrów redukujących w ługach powarzelnych

Nr próby	1	2	3	4	5	6
Drewno b. s., g.	100	100	100	100	100	100
NaHSO ₃ /drewna, %	20	20	20	20	20	20
Moduł cieczy	4,5:1	4,5:1	4,5:1	4,5:1	4,5:1	4,5:1
SO ₂ og. w cieczy warzelnej pierwotnej, %	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
SO ₂ zw. w cieczy warzelnej pierwotnej, %	1,38	1,38	1,38	1,38	1,38	1,38
pH cieczy warzelnej pierwotnej	4,55	4,55	4,55	4,55	4,55	4,55
temperatura pobranej próby, °C	120	155	155	155	155	155
czas pobrania próby od początku gotowania, godz.	50	1,5	2,5	3,5	4,5	5,5
min.						
Wydajność masy, %	98,4	96,2	86,0	76,0	64,3	58,5
Ciecz warzelna:						
SO ₂ og., %	2,62	2,50	1,9	1,50	1,18	0,8
SO ₂ zw., %	1,24	1,18	0,9	0,6	0,41	0,19
pH	3,85	3,70	3,55	3,2	3,1	3,0
cukry redukujące, g/l	0,7	1,0	4,0	12,2	13,0	15,5

OMÓWIENIE WYNIKÓW

1. Badania fazy stałej

W tabeli 1 zestawiono warunki roztwarzania, wydajność uzyskanej masy oraz rejestrowane w czasie roztwarzania zmiany w cieczy warzelnej. Z tablicy tej widoczne już jest, że w okresie podgrzewania praktycznie

nie zachodzi rozpuszczanie drewna. W celu oceny zmian jakie nastąpiły w podstawowych składnikach, oznaczono w badanych próbach oraz w drewnie pierwotnym ligninę, siarkę, pentozany i porównano uzyskane wartości ze zmianą wydajności.

Zestawienie wyników, dotyczących rozpuszczania się podstawowych składników drewna w czasie roztwarzania podano w tabeli 2 i przedstawiono na wykresach 1 i 2. Na osi rzędnych naniesiono straty całkowite w przebiegu roztwarzania, ligninę, frakcję węglowodanową i pentozany, które przeszły do roztworu w odniesieniu do drewna pierwotnego w procentach i uzyskano w ten sposób krzywe obrazujące zmiany tych wartości w czasie.

Tabela 2

Zmiany w podstawowych składnikach masy włóknistej
w czasie roztwarzania metodą kwaśnego siarczynu

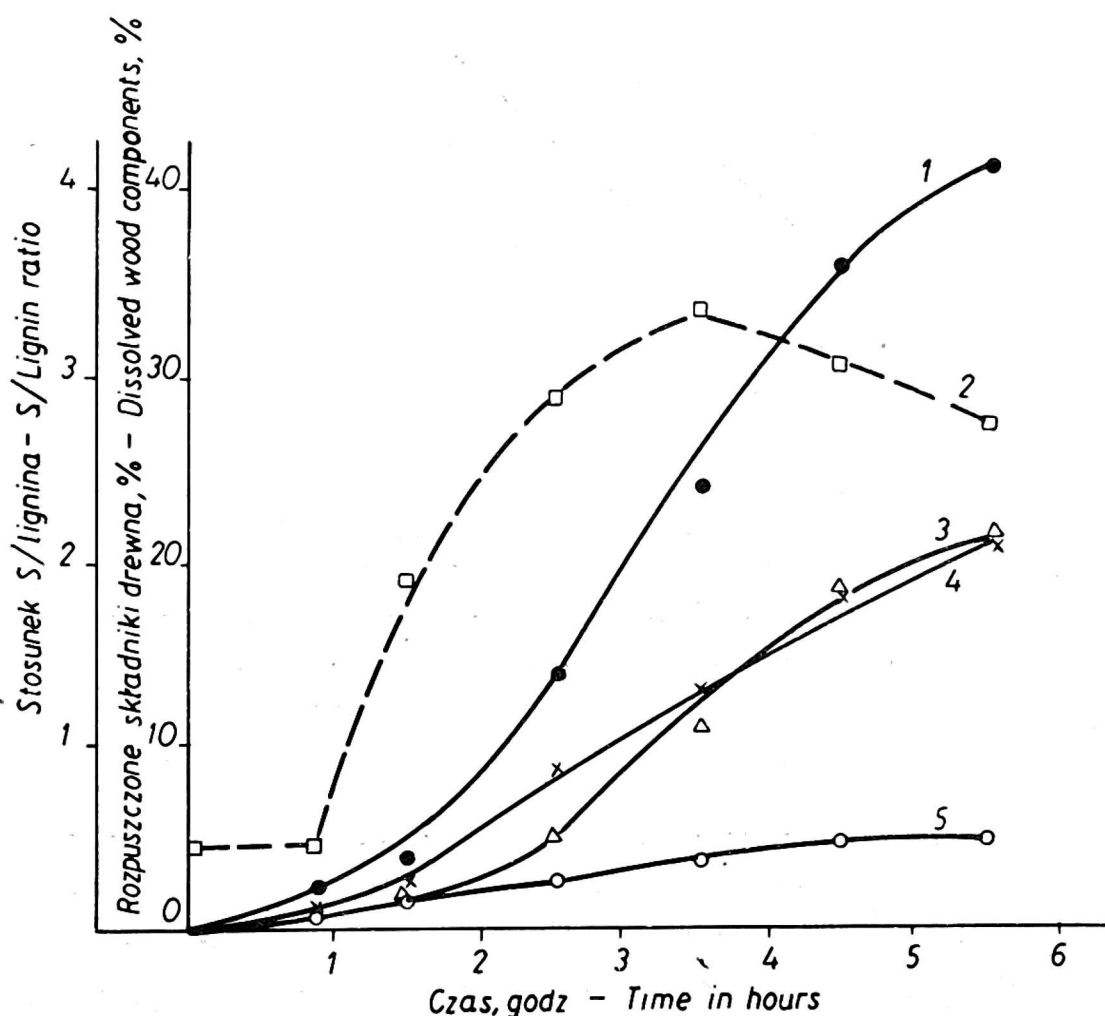
Nr próby	Wydajność proc.	Substancje rozpuszczone proc.	Lignina		Węglowodany (100-lignina)		Pentozany		Siarka	
			w masie proc.	w roztworze, proc. drewna pierwotnego	w masie proc.	w roztworze, proc. drewna pierwotnego	w masie proc.	w roztworze, proc. drewna pierwotnego	w masie proc.	w odniesieniu do ligniny proc.
0	100	0	28,6	0	71,4	0	8,2	0	0,14	0,50
1	98,4	1,6	28,2	0,9	71,8	0,7	7,6	0,7	0,16	0,53
2	96,2	3,8	27,4	2,3	72,6	1,5	7,0	1,5	0,51	1,90
3	86,0	14,0	23,0	8,8	77,0	5,2	6,5	2,6	0,68	2,90
4	76,0	24,0	21,0	12,7	79,0	11,3	5,7	3,9	0,71	3,30
5	64,3	35,7	16,8	17,8	83,2	17,9	5,3	4,8	0,51	3,05
6	58,5	41,5	13,8	20,5	86,2	21,0	5,2	5,2	0,40	2,70

Jak już wyżej wykazano, w początkowej fazie roztwarzania, to jest w okresie podnoszenia temperatury, rozpuszczanie ligniny i frakcji węglowodanowej zachodzi w nieznacznym stopniu. Do momentu osiągnięcia temperatury maksymalnej ilość ligniny, która przeszła do roztworu wyraża się cyfrą 3,2% w stosunku do masy drewna, a frakcji węglowodanowej — 0,6%, co w sumie daje tylko 3,8% rozpuszczonych substancji drewna. W odniesieniu do substancji rozpuszczonych w końcowej fazie gotowania wynosiło to zaledwie 10%. Stosunki te kształtują się zatem odmiennie niż w metodzie siarczanowej, gdzie około 75% całkowitych strat drewna przypada na okres podnoszenia temperatury.

Natomiast niewątpliwie w okresie podgrzewania następuje sulfonowanie ligniny; widoczne jest, że zawartość siarki w masie zwiększa się, do-

chodząc do 1,9% w odniesieniu do ligniny. Ta ostatnia wartość wykazuje zgodność z badaniami Brickmana (7) dotyczącymi sulfonowania ligniny nadjodanowej za pomocą kwaśnego siarczynu.

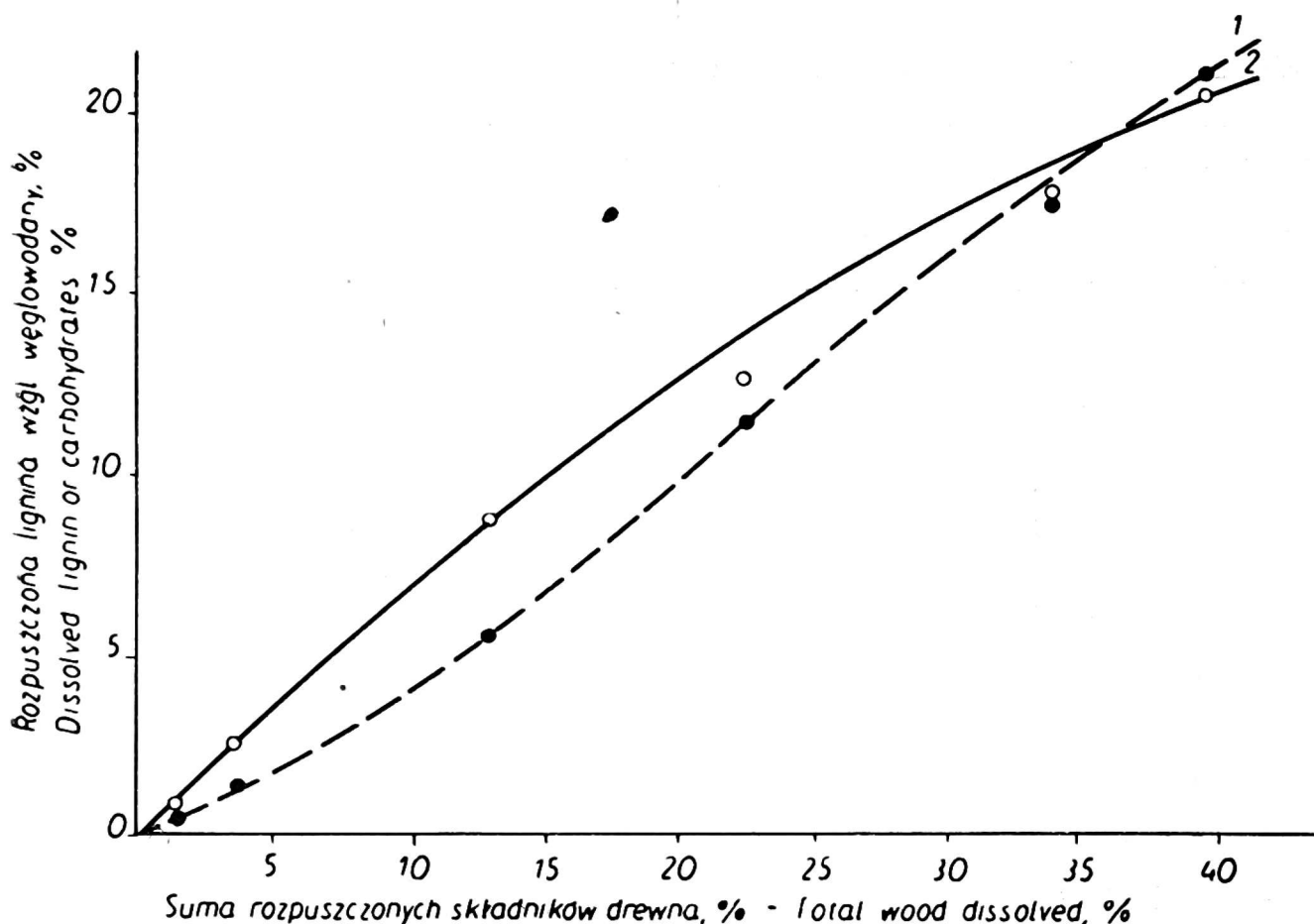
Zmiany w zawartości pentozanów i ich zgodność z rozpuszczalnością frakcji węglowodanowej w pierwszym okresie gotowania wskazują na to, że z frakcji tej pentożany przechodzą do roztworu.



Rys. 1. Przebieg rozpuszczania drewna i poszczególnych jego składników w funkcji czasu roztwarzania: 1 — suma rozp. składników drewna; 2 — stosunek S : lignina, 3 — węglowodany; 4 — lignina; 5 — pentożany

Fig. 1. Dissolution of wood and its individual components versus cooking time: 1 — dissolved wood (total), 2 — S : lignin ratio; 3 — carbohydrates; 4 — lignin; 5 — pentosans

W drugim okresie gotowania, tzn. w okresie utrzymywania temperatury maksymalnej, następuje wyraźny wzrost ilości substancji przechodzących do roztworu, przy czym straty ligniny początkowo przewyższają ilość rozpuszczonych węglowodanów, przy wydajności zbliżonej do 65% są one równe stratom frakcji węglowodanowej, a przy wydajnościach niższych — większa ilość frakcji węglowodanowej przechodzi do roztworu (wykres 2).



Rys. 2. Ilość rozpuszczonej ligniny i węglowodanów w funkcji sumy rozpuszczonych składników drewna: 1 — lignina; 2 — węglowodany

Fig. 2. Dissolved lignin and carbohydrates versus dissolved wood (total): 1 — lignin; 2 — carbohydrates

Sulfonacja ligniny zachodzi w dalszym ciągu, o czym świadczy wzrost siarki w masie, jak również wzrost stosunku siarka : lignina do wysokości 3,3, przy równoczesnym zwiększeniu przechodzenia ligniny do roztworu. W tym stadium roztwarzania rozpoczyna się hydroliza kwasów ligno-sulfonowych. Obie te reakcje, tj. sulfonowanie i hydroliza, zachodzą równolegle i mają przebieg od siebie niezależny, jak to wynika z badań Boriška (8). Po osiągnięciu maksimum, stosunek siarki do ligniny spada i przy końcu gotowania wynosi 2,7.

W tym okresie gotowania rozpuszczanie pentozań zachodzi w mniejszym stopniu niż całej frakcji węglowodanowej; początkowo stanowią one połowę, a następnie tylko $\frac{1}{4}$ tej frakcji.

Wobec tego, że frakcja węglowodanowa zawiera oprócz pentozań szereg innych hemiceluloz, aby określić przebieg ich przechodzenia do roztworu. próbki badanych mas i drewna zanalizowano chromatograficznie. Wyniki przedstawiono w tablicy 3 i na wykresach 3 i 4. Na wykresach tych podano zmiany w czasie gotowania w zawartości cukrów, wyrażone jako straty w procentach drewna oraz zależność strat poszczególnych cukrów od poziomu delignifikacji.

Tabela 3

Zmiany w składzie frakcji węglowodanowej
w czasie roztwarzania metodą kwaśnego siarczynu

Nr próby	Drewno procent	1		2		3		4		5		6	
		Ubytek procentowy drewna	Pozostałość w masie proc. drewna	Ubytek procentowy drewna	Pozostałość w masie proc. drewna	Ubytek procentowy drewna	Pozostałość w masie proc. drewna	Ubytek procentowy drewna	Pozostałość w masie proc. drewna	Ubytek procentowy drewna	Pozostałość w masie proc. drewna	Ubytek procentowy drewna	Pozostałość w masie proc. drewna
Glikoza	42,2	0	42,2	0	42,2	2,6	50,2	3,0	39,2	6,0	36,2	7,5	34,7
Mannoza	10,6	0	10,6	0	10,6			4,3	6,3	6,6	4,0	7,0	3,6
Ksyloza	6,0	0,2	5,8	1,6	6,8	2,6	5,8	1,8	4,2	2,5	3,5	2,6	3,4
Arabinoza	2,4	0,5	1,9					2,4	0	2,4	0	2,4	0
Razem	61,2	0,7	60,5	1,6	59,6	5,2	56,0	11,5	49,7	17,5	43,7	19,5	41,7

Analiza uzyskanych wyników pozwoliła na dokonanie następujących spostrzeżeń:

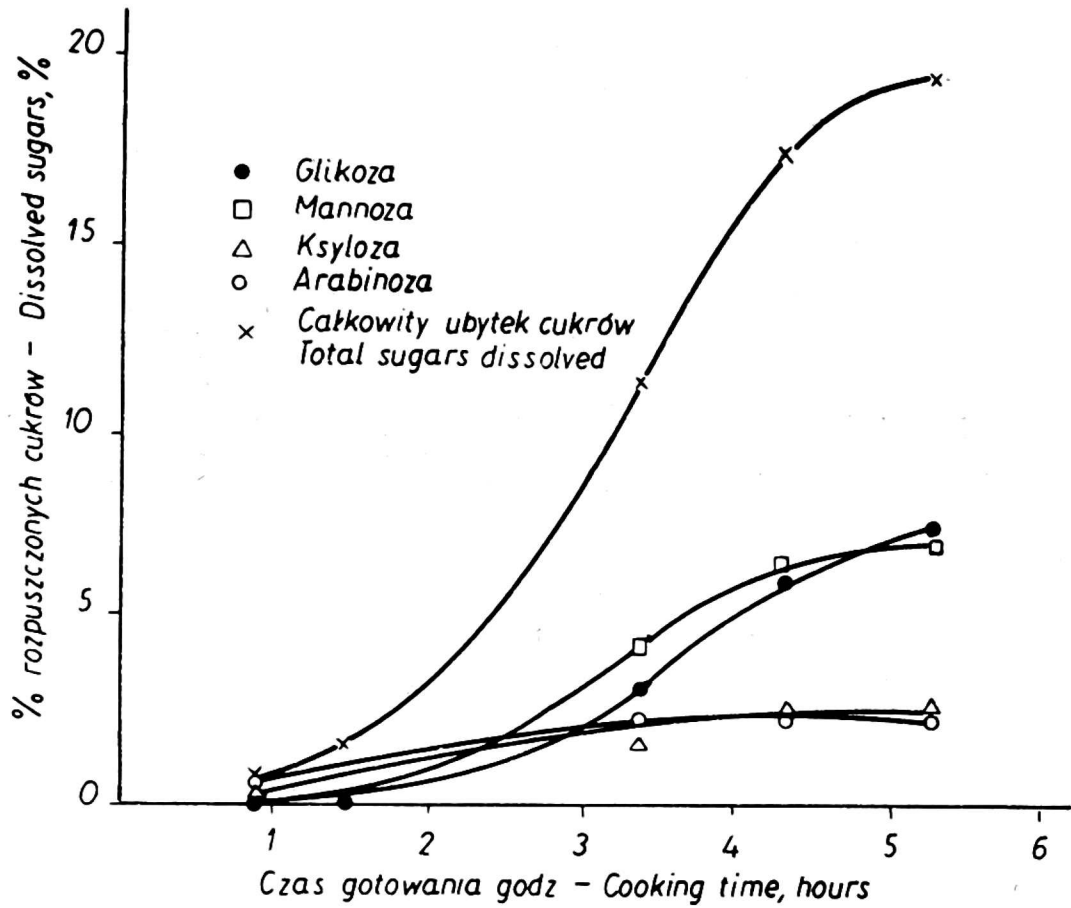
Spośród hemiceluloz do roztworu przechodzą przede wszystkim arabany i następuje to już w okresie podgrzewania, gdy pozostałe cukry pozostają praktycznie nierozpuszczalne. W okresie tym przypuszczalnie cała ilość arabanu zostaje usunięta, gdyż w czasie właściwego roztwarzania nie stwierdzono obecności arabinozy w masie.

Od chwili osiągnięcia temperatury maksymalnej rozpoczyna się rozpuszczanie ksylanu i glikomannanów; początkowo ilość roztworzonych pentozanów przewyższa frakcję glikomannanową, po czym szybkość usuwania ksylanu zostaje ustalona, a heksozanów nadal rośnie.

Przy poziomie delignifikacji około 20% zwraca uwagę wysoki ubytek glikanów i mannanów, dochodzący do 70% całej ilości rozpuszczonych węglowodanów. W stosunku do znajdujących się w drewnie glikanu i mannanu stanowi to odpowiednio 17% i 70%.

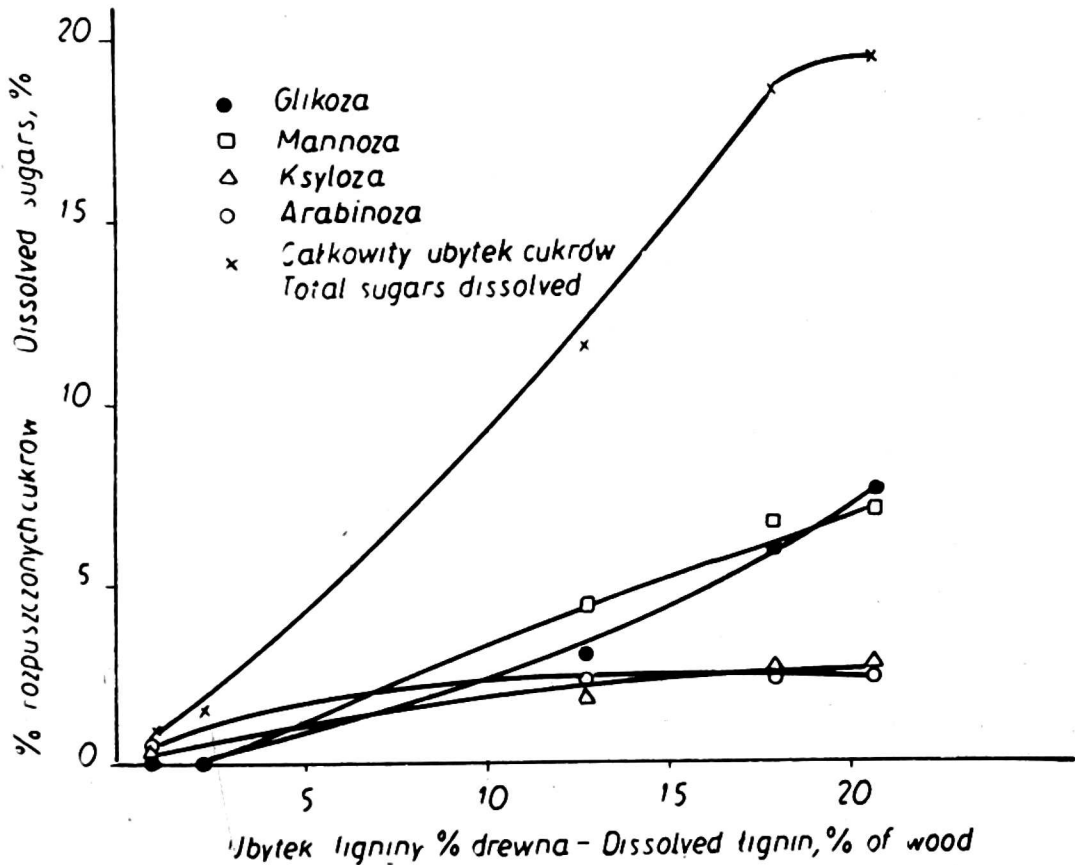
Dla porównania: w czasie roztwarzania siarczanowego przy zbliżonym poziomie delignifikacji, według Monzie (8), straty glikanu wynoszą 25%, a mannanu — także 70%.

W procesie delignifikacji można za tym rozróżnić 2 etapy z punktu widzenia przechodzenia poszczególnych cukrów do roztworu: *pierszy*, w którym następuje równoległe rozpuszczanie pentozanów i glikanów oraz mannanów i *drugi*, w którym ilość rozpuszczonej glikozy i mannozy przewyższa pentozy. Drugi etap rozpoczyna się już po usunięciu około 8% ligniny w stosunku do drewna. Usunięcie tej ilości ligniny



Rys. 3. Przebieg rozpuszczania węglowodanów drewna w funkcji czasu gotowania

Fig. 3. Dissolution of sugars versus cooking time



Rys. 4. Ubytek cukrów zależnie od ubytku ligniny z drewna

Fig. 4. Dissolved sugars versus dissolved lignin

i powiązanych z nią części hemiceluloz ma prawdopodobnie decydujące znaczenie dla całego układu węglowodanowego i powoduje w nim głębokie zmiany.

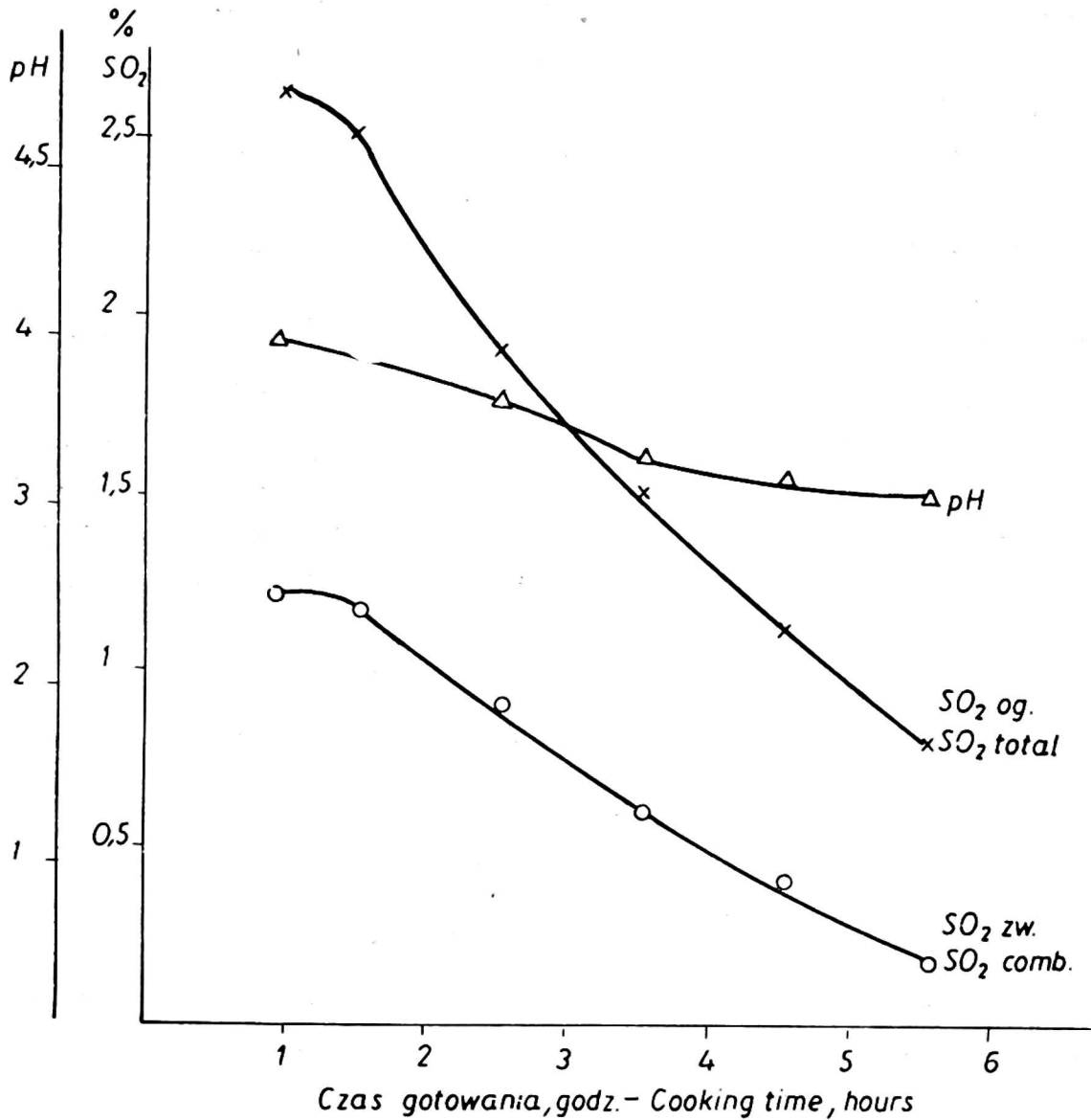
Ellefsen (9) stwierdził w czasie zwykłego roztwarzania siarczynowego z zasadą amonową, że zasadnicze zmiany w układzie lignina-węglowodany dokonywują się przy poziomie delignifikacji 12%; Monzie (8) zaobserwował tego rodzaju zmiany w procesie siarczanowym przy poziomie delignifikacji 8%. Obaj autorzy, posługując się metodą frakcjonowania znitrowanych próbek drewna i badanych mas, wykazali, że przy określonym poziomie delignifikacji występuje w czasie gotowania wyraźny wzrost w masie frakcji, która stanowi czystą celulozę. Przeprowadzone badania, o dużej doniosłości dla samych procesów roztwarzania, wydają się także przemawiać na korzyść chemicznej hipotezy wiązań między podstawowymi składnikami drewna, tj. węglowodanami i ligniną, a raczej celulozą i układem polisacharydy-lignina. Ocena krytycznego poziomu delignifikacji w metodzie kwaśnego siarczynu stanowi przedmiot dodatkowych badań prowadzonych w oparciu o frakcjonowanie mas na drodze nitrowania.

2. Badanie fazy ciekłej

W czasie roztwarzania oznaczano w cieczy powarzelnej zawartość SO_2 ogólnego, związanego, cukrów redukujących oraz pH. Podjęto także próby określenia cukrów prostych chromatograficznie. Wyniki zobrazowano na rys. 5 i 6. Stwierdzono, że zawartość SO_2 ogólnego i związanego zmienia się nierównoległe; w cieczy warzelnej stosunek ten wynosi 2:1, przy końcu gotowania 4:1; pH spada w czasie gotowania, co świadczy o powstawaniu pewnej ilości produktów o charakterze kwaśnym. Zagadnienie tworzenia się kwasów organicznych względnie związków o charakterze kwaśnym w metodzie siarczynowej badali szczegółowo Sjöstrom, Haglund i Janson (10) i wyjaśnili źródła ich powstawania. Większość powstających kwasów to kwasy mocne; do nich należą wszystkie zawierające siarkę, to jest kwasy ligno-sulfonowe oraz te, które tworzą się z cukrów. Nieznaczną ilościowo grupę kwasów słabych reprezentuje przede wszystkim kwas octowy.

Cukry redukujące osiągają przy końcu gotowania stężenie 15,5 g/l, co stanowi zaledwie $\frac{1}{3}$ cukrów stwierdzanych zazwyczaj w ługach powarzelnych siarczynowych (około 50 g/l). Po przeprowadzonej hydrolizie za pomocą kwasu siarkowego ilość ich wzrosła dwukrotnie. Analiza chromatograficzna cieczy powarzelnych w okresie podgrzewania nie wykazała zupełnie obecności cukrów prostych, natomiast w okresie właściwego roztwarzania widoczne jest zwiększanie ilości poszczególnych cukrów pro-

stych w roztworze. Zmiany w zawartości tych cukrów w cieczy warzelnej pozostają na ogół w zadowalającej zgodności ze zmianami stwierdzonymi w masach podczas gotowania.



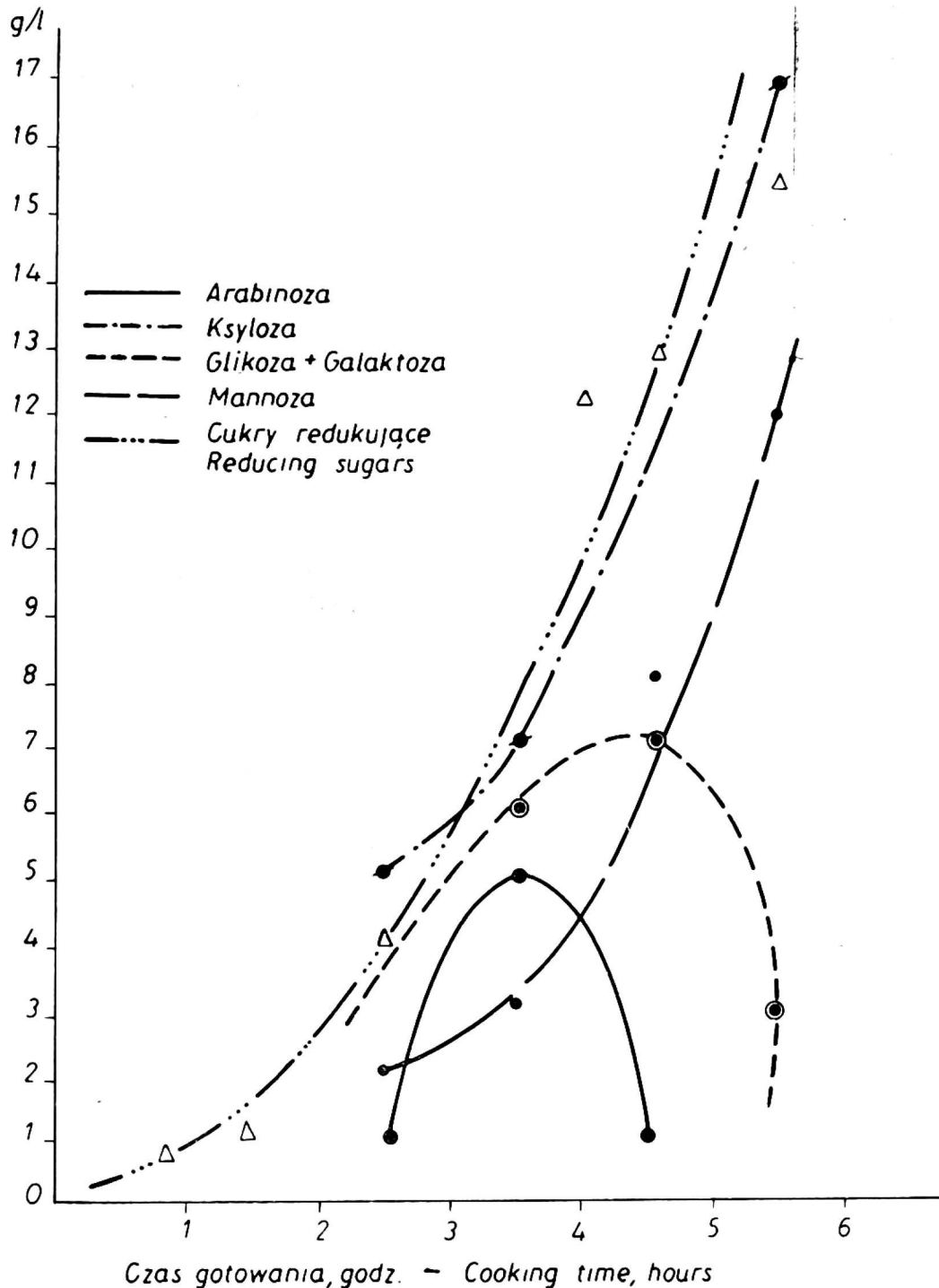
Rys. 5. Zmiany SO₂ og., SO₂ zw. i pH w czasie gotowania

Fig. 5. Changes of SO₂ total, SO₂ comb., and pH during the cooking

3. Porównanie własności i składu mas otrzymanych metodą kwaśnego siarczynu z masami siarczynowymi

W obszernych wzmiankowanych już badaniach Stockman (4) przeprowadził porównawczą ocenę własności mas celulozowych uzyskanych za pomocą roztwarzania drewna cieczami warzelnymi o różnych pH i stwierdził co następuje:

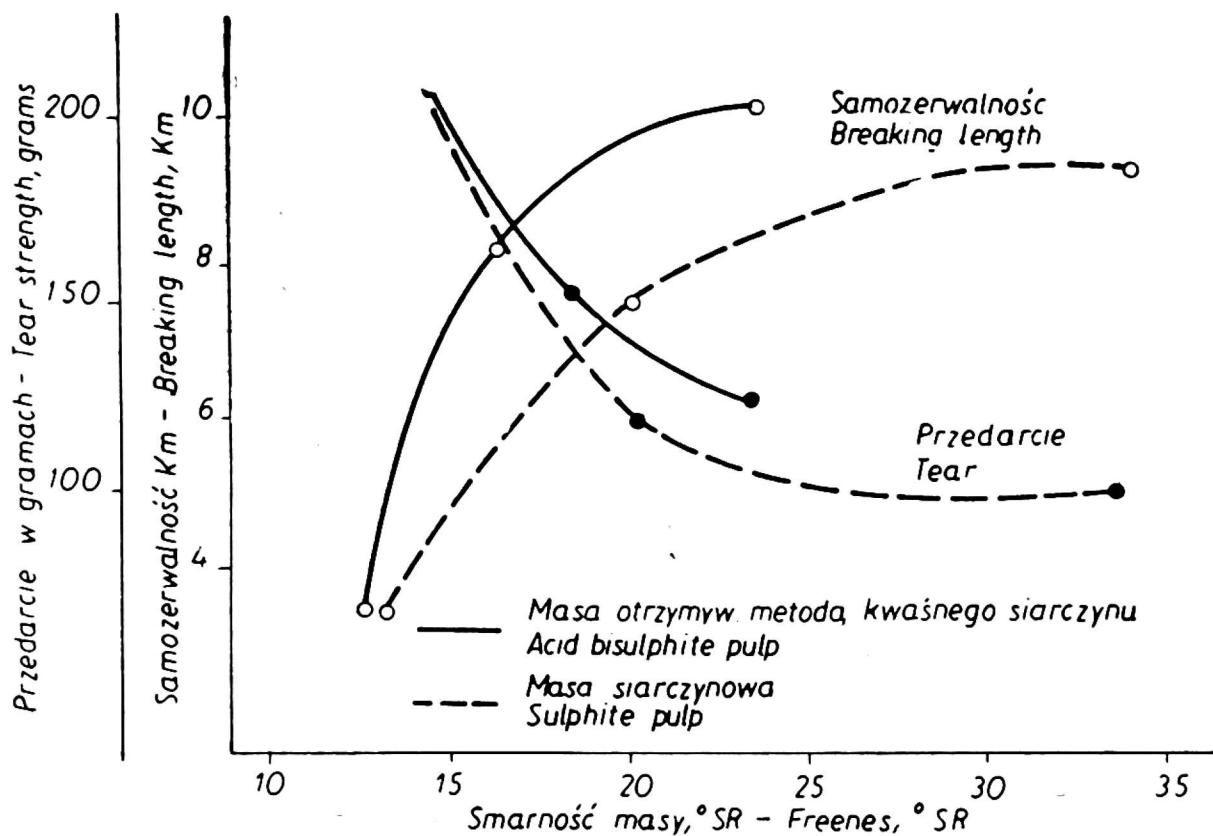
Wpływ pH cieczy warzelnej na stopień roztworzenia przy określonej wydajności masy jest niewielki jeżeli stosuje się zasadę sodową, przy stałym stosunku zasady do drewna, stałym czasie podgrzewania i tem-



Rys. 6. Zawartość cukrów w ługu powarzelnym w funkcji czasu gotowania

Fig. 6. Sugar contents in cooking liquor versus cooking time

peraturze tak dobranej, aby szybkość delignifikacji była jednakowa. Zaobserwowano jednak tendencję do otrzymywania wyższych wydajności przy masach wysokowydajnych i półchemicznych w metodzie kwaśnego siarczynu, podczas gdy roztwarzanie siarczynowe daje lepsze wyniki w zakresie mas miękkich. Stwierdzono również, że punkt defibracji różnych mas siarczynowych jest niezależny od pH cieczy warzelnej, gdy gotowanie prowadzone jest z zasadą sodową. Własności wytrzymałościowe mas uzyskanych metodą kwaśnego siarczynu są wyraźnie wyższe od mas siarczynowych otrzymanych za pomocą kwasów warzelnych zawierają-

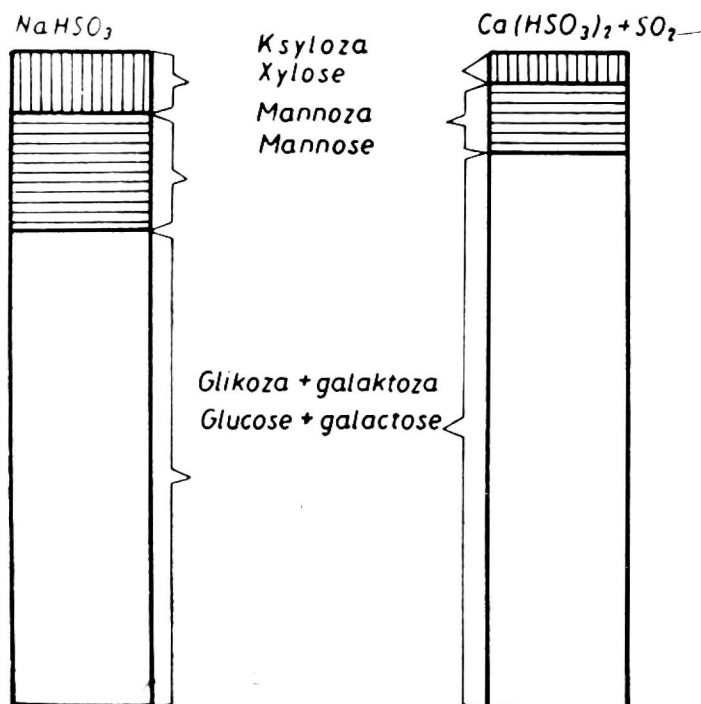


Rys. 7. Wskazania samozerwalności i oporu przedarcia mas otrzymanych metodą siarczynową i metodą kwaśnego siarczynu w funkcji stopnia zmielenia

Fig. 7. Tensile and tear strength of sulphite and acid bisulphite pulps versus beating degree

cych zasadę wapniową. Uzyskane przez nas wyniki (rys. 7) są całkowicie zgodne z omówionymi badaniami.

Przebadany przez nas skład frakcji węglowodanowej w masach obu typów o zbliżonej wydajności wykazał pewne różnice (rys. 8). W masie siarczynowej zwykłej występuje wyższa zawartość ogólna węglowodanów,



Rys. 8. Porównanie składu frakcji węglowodanowej w masie celulozowej siarczynowej i w masie celulozowej otrzymanej metodą kwaśnego siarczynu
Fig. 8. Comparison of the composition of carbohydrate fraction in pulps obtained by sulphite and acid bisulphite methods

większa ilość glikanu i niższa — ksylanu. Byłoby rzeczą interesującą ustalenie wzajemnych powiązań tych składników i ich wpływu na własności mas celulozowych; zagadnienie to jest przewidziane jako przedmiot dalszych badań.

WNIOSKI

W oparciu o uzyskane wyniki, jak również publikowane prace badawcze można stwierdzić co następuje:

1. W procesie roztwarzania drewna metodą kwaśnego siarczynu można rozróżnić dwa okresy:

- pierwszy, w którym procesowi delignifikacji towarzyszy powolne rozpuszczanie się cukrów, głównie pentozanów;
- drugi, w którym szybkość przechodzenia do roztworu cukrów gwałtownie wzrasta, osiągając przy wydajności 55—60% wartości wyższe niż szybkość rozpuszczania ligniny.

Zaobserwowano, że graniczny poziom delignifikacji, rozdzielający te dwa okresy, występuje przy zawartości ligniny w masie równej około 8%

2. Metoda kwaśnego siarczynu kwalifikuje się ze względu na specyficzny przebieg procesu do produkcji mas celulozowych papierniczych o wysokiej wydajności, względnie jako jeden ze stopni w układzie dwustopniowym.

Na zakończenie chciałabym wyrazić podziękowanie mgr B. Pszonce za wykonanie badań chromatograficznych.

DYSKUSJA NAD REFERATEM I. ŁAPIŃSKIEJ

V. J a c o p i a n (NRD): Z przedstawionego w referacie wykresu na rys. 6 wynika, że krzywe zawartości galaktozy w cieczy warzelnej wykazują określone maksimum, po osiągnięciu którego zawartość galaktozy w ługu ulega obniżeniu. Czy dociekano przyczyny tego spadku?

I. Ł a p i ń s k a : W dotychczas wykonanej części badań nie prowadziliśmy doświadczeń zmierzających do wyjaśnienia przyczyn występowania maksimum na krzywej zawartości galaktozy w ługach powarzelnych. Przypuszczam, że zmniejszanie się stężenia mannozy i galaktozy w ługach spowodowane jest częściowym ich rozkładem.

L. S t o c k m a n (Szwecja): Chciałbym zwrócić uwagę, że w procesie roztwarzania metodą kwaśnego siarczynu przy pH 4,5 — hydroliza przeprowadzonych do roztworu hemiceluloz nie jest tak daleko posunięta jak w przypadku roztwarzania metodą siarczynową. W związku z tym, część rozpuszczonych hemiceluloz nie zostaje zdegradowana do cukrów prostych.

V. J a c o p i a n (NRD): Jak oznaczano cukry w ługach powarzelnych? Czy stosowano uprzednie wytrącanie kwasów lignosulfonowych?

I. Ł a p i ń s k a : Cukry proste oznaczano na drodze chromatograficznej, po uprzednim zobojętnieniu i wytrąceniu alkoholem kwasów lignosulfonowych.

P. M o n z i e (Francja): Dr Monzie wskazał na istotne znaczenie powiązań pomiędzy ligniną i węglowodanami, a następnie omówił wpływ pęcznienia włókien i poszczególnych ich składników na proces delignifikacji drewna w procesie roztwarzania metodą kwaśnego siarczynu sodu.

INVESTIGATIONS ON PULPING SPRUCE WOOD BY BISULPHITE METHOD

I. Łapińska

Pulp and Paper Research Institute, Łódź, Poland

S u m m a r y

The aim of work was to investigate some chemical phenomena occurring during digestion of spruce wood by the bisulphite method, particularly — the delignification and the dissolution of hemicelluloses. The scope of investigations included those for solid and liquid phase.

It has been shown that during initial stage of cooking, i. e. during temperature rise period, dissolution of lignin and of carbohydrate fraction occurs only to a slight degree. During this period the lignin is sulphonated. Till the instant of gaining maximum temperature only 3,2 per cent of lignin and 0,6 per cent of carbohydrates had gone into solution. At the maximum temperature begins the dissolution of lignin, initially with a velocity higher than that for carbohydrates, and subsequently at a gradually decreasing velocity.

The chromatographic analysis of pulps from various stages of pulping enabled to draw following conclusions regarding changes occurring in the carbohydrate fraction: from among the hemicelluloses the first to come into solution are arabans; from the moment of gaining the maximum temperature 155° C begins the dissolution of xylan and glucomannan.

Analysis of waste liquors from different pulping stages has shown that they contain considerably lower quantities of simple sugars in comparison with conventional sulphite process.

Basing on obtained results it was stated that in the process of wood pulping by the sodium bisulphite method two periods may be distin-

guished: first when the delignification is accompanied by a slow dissolution of sugars and the second, during which the velocity of sugars dissolution rises, gaining at 55—60 per cent pulp yield figures higher than the velocity of lignin dissolution. The boundary level of delignification dividing these two periods corresponds to lignin content in the pulp of about 8 per cent.

ИССЛЕДОВАНИЯ ВАРКИ ЕЛОВОЙ ДРЕВЕСИНЫ БИСУЛЬФИТНЫМ МЕТОДОМ

И. Лапильска

Институт Целлюлозы и Бумаги, Лодзь, Польша

Резюме

Целью настоящей работы было исследование некоторых химических явлений, происходящих во время варки еловой древесины бисульфитным методом, с особенным учётом делигнификации и растворения гемицеллюлоз. Работа заключала в себе исследование твёрдой и жидкой фазы.

Доказано, что в начальной стадии варки, то есть во время повышения температуры, растворение лигнина и углеводов происходит в незначительной степени. В течение этого времени протекает сульфонирование лигнина. До момента достижения максимальной температуры растворяется едва 3,2% лигнина и 0,6% углеводов. В максимальной температуре переход лигнина в раствор протекает сначала со скоростью большей, чем растворение углеводов, потом процесс постепенно замедляется.

Из хроматографического анализа волокнистых масс в различных стадиях варки вытекает, что во время варки во фракции, содержащей углеводы, происходят следующие перемены: во время подогрева переходят в раствор арабаны; с момента достижения максимальной температуры начинается растворение ксилана и глюкоманнанов.

Анализ отработанных щелоков в различных стадиях варки доказывает, что в сравнении с обычным сульфитным методом они содержат значительно меньшее количество моносахаридов.

На основании полученных результатов пришли к выводу, что в процессе варки еловой древесины бисульфитным способом можно различить две стадии: первую — в которой процесс делигнификации сопровождается медленным растворением полисахаридов и вторую — в которой скорость растворения полисахаридов увеличивается, достигая при выходе массы 55—60% значение большее, чем скорость перехода в раствор лигнина. Уровень делигнификации, разделяющий эти две стадии, соответствует содержанию лигнина в целлюлозе 8%.