

**AKADEMIA TECHNICZNO - ROLNICZA**  
**Im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich**  
**w Bydgoszczy**



**Zeszyty naukowe Nr 23**

**Chemia i Technologia Chemiczna**  
**(2) — 1975**

*Zygmunt Kin*

**Badania nad chemicznym wykorzystaniem**  
**składników drewna liściastego**

**Naczelna Organizacja Techniczna**  
**Oddział Wojewódzki w Bydgoszczy.**



6.4.02  
AKADEMIA TECHNICZNO-ROLNICZA  
im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich  
w Bydgoszczy



Zeszyty naukowe Nr 23

## Chemia i Technologia Chemiczna

(2) - 1975

*Zygmunt Kin*

**Badania nad chemicznym wykorzystaniem  
składników drewna liściastego**

Naczelna Organizacja Techniczna  
Oddział Wojewódzki w Bydgoszczy

Opiniodawcy

Tadeusz Lesiak  
Stanisław Prosiński

Redaktor naczelny  
Zbigniew Kikiewicz

Redaktor naukowy  
Włodzimierz Brandel

Redaktor techniczny  
Włodzimierz Bemnista

Pracę wydano za zgodą Rektora Akademii  
Techniczno-Rolniczej  
im. J.J. Śniadeckich w Bydgoszczy

Powielono : Ok-NOT Bydgoszcz Zam.342/75

# S p i s t r e ś c i

I. Część teoretyczna	1
1. Wstęp	1
2. Roztworzenie hydrotropowe	8
3. Bielenie hydrotropowej masy celulozowej	22
4. Przegląd literatury dotyczącej właściwości ligniny hydrotropowej	44
5. Przegląd literatury dotyczącej wykorzystania kondensatu furfuralowego	49
II. Cel pracy	52
III. Część doświadczalna	53
1. Założenia wyjściowe, zakres badań, metodyka	53
1.1. Założenia wyjściowe	53
1.2. Zakres badań, metodyka i aparatura	54
1.2.1. Roztworzenie hydrotropowe	54
1.2.2. Bielenie masy celulozowej hydrotropowej	58
1.2.3. Metodyka badań ligniny hydrotropowej	61
1.2.4. Metodyka otrzymywania produktów kondensacji furfuralu z acetonem bezpośrednio z kondensatu oraz badania otrzymanych spoiw chemoodpornych i laminatów	64
2. Zestawienie i omówienie wyników badań	66
2.1. Roztworzenie hydrotropowe	66

2.1.1. Wpływ temperatury na wydajność masy celulozowej, furfuralu i ligniny	66
2.1.2. Wpływ pH roztworu warzelnego na wydajność masy celulozowej, furfuralu i ligniny	71
2.1.3. Wpływ czasu warzenia na wydajność masy celulozowej, furfuralu i ligniny	75
2.2. Bielenie mas celulozowych hydrotropowych	80
2.2.1. Właściwości mas celulozowych niebielonych	80
2.2.2. Bielenie mas hydrotropowych za pomocą tlenu	81
2.2.2.1. Wpływ stężenia masy celulozowej na jej właściwości	81
2.2.2.2. Wpływ temperatury na właściwości masy hydrotropowej	83
2.2.2.3. Badanie wpływu ilości wodorotlenku sodowego na właściwości masy	84
2.2.2.4. Badanie wpływu ciśnienia tlenu /ilości/ na wydajność masy hydrotropowej	85
2.2.2.5. Badanie wpływu czasu utleniania masy hydrotropowej na jej właściwości	87
2.2.3. Bielenie masy hydrotropowej według schematu OHD&D	88
2.3. Badanie właściwości lignin hydrotropowych	96
2.3.1. Rozpuszczalność otrzymanych preparatów lignin hydrotropowych	96
2.3.2. Skład preparatów ligninowych	97
2.3.3. Frakcjonowanie otrzymanych preparatów ligninowych	99
2.3.4. Badanie lignin w podzerwienu	104

2.3.5. Widma lignin w nadfiolecie	106
2.4. Badania nad otrzymywaniem produktów kondensacji furfuralu z acetonem bezpośrednio z kondensatu	111
2.4.1. Wpływ pH na reakcję kondensacji furfuralu z acetonem	111
2.4.2. Wpływ ilości acetonu na wydajność reakcji otrzymywania monomeru FA	114
2.4.3. Badanie własności wytrzymałościowych próbnego betonu organicznego	116
2.4.4. Badanie własności otrzymanych laminatów	116
IV. Podsumowanie wyników i wnioski	120
V. Wytyczne do dalszych prac badawczych	125
VI. Streszczenie pracy	128
VII. Literatura	134





## I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

### 1. WSTĘP

Kierunek rozwoju przemysłowego jest bardzo trudny do prognozowania /1/. Jesteśmy bowiem świadkami przełomu nowych rozwiązań dotyczących problemu ochrony środowiska.

Ogólne problemy przemysłu celulozowo-papierniczego wynikające z jego wzrostu mają swoje źródło w coraz droższej energii i w zaopatrzeniu surowcowym, w jego całkowitym wykorzystaniu oraz związaną z tymi procesami ochroną środowiska. Niestety, przy chemicznym przerobie drewna racjonalnie wykorzystuje się tylko około 60 % zawartych w nim substancji organicznych. I tak na przykład przy otrzymywaniu masy celulozowej metodą siarczynową wydajność jej wynosi 45-53 % w stosunku do użytego drewna, natomiast 47 - 55 % suchej substancji drewna przechodzi do roztworu lugu posiarczynowego. Węglowodanową część lugu posiarczynowego, stanowiącą 20 % jego suchej substancji, przerabia się na etanol i drożdże paszowe, główny jednak jego składnik - lignosulfoniany - są prawie nie wykorzystane. Niewielka ich ilość służy do produkcji waniliny, a reszta w postaci zagęszczonej jest wykorzystywana jako spoiwo w przemyśle

miedziowym - jednak wobec postępu technologii w tym przemyśle istnieje tendencja do nie używania tych ługów.

Innym ważnym procesem chemicznego przerobu drewna jest otrzymywanie masy celulozowej metodą siarczanową. W metodzie tej wydajność masy celulozowej jest jeszcze mniejsza niż w procesie siarczynowym i wynosi 40-45 %, przy czym około 58 % drewna jest zawarte w postaci tak zwanego ługu czarnego. Główne składniki tego ługu: alkaliolignina /zwaną często ligniną siarczanową/, laktony i hydrokwy - są spalane, gdyż do tej pory nie znaleziono ekonomicznie opłacalnej metody chemicznego ich wykorzystania.

Właściwe wykorzystanie wszystkich składników drewna staje się ważnym zagadnieniem w technologii chemicznej. Z racjonalnym wykorzystaniem nie tylko celulozy, ale także hemieluloz i ligniny, uważanej do dzisiaj za uciążliwy produkt odpadkowy zanieczyszczający ścieki, jest związana ochrona wody w przyrodzie /1/.

Okolo 4/5 światowej produkcji masy celulozowej i papieru w roku 1970 pochłaniało taką samą ilość wody jaką zużywa 100 olbrzymich, milionowych miast. Należy więc oczekiwać drastycznych ograniczeń ilości zużywanej wody: po pierwsze - po prostu z konieczności, ponieważ woda gruntowa w niektórych miejscach zostaje przeznaczona wyłącznie do picia, a woda do celów produkcyjnych pobierana z wód powierzchniowych staje się trudniejsza do zdobycia i droższa, a po wtóre - wynika potrzeba ochrony środowiska.

Poza zużyciem wody świeżej alarmujące rozmiary przyjmują zanieczyszczenia w ściekach przemysłu celulozowego. Nie mniej niż 3,75 milionów ton, to znaczy 2,8 % całej produk-

cji masy celulozowej i papieru pozostaje w ściekach jako substancje nierozpuszczalne. Jeszcze bardziej groźne są zanieczyszczenia zużywające tlen, które wynoszą prawie 6 milionów ton i stanowią 90 % wszystkich zanieczyszczeń tego typu powodowanych przez wszystkie gałęzie przemysłu /1/.

Zakłada się, że do roku 1990 ilość zanieczyszczeń zrzuconych do rzek przez przemysł chemicznej przeróbki drewna musi zmniejszyć się o 65-70 % /1/.

Można założyć, że teoretycznie i częściowo praktycznie nauka ma zadawalające metody oczyszczania ścieków, jednak wytwarzanie masy celulozowej według nowych metod, w których powstają ścieki o zmniejszonej zawartości zanieczyszczeń, wymaga poważnego wkładu pracy badawczej.

Do tej pory nie istnieje żadna nowa powszechnie uznana metoda pozwalająca na ekonomiczne rozwiązanie problemu zanieczyszczeń, zarówno ścieków z oddziałów roztwarzania jak i z bielarni.

Sz szczególnie dużo ścieków z wielkim ładunkiem substancji organicznych powstaje przy produkcji masy celulozowej siarczanowej przeznaczonej do wyrobu jedwabiu wiskozowego z drewna bukowego.

Przy zastosowaniu w tej metodzie hydrolizy wstępnej powstają tak zwane hydrolizaty i kondensaty, które według badań autora i współpracowników /2-4/ stanowią poważne niebezpieczeństwo dla odbiornika.

Przykładowo podaję charakterystykę tlenową kondensatu furfuralowego i hydrolizatu z ZCP w Świeciu n/W /2-4/:

kondensat furfuralowy	ChZT	-	99200 mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>
	BZT <sub>5</sub>	-	78745 mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>
hydrolizat	ChZT	-	47600 mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>
	BZT <sub>5</sub>	-	36342 mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>

ChZT - chemiczne zapotrzebowanie tlenu,  
BZT - biologiczne zapotrzebowanie tlenu.

W przeliczeniu na kg O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> ChZT kondensatu wynosi 99,2 kg O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, hydrolizatu 47,6 kg O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>.

Zawartość rozpuszczonego w wodzie tlenu niezbędna dla życia mikroflory i fauny wynosi 4-6 g/m<sup>3</sup> /2/. Maksymalna rozpuszczalność tlenu w wodzie przy 15°C [288°K] pod ciśnieniem atmosferycznym wynosi około 10 g/m<sup>3</sup>. W takim razie na utlenienie 1 m<sup>3</sup> kondensatu potrzeba:

$$\frac{99,2 \times 1000}{10 - 5} = 19840 \text{ m}^3 \text{ wody}$$

a na utlenienie 1 m<sup>3</sup> hydrolizatu:

$$\frac{47,6 \times 1000}{10 - 5} = 9520 \text{ m}^3 \text{ wody}$$

Przy produkcji masy celulozowej w Świeciu otrzymuje się 220 m<sup>3</sup>/dobę czyli 0,00255 m<sup>3</sup>/sek kondensatu - ilość wody potrzebnej do jego utlenienia wynosi 0,00255 x 19840 = 50 m<sup>3</sup>/sek, oraz 1000 m<sup>3</sup>/dobę czyli 0,0115 m<sup>3</sup>/sek hydrolizatu - ilość wody potrzebnej do jego utlenienia wynosi: 0,0115 x 9520 = 110 m<sup>3</sup>/sek.

Jak wynika z powyższych obliczeń, do utlenienia substancji organicznych zawartych w kondensacie i w hydrolizacie potrzebny jest przepływ rzeki z minimalną prędkością  $160 \text{ m}^3/\text{sek}$ , jednakże ściek spływa do rzeki strugami i dla jego równomiernego wymieszania jest konieczny przepływ wody w rzece co najmniej dwukrotnie większy to jest  $320 \text{ m}^3/\text{sek}$ .

Przy niskim stanie wody w Wiśle jej przepływ koło Świecia wynosi  $343 \text{ m}^3/\text{sek}$  /2/.

Powyższe wyliczenia wskazują na potencjalne niebezpieczeństwo zatrucia rzeki Wisły w przypadku braku neutralizacji ścieków lub wykorzystania ich do produkcji na przykład drożdży względnie furfuralu.

Wcześniejsze prace autora /5/ dały podstawę do rozwiązania problemu wykorzystania kondensatu przez jego zastosowanie do produkcji furfuralu co zostało praktycznie zrealizowane w ZCP Świecie.

Należy również wspomnieć, że zostały także przeprowadzone badania nad wykorzystaniem hydrolizatu do produkcji drożdży paszowych /6-8/.

Później została opracowana przez autora metoda, w której nie powstaje hydrolizat a tylko kondensat furfuralowy /9/. W pracy tej zbadano proces otrzymywania siarczanowej masy celulozowej wiskozowej z drewna bukowego z zastosowaniem impregnacyjnej metody hydrolizy wstępnej /intensywna impregnacja zrębków wodą przed hydrolizą wstępną/. W trakcie przeprowadzonych badań laboratoryjnych stwierdzono, że metoda ta pozwala otrzymać z 1 tony bezwzględnie suchego drewna bukowego: 300 kg wysoko gatunkowej masy celulozowej oraz /z kondensatów po hydrolizie wstępnej/ 35-40 kg furfu-

ralu, 20-25 kg kwasu octowego i 4-5 kg metanolu surowego /wraz z acetonem/.

Autor opracował również metodę otrzymywania masy celulozowej z drewna sosnowego przy użyciu kwasu azotowego /10, 11/. Metoda ta polega na specjalnej impregnacji próżniowej zrębków za pomocą 15 % kwasu azotowego. Zrębki zaimpregnowane, t.zw. „suche” ogrzewa się w niskiej temperaturze, a utlenioną ligninę ekstrahuje się amoniakiem. Otrzymuje się masę celulozową z wydajnością 56-57 % o liczbie Kappa 25 - 30. Oddzielony ług zagęszcza się i suszy w suszarni rozpyłowej. Sucha pozostałość jest wysokojakościowym nawozem sztucznym, gdyż zawiera sole amonowe oraz niskocząsteczkowe związki powstałe z ligniny i mające własności kwasów humusowych. Nawóz ten sprzyja aglomeracji gleby /zwiększa jej gruzelkowatość/. Metoda została opatentowana /nr patentu 74171/.

Należy również wspomnieć o metodzie otrzymywania masy celulozowej ze słomy, w której czynnikiem roztwarzającym jest siarczyn amonowy z mocznikiem jako substancją buforującą /12/.

Ługi posłomowe zawierają znaczne ilości azotu w formie amonowej i aminowej. Wysuszone mogą być bezpośrednio używane jako nawóz.

Metody te niewątpliwie stanowią duży postęp w technologii mas włóknistych, gdyż pozwalają w większej mierze wykorzystać suchą substancję drewna, jednak nie rozwiązują całkowicie problemu ani ochrony środowiska człowieka ani całkowitego wykorzystania substancji drzewnej.

Obecnie wielu badaczy pracuje nad udoskonaleniem metod

produkcji masy celulozowej lub jej bielienia. Ostatnio została opracowana w Szwecji nowa metoda /13,14/. Ma ona umożliwić całkowite usunięcie zabarwienia ścieków z bielarni, a także zmniejszyć udział zanieczyszczeń zużywających tlen. Ścieki przepływają tu - w sposób nieciągły - przez kolumny wypełnione jonitem. Jonit absorbuje substancje barwne, a następnie jest on regenerowany ługiem sodowym. Ponieważ roztwór regenerujący musi być alkaliczny, wariant ten ogranicza się na razie tylko do metody siarczanowej.

Według Adamskiego /15/ i autora /17/ do przyszłościowych metod należy zaliczyć wynaleziony przez Mc Kee sposób roztwarzania hydrotropowego. Wiele zalet, jak na przykład prawie obojętny lub słabo kwaśny charakter cieczy roztwarzającej, pozwalający na otrzymanie masy celulozowej o większej zawartości  $\alpha$ -celulozy, brak emisji gazów szkodliwych, jest przyczyną uzasadnionego zainteresowania tą metodą.

Wielu badaczy zajmuje się w dalszym ciągu tą metodą, przy czym szczególnie intensywne badania w tej dziedzinie prowadzi w Polsce Instytut Chemicznej Technologii Drewna AR w Poznaniu.

Metoda ta jednak wymaga dalszego doskonalenia, gdyż wiele problemów zostało jeszcze nierozwiązanych, jak na przykład zagadnienie gromadzenia się cukrów w ługach powarzelnych oraz rozpuszczalnych w wodzie fragmentów lignin.

W związku z tym uważam za celowe dalsze doskonalenie tej metody i sądzę, że kolejne prace badawcze wniosą jeszcze wiele nowych myśli teoretycznych i technologicznych rozwiązań.

Podsumowując ten wstęp należy stwierdzić, że w przeciągu 10-15 lat powinno stać się możliwe rozwiązanie problemu ochrony środowiska jak i możliwe całkowite wykorzystanie substancji drewna, które w ostatnich latach stało się surowcem pierwszoplanowym.

Metoda którą prezentuje w tej pracy autor spełnia te przyszłościowe zadania /17/.

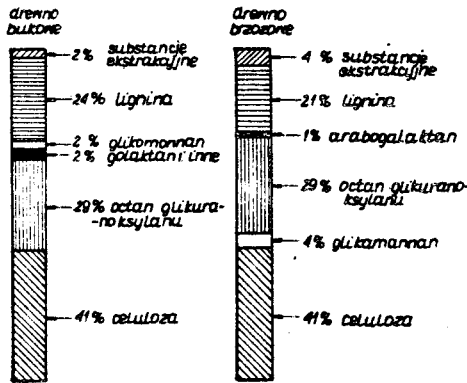
## 2. ROZTWARZANIE HYDROTROPOWE

Zapotrzebowanie na wyroby przemysłu celulozowo - papierniczego wpływa na dynamiczny rozwój produkcji mas celulozowych. Podstawowym surowcem roślinnym w dalszym ciągu jest drewno iglaste. Ze względu na jego ograniczoną bazę poszukuje się obecnie metod wykorzystania na szeroką skalę drewna liściastego i łądyg roślin jednorocznych /18-20/.

Drewno składa się z trzech głównych składników: celulozy, hemiceluloz, ligniny. Poza tym zawiera ono małe ilości substancji rozpuszczalnych w różnych rozpuszczalnikach t.zw. substancji ekstrakcyjnych i niewielkie ilości substancji nieorganicznych /zawartość popiołu 0,2-0,5 %/ /21,22/.



Drewno bukowe i brzozone wykazują następujący skład:



W każdej metodzie otrzymywania masy celulozowej główną reakcją chemiczną jest przede wszystkim rozpuszczenie ligniny zawartej w blaszce środkowej. Po rozpuszczeniu tej ligniny włókna drzewne rozdzielają się i w rezultacie otrzymuje się włóknistą masę o różnych własnościach, zależnie od stosowanych delignifikujących chemikaliów, gatunku drewna, parametrów roztwarzania itp. /21,22/.

Sposobem, który zastosowano do chemicznego wykorzystania trzech głównych składników drewna liściastego, jest metoda hydrotropowa.

Zagadnienie warzenia hydrotropowego wiąże się z odkryciem zjawiska znacznego podwyższenia rozpuszczalności trudno rozpuszczalnych lub zupełnie nierozpuszczalnych w wodzie związków na skutek dodawania różnych soli, tak zwanych soli hydrotropowych /16/. Zalicza się do nich zarówno związki nieorganiczne jak i organiczne o budowie cyklicznej i acyklicznej, na przykład: sole alkaliów oraz ziem alkalicznych kwasu salicylowego, sulfonowych i karboksylowych kwasów pochodnych benzenu, toluenu, ksylenu, naftalenu, cymenu.

Zagadnieniem warzenia hydrotropowego zajmowali się różni badacze: Mo Kee /23,24/, Traynard, Eymery /25-29/, Gromow i Odincow /30,31/, Krasnec, Adamski /32/, badacze japońscy /33/.

Stwierdzono, że efektywnym roztworem hydrotropowym jest benzenosulfonian sodowy. Dobre własności rozpuszczające mają również roztwory soli sodowych kwasu ksylenosulfonowego i cymenosulfonowego /30,31/.

W celu wytłumaczenia zjawiska hydrotropii wysunięte dotychczas szereg różnych hipotez. Spośród wielu najbardziej prawdopodobna jest teoria „agregatowa”, którą wysunął Krasnec /32/. Zajmował się on rozpuszczalnością kofeiny w roztworach soli kwasów organicznych. Według tego badacza wzrost rozpuszczalności kofeiny w tych solach następuje w wyniku asocjacji cząsteczek w roztworze za pomocą wiązań wodorowych. W roztworze powstają wtedy układy złożone, na przykład z kofeiny i dodawanej substancji hydrotropowej powstają cząsteczki „scementowane” cząsteczkami wody. Powstałe układy nie są połączeniami stechiometrycznymi, a ich budowa zależy od stężenia, temperatury itp. Krasnec rozpatruje szczególnie możliwość powstawania wiązań wodorowych w różnych połączeniach.

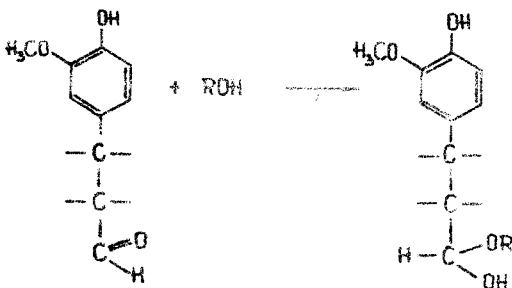
Mechanizm rozpuszczania kofeiny w wodnych roztworach soli tłumaczy Krasnec jako wnikanie cząsteczek kofeiny w powstałe układy zasocjowanych jonów reszt kwasów organicznych. Na przykładzie badań przeprowadzonych z rozpuszczalnością kofeiny Krasnec twierdzi, że przyczyną rozpuszczalności ligniny w roztworach hydrotropowych jest powstanie układu między ligniną, wodą i anionami substancji hydrotropowej,

połączonych wiązaniami wodorowymi /32/. Przegląd literatury na ten temat można znaleźć w pracy Adamskiego /15/.

Proces delignifikacji hydrotropowej jest bardziej złożony niż rozpuszczanie substancji indywidualnych. Przyczyny złożoności tego procesu wynikają z niedostatecznie jeszcze poznanej budowy ligniny, jak również z faktu jej powiązania z innymi składnikami drewna. Znamienny jest przy tym fakt, że przy wydzielaniu ligniny za pomocą różnych rozpuszczalników, do roztworu przechodzi zawsze pewien procent węglowodanowej części drewna /32/.

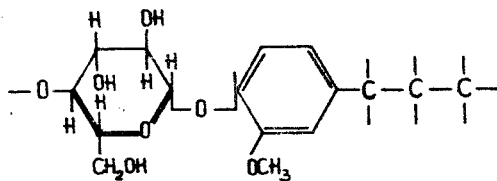
Björkman i inni /34,35/ w swoich doświadczeniach potwierdzili fakt, że główna część ligniny jest związana z węglowodanami. Niektórzy badacze /36/ twierdzą jednak, że znaczna część ligniny znajduje się w drewnie w stanie niezwiązanym i można ją wyekstrahować za pomocą rozpuszczalników, a nawet wody w temperaturze 160-175°C [433-448°K].

Nie zostało definitywnie ustalone, w jaki sposób lignina jest związana z pozostałymi składnikami drewna. Doświadczenia wykazują, że część jej jest związana w drewnie z hemicelulozami w postaci kompleksu ligno-hemicelulozowego /37/. Można przypuszczać, że lignina posiada grupy karbonylowe, które wiążą się z grupami wodorotlenowymi węglowodanów według schematu:



Póliacetale tego typu bardzo łatwo hydrolizują nawet pod wpływem rozcieńczonych kwasów.

Według Freudenberga i Piazoło /38/ lignina jest związana z węglowodanami za pomocą wiązania glikozydowego, podobnego do występującego w garbnikach. Wiązania te powstają w wyniku reakcji grupy wodorotlenowej z fenolową grupą ligniny:

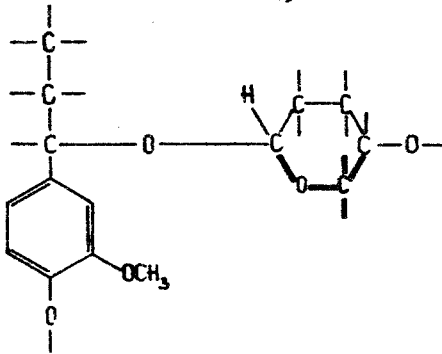


Za tego rodzaju wiązaniem przemawiają następujące fakty doświadczalne:

- przy ogrzewaniu drewna ze stężonym kwasem octowym tylko nieznaczna ilość ligniny przechodzi do roztworu /36/;
- przy ogrzewaniu drewna ze stężonym kwasem octowym z dodatkiem 10 %-go kwasu siarkowego do roztworu przechodzi znaczna część ligniny zawartej w drewnie /36/.

Rozcieńczony kwas siarkowy powoduje bowiem hydrolizę wiązania glikozydowego występującego między ligniną a węglowodanami i „uwolniona” lignina rozpuszcza się w stężonym kwasie octowym.

Według Hibberta /39/ lignina jest związana z węglowodanami wiązaniem eterowym przy atomie węgla  $\alpha$  w łańcuchu propanowym ligniny:

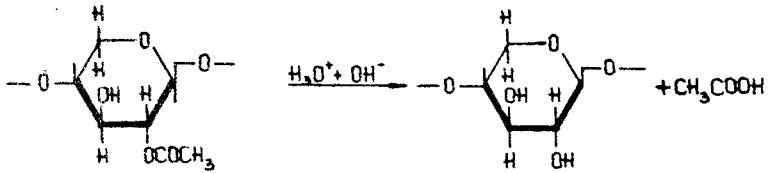


Etery tego typu łatwo rozszczepiają się pod wpływem kwasów. Istnieje także duże prawdopodobieństwo wiązania ligniny przez kwasy poliuronidowe zawarte w drewnie /36/. Przegląd literatury oraz własne prace doświadczalne na temat wiązania ligniny z polisacharydami wskazują na możliwość istnienia różnych koncepcji, które w mniejszym lub większym stopniu znajdują potwierdzenie w doświadczeniach, jednak jednoznacznie nie odzwierciedlają w pełni rzeczywistego stanu.

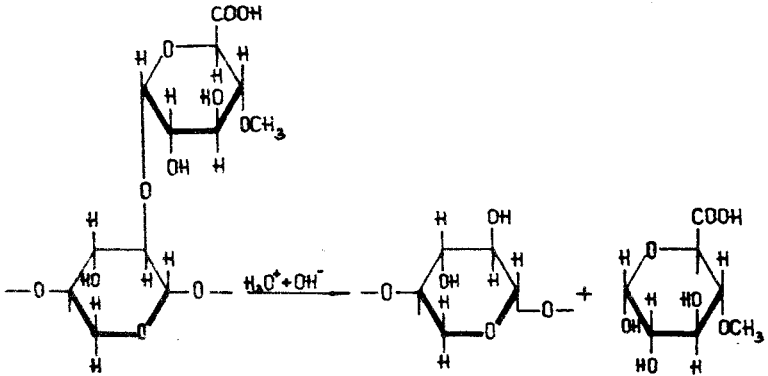
Oprócz ligniny, w czasie roztwarzania drewna metodą hydrotropową do roztworu przechodzą hemicelulozy, które następnie hydrolizują do cukrów prostych.

Na podstawie danych literatury /15,32/ i wyników własnych prac doświadczalnych /4,40/ oraz dużej ilości przesłanek pośrednich /41-43/ można przyjąć następujący mechanizm roztwarzania hydrotropowego drewna liściastego.

W początkowym okresie ogrzewania w wodnym roztworze hydrotropowym zachodzi deacetylacja octanu glikuronoksyłanu, przebiegająca według równania:



W wyniku tej reakcji powstaje kwas octowy, a w miarę postępu reakcji zwiększa się także stężenie jonów  $H_3O^+$ , które przyspieszają dalszą hydrolizę hemiceluloz:



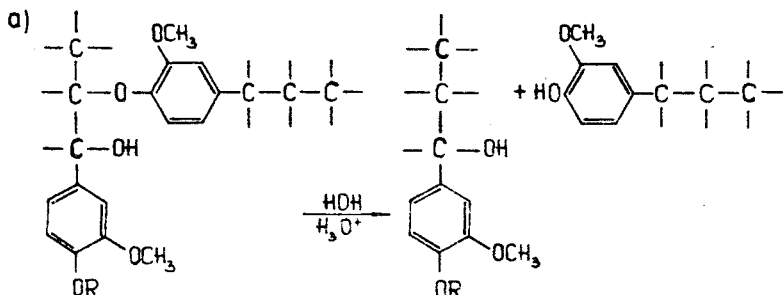
Jony  $H_3O^+$  nie tylko katalizują hydrolizę hemiceluloz, lecz także powodują rozerwanie /a przynajmniej rozluźnienie/wiązań między polisacharydami a ligniną.

W drugim etapie warzenia, poprzez częściowe usunięcie hemiceluloz warzelny roztwór hydrotropowy ma ułatwiony dostęp do ligniny i powoduje jej pęcznienie. Na skutek pęcznienia i działania wysokiej temperatury następuje dalsze osłabienie wiązań międzycząsteczkowych, naruszenie struktury i lignina przechodzi do roztworu. Rozpuszczenie ligniny

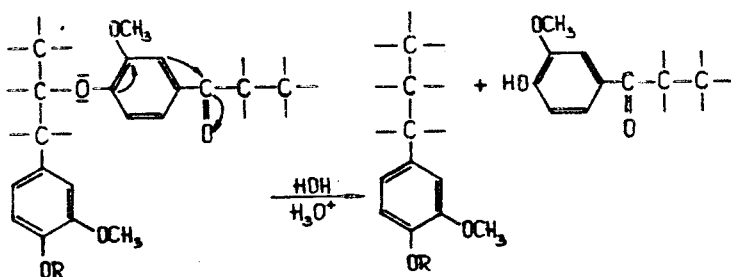
w wodnym roztworze hydrotropowym uwarunkowane jest więc od-  
czynem środowiska, temperaturą i czasem. W przypadku prowa-  
dzenia reakcji warzenia drewna liściastego w środowisku  
kwaśnym reakcja deacetylacji octanu glikuronoksyłanu wpływa  
na cały proces roztwarzania.

W trzeciej fazie roztwarzania, oprócz dalszego rozpusz-  
czenia ligniny zachodzą również następujące reakcje: hydro-  
liza ksyłanu do ksylozy, dehydratacja ksylozy do furfuralu,  
dekarboksylacja kwasu glikuronowego wraz z odszczepieniem  
grupy metoksyłowej /z kwasu glikuronowego/ i tworzeniem me-  
tanolu, a następnie dehydratacja utworzonej pentozy do fur-  
furalu, częściowa hydroliza glikanu do glikozy oraz jej  
częściowy rozkład do kwasu lewulinowego i mrówkowego /43/.  
Jest prawdopodobne, że w podwyższonej temperaturze i przy  
dłuższym ogrzewaniu zachodzi huminizacja powstałych monoz  
/4,40/.

Przy ogrzewaniu surowców roślinnych w słabo kwaśnym śro-  
dowisku wodnym, oprócz hydrolizy hemiceluloz zachodzi także  
hydrolityczna destrukcja ligniny, podobna do reakcji de-  
strukcji zachodzącej w czasie alkoholizy /36/. Możliwe są  
następujące schematy hydrolitycznej destrukcji ligniny:



b)



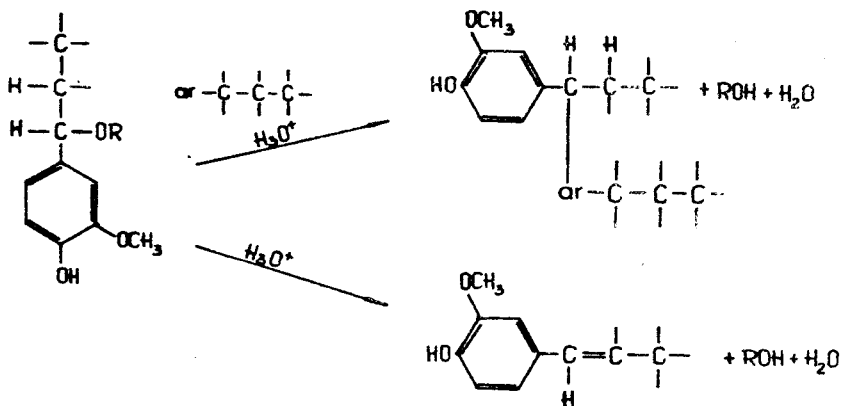
R = H, Alk.

Jak widać z przytoczonych schematów, w wyniku hydrolytycznej destrukcji ligniny powstają w niej nowe grupy fenolowe i benzylovo - alkoholowe, a więc nowe aktywne centra w makrocząsteczce ligniny. Te nowe aktywne centra w ligninie pod wpływem kwasu sprzyjają reakcji kondensacji i inaktywacji ligniny.

Pojęcie inaktywacji ligniny zostało wprowadzone przez uczonych radzieckich /41/ i oznacza ono szerszej pojętą kondensację ligniny, a zwłaszcza ostatnie stadium procesu, w którym następuje w ligninie powstawanie nowych wiązań C-C, tworzących siatkę przestrzenną. Aktywnym ośrodkiem reakcyjnym, z którego rozwija się reakcja kondensacji prowadząca do inaktywacji ligniny jest węgiel  $\alpha$  sprzężony z wolną grupą fenolową.

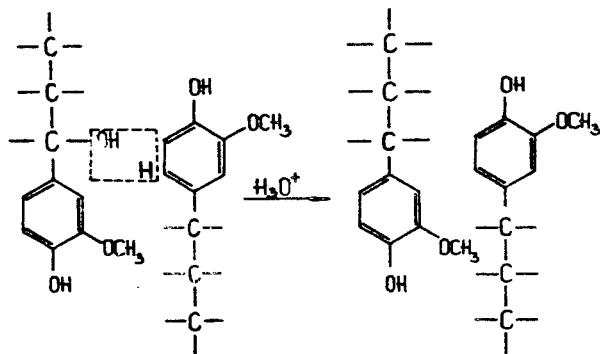


Schemat przekształcenia ligniny może być następujący:

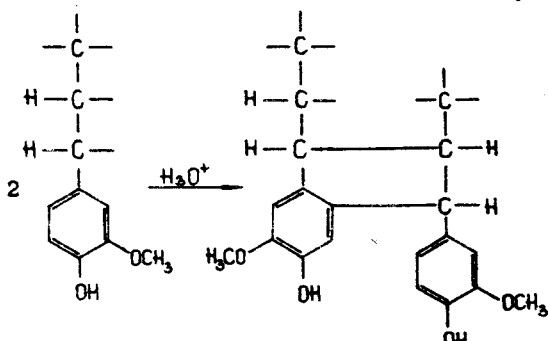


A więc reakcja kondensacji może przebiegać według dwóch schematów:

a) kondensacja w położenie 5



b) kondensacja w położenie 6



W trakcie ogrzewania drewna liściastego w kwaśnym środowisku wodnym powstaje furfural, który również może reagować z ligniną, tworząc z nią polimery typu ligniny hydrolitycznej. Jak wiadomo lignina hydrolityczna trudno ulega reakcji siarczynowania, jednak podczas warzenia alkalicznego przechodzi do roztworu /42,43/.

Ostatnio ukazała się praca Gromowa i współpracowników /44/ dotycząca topochemicznej delignifikacji hydrotropowej drewna brzoźowego. Swoje wywody na temat topochemicznej delignifikacji drewna brzoźowego za pomocą roztworów hydrotropowych autorzy ci potwierdzają wynikami badań elektronomikroskopowych.

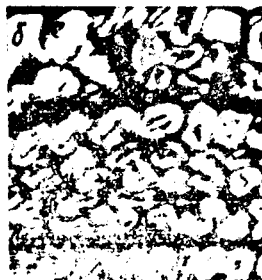
Jak widać z mikrofotografii poprzecznych włókien /rys. 1a/, przez pierwsze 2 godziny warzenia hydrotropowego w temperaturze  $140^{\circ}\text{C}$  [ $413^{\circ}\text{K}$ ] struktura ścianki komórki drzewnej prawie się nie zmienia. Występuje jednak niewielkie pęcznienie ścianek komórkowych. Kształt komórek jest zachowany co oznacza, że blaszka środkowa jest również mało naruszona.

Przedłużenie czasu roztwarzania do 6 godzin prowadzi do rozpuszczenia znacznej ilości ligniny i hemiceluloz oraz następuje silne pęcznienie /rys. 1b/.

Kształt wielu komórek jest zmieniony wskutek osłabienia blaszki środkowej. Jeszcze większe zmiany zachodzą w wyglądzie komórek przy 12-to godzinnym warzeniu /rys. 1c/.

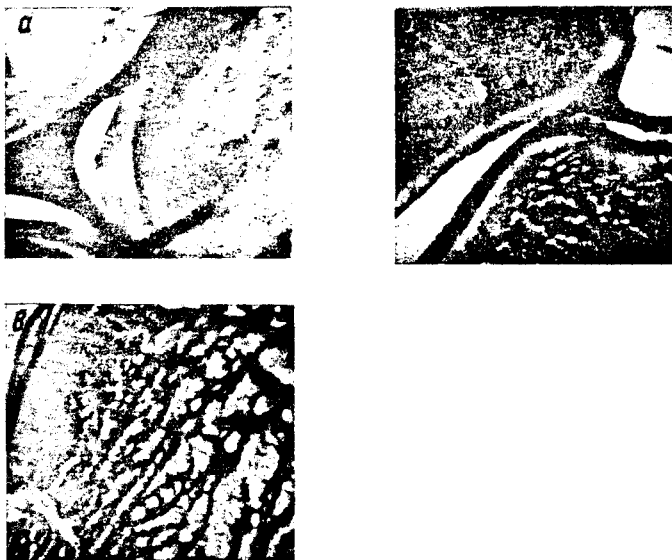
Z rysunku 2 wynika, że w początkowym okresie warzenia występuje silne działanie cieczy warzelnej na błonę wtórną w rezultacie czego zachodzi jej rozpad na fibryle. Zjawisku temu towarzyszy jednocześnie powstawanie struktury siatko-

wej, szczególnie miękkiej przy prześwicie. Blaszka środkowa przez długi czas zachowuje swój pierwotny wygląd, mimo to jednak zachodzi jej oddzielenie od przylegających błon ścianki komórkowej. Dane te wskazują, że przenikanie cieczy warzelnej i proces delignifikacji hydrotropowej przebiega w kierunku od prześwitu do blaszki środkowej.



rys. 1 Mikrofotografie poprzecznych przekrojów drewna brzoźowego podczas hydrotropowej delignifikacji/44/.

Czas warzenia: 2 godziny/a/, 6 godzin/b/,  
12 godzin/c/.



Rys. 2 Mikrofotografie elektronowe ultracienkich przekrojów drewna brzoźowego podczas hydrotropowej delignifikacji /44/.

Czas warzenia: 0,5 godziny /a/, 1 godziny /b/, 2 godziny /c/ x 7000

W trakcie warzenia już we wcześniejszych stadiach ma miejsce hydrolityczne rozszczepienie wiązań poprzecznych, rozpuszczanie hemiceluloz i poliuronidów a także częściowo ligniny z zewnętrznych warstw ścianki komórkowej, w rezultacie czego pod wpływem pęcznienia zachodzi rozwarstwienie w płaszczyźnie między wewnętrznymi  $S_1$  i średnimi  $S_2$  warstwami błony wtórnej, a także między warstwą  $S_1$  i błoną pierwotną P. Przez 1-2 godziny warzenia w niektórych komórkach zachodzi rozwarstwienie wewnętrznej warstwy  $S_1$  błony wtórnej.

Springer /45/, badając proces delignifikacji drewna osikowego metodą hydrotropową, wyznaczył zależności matematyczne pozwalające na dokładne obliczenie szybkości tego procesu. Stwierdził on mianowicie, że po usunięciu połowy ligniny szybkość reakcji znacznie się zmniejsza, a następnie wyrównuje się przy nowej niższej zawartości. Uzasadnił to stwierdzeniem, że pewna ilość ligniny ponownie wytrąca się z roztworu i osiada na niecałkowicie rozpuszczonych zrębkach.

W wyniku działania hydrotropowej cieczy warzelnej na drewno zasadniczą reakcją jest rozpuszczanie ligniny, któremu towarzyszy w mniejszym lub większym stopniu rozpuszczanie hemiceluloz. W wyniku hydrolizy i dehydratacji pentozanów powstaje między innymi furfural. Wykorzystanie furfuralu może znacznie podnieść rentowność produkcji celulozy metodą hydrotropową /15/.

Adamski /15/ w swojej pracy podaje za Yamamoto /46,47/ maksymalną wydajność furfuralu 3% w stosunku do bezwzględnie suchego drewna bukowego.

Otrzymana pozostałość po warzeniu hydrotropowym czyli masa celulozowa hydrotropowa zawiera znaczne ilości ligniny, hemiceluloz i do dalszej przeróbki chemicznej musi być uszlachetniona, to jest poddana procesowi bielenia.

### 3. BIELENIE HYDROTROPOWEJ MASY CELULOZOWEJ

#### 3.1. Utleniające działanie środków bieleniczych

Do bielenia masy celulozowej używa się chloru, podchlorynów, chlorynów, nadtlenków, ostatecznie tlenu cząsteczkowego.

Z punktu widzenia chemii zarówno chlor pierwiastkowy jak i wolny kwas podchlorawy są utleniaczami, które bądź bezpośrednio, bądź pośrednio /przez wydzielenie tlenu/ utleniają organiczne substancje masy celulozowej. Przebieg reakcji utleniania zależy od intensywności utleniającego działania utleniacza, wobec określonego reduktora. Miarą tej intensywności jest tak zwany potencjał utleniający, który zależy od własności układu redukującego i utleniającego. Potencjał ten można wyliczyć z równania Nernsta:

$$\Delta E = \Delta E_0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{\text{stęż. produktów reakcji}}{\text{stęż. substratów}}$$

gdzie:

$\Delta E_0$  - różnica normalnych potencjałów układu;

$n$  - ilość wymienionych elektronów

W przypadku reakcji chlorowania równanie Nernsta może sprowadzić się do następującej postaci:

$$\Delta E = \Delta E_0 - 0,059 \log \frac{[\text{Cl pozost.}]}{\left[\frac{1}{2} \text{Cl zużytego}\right]}$$

Różnica potencjałów w procesie chlorowania jest funkcją stosunku ilości chloru pozostałego po reakcji do ilości chloru zużytego w reakcji. Optymalny potencjał utleniający ustala się na drodze doświadczalnej. Stały, optymalny potencjał utleniający zapewnia pożądany przebieg reakcji chlorowania ligniny, zapewnia oszczędność chloru i ułatwia rozpuszczalność chlorolignin.

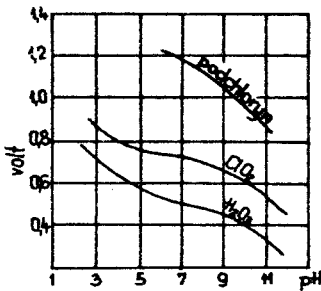
Zbyt duży nadmiar chloru prowadzi do bezużytecznego chlorowania rozpuszczonych już chlorolignin i może powodować degradację węglowodanów /51/.

Zgodnie z równaniem hydrolizy chloru w wodzie, potencjał utleniający w procesie chlorowania jest sumą potencjałów utleniających rozpuszczonego chloru oraz kwasu podchloraowego. Kwas podchloraowy ma większy normalny potencjał utleniający i przy dużej jego zawartości w cieczy bielącej może powodować degradację węglowodanów. Przy zachowaniu odpowiednich warunków procesu chlorowania /stężenie zawiesiny masy 3-4 %, temperatura 15-20°C [288-293°K], pH około 2/ ilość kwasu podchloraowego w cieczy bielącej jest niewielka /48/.

Dane doświadczalne /48,51/ wykazały, że celuloza nie utlenia się, względnie zmienia się w bardzo małym stopniu, gdy potencjał układu utleniającego nie przekracza 0,9 V. Powszechnie używany podchloryn sodowy posiada potencjał równy 1,2 - 0,95 V przy pH = 7 - 10 i dlatego może powodować

wać uszkodzenie celulozy. Inne czynniki utleniające, takie jak chloryny i dwutlenek chloru, znajdujące coraz większe zastosowanie do bielenia lepszych gatunków mas celulozowych działają energiczniej i szybko na ligninę i substancje barwne, a są zupełnie obojętne w stosunku do celulozy i hemiceluloz, gdyż ich potencjał utleniający wynosi 0,66 V przy  $\text{pH} = 7$  i maleje w miarę wzrostu  $\text{pH}$  /rys. 3/ /49/.

Literatura na temat bielenia mas celulozowych jest bardzo obszerna /50,51/. Poniżej podaję tylko w skrócie działanie chloru, dwutlenku chloru i tlenu na masę celulozową.



Rys. 3 Zmiany potencjału utleniającego związków bielących w zależności od  $\text{pH}$ .

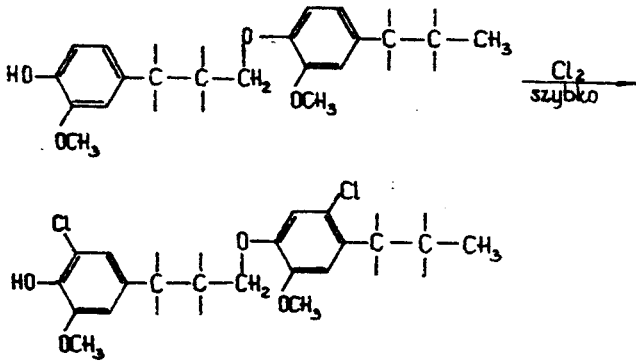
### 3.2. Delignifikacja masy celulozowej za pomocą chloru

Masa celulozowa niebielona zawiera 1,5 - 6,0 % ligniny. W celu usunięcia tego składnika, czyli wybielenia masy celulozowej stosuje się najczęściej substancje utleniające, zwłaszcza roztwór chloru w wodzie.

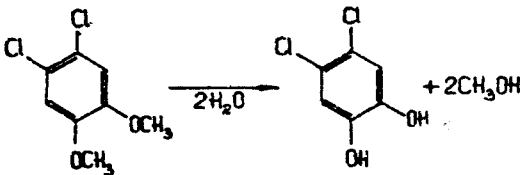


Powstający kwas podchlorawy jest kwasem bardzo słabym. Jego stała dysocjacji w temperaturze 18°C [291°K] wynosi  $3,7 \cdot 10^{-8}$  /97/.

Pod wpływem chloru zachodzi chlorowanie ligniny oraz jej degradacja, w wyniku której powstają produkty rozpuszczalne w wodzie i alkaliach. W toku chlorowania przebiegają cztery zasadnicze reakcje. Pierwsza reakcja przebiega szybko i następuje podstawienie chloru w położenie piąte lub szóste w ogniwach 3-metoksy-4-hydroksy fenylopropanowych ligniny.

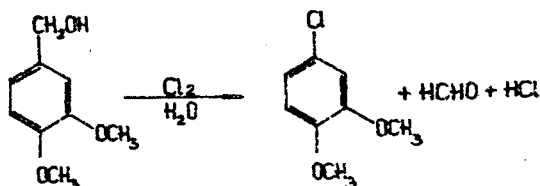


Druga reakcja to demetylowanie, które zachodzi wolniej niż reakcja podstawiania:

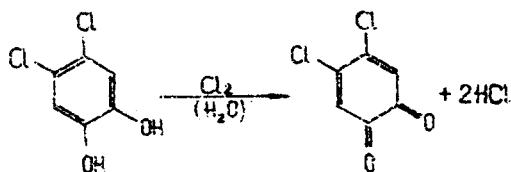


Przy niskim pH obie te reakcje przebiegają szybko, przy czym szybkość ich wzrasta ze zwiększeniem ilości chloru. Przy podwyższeniu pH obie reakcje zanikają.

Trzeci typ reakcji polega na elektrofilowym podstawieniu chloru w miejsce łańcucha bocznego jednostki fenylpropamowej. Reakcja ta ma ważne znaczenie, gdyż powoduje destrukcję cząsteczki ligniny i jej rozpuszczenie w końcowych etapach bielenia.



Czwarty typ reakcji polega na utlenianiu grup pirokatechinowych utworzonych w wyniku demetylowania i przekształcania ich w odpowiednie orto-benzochinony.



Badanie kinetyki chlorowania [36,51] wykazało, że szybko przebiega reakcja podstawiania chloru, natomiast reakcja utlenienia przebiega znacznie wolniej i tym wolniej, im niższe jest pH środowiska na początku reakcji. Lignina chlorowana, demetylowana i częściowo zdepolimeryzowana staje się

rozpuszczalna w wodzie i alkaliach.

Podczas reakcji chlorowania, chlor reaguje nie tylko z ligniną, ale i z celulozą. Powoduje on zwiększenie ilości grup karboksylowych w węglowodanach. Przemiany te przebiegają szczególnie przy pH 2. Chociaż wymienione reakcje nie prowadzą do rozerwania łańcucha, to jednak powstawanie grup karboksylowych i karbonylowych wywiera znaczny wpływ na śółknięcie celulozy /51/.

### 3.3. E k s t r a k c j a   a l k a l i c z n a

Ekstrakcję alkaliczną, jako jeden z etapów bielenia stosuje się już od ponad 30 lat. W procesie tym zmniejsza się w trakcie bielenia zużycie chemikaliów i podwyższa się białość półproduktu. W wyniku ekstrakcji alkalicznej prowadzonej po chlorowaniu, zmniejsza się wartość liczby miedziowej, lecz nie zmienia się prawie wcale lepkość celulozy. Proces ekstrakcji alkalicznej powoduje znaczne obniżenie zawartości żywio. Ekstrakcję alkaliczną można traktować jako dalszy ciąg procesu warzenia, gdyż polega ona na rozpuszczeniu zdegradowanej ligniny. Zwykle ekstrakcję alkaliczną prowadzi się po chlorowaniu lub utlenianiu ligniny. W czasie ekstrakcji alkalicznej oprócz ligniny roztworzone są też niektóre substancje węglowodanowe i żywice /51/.

Aby wyjaśnić mechanizm reakcji przebiegającej podczas ekstrakcji alkalicznej aktualnie podaje się trzy hipotezy /51/ :

- W pierwszej hipotezie przyjęto założenie, że o rozpuszczalności chlorolignin decydują głównie procesy dyfuzyjne. Obecność alkaliów w czasie ekstrakcji sprzyja powstawaniu kompleksów o wielkości cząsteczek odpowiedniej dla dobrego przebiegu procesu dyfuzji.
- Według drugiej hipotezy czynnikiem decydującym jest potencjał elektrostatyczny błony komórkowej, który zależy od wartości pH, przy czym większej wartości pH odpowiada /wskutek absorpcji jonów  $\text{OH}^-$ / wyższy potencjał ujemny włókien. Przy odpowiednio dużej wartości pH ładunek elektryczny może być tak duży, że spowoduje dyfuzję substancji ekstrahowanych pod wpływem odpychania się ładunków.
- Według trzeciej hipotezy zakłada się możliwość powstawania połączeń między celulozą a substancjami podlegającymi ekstrakcji. Według tej hipotezy proces ekstrakcji zależy od rozpuszczalności produktów degradacji hemiceluloz i powstałych produktów utleniania ligniny.

Czynnikiem stosowanym do ekstrakcji alkalicznej jest wodorotlenek sodowy. Warunki procesu ekstrakcji zależą od jakości użytej masy celulozowej oraz jej przeznaczenia. Aby otrzymać masę z dużą zawartością hemiceluloz należy ekstrakcję prowadzić przy użyciu 0,25 - 0,50 % wodorotlenku sodowego w stosunku do masy celulozowej, w temperaturze  $50^{\circ}\text{C}$  [ $323^{\circ}\text{K}$ ] w czasie około jednej godziny. W przypadku otrzymywania mas celulozowych siarczanowych i siarczynowych

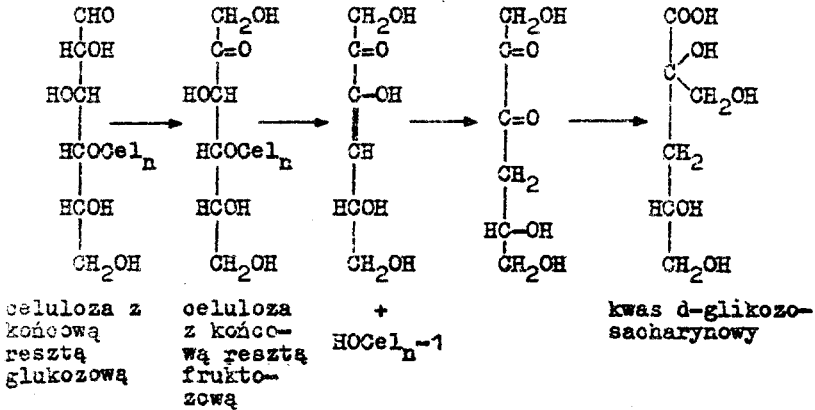
przeznaczonych do przerobu chemicznego należy ekstrakcję prowadzić przez około dwie godziny, w temperaturze wyższej od  $60^{\circ}\text{C}$  [ $333^{\circ}\text{K}$ ], przy stężeniu masy 12 - 16 % i zużyciu wodorotlenku 0,5 - 5 % w stosunku do masy celulozowej.

Regulując odpowiednio warunki procesu ekstrakcji można uzyskać określoną zawartość  $\alpha$ -celulozy w masie. Intensyfikacja tego procesu /zwiększenie zużycia wodorotlenku, podwyższenie temperatury i przedłużenie czasu/ nieznacznie zwiększa zawartość  $\alpha$ -celulozy /51/.

Między wydajnością i zawartością  $\alpha$ -celulozy istnieje prosta zależność. Na przykład, zwiększenie zawartości  $\alpha$ -celulozy o 1 % w wyniku gorącej ekstrakcji powoduje zmniejszenie wydajności o 2,5 - 3,5 %. Degradacja celulozy zachodzi szybciej niż rozpuszczanie składników nie wchodzących w skład frakcji  $\alpha$ -celulozy. Ma to bardzo duże znaczenie praktyczne. W wielu przypadkach bowiem gorąca ekstrakcja jest główną metodą oczyszczania celulozy, ponieważ po ekstrakcji gorącej wykazuje ona lepsze właściwości chemiczne i fizyczne /np. mała rozpuszczalność w alkaliach, dobra zdolność do impregnacji/ w porównaniu z celulozą po ekstrakcji zimnej. Wadą tej metody jest jednak mała wydajność  $\alpha$ -celulozy.

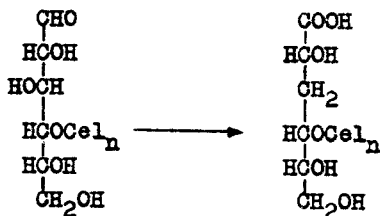
W roztworach alkalicznych celuloza ulega degradacji. Mechanizm tego procesu jest skomplikowany i według Rapsona /51/ przebiega następująco. W roztworach alkalicznych glukoza przegrupowuje się dając kwas sacharynowy, głównie kwas d-glikozosacharynowy. Reakcja degradacji zachodzi tak długo dopóki wielocukier w wyniku reakcji hamujących nie stanie się odporny na alkalia /51/.

Niżej przedstawiono schematy degradacji celulozy w gorącym roztworze wodorotlenku sodowego.



W powyższym schemacie końcowa reszta glukozowa przechodzi w resztę fruktozową, która się odszczepia i przegrupowuje do kwasu d-glikozosacharynowego, rozpuszczalnego w alkaliach. Pozostały łańcuch celulozy  $\text{HOCel}_n-1$  może w dalszym ciągu reagować według podanego wyżej schematu tworząc coraz krótsze łańcuchy celulozy, aż do momentu, gdy łańcuchy te będą rozpuszczały się w roztworze wodorotlenku. Podobnej reakcji ulegają hemicelulozy.

Jednocześnie zachodzi reakcja, w której końcowa reszta łańcucha celulozy przegrupowuje się do kwasu d-glikometasacharynowego.



celuloza z końcową resztą glukozową

celuloza z końcową resztą kwasu d-glikometasacharynowego

Nowa reszta końcowa jest trwała wobec alkaliów i reakcja degradacji zostaje zatrzymana. Z mechanizmu tej reakcji można wnioskować w jaki sposób należy zapobiegać degradacji celulozy podczas ekstrakcji. Reakcji degradacji można uniknąć poprzez utlenienie lub metylowanie końcowych reszt celulozy. Stosując powyższe metody można uzyskać większą wydajność przy tej samej zawartości  $\alpha$ -celulozy w masie/51/

### 3.4. B i e l e n i e z a p o m o c ą d w u t l e n - k u o h l o r u

Dwutlenek chloru już od 1921 roku jest znany jako dobry czynnik delignifikujący, lecz do bielenia w warunkach przemysłowych zastosowano go dopiero w 1946 roku w Kanadzie i Szwecji /52/.

Dwutlenek chloru jest utleniaczem selektywnym, nie zmienia on istotnych cech mas celulozowych to znaczy lepkości, liczby miedziowej i rozpuszczalności w wodorotlenku sodowym.

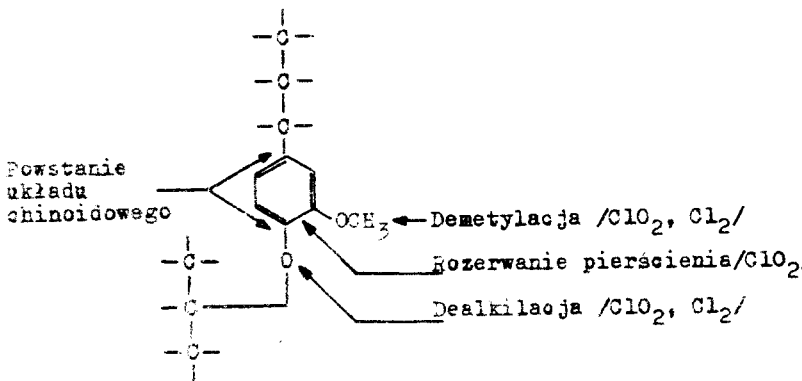
Z tego należy wnosić, że dwutlenek chloru:

- a/ nie utlenia 1-4- $\beta$ -glikozydowych mostków celulozy;
- b/ nie utlenia istniejących tam grup aldehydowych i ketonowych do karboksylowych;
- c/ nie powoduje tworzenia nowych grup aldehydowych i ketonowych.

Dzięki zastosowaniu dwutlenku chloru otrzymuje się masy siarczanowe i inne o najwyższej białości bez istotnego uszkodzenia włókien. Masy te wykazują stosunkowo dużą trwałość białości. Uszkodzenie celulozy przez dwutlenek chloru może nastąpić jedynie w przypadku, gdy masa celulozowa nie zawiera ligniny lub zawiera tylko niewielką jej ilość. Wzrasta wówczas zawartość grup karboksylowych i nieznacznie końcowych grup aldehydowych /53/.

Reakcje dwutlenku chloru z ligniną polegają na:

- rozrywaniu pierścienia, połączonym z oderwaniem łańcucha bocznego;
- tworzeniu układów chinoidowych;
- tworzeniu pochodnych typu chinonów;
- demetylacji.





Wszystkie te reakcje powodują degradację cząsteczki ligniny i ułatwiają przechodzenie jej do roztworu.

Korzyść, jaką zapewnia stosowanie dwutlenku chloru do bielenia to wysoka białość i dobra stabilność białości, jednocześnie masa celulozowa praktycznie zachowuje wysokie własności wytrzymałościowe.

Według Partridge'a /53/ dwutlenek chloru wykazuje najbardziej efektywne własności bielące przy pH 6. W przypadku mas celulozowych siarczanowych dla tej wartości pH przypada maksimum białości przy umiarkowanym zużyciu dwutlenku chloru, a nie zaznacza się jeszcze obniżenie lepkości. Pożądane jest więc utrzymywanie pH w granicach od 5 do 6,5 w czasie całego procesu bielenia za pomocą dwutlenku chloru. Poza tym przedziałem pH /przy zachowaniu innych warunków bez zmian/ uzyskuje się niższy stopień wybielenia masy. Przy wzroście pH pogarsza się trwałość bieli ze względu na tworzenie się nowych grup aldehydowych i ketonowych. Ponadto przy wzroście pH powyżej 7 następuje depolimeryzacja celulozy.

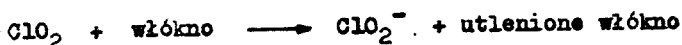
Według /51/ podczas bielenia masy celulozowej za pomocą dwutlenku chloru zachodzą cztery podstawowe reakcje:

- Dwutlenek chloru wступując w reakcję z jonami hydroksylowymi, tworzy jony chlorynowe i chloranowe:



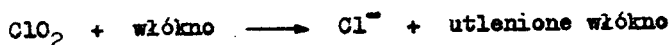
Szybkość tej reakcji wzrasta z podwyższeniem pH.

- W obecności włókna nie zachodzi reakcja dysproporcjonacji lecz tylko redukcja  $\text{ClO}_2$  do jonu podchlorynowego:

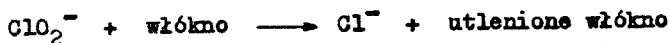


Przy pH powyżej 7 reakcja ta przebiega intensywnie w wyniku czego zmniejsza się lepkość celulozy i wzrasta rozpuszczalność bielonej celulozy w gorących alkaliach.

- Dwutlenek chloru reagując z masą redukuje się do jonów chlorkowych w wyniku czego następuje wybielenie włókna:



- Powstałe w powyższych reakcjach jony chlorynowe reagując z celulozą redukują się do jonów chlorkowych i powodują bielenie włókna:



Szybkość tej reakcji wzrasta z obniżeniem pH.

Najwyższą białość uzyskuje się przy pH 6, ponieważ wtedy około 0,25 % dwutlenku chloru w postaci jonów chlorynowych nie wchodzi w reakcję /51/.

Reakcja między dwutlenkiem chloru a włóknem początkowo zachodzi szybko, a następnie coraz wolniej. Około 70 % dozowanego dwutlenku chloru zużywa się w ciągu pierwszych 30 minut reakcji. Przedłużenie działania o 2,5 - 4 godzin daje dodatkowy wzrost białości o 3-4 % /95/. Najwyższą białość półproduktu uzyskuje się w wyniku bielenia dwutlenkiem chloru w temperaturze 50-60°C [333-353°K]. W temperaturze

90°C [363°K] następuje rewersja białości /98/.

Stężenie masy podczas bielenia za pomocą dwutlenku chloru wynosi zwykle około 11-12 %. Przy większym stężeniu masy zmniejsza się efektywność procesu bielenia.

### 3.5. Bielenie mas celulozowych za pomocą tlenu

Od dawna zwrócono uwagę na delignifikujące działanie tlenu na masę celulozową w środowisku alkalicznym. W wyniku prac różnych badaczy /36,54,55/ wykazano, że lignina w środowisku alkalicznym absorbuje tlen z powietrza i staje się w 40 % rozpuszczalna w rozcieńczonych alkaliach.

Podczas działania tlenu na masę celulozową w środowisku alkalicznym zachodzą następujące reakcje /56,57/:

- utlenianie ligniny i substancji barwnych,
- utlenianie celulozy i hemiceluloz,
- rozpuszczanie niskocząsteczkowych frakcji celulozy i hemiceluloz oraz ewentualne zmydlenie żywic i tłuszczów.

Badanie procesu utleniania ligniny w środowisku alkalicznym wykazało, że reakcje alkaliów z ligniną idą w dwóch zasadniczych kierunkach, a mianowicie /36,54,55/:

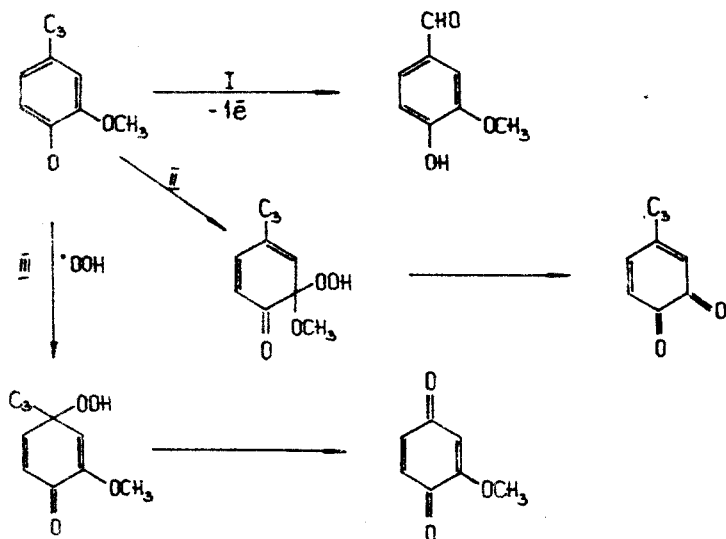
- wiązania kwasowych grup ligniny /karboksylowych, fenolowych, enolowych/,
- przemiany grup ketonowych ligniny w enolowe z utworzeniem enolanów, w wyniku czego powstają podwójne wiązania nie-

odporne na utlenianie /36/.

Utlenianie ligniny, tanin i zawartych w masie celulozowej różnych produktów kondensacji daje w rezultacie kwasy aromatyczne, kwas szczawiowy, octowy, mrówkowy i węglowy, które są wiązane przez NaOH i podczas mycia masy wodą zostają z niej usuwane.

Na proces utleniania ligniny zasadniczy wpływ wywiera stężenie wodorotlenku sodowego, temperatura i czas. Mechanizm utleniania ligniny za pomocą tlenu cząsteczkowego jest prawdopodobnie podobny do utleniania jej za pomocą tlenków.

Według Sarkanena /58/ możliwe są w tym przypadku następujące reakcje:



Drugim ważnym procesem przebiegającym równocześnie z utlenianiem ligniny jest reakcja tlenu z węglowodanami.

Nikitin i współpracownicy /55/ wykazali, że reakcje utleniające powodują w cząsteczce celulozy zmiany w znacznie mniejszym stopniu niż w cząsteczce ligniny, gdyż ta ostatnia reaguje z tlenem znacznie wcześniej przez co utlenianie celulozy jest zahamowane. Hamujące działanie na proces utleniania celulozy wykazują także produkty destrukcji ligniny /36,55/.

W celu zbadania zmian zachodzących w cząsteczkach celulozy w czasie bielenia za pomocą tlenu wykonano w Szwecji badania modelowe /59,60/.

W charakterze modelu celulozy zastosowano hydrocelulozę z bawełny, celulozę z bawełny oraz impregnowaną ligninę z masy siarczanowej. W wyniku utleniania tych substancji tlenem w środowisku alkalicznym otrzymano szereg kwasów aldonowych takich jak arabinowy, erytronowy, glikonowy, mannanowy, rybonowy oraz znaczne ilości kwasu szczywiowego.

Hemicelulozy podczas utleniania zachowują się podobnie jak celuloza.

Ze względu na szczególne znaczenie reakcji alkalicznej destrukcji poliwęglanów w środowisku utleniającym, wydaje się celowym przytoczenie krótkiego streszczenia artykułu Malinena i Sjöströma /61/ omawiającego reakcję destrukcji poliwęglowodanów podczas bielenia mas celulozowych.

Podczas bielenia za pomocą tlenu w środowisku alkalicznym proces destrukcji celulozy zachodzi w mniejszym lub większym stopniu, co prowadzi do depolimeryzacji celulozy oraz tworzenia się produktów reakcji o charakterze kwasowym.

W trakcie tego procesu zachodzi także reakcja stabilizacji poliwęglowodanów hamująca przebieg reakcji destrukcji.

W celu wyjaśnienia mechanizmu reakcji destrukcji poliwęglowodanów w środowisku alkalicznym, przeprowadzono badania z zastosowaniem związków modelowych takich jak celobioza i D-glukoza /61/. Rozdział i identyfikację powstających w trakcie tego procesu kwasów i laktonów prowadzono / w formie ich trójmetylosililowych pochodnych/ na chromatografii gazowej i spektrografii masowej.

Z przytoczonych przez cytowanych autorów /61/ danych wynika, że celobioza podczas alkalicznej destrukcji w atmosferze azotu przekształca się w kwasy mlekowy, izosacharynowy, metasacharynowy oraz mniejsze ilości innych kwasów. W atmosferze tlenu tworzą się znaczne ilości kwasu glikolowego, 3,4-dehydroksymasłowego i glicerynowego.

Wpływ warunków reakcji na przebieg procesu destrukcji jest dość znaczny. Zwiększenie ciśnienia tlenu sprzyja powstawaniu kwasów aldonowych, które w miarę przedłużania się procesu ulegają rozkładowi do kwasów glicerynowego, glikolowego, mrówkowego oraz dwutlenku węgla. Jedną z przyczyn szybkiego rozkładu kwasów aldonowych w podwyższonej temperaturze rzędu  $120^{\circ}\text{C}$  [ $393^{\circ}\text{K}$ ] oraz przy przedłużonym czasie procesu jest obecność produktów zawierających grupy karbonylowe, które inicjują utleniająco-alkaliczną destrukcję węglowodanów. Na podstawie przeprowadzonych badań cytowani autorzy /61/ zaproponowali następujący schemat podstawowych kierunków przebiegu reakcji alkalicznej destrukcji celobiozy w środowisku utleniającym /rys. 4/.

K i e r u n e k   A

4-dezoksy-D-gliceryno-2,3-heksodiuloza   A/1

kwas izosacharynowy   A/2

kwas 3,4-dwuhydroksymasłowy   A/3

kwas glikolowy   A/4

K i e r u n e k   B

aldehyd glicerynowy   B/1

aldehyd pirogronowy   B/2

kwas mlekowy   B/3

kwas glikolowy   B/4

kwas mrówkowy   B/5

kwas glicerynowy   B/6

K i e r u n e k   C

3-dezoksy-D-glukoza   C/1

kwas metasacharynowy   C/2

kwas 2-dezoksy-D-erytro-pentonowy   C/3

kwas mrówkowy   C/4





Utlenianie celulozy podczas bielenia masy celulozowej jest niekorzystne gdyż prowadzi to do depolimeryzacji makrocząsteczek celulozy co z kolei powoduje zmniejszenie wydajności i obniżenie własności wytrzymałościowych /61/.

W przypadku zastosowania tlenu cząsteczkowego do delignifikacji i bielenia mas celulozowych, utlenianie celulozy hamuje się przez zastosowanie dodatku węglanów dwudodatnich kationów - najczęściej węglanu magnezowego /62/.

Dokładny mechanizm działania węglanu magnezowego w procesie bielenia tlenem nie jest znany. Przypuszcza się, że stabilizuje on grupę nadtlenków tworzących się przejściowo podczas utleniania końcowych grup karbonylowych. Prawdopodobnie tworzy się w tym przypadku jon kompleksowy, który opóźnia dalsze przemiany w końcowej cząsteczce glukozy łańcuchów celulozowych, chroniąc je przed depolimeryzacją.

Autorzy radzieccy /62/ prowadzili badania nad wpływem związków magnezu i trójetyloaminy na depolimeryzację węglowodanów w czasie bielenia tlenem. Stwierdzili oni, że stabilizujące działanie wymienionych związków jest związane z ich zdolnością deaktywacji jonów metali szeregow przejściowych, które katalizują rozpad nadtlenków, co powoduje zmniejszenie depolimeryzacji mas celulozowych.

Badania nad bieleniem masy celulozowej za pomocą tlenu w środowisku alkalicznym wyszły już dawno z prób laboratoryjnych i obecnie pracuje szereg wytwórni masy celulozowej /63/, które stosują tę metodę. Na przykład fabryka w Husung /Szwecja/ stosuje następujące parametry bielenia /63/:

- stężenie masy 25 - 30 %
- ciśnienie 2 - 8 atn [200 - 800 KN/m<sup>2</sup>]
- temperatura 80 - 122°C [353 - 395K]
- czas 1 godzina
- ilość NaOH w stosunku do masy 2 - 5 %.

W fabryce tej zużycie chemikaliów w stopniu tlenowym w stosunku do masy wynosi średnio:

NaOH	-	6 %
tlenu	-	2,8 %
magnezu /Mg <sup>2+</sup> /	-	0,075 %.

Po stopniu tlenowym masę celulozową zakwasza się przed suszeniem do pH 3,0. Białość masy celulozowej siarczanowej wzrasta z 20 do 50 %. W celu otrzymania masy całkowicie białej należy po stopniu tlenowym stosować środki konwencjonalne tj. podchloryn sodowy lub dwutlenek chloru. Dla każdej masy schemat bielenia trzeba dobierać indywidualnie.

Wprowadzenie stopnia tlenowego do bielenia masy wpływa na zmniejszenie BZT ścieków pocelulozowych o 50 - 70 %.

Przegląd literatury z tego zakresu pozwala wyciągnąć pewne wnioski, które są korzystne ze względów technologicznych i ekonomicznych /64-72/.

Należy do nich w pierwszej kolejności:

- możliwość używania do bielenia mas o wyższej zawartości ligniny /na przykład masy celulozowej hydrotropowej/,
- uproszczenie technologicznego schematu bielenia przez zmniejszenie liczby stopni,

- skrócenie czasu bielenia,
- zmniejszenie lub wyeliminowanie chloru,
- wzrost wydajności bielenia,
- zmniejszenie kosztów bielenia,
- zmniejszenie ilości ścieków z bielarni oraz zmniejszenie ładunku zanieczyszczeń w tych ściekach.

W nowoczesnej fabryce celulozowej bielarni stanowią największe źródło zanieczyszczeń wód, ponieważ ścieków z konwencjonalnej bielarni nie można łatwo oczyścić. Spowodowane to jest tym, że w procesie bielenia używa się chlorowych środków bielących.

Bielenie tlenem pozwala zmniejszyć problem zanieczyszczeń wód. Niezależnie od tego do bielenia można stosować masy o większej liczbie Kappa, stąd też wydaje się, że celowe jest bielenie za pomocą tlenu mas celulozowych otrzymanych metodą hydrotropową. W tym przypadku stopień tlenowy należy traktować jako roztwarzanie tlenowo-alkaliczne /nazwa ta jest ogólnie przyjęta/ mas o wysokiej zawartości ligniny /73/.

W Zakładzie Technologii Drewna i Celulozy ATR w Bydgoszczy prowadzone są także prace badawcze dotyczące bielenia mas celulozowych za pomocą tlenu.

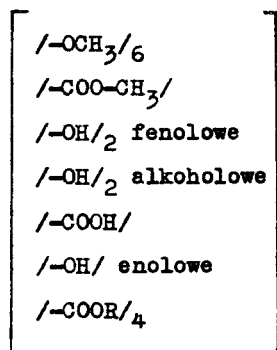
Zastosowanie przez autora roztwarzania tlenowo - alkalicznego do masy celulozowej hydrotropowej jest ważnym postępem w dziedzinie otrzymywania mas celulozowych. Otrzymane wyniki pozwalają dalej rozwijać wymienioną metodę w praktyce przemysłowej.

#### 4. PRZEGLĄD LITERATURY DOTYCZĄCEJ WŁAŚCIWOŚCI LIGNINY HYDROTROPOWEJ

W warzeniu hydrotropowym oprócz celulozy otrzymuje się ligninę.

Zbadanie właściwości ligniny hydrotropowej otrzymanej według metody autora /22,36,74/ jest interesujące z naukowego punktu widzenia, gdyż lignina ta jest otrzymywana w specjalnych warunkach, umożliwiających oddestylowanie powstającego podczas tej reakcji furfuralu. Furfural według Adamskiego /15,75/ w środowisku kwaśnym kondensuje się z ligniną tworząc polikondensaty, które zanieczyszczają ligninę hydrotropową.

W wyniku bardzo rozległych badań, Eymery /76/ podaje następujący wzór półempiryczny ligniny hydrotropowej otrzymanej z drewna osikowego /topolowego/:



Według danych Gromowa i Odincowa /77/ lignina hydrotropowa z drewna osikowego zawiera 17,5 do 19,8 % grup metoksyowych oraz 2,5 do 3,0 grup hydroksylowych fenolowych.

Porównanie niektórych własności ligniny hydrotropowej z osiki z rodzimą ligniną Braunsa /78/ otrzymaną na drodze ekstrakcji etanolem mączki osikowej w środowisku kwaśnym, wskazuje na bliskie podobieństwo obydwu tych produktów.

Traynard i Eymery /79,80/ na podstawie swoich badań również stwierdzili, że lignina hydrotropowa swoimi właściwościami jest zbliżona do ligniny rodzimej.

Cytowana wyżej praca Gromowa i Odincowa /77/ a także prace badawcze Mc Kee /81-83/, Gromowa i Chroła oraz innych /84,85/ sugerują, że lignina hydrotropowa posiada dużą zdolność reakcyjną i że istnieje możliwość zastosowania jej do produkcji mas plastycznych lub w innych dziedzinach technologii chemicznej.

Według Krajoberga i Grabowskiego /86/, w wyniku utleniania ligniny hydrotropowej osikowej za pomocą nitrobenzenu w optymalnych warunkach temperatura  $160^{\circ}\text{C}$  [ $433^{\circ}\text{K}$ ] oraz czas 3 godziny uzyskuje się niską wydajność aldehydów aromatycznych /8,8 %/ w porównaniu z drewnem osikowym, podczas utleniania którego w tychże warunkach otrzymuje się 30,5 % aldehydów aromatycznych w przeliczeniu na ligninę. Według wymienionych autorów /86/ zachowanie się ligniny hydrotropowej podczas reakcji utleniania wskazuje na jej odmienny skład w porównaniu z ligniną rodzimą.

Własności ligniny hydrotropowej mogą się zmieniać zależnie od krotności stosowania roztworu warzelnego /87/.

Według dostępnej literatury lignina hydrotropowa nie jest całkowicie zbadana i trudno konkretnie wypowiedzieć się co do jej właściwości, gdyż te ostatnie są zależne od metody jej otrzymywania.

Lignina hydrotropowa bukowa była otrzymywana przez autora w zupełnie odmiennych warunkach /ciągłe odprowadzanie furfuralu z układu reakcji uniemożliwiało jego kondensację z ligniną, pH roztworu warzelnego 3,0 - 3,5/. Zastosowanie nowych metod do badania ligniny może uzupełnić dane dotyczące jej składu i budowy. Zważywszy, że zdania różnych badaczy dotyczące jej budowy i właściwości są sprzeczne. Wynika to być może z różnych warunków stosowanych przy jej wyodrębnianiu z tkanek roślinnych metodą hydrotropową.

Dla ilustracji podaję wyniki badań przeprowadzonych przez Nimza /88/, a dotyczące budowy ligniny bukowej wydzielonej metodą Björkmana. Według badań Nimza, schemat wzoru ligniny bukowej zawiera 25 fenylopropanowych jednostek z których 6 częściowo jest zamienionych dwumerowymi ogniwami, a które na rysunku są podane w nawiasach ogniwa 5/6, 9/10 i 24/25. Czternaście z dwudziestu pięciu jednostek /ogniw/ pochodzi od alkoholu koniferylowego, 10 od alkoholu synapilowego i tylko jedna od alkoholu p-kumarynowego.

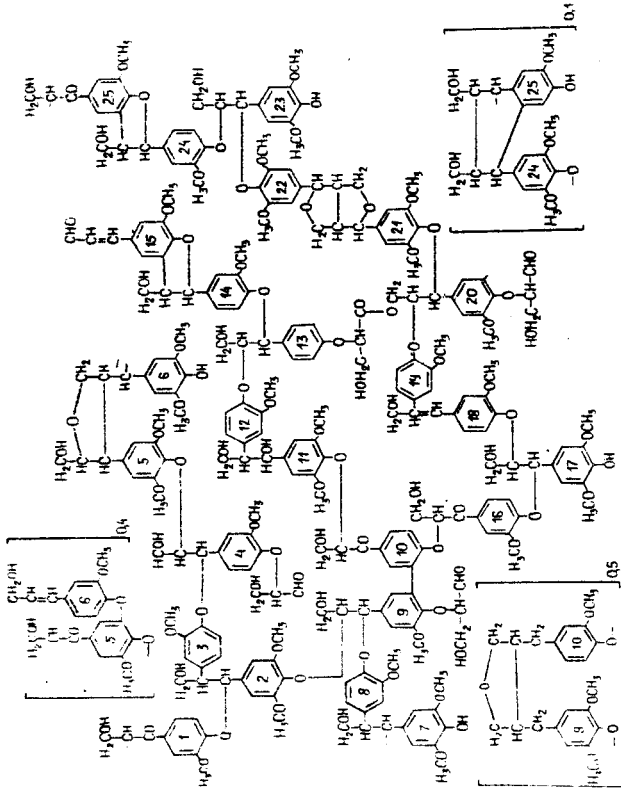
Schemat wzoru ligniny bukowej zawiera:

- a/ 4 jednostki  $\beta$ -1 [2/3, 7/8, 11/12, 18/19] czyli 16 %  
/nomenklatura wprowadzona przez Sarkanena i Ludwiga -  
struktury dwumerowe powstające z 1,2 dwuarylopropano-  
wych struktur elementarnych lignin/
- b/ 1,9 jednostek fenylokumarowych [14/15, 24/25] - 7,6 %
- c/ 0,6 jednostek strukturalnych z wiązaniami  $\alpha$ - $\beta$  [5,6]  
- 2,4 %

- d/ 1 jednostka syringilorezynowa [21/22] - 4 %
- e/ 0,5 jednostek strukturalnych z wiązaniami 5-5 [9/10] i dwubenzylotetrahydrofuranową strukturą - 2 %
- f/ 0,4 jednostek z wiązaniami 5-0-5 [5/6] - 1,6 %
- g/ 0,1 jednostki tetraliny [24/25] - 0,4 %

W załączonym schemacie strukturalnym występuje 259 atomów węgla, 281 - wodoru i 95 - tlenu.

Ligninę o podobnym składzie można otrzymać na drodze biosyntezy, a mianowicie przez utlenianie /wobec enzymów z soku pieczarki - *Psalliota campestris*/ mieszaniny 1 części p-alkoholu kumarynowego, 14 części alkoholu koniferylowego, 10 części alkoholu synapilowego. W procesie polimeryzacji odszczepia się 59 atomów wodoru i przyłącza się 11 cząstecek wody /88/.



Schemat budowy ligniny bukowej



## 5. PRZEGLĄD LITERATURY DOTYCZĄCEJ WYKORZYSTANIA KONDENSATU FURFURALOWEGO

Podczas warzenia hydrotropowego oprócz ligniny otrzymuje się również furfural, którego zawartość w destylacie wynosi od 3 do 5,5 %.

Otrzymywanie furfuralu z pentozanów drzew liściastych nie przebiega ilościowo i wydajność jego wynosi zaledwie 40 - 50 % wydajności teoretycznej. Tak niska wydajność wynika z wielkiej reaktywności furfuralu.

Szczególnie działanie tlenu powoduje jego samoutlenianie. Samoutlenianie się furfuralu już dawno przyciągało uwagę uczonych, gdyż na przykład przy magazynowaniu tego związku ciemnieje on przez co traci na jakości. W ostatnich latach znacznie wzrosło zapotrzebowanie furfuralu do produkcji mas chemoodpornych i jego konwersji na różne związki /89/.

Lesiak i jego współpracownicy /90-95/ opracowali konwersję furfuralu na czterometylenodwuzocyjany, pięciometylenodwuzocyjany i inne produkty. Stąd też wzrosło zainteresowanie problemami wynikłymi z jego samoutleniania w procesie otrzymywania, przechowywania i wydzielania go z roztworów wodnych. Zostało zbadane, że przy przechowywaniu furfuralu traci się go około 15 %, przy destylacji 10-15 % /96, 122/.

Mechanizm samoutleniania furfuralu badał Kuźniewicz/97/. Według zaproponowanego przez niego schematu utlenianie furfuralu oparte jest na:

- utlenianiu cząsteczkowym tlenem - jest to proces łańcuchowy wolnorodnikowy z utworzeniem się przejściowo wodo-

- ronadtlenku furfuralu,
- niełańcuchowym utlenianiu kwasu nadpirośluzowego /reakcja katalizowana jest przez kwasy z utworzeniem aktywnych molekularnych kompleksów lub jonów/,
  - kondensacji furfuralu z pośrednimi i końcowymi produktami reakcji, powstającymi w pierwszej i drugiej fazie reakcji.

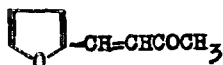
Z badań Kułniewicza /97/ wynika, że samoutlenianie furfuralu tlenem cząsteczkowym może przebiegać tylko w pierwszym stadium reakcji. Ostatnie stadia przebiegają już bez udziału tlenu, kosztem produktów powstających w łańcuchowym procesie rodnikowym.

Mając na uwadze powyższe okoliczności, to znaczy zmniejszoną wydajność czystego furfuralu, autor rozprawy opracował metodę syntezy niektórych pochodnych bezpośrednio z kondensatu otrzymywanego z autoklawów /ewentualnie po jego zateżeniu tylko do zawartości 5 % furfuralu w wodzie/.

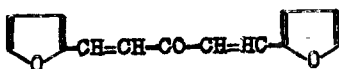
Ekstrakcyjne metody wydzielenia furfuralu z rozcieńczonych kondensatów są nieekonomiczne z uwagi na znaczne straty rozpuszczalnika /98/. W związku z tym zajęto się metodą wydzielenia furfuralu na drodze jego kondensacji z acetonem /99,100/.

Do zwrócenia uwagi na tę metodę przyczynił się fakt, że można ją stosować w prostej aparaturze. Poza tym kondensacja furfuralu z acetonem przebiega ilościowo i uzyskany produkt techniczny może służyć bezpośrednio do otrzymywania cennych tworzyw /100/.

Reakcja furfuralu z acetonem może przebiegać w różnym kierunku w zależności od temperatury i wzajemnego stosunku substratów /101,102/. Przy nadmiarze acetonu powstaje przede wszystkim 2-furfurylidenoaceton



natomiast przy nadmiarze furfuralu powstaje 2,2'-dwi-furfurylidenoaceton



Według danych literaturowych /101/ przy niewielkim nadmiarze acetonu powstaje mieszanina 2-furfurylidenoacetonu i dwufurfurylidenoacetonu w stosunku 4 : 1. Mieszanina ta nosi zwyczajową nazwę monomeru FA /101,103,104/.

Monomer Fa ma zastosowanie w produkcji tworzyw, klejów, lakierów a przede wszystkim laminatów i plastobetonu - tworzywa odpornego na kwasy, zasady, ropę naftową, benzynę, wodę i inne /101/.

Na temat otrzymywania monomeru FA jest stosunkowo mało publikacji /101-104/.

## II. C E L P R A C Y

Z dokonanego przeglądu literatury na temat całkowitego wykorzystania ważniejszych składników drewna liściastego widać, że temat ten nie jest dostatecznie opracowany.

Aktualnie drewno liściaste jest roztwarzane metodą siarczanową z hydrolizą wstępną.

Przy zastosowaniu tej metody otrzymuje się masę celulozową wiskozową z wydajnością od 29 do 31 % w stosunku do drewna oraz hydrolizat zawierający cukry proste, przeważnie ksylozę z której po dehydratacji można otrzymać furfural.

Celem niniejszej pracy było otrzymanie masy celulozowej, ligniny i furfuralu w jednej operacji technologicznej. W celu realizacji tego zamierzenia wybrałem hydrotropową metodę otrzymywania masy celulozowej.

Zdania uczonych, technologów na temat tej metody są podzielone. Niektórzy z nich przedstawiają swój punkt widzenia oparty niejednokrotnie na nie dość solidnych podstawach doświadczalnych. Inni zaś zalecają ten sposób do otrzymywania masy celulozowej bez wykorzystywania produktów ubocznych. W takim przypadku metoda jest mało ekonomiczna i powoduje zanieczyszczenie wód w przyrodzie.

Stan ten skłonił autora do podjęcia badań w celu wyjaśnienia niektórych teoretycznych aspektów właściwości ligniny hydrotropowej oraz opracowania ekonomicznie opłacalnej metody produkcji masy celulozowej o wysokiej jakości, a także wykorzystania pentozanów zawartych w drewnie liściastym do produkcji furfuralu i jego niektórych pochodnych.

### III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

#### 1. ZAŁOŻENIA WYJŚCIOWE, ZAKRES BADAN, METODYKA

##### 1.1. Założenia wyjściowe

Przestudiowanie literatury z zakresu chemizmu roztwarzania hydrotropowego, bielenia masy celulozowej, właściwości lignin hydrotropowych oraz otrzymywania furfuralu i jego niektórych pochodnych pozwoliło na ustalenie przedstawionych niżej założeń wyjściowych, jako podstawy podjętych prac doświadczalnych:

- Zagadnienie wykorzystania głównych składników drewna liściastego posiada doniosłe znaczenie bowiem przemysł nasz wykorzystuje drewno drzew liściastych zaledwie w 50-60 %.
- Wykorzystanie powstających w toku procesu roztwarzania drewna liściastego produktów ubocznych nabiera pierwszo-planowego znaczenia z uwagi na ścieki zanieczyszczające akweny wodne.
- Zmodyfikowana metoda hydrotropowa pozwala otrzymać masę celulozową, ligninę i furfural lub jego niektóre pochodne.
- Za właściwą drogę do otrzymania wysokojakościowej masy celulozowej, ligniny, furfuralu i jego niektórych pochodnych uznano następujące kierunki postępowania:

- a/ roztwarzanie hydrotropowe
- b/ bielenie masy hydrotropowej oparte na roztwarzaniu alkaliczno-tlenowym
- c/ zbadanie właściwości lignin otrzymanych wyżej podaną metodą
- d/ otrzymanie niektórych pochodnych bezpośrednio z kondensatu furfuralowego i otrzymanie produktów ochemoodpornych /betonów organicznych i laminatów/.

## 1.2. Zakres badań, metodyka i aparatura

### 1.2.1. Roztwarzanie hydrotropowe

Uwzględniając powyższe założenia wyjściowe określono zakres badań, których celem było ustalenie optymalnych parametrów warzenia drewna bukowego i brzożowego w 35 - procentowym roztworze ksylenosulfonianu sodowego /KSNa/. Badania prowadziły do ustalenia warunków otrzymania optymalnej wydajności masy celulozowej, furfuralu i ligniny.

Postanowiono także określić wpływ temperatury, kwasowości cieczy warzelnej i czasu warzenia na wydajność masy celulozowej, furfuralu i ligniny.

Do warzenia użyto drewna bukowego i brzożowego o składzie podanym w tabelicy 1.

Tablica 1

Skład drewna bukowego i brzoźowego /105/

Składnik	Skład w %		Metoda analityczna
	Buk	Brzoza	
Celuloza	41,0	41,0	Chromatografia bibułowa według /105,106/
Octan glikuronoksyłanowy	28,3	29,0	
Galaktan /arabogalaktan/	2,0	1,0	
Glikomannan	2,0	4,0	Według /109/
Lignina	24,0	22,0	
Substancje ekstrakcyjne	2,0	2,0	
Popiół	0,6	0,4	

Drewno bukowe /*Fagus silvatica*/ i drewno brzoźowe /*Betula alba*/ pochodziło z rejonu Bieszczad. Do badań używano drewna w postaci zrębków o wymiarach 2 x 12 x 20 mm. Jako soli hydrotropowej używano ksylenosulfonianu sodowego, ze względu na wysoką skuteczność jego działania oraz stosunkowo niską cenę /107/.

Synteze ksylenosulfonianu sodowego przeprowadzono według własnej metodyki polegającej na ogrzewaniu jednej części objętościowej technicznego ksylenu i dwóch części objętościowych stężonego kwasu siarkowego / $d=1,84$ / przy ciągłym mieszaniu przez 2 godziny w temperaturze 90°C [363°K]. Po zakończeniu reakcji sulfonowania roztwór wylewano do plastikowej kувety i na gorąco /bardzo ostrożnie !/ zobojętniano stężonym roztworem wodorotlenku sodowego. Podczas zobojętniania roztwór osiągał temperaturę wrzenia; część wody odparowała. Po doprowadzeniu mieszaniny do pH=7,0 masę

chłodzono i dodawano alkoholu etylowego w celu całkowitego wytrącenia siarczanu sodowego. W roztworze pozostaje sól sodowa kwasu ksylenosulfonowego. Osad siarczanu sodowego odsączano, prtemywano alkoholem i przesącz łączono z roztworem głównym. Po odparowaniu alkoholu otrzymano ksylenosulfonian sodowy.

Opierając się na doświadczeniach badaczy radzieckich/30, 31/, do delignifikacji stosowano 35-procentowy roztwór ksylenosulfonianu sodowego  $d=1,164/$ .

Roztworzenie hydrotropowe przeprowadzano w autoklawie kwasoodpornym o pojemności  $1,2 \text{ dm}^3$  ze specjalnym zaworem iglicowym, służącym do odgazowania i destylacji. Do autoklawu wprowadzano 100 g zrębków w przeliczeniu na bezwzględnie suchą masę,  $500 \text{ cm}^3$  35-procentowego ksylenosulfonianu sodowego oraz  $200 \text{ cm}^3$  wody zawierającej zmienną ilość  $\text{SO}_2$  /od 1 do 3 g/. Stosunek cieczy do drewna wynosił 1 : 7.

Po zamknięciu autoklawu warzenie hydrotropowe prowadzono według następującego programu:

podgrzewanie do $105^\circ\text{C}$ [ $378^\circ\text{K}$ ]	-	30 minut
ogrzewanie w $105^\circ\text{C}$ [ $378^\circ\text{K}$ ]	-	60 minut
podgrzewanie do temperatury maksymalnej	-	30 minut
ogrzewanie w temperaturze maksymalnej		od 240 do 420 minut

Temperatura maksymalna była zmienna i wynosiła od  $150$  do  $180^\circ\text{C}$  [ $433-453^\circ\text{K}$ ]. Po osiągnięciu maksymalnej temperatury i po ogrzewaniu wsadu w autoklawie przez pół godziny w tej



temperaturze, odprowadzano w sposób ciągły opary, które skraplano w chłodnicy. Ilość kondensatu wynosiła  $300 \text{ cm}^3$ . Po przeprowadzeniu doświadczenia i obniżeniu ciśnienia natchmiast otwierano gorący autoklaw i zlewano resztę cieczy /przesącz/ przez lejek Büchnera. Następnie pozostałość płukano na lejku w następujący sposób:

3-krotnie po  $100 \text{ cm}^3$  18-procentowym  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  /popłuczki I/, 3-krotnie po  $100 \text{ cm}^3$  gorącą wodą destylowaną /popłuczki II/. Przesącz, popłuczki I oraz popłuczki II /które nazwano hydrolizatem/ zlewano do jednego naczynia. Pozostałość na lejku Büchnera przemywano dodatkowo 3-krotnie gorącym 4-procentowym wodorotlenkiem sodowym, a następnie gorącą wodą aż do uzyskania obojętnego odczynu popłuczyn. Wilgotną pozostałość zbierano, rozcieńczano wodą i rozwłókniano w rozwłókniaczu przez 20 minut. Po odsączeniu masy i dokładnym jej odcisnięciu, wilgotną masę celulozową umieszczano w słoju z doszlifowanym korkiem.

W otrzymanym kondensacie oznaczano zawartość furfuralu, kwasu octowego, kwasu mrówkowego, metanolu, a także kwasowość i pH według /108, 109/.

Zawartość ligniny w hydrolizacie oznaczano w sposób następujący: ogrzano do wrzenia  $4 \text{ dm}^3$  wody, po czym wlewano do niej powoli około  $800 \text{ cm}^3$  hydrolizatu utrzymując roztwór w stanie wrzenia. W wyniku rozcieńczenia hydrolizatu wodą /1 : 5/ wytrącała się lignina. Po wytrąceniu ligniny roztwór pozostawiano na 24 godziny w celu sklarowania i sedymentacji ligniny. Otrzymaną ligninę odsączano przez sączeek z bibuły na lejku Büchnera, przemyto gorącą wodą, suszono i ważono.

Przesącz po wytrąceniu ligniny posiadał ciemnowisniową barwę i swoisty zapach furfuralu. Zawierał on całą ilość użytego do roztwarzania i przemywania ksylenosulfoniannu sodowego. Rozcieńczony przesącz odparowano do uzyskania gęstości roztworu  $1,164 \text{ g/cm}^3$ , zmierzono objętość i używano ponownie do warzenia hydrotropowego /KSNa zregenerowany/.

W otrzymanej masie celulozowej oznaczano wydajność, zawartość pentozanów i liczbę Kappa według powszechnie przyjętych metod analitycznych /108, 109/.

Wyniki badań zestawiono w tablicach i przedstawiono graficznie na wykresach, omawiając je w kolejności chronologicznej i grupując w zależności od stosowanej temperatury, dodanej ilości  $\text{SO}_2$  /czyli kwasowości cieczy warzelnej/ oraz czasu warzenia.

### 1.2.2. Bielenie masy celulozowej hydrotropowej

Celem doświadczeń w tej części pracy było zbadanie możliwości zastosowania tlenu do bielenia hydrotropowych mas celulozowych przez zastąpienie stopnia chlorkowania i ekstrakcji alkalicznej stopniem tlenowym.

Zgodnie z wyjściowymi założeniami i celem pracy zakres doświadczeń obejmował:

- ustalenie optymalnych warunków bielenia masy celulozowej hydrotropowej bukowej za pomocą tlenu,
- bielenie według schematu OHDAD,
- analizę otrzymanej masy celulozowej.

Z otrzymanej masy celulozowej hydrotropowej przygotowano pulchne arkusiki, które przeznaczono do bielenia oraz do badań analitycznych.

Bielenie tlenem przeprowadzono w autoklawie laboratoryjnym o pojemności  $5 \text{ dm}^3$ , ogrzewanym elektrycznie i wyposażonym w mieszadło. Do autoklawu wprowadzano zawieszinę masy hydrotropowej z dodatkiem NaOH i  $\text{MgCO}_3$  jako protektora, następnie zamykano autoklaw i wtlaczano do niego tlen.

Optymalne warunki bielenia ustalono stosując kolejno stężenie masy - 5, 10, 15, 20 i 25 %, ilość dozowanego wodorotlenku sodowego w stosunku do bezwzględnie suchej masy - 4, 5 i 6 %, ciśnienie tlenu - 8, 10 i 12 atm [ $800, 1000, 1200 \text{ KN/m}^2$ ] i czas bielenia w określonej temperaturze - 60, 90 i 120 minut.

Czas podgrzewania do programowej temperatury był stały i wynosił 60 minut.

Jako kryteria oceny wyników badań przyjęto liczbę Kappa, lepkość i białość masy celulozowej.

Oznaczenia analityczne wykonywano według /108, 109/.

Po ustaleniu optymalnych warunków bielenia za pomocą tlenu masę przemywano wodą, zakwaszano roztworem dwutlenku siarki, ponownie przemywano i prowadzono dalsze bielenie według schematu HDAD [podchloryn sodowy, dwutlenek chloru /zamiast dwutlenku chloru używano chlorynu sodowego/, ekstrakcja alkaliczna, dwutlenek chloru /chloryn sodowy/].

Ilość chloru potrzebną do dobielenia /w przeliczeniu na podchloryn lub chloryn/ obliczano w oparciu o liczbę Kappa określaną po stopniu tlenowym.

Ilość ta /110-113/, wynosiła

$$Z_{Cl} = \frac{\text{liczba Kappa}}{3}$$

Całkowitą ilość chloru zużytą po stopniu tlenowym rozdzielono następująco: na stopień podchlorynowy 50 %, na pierwszy stopień  $ClO_2$  /chloryn sodowy/ - 25 %, na drugi stopień  $ClO_2$  /chloryn sodowy/ - 25 %.

Bielenie za pomocą podchlorynu przeprowadzono przy stężeniu 6 %  $NaOCl$  w ciągu 3 godzin w temperaturze  $40^{\circ}C$  [ $313^{\circ}K$ ]. Ciecz bielącą buforowano roztworem wodorotlenku sodowego, dodając go w takiej ilości, aby końcowe pH nie było niższe od 10,0. W cieczy po bieleniu oznaczono zawartość chloru czynnego i pH.

W procesie ekstrakcji alkalicznej stosowano próbki masy po 50 g b.s. Proces prowadzono w następujących warunkach: stężenie masy 6 %, czas 1 godzina, temperatura  $60^{\circ}C$  [ $333^{\circ}K$ ]. Wodorotlenek sodowy dozowano w ilości 2 % w stosunku do masy celulozowej. Po reakcji masę przemywano gorącą wodą aż do obojętnej reakcji.

W przypadku bielenia za pomocą chlorynu sodowego stosowano następujące warunki: stężenie masy 6 %, temperatura  $75^{\circ}C$  [ $348^{\circ}K$ ], czas 3 godziny. Masę celulozową zakwaszono stężonym kwasem octowym w ilości 1 kropla na 1 g  $NaClO_2$  - pH wynosiło 4,5.

Masę celulozową po ostatnim stopniu bielenia zakwaszono roztworem  $SO_2$  do pH 3,0, przemywano gorącą wodą destylowaną i suszono na powietrzu.

Zawartość chloru czynnego w podchlorynie i chlorynie oznaczano według /108,109/.

Wydajność procesu bielenia oraz wydajność gotowego produktu oznaczano w stosunku do drewna, przyjmując za podstawę wydajność masy celulozowej przesortowanej.

Analizę masy celulozowej bielonej przeprowadzono według /108,109/.

### 1.2.3. Metodyka badań ligniny hydrotropowej

Przeznaczoną do badań ligninę hydrotropową otrzymywano według własnej metodyki /36/.

W celu otrzymania ligniny tego typu 100 g zrębków bukowych /lub brzożowych/ w przeliczeniu na substancję bezwzględnie suchą, traktowano w autoklawie  $500\text{ cm}^3$  35-procentowego roztworu ksylenosulfonianu sodowego,  $200\text{ cm}^3$  wody oraz  $20\text{ cm}^3$  roztworu zawierającego 1 g dwutlenku siarki. Po zamknięciu autoklawu ogrzewano jego zawartość w ciągu pół godziny do  $105^{\circ}\text{C}$  [ $378^{\circ}\text{K}$ ], a następnie temperaturę tę utrzymywano przez godzinę. Po tym czasie otwierano zawór odgazowujący i odgazowywano układ przez 5 minut. Zawór następnie zamykano, podwyższano temperaturę w ciągu pół godziny do  $163-165^{\circ}\text{C}$  [ $436-438^{\circ}\text{K}$ ] i utrzymywano ją przez dalsze cztery godziny. Po godzinnym ogrzewaniu w tej temperaturze otwierano zawór i stopniowo odprowadzano opary, które skraplały się w chłodnicy. W ciągu trzech godzin destylacji otrzymano  $300\text{ cm}^3$  kondensatu, który zawierał metanol, kwas octowy, kwas mrówkowy i furfural. Po skończonym ogrzewaniu i desty-

lacji autoklaw chłodzono, a jego zawartość sączono przez lejek Büchnera z sączkiem z tkaniny nylonowej. Po zebraniu właściwego hydrolizatu i dobrym odsączeniu pozostałości przemywano ją trzykrotnie 18-procentowym roztworem ksyleno-sulfonianu sodowego w porcjach po 100 cm<sup>3</sup>, odsączając za każdym razem starannie ciecz /popłuczyny 1/.

Pozostałość na lejku /czyli masę celulozową hydrotropową/ przemywano trzykrotnie gorącą wodą po 100 cm<sup>3</sup>/popłuczyny 2/. Jeżeli pozostałość przeznaczona była do otrzymywania masy celulozowej viskozowej, to przemywano ją tradycyjnie 4-procentowym roztworem wodorotlenku sodowego, gorącą wodą, a następnie roztworem dwutlenku siarki i wodą.

Hydrolizat wraz z popłuczynami 1 i 2 rozcieńczano gorącą wodą w stosunku objętościowym 1 : 5 /hydrolizat wraz z popłuczynami należy wolno wlewać do wrzącej wody/ i ogrzewano przez 10-15 minut do wrzenia, a po opadnięciu osadu sączono. Otrzymano od 15 do 17 g hydrotropowej ligniny bukowej względnie brzozonej w postaci jasnożółtego proszku /36/.

W celach porównawczych otrzymano z drewna bukowego oraz brzozonego dioksanoligninę jako substancję modelową. Dioksanoligninę otrzymano według metody podanej przez Peppera /114-116/.

Do lignin dodawano n-butanol w takiej ilości, aby wytworzyły one zawiesinę, którą ucierano w moździerzu porcelanowym. Po utarciu, zawiesinę tę sączono przez lejek Schotta G4. Rozpuszczalna jej część zawierała zawsze pewne ilości zanieczyszczeń. Następnie ligninę rozpuszczano w mieszaninie dioksan - woda /9 : 1 objętościowo/, a do roztworu dodawano benzen aż do zmętnienia oraz małą ilość tlenu gli-

nowego w celu częściowego odbarwienia. Następnie roztwór odsączano przez bibułę i odparowywano rozpuszczalniki pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 50°C [323°K] do suchej masy. Suchą pozostałość traktowano 90 % roztworem kwasu octowego i wylewano do wody. Wytrąconą ligninę odsączano i przemywano gorącą wodą. W przesączu określano cukry według metody Bertranda /108/.

Ogólną zawartość grup hydroksylowych oznaczano metodą acetylowania zmodyfikowaną przez Możejko i współpracowników /117/.

Grupy kwasowe /karboksylowe i fenolowe/ oznaczano metodą chemosorpcyjną /118,119/.

Oznaczanie grup metoksyłowych i analizę elementarną prowadzono metodami podanymi w podręczniku Bobrańskiego /120/.

W celu oceny polidispersyjności lignin stosowano metodę żelfiltracji przez Sephadex G-75 <sup>X/</sup>. Frakcjonowanie przeprowadzono w kolumnach o następujących wymiarach: wysokość 500 mm, średnica 15 mm. Prędkość wycieku z kolumny wynosiła 15 - 16 cm<sup>3</sup> na godzinę.

Do frakcjonowania stosowano 3 % roztwór ligniny w dwumetylosulfotlenku. W tym celu roztwór ligniny w ilości 1 cm<sup>3</sup> наносzono ostrożnie strzykawką lekarską na żel Sephadex /uprzednio napeczniały w DMSO/ i właściwe frakcje zbierano od chwili kiedy z kolumny zaczął wyciekać lekko zabarwiony DMSO.

<sup>X/</sup> Polidispersyjność i badanie ligniny w podczerwieni wykonywano częściowo na stażu w Akademii Techniczno - Leśnej im. Kirowa w Leningradzie.

W procesie frakcjonowania objętość frakcji /próby/ wynosiła 4 cm<sup>3</sup>.

Absorpcję w poszczególnych frakcjach oznaczano na spektrofotometrze marki C $\phi$  - 10 przy długości fali 420 nm. Z otrzymanych wyników wykreślano krzywe zależności absorpcji od numeru próby /frakcji/ wyciekającej z kolumny.

Widma lignin w podczerwieni wykonywano na aparacie IKC-14 /tabletki sprasowane z KBr/.

Widma lignin w nadfiolecie wykonywano na aparacie Varian Techtron UV VIS Spektrofotometr model 635. Warunki pracy: szczelina 1 nm, czułość 10 mV, szybkość wybierania fali 50 nm/min, rozpuszczalnik - dioksan.

#### 1.2.4. Metodyka otrzymywania produktów kondensacji furfuralu z acetonem bezpośrednio z kondensatu oraz badania otrzymanych spoiw chemoodpornych i laminatów

Otrzymany z roztwarzania drewna bukowego i brzozonego metodą hydrotropową kondensat furfuralowy zawierał od 2 do 3 % furfuralu. Kondensat ten zagęszczano przez odparowanie wody do zawartości 5 % furfuralu i w takim stężeniu stosowano do doświadczeń.

Kondensację furfuralu z acetonem przeprowadzano w kolbie z szeroką szyją o pojemności 500 cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i termometr.

Do kolby dodawano 200 cm<sup>3</sup> 5 % kondensatu przygotowanego jak wyżej, zmienną ilość acetonu i alkaliów /10 % roztwór wodorotlenku sodowego lub ług biały/. Czas reakcji wynosił



6 godzin, temperatura  $30^{\circ}\text{C}$  [ $303^{\circ}\text{K}$ ].

Po reakcji mieszaninę zakwaszono 32 %-wym roztworem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  do pH około 4. Ciecz reakcyjna rozdzielała się przy tym na dwie warstwy, które rozdzielano w rozdzielaczu. Warstwę oleistą produktu kondensacji rozpuszczano w acetonie, suszono za pomocą bezwodnego siarczanu sodowego. Po zlanie acetonu odparowywano jego pozostałość, a otrzymany produkt kondensacji ważono w celu obliczenia wydajności. Z otrzymanego produktu /bez jego specjalnej analizy/ wykonywano próbki betonu organicznego w znormalizowanych formach otrzymanych z Laboratorium Budowlanego w Bydgoszczy.

W tym celu 100 g mączki grafitowej z fabryki Elektrode Węglowych w Raciborzu zwilżano za pomocą 3 g furfuralu, następnie przy ciągłym mieszaniu dodawano 30 g monomeru FA zawierającego 10 g kwasu benzenosulfonowego. Po dokładnym wymieszaniu otrzymaną masę wkładano do form.

Proces utwardzania prowadzono przez pozostawienie foremek przez 3 dni w temperaturze  $60^{\circ}\text{C}$  [ $333^{\circ}\text{K}$ ], a następnie przez ogrzewanie próbek przez 1 godzinę w temperaturze  $160^{\circ}\text{C}$  [ $433^{\circ}\text{K}$ ].

Próby wytrzymałościowe były prowadzone zgodnie z normą na ściskanie /PN-68/c-89031/ i rozciąganie /PN-68/C-89034/.

Niezależnie od badań próbek betonu organicznego, przeprowadzono również badania nad otrzymywaniem laminatów z monomeru FA /104,121/.

Laminaty otrzymywano ręcznie, metodą kontaktową przez nanoszenie żywicy wraz z katalizatorem za pomocą włosianego pędzla na poszczególne warstwy maty szklanej. Laminowanie przeprowadzono na płycie szklanej uprzednio pokrytej woskiem

w celu zmniejszenia adhezji do szkła. Po wykonaniu laminatów pozostawiono je w temperaturze pokojowej na okres 6 godzin, następnie utwardzono w temperaturze 40-50°C [313 - 325°K] przez 24 godziny. Po tym czasie próbki ogrzewano przez 1 godzinę w temperaturze 160°C [433°K] i poddano badaniom.

Odporność chemiczną laminatów badano na działanie 5, 10 i 30 %-owego roztworu NaOH oraz 3 i 10 %-owego roztworu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w okresie od 1 do 21 dni.

W laminatach określano wytrzymałość na zrywanie. Badania przeprowadzono na zrywarce typu FM-1000 z szybkością zrywania 10 mm/minutę. Próby przeprowadzono zgodnie z normą PN-68/C-89034.

Zawartość furfuralu w kondensacie oznaczano metodą bromianometryczną /108/.

## 2. ZESTAWIENIE I OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

### 2.1. R o z t w a r z a n i e   h y d r o t r o p o w e

#### 2.1.2. Wpływ temperatury na wydajność masy celulozowej, furfuralu i ligniny

Zgodnie z przyjętym planem pracy i metodyką badań, w celu ustalenia zależności między temperaturą warzenia a wydajnością masy celulozowej, furfuralu oraz ligniny z drewna bukowego i brzoźowego prowadzono roztwarzanie stosując

następujące parametry stałe:

moduł oleczy 1 : 7 /na początku doświadczenia/  
zawartość  $\text{SO}_2$  - 1 g w stosunku do b.s. drewna  
warzenie w temperaturze maksymalnej - 6 godzin  
maksymalna temperatura warzenia zmienna: 160, 165, 170°C  
[433, 438, 443°K]

Wyniki badań przedstawiono w tablicy 2 i na rysunku 5<sup>x</sup>/.

Jak wynika z przeprowadzonych doświadczeń, największa wydajność furfuralu zarówno z drewna bukowego jak i brzoźowego była uzyskiwana w temperaturze 180°C [453°K]. W temperaturze tej otrzymuje się jednak masę celulozową z mniejszą wydajnością i z większą zawartością ligniny. Wskazują na to wyższe wartości liczby Kappa. Widać z tego, że w wyższych temperaturach następuje sorpcja ligniny z roztworu warzelnego przez masę celulozową. Otrzymuje się co prawda w temperaturze 180°C [453°K] również większe ilości wytrąconej ligniny, jest to jednak prawdopodobnie wynikiem destrukcji celulozy na glukozę i jej huminifikacji /wytworzone kwasy huminowe wytrącają się z roztworu warzelnego razem z ligniną, zwiększając jej wydajność/.

Biorąc pod uwagę, powyższe wyniki doświadczalne i wpływające z nich przesłanki teoretyczne należy uznać, że w wybranych warunkach reakcji optymalną jest temperatura 165°C [438°K]. W tej temperaturze /przy innych parametrach sta-

x/

Niektóre prace doświadczalne zostały wykonane przez U.Łukiewską.

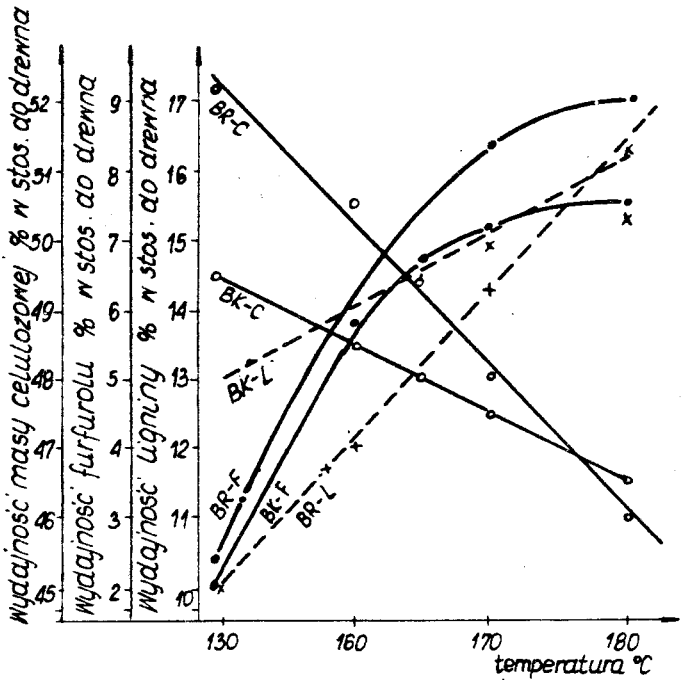
łych/ otrzymuje się ze 100 g drewna bukowego 48,0 g masy celulozowej, 6,75 g furfuralu i 15,5 g ligniny hydrotropowej. Ze 100 g drewna brzozonego w tych samych warunkach reakcji otrzymuje się 49,3 g masy celulozowej, 7,35 g furfuralu oraz 13,5 g ligniny hydrotropowej.

W warunkach reakcji oprócz furfuralu, ligniny i masy celulozowej wydziela się woda /zgodnie z reakcją dehydratacji/, dwutlenek węgla /wskutek dekarboksylacji grup  $-COOH$ /, kwas octowy, mrówkowy, metanol i inne produkty.

T a b l i o a 2

Wpływ temperatury na wydajność masy celulozowej, furfuralu i ligniny otrzymanej z drewna bukowego i brzożowego podczas warzenia hydrotropowego. Czas - 6 godzin, zawartość SO<sub>2</sub> - 1% w stosunku do drewna, objętość kondensatu - 300 cm<sup>3</sup>.

Rodzaj drewna	Temperatura warzenia		Kondensat						Masa celulozowa			Lignina	
	°C	°K	Furfural		CH <sub>3</sub> COOH %	HCOOH %	Metanol %	pH	Wydajność %	Pentozany %	Liczba Kappa	Wydajność %	
			g	%									
bukowe	150	423	2,00	0,66	-	-	-	2,9	49,50	10,30	-	-	
	160	433	4,06	1,32	0,25	0,04	-	2,4	48,45	6,38	50,60	14,0	
	165	438	6,75	2,26	0,35	0,05	0,26	2,5	48,05	3,48	44,60	15,4	
	170	443	7,12	2,34	0,48	0,07	0,27	2,6	47,86	3,40	45,50	15,9	
	180	453	7,50	2,50	0,88	0,09	0,28	2,5	46,46	3,00	92,50	16,5	
brzożowe	150	423	2,31	0,79	-	-	-	2,9	52,25	9,80	-	-	
	160	433	5,80	1,93	0,26	0,04	-	2,9	50,61	5,20	104,50	12,0	
	165	438	7,35	2,45	0,40	0,05	0,20	2,6	49,30	4,00	63,00	13,5	
	170	443	8,66	2,88	0,47	0,07	0,24	2,3	48,07	3,40	92,40	14,0	
	180	453	9,00	3,00	0,80	0,08	0,26	2,2	46,00	2,45	100,00	15,0	



Rys.5. Wpływ temp. na wydajność masy celulozowej furfuralu i ligniny z drewna bukowego i brzozy podczas warzenia hydrotropowego.

BK-C - masa celulozowa z buku, BK-F - furfural z buku  
BK-L - lignina z buku, BR-C - masa celulozowa z brzozy,  
BR-F - furfural z brzozy, BR-L - lignina z brzozy.

## 2.1.2. Wpływ pH roztworu warzelnego na wydajność masy celulozowej, furfuralu i ligniny

W procesie warzenia drewna liściastego metodą hydrotropową bardzo istotne znaczenie ma pH środowiska. W zależności bowiem od tej wielkości otrzymuje się różne wydajności mas oraz różną wydajność ligniny i furfuralu /46,47,123-125/.

Przy stosowaniu roztworu ksylenosulfonianu sodowego następuje w trakcie warzenia drewna liściastego samorzutne zakwaszenie środowiska w wyniku wydzielenia kwasu octowego, powstającego przez hydrolizę octanu glikuronoksyylanowego. Jako dodatkowy środek do zakwaszania środowiska wybrano dwutlenek siarki z uwagi na jego specyficzne działanie. Dwutlenek siarki reaguje z ligniną zawartą w drewnie, a powstałe stałe kwasy lignosulfonowe wewnątrz włókien drzewnych wpływają z jednej strony na zwiększenie szybkości rozpuszczania ligniny, z drugiej zaś przyspieszają hydrolizę hemiceluloz do furfuralu.

W poprzednich doświadczeniach określono optymalną temperaturę roztwarzania drewna liściastego -  $165^{\circ}\text{C}$  [ $438^{\circ}\text{K}$ ]. W tej serii doświadczeń zgodnie z przyjętą metodyką zachowano następujące parametry stałe:

moduł cieczy 1 : 7 /na początku doświadczenia/

temperatura -  $165^{\circ}\text{C}$  [ $438^{\circ}\text{K}$ ]

czas warzenia w temperaturze maksymalnej - 6 godzin

zmienna ilość katalizatora: 0,5; 1,5; 2,0 %  $\text{SO}_2$  w stosunku do 100 g drewna

Rezultaty badań przedstawiono w tablicy 3 i na rysunku 6.

Jak widać z wyników przeprowadzonych doświadczeń zwiększony dodatek dwutlenku siarki do hydrotropowej cieczy warzelnej powoduje wzrost wydajności furfuralu i ligniny otrzymanych z drewna liściastego z jednoczesnym zmniejszeniem wydajności masy celulozowej. Należy przypuszczać, że warzenie przy większej zawartości dwutlenku siarki w cieczy warzelnej powoduje hydrolizę celulozy, z jednoczesnym wytworzeniem kwasów huminowych, które z jednej strony powodują zwiększony uzysk ligniny, wytrącając się razem z nią, z drugiej zaś mogą być również sorbowane przez masę celulozową, zwiększając liczbę Kappa.

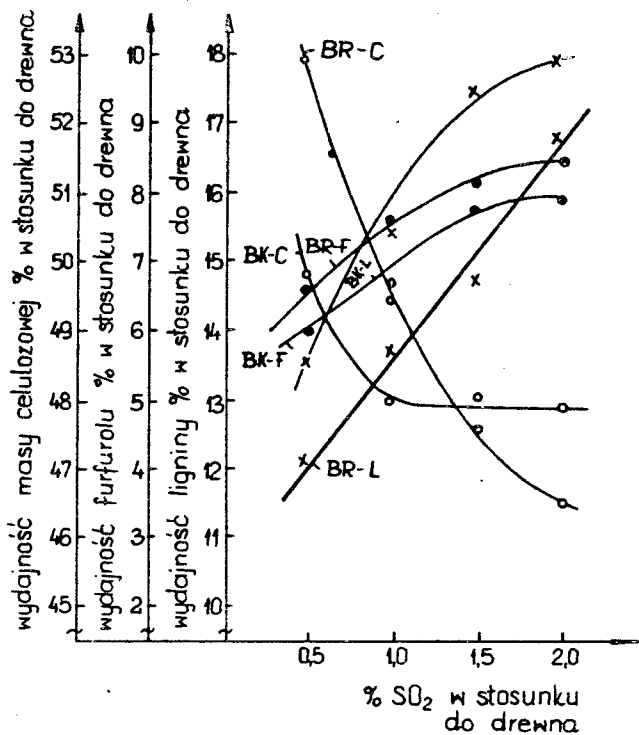
Na podstawie przeprowadzonych badań można również stwierdzić, że optymalna ilość dwutlenku siarki, którą należy dodawać wynosi 1,5 % w stosunku do drewna.

W wyniku zwiększenia się kwasowości środowiska warzelnego możliwa jest również hydroliza części ligniny, która pozostaje w roztworze. Co prawda ilościowo tego faktu nie badano, ale świadczą o tym utrudnione warunki strącania, a następnie sączenia. Strącona lignina nie koaguluje i przechodzi przez sączek. Wydaje się prawdopodobne, że wraz z ligniną strącają się kwasy huminowe, które z jednej strony podwyższają jej „wydajność”, a z drugiej utrudniają koagulację.



Wpływ ilości dodanego dwutlenku siarki do cieczy warzelnej na wydajność masy celulozowej, furfuralu i ligniny z drewna bukowego i brzożowego podczas warzenia hydrotropowego. Czas - 6 godzin, temperatura 165° [438K], objętość kondensatu - 300 cm<sup>3</sup>

Rodzaj drewna	% SO <sub>2</sub> w stosunku do drewna	Kondensat						Masa celulozowa			Lignina	
		Furfural		CH <sub>3</sub> COOH %	HCOOH %	Metanol %	pH	Wydajność %	Pentozany %	Liczba Kappa	Wydajność %	%
		g	%									
Bukowe	0,5	5,96	1,98	-	-	-	3,0	49,8	6,60	51,6	13,6	
	1,0	6,75	2,26	0,35	0,05	0,26	2,9	48,0	3,48	44,6	15,4	
	1,5	7,64	2,56	0,48	0,06	0,30	2,5	48,0	2,90	33,7	17,5	
	2,0	7,76	2,60	0,90	0,10	0,29	2,3	48,1	2,80	33,6	18,0	
Brzożowe	0,5	6,58	2,17	-	-	-	3,1	58,0	7,30	79,0	12,0	
	1,0	7,35	2,45	0,40	0,05	0,20	2,9	49,3	4,00	63,0	13,5	
	1,5	8,20	2,73	0,50	0,06	0,26	2,5	47,5	3,80	61,7	14,5	
	2,0	8,40	2,80	0,88	0,09	0,28	2,3	46,5	3,00	62,8	16,5	



Rys.6 Wpływ ilości dodawanego SO<sub>2</sub> na wydajność masy celulozowej furfuralu, ligniny z drewna bukowego podczas warzenia hydratropowego.

BK-C - masa celulozowa bukowa, BK-F - furfural z buku  
BK-L - lignina z buku, BR-C - masa celulozowa z brzozy,  
BR-F - furfural z brzozy, BR-L - lignina z brzozy

### 2.1.3. Wpływ czasu warzenia na wydajność masy celulozowej, furfuralu i ligniny

Dla ustalenia zależności między czasem warzenia a wydajnością masy celulozowej, furfuralu i ligniny roztwarzano zrębki z drewna bukowego i brzoźowego, stosując następujące parametry:

moduł 1 : 7 /na początku doświadczenia/

zawartość  $SO_2$  - 1,5% w stosunku do masy drewna /optymalna, ustalona w poprzednich doświadczeniach/

temperatura -  $165^{\circ}C$  [438K] /optymalna w tej metodyce, ustalona w poprzednich doświadczeniach/.

W tej serii doświadczeń zmieniono czas warzenia w temperaturze maksymalnej do 4,5 i 7 godzin /z jednoczesnym odprowadzaniem oparów zawierających furfural/.

Wyniki badań przedstawiono w tablicy 4 i na rysunku 7.

Uzyskane wyniki pozwalają wyciągnąć następujące wnioski. Przedłużenie czasu warzenia drewna bukowego do ponad 6 godzin prowadzi do otrzymania masy celulozowej o zwiększonej zawartości ligniny. Jest to cenna wskazówka, która z jednej strony mówi o prawdopodobnej sorpcji ligniny przez masę, a z drugiej zaś - o możliwości kondensacji ligniny z furfurałem, który ze środowiska reakcji jest odprowadzany z mniejszą prędkością.

Wydaje się, że dla drewna bukowego przy tej metodyce

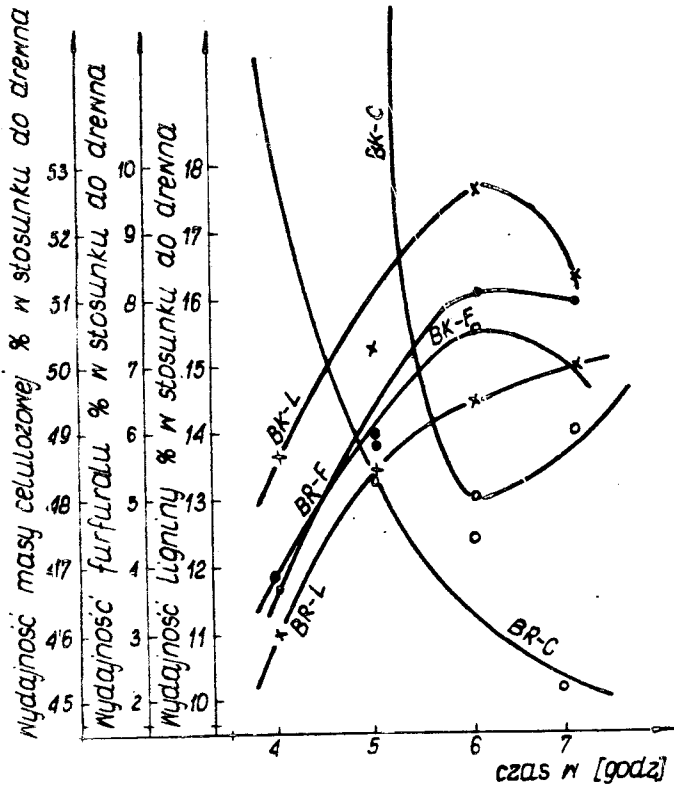
okres sześciogodzinny jest optymalnym czasem warzenia.

Drewno brzożowe w czasie warzenia hydrotropowego zachowuje się inaczej. Z przedstawionych wyników widać, że drewno to roztwarza się lepiej niż bukowe, przy czym uzyskuje się większą wydajność furfuralu oraz mniejszą ilość ligniny. Jest to związane bądź z mniejszą zawartością ligniny w surowcu, bądź prawdopodobnie z większą rozpuszczalnością ligniny hydrotropowej brzożowej.

Masa hydrotropowa z brzozy już po 5 godzinach warzenia w temperaturze  $165^{\circ}\text{C}$  [ $438^{\circ}\text{K}$ ] daje się łatwo rozwióknić, gdy tymczasem masa bukowa otrzymana w tychże warunkach jest trudniej rozwióknialna.

Wpływ czasu warzenia hydrotropowego na wydajność masy oelulozowej, furfuralu i ligniny z drewna bukowego i brzoźowego. Temperatura 165°C [438°K], ilość SO<sub>2</sub> - 1,5%, objętość kondensatu - 300 cm<sup>3</sup>

Rodzaj drewna	Czas warzenia w godzinach	Kondensat										Masa oelulozowa			Lignina	
		Furfural		CH <sub>3</sub> COOH %	HCOOH %	Meta-nol %	pH	Wydajność %	Pentozany %	Liczba Kappa	Wydajność %	Liczba Kappa	Wydajność %	Liczba Kappa	Wydajność %	
		g	%													Wydajność %
				g	%	g	%									
Bukowe	4	3,81	1,27	-	-	-	2,4	57,5	7,9	68,7	13,7					
	5	5,91	1,97	-	0,04	-	2,4	54,6	6,0	48,6	15,5					
	6	7,64	2,56	0,48	0,06	0,30	2,5	48,0	2,8	33,7	17,5					
	7	7,00	2,33	0,50	0,08	0,30	2,2	49,1	3,0	42,1	16,5					
Brzoźowe	4	3,60	1,20	-	-	-	2,4	54,0	6,8	77,9	11,0					
	5	6,00	2,00	0,38	0,05	0,30	2,5	48,4	5,5	65,1	13,5					
	6	8,20	2,73	0,50	0,06	0,26	2,5	47,5	3,8	61,7	14,5					
	7	8,20	2,73	0,60	0,10	0,29	2,1	45,2	3,1	59,0	15,0					



Rys. 7 Wpływ czasu na wydajność masy celulozowej, furfuralu, ligniny z drewna bukowego i brzozygo podczas warzenia hydrotermicznego.

BK-C - masa celulozowa z buku, BK-F - furfural z buku  
 BK-L - lignina z buku, BR-C - masa celulozowa z brzozy  
 BR-F - furfural z brzozy, BR-L - lignina z brzozy

#### 2.1.4. Podsumowanie wyników i wnioski

Analizując opisaną wyżej serię doświadczeń można ogólnie stwierdzić, że metoda hydrotropowa umożliwia uzyskanie mas celulozowych niebielonych z drewna liściastego, zawierającego znaczną ilość ligniny i znacznie mniejszą zawartość hemiceluloz. Masy te po bieleniu mogą być używane do przerobu chemicznego.

Można stwierdzić również, że zmodyfikowana metoda hydrotropowa /ciągłe odprowadzanie oparów zawierających furfural/ umożliwia racjonalne wykorzystanie drewna liściastego, gdyż według tej metody otrzymuje się masę celulozową, ligninę i furfural, a więc surowce potrzebne w przemyśle chemicznym.

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

- W celu kompleksowego wykorzystania zasadniczych składników drewna liściastego w procesie hydrotropowym należy stosować następujące optymalne warunki warzenia: temperaturę 165°C [438°K], zawartość SO<sub>2</sub> w cieczy warzelnej 1,5 % /licząc w stosunku do drewna/, czas warzenia 6 godzin.
- W zbadanych optymalnych warunkach reakcji /po wybieleniu/ ze 100 kg drewna liściastego można praktycznie otrzymać: 55,0 kg masy celulozowej o wysokiej zawartości α-celulozy, 5,5 - 6,5 kg furfuralu, 15 - 16 kg ligniny, 2 - 3 kg kwasu octowego, około 0,5 kg metanolu.

## 2.2. Bielenie mas celulozowych hydrotropowych

### 2.2.1. Właściwości mas celulozowych niebielonych

Do bielenia stosowano masę celulozową hydrotropową białą otrzymaną według opracowanej metody /patrz strona 59/.

Analizę tych mas przeprowadzono według ogólnie znanych metod /108, 109/. Otrzymane wyniki zestawiono w tabelicy 5.

T a b l i c a 5

Właściwości otrzymanych próbek mas celulozowych hydrotropowych

Warunki roztwarzania:

możół cieczy 1 : 7 /na początku doświadczenia/,  
zawartość SO<sub>2</sub> w cieczy roztwarzającej - 1,5%,  
warzenie w temperaturze 165°C [438°K] - 6 godzin.

Masę dodatkowo sortowano i przemywano roztworem SO<sub>2</sub>

Nr próbki	Wydajność masy		Liczba Kappa	Lepkość cP	Zawartość pentoza- nów %	Białosć %
	brutto %	netto %				
1	48,0	45,2	33,7	41,2	2,8	25,0
2	48,7	45,1	35,2	42,0	2,9	24,2
3	49,0	46,0	37,0	42,1	3,0	24,8



## 2.2.2. Bielenie masy hydrotropowej za pomocą tlenu

Masę celulozową o wskaźnikach podanych w tabelicy 5 poddano bieleniu za pomocą tlenu badając wpływ następujących parametrów na własności masy:

- stężenia masy celulozowej,
- temperatury bielenia,
- ilości wodorotlenku sodowego w stosunku do masy,
- ciśnienia tlenu,
- czasu bielenia.

### 2.2.2.1. Wpływ stężenia masy celulozowej na jej właściwości

W autoklawie umieszczono 100 g masy w przeliczeniu na bezwzględnie suchą, dodawano odpowiednią ilość wody tak aby stężenie układu wynosiło 5, 10, 15, 20 i 25 %. Ilość węgla magnezowego była stała we wszystkich doświadczeniach i wynosiła 1 % w stosunku do masy. Ilość NaOH - 6 % w stosunku do masy, temperatura 120°C [393°K], czas 120 minut.

Wyniki badań zestawiono w tabelicy 6.

Z przeprowadzonych doświadczeń wynika, że utlenianie ligniny pozostałej w masie zachodzi łatwo /spadek liczby Kappa z 33,7 do 6,3 przy stężeniu masy 25 %/.

Wyraźny spadek lepkości z 41,2 do 15,2 oP występuje przy stężeniu masy 5 %. Przy stężeniu 25 % masy spadek lepkości wynosił tylko 20,8 jednostek w oP /czyli 50 %/.

T a b l i c a 6

Wpływ stężenia masy celulozowej w trakcie bielenia tlenem na jej własności.

Do doświadczenia użyto masy hydrotropowej z próby Nr 1

Warunki doświadczenia:

temperatura 120°C [393°K], ilość NaOH w stosunku do b.s. masy - 6 %, ciśnienie tlenu - 10 at [1000 KN/m<sup>2</sup>], czas - 120 minut.

Stężenie masy %	Białość %	Lepkość cP	Liczba Kappa
5	43,2	15,2	7,2
10	44,0	16,2	8,2
15	46,5	18,8	7,2
20	47,5	20,5	7,4
25	47,3	20,4	6,3

W tym doświadczeniu ze względu na liczbę Kappa najlepsze efekty uzyskano przy stężeniu masy 25 %, a ze względu na lepkość przy stężeniu 20 %.

W dalszych doświadczeniach wybrano stężenie masy 20 % również z uwagi na mieszanie w autoklawie, które przy stężeniu 25 % nie jest prawidłowe.

### 2.2.2.2. Wpływ temperatury na właściwości masy hydrotropowej

Bielenie przeprowadzono metodą podaną w rozdziale III, a także jak w doświadczeniu, w którym badano wpływ stężenia na właściwości masy.

Parametry zmienne: temperatura 90, 100 i 120°C [363, 373 i 393°K].

Wyniki badań zestawiono w tablicy 7.

T a b l i c a 7

Wpływ temperatury na proces bielenia masy hydrotropowej za pomocą tlenu

Do doświadczenia stosowano masę hydrotropową bukową Nr 1

Warunki doświadczenia:

stężenie masy - 20 %, ilość NaOH - 6 % w stosunku do b.s. masy, ciśnienie tlenu - 10 at [1000 KN/m<sup>2</sup>], czas - 120 minut.

Temperatura		Białość %	Lepkość cP	Liczba Kappa
°C	°K			
90	363	35,0	30,2	20,2
100	373	39,2	25,0	15,3
120	393	47,5	20,5	7,4

Analizując wyniki doświadczeń zestawionych w tablicy 7 można stwierdzić, że temperatura w której prowadzi się bielenie tlenem masy celulozowej ma decydujący wpływ na zawartość ligniny, lepkość masy oraz białość.

W temperaturze  $90^{\circ}\text{C}$  [ $363^{\circ}\text{K}$ ] liczba Kappa wynosi 22,2, białość 35,0 %, natomiast lepkość maleje wolniej, co jest zrozumiałe.

Jako temperaturę maksymalną przyjęto  $100^{\circ}\text{C}$  [ $373^{\circ}\text{K}$ ].

#### 2.2.2.3. Badanie wpływu ilości wodorotlenku sodowego na właściwości masy

W doświadczeniu tym parametrem zmiennym była ilość wodorotlenku sodowego dodawanego do masy. Wynosiła ona odpowiednio 4, 5 i 6 %.

Wyniki badań zestawiono w tablicy 8.

Wyniki ujęte w tablicy 8 wskazują, że przy małej zawartości NaOH proces delignifikacji zachodzi wolniej /wysoka liczba Kappa, niska białość/. Wydaje się, że 6 % NaOH w stosunku do masy należy uznać za wartość optymalną mimo, że przy stężeniu tym występuje znaczne zmniejszenie lepkości.

T a b l i c a 8

Wpływ ilości dodawanego NaOH na proces utleniania masy hydrotropowej

Do doświadczenia użyto masy hydrotropowej Nr 1

Warunki doświadczenia:

stężenie masy 20 %, temperatura 100°C [373°K], ciśnienie tlenu 10 at [1000 kN/m<sup>2</sup>], czas reakcji 120 minut.

NaOH w stosunku do b.s. masy %	Białość %	Lepkość oP	Liczba Kappa
4	35,0	32,4	30,0
5	37,4	27,2	23,4
6	39,2	25,0	15,3

2.2.2.4. Badanie wpływu ciśnienia tlenu /ilości/ na wydajność masy hydrotropowej

Utlenianie masy hydrotropowej przeprowadzono według metod podanych wyżej.

Parametry zmienne: ciśnienie tlenu - 8, 10, 12 at [800, 1000, 1200 kN/m<sup>2</sup>].

Wyniki badań zestawiono w tabelicy 9.

T a b l i c a 9

Wpływ ciśnienia tlenu na właściwości masy hydrotropowej podczas jej utleniania

Do doświadczenia użyto masy hydrotropowej nr 1

Warunki doświadczenia:

stężenie masy 20 %, temperatura 100°C [373°K], ilość NaOH w stosunku do masy 6 %, czas 120 minut.

Ciśnienie tlenu		Białość %	Lepkość cP	Liczba Kappa
at	KN/m <sup>2</sup>			
8	300	35,2	27,0	17,8
10	1000	39,2	25,0	15,3
12	1200	42,4	20,0	14,0

Stosowanie nadmiaru tlenu w wybranych warunkach powoduje spadek zawartości ligniny /zmniejszenie liczby Kappa z 41,2 do 14,0/, zmniejszenie lepkości do 20 cP /spadek z wyjściowej wartości 41,2 do 20 cP/.

Stosowanie ciśnienia 10 at [1000 KN/m<sup>2</sup>] jest korzystne z uwagi na znaczną zawartość ligniny w masie wyjściowej.

### 2.2.2.5. Badanie wpływu czasu utleniania masy hydrotropowej na jej własności

Utlenianie masy hydrotropowej w tym doświadczeniu przeprowadzone jak wyżej.

Parametry zmienne: czas - 60, 90, 120 minut.

Wyniki badań zestawiono w tabelicy 10.

T a b l i c a 10

Wpływ czasu utleniania na właściwości masy hydrotropowej

Warunki doświadczenia:

stężenie masy 20 %, temperatura 100°C [373°K],  
ilość NaOH w stosunku do masy 6 %, ciśnienie  
tlenu 10 at [1000 KN/m<sup>2</sup>].

Czas min	Białość %	Lepkość oP	Liczba Kappa
60	32,0	29,2	23,4
90	38,2	26,1	16,0
120	39,2	25,0	15,3

Z danych przytoczonych w tabelicy 10 widać, że ze wzrostem czasu utleniania wzrasta białość masy, zmniejsza się natomiast zawartość ligniny oraz lepkość.

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń przyjęto następujące optymalne warunki bielienia hydrotropowej masy co-

lulozowej za pomocą tlenu:

- stężenie masy	20 ‰
- temperatura	100°C [373°K]
- ilość dozowanego wodorotlenku sodowego w stosunku do b.s. masy	6 ‰
- ciśnienie tlenu	6 at [600 KN/m <sup>2</sup> ]
- czas bielenia	90 minut
- ilość dozowanego protektora MgCO <sub>3</sub> w stosunku do b.s. masy	1 ‰

### 2.2.3. Bielenie masy hydrotropowej według schematu OHDAD

Bielenie masy hydrotropowej według schematu OHDAD przeprowadzono według metodyki podanej w rozdziale III.

W trakcie bielenia badano zmianę własności masy i w tym celu określano liczbę Kappa, białość lepkość, zawartość celulozy i pentozanów oraz wydajność bielenia.

Zmianę własności mas podano w tablicy 11.

Analizując uzyskane wyniki można stwierdzić, że podczas bielenia masy hydrotropowej z zastosowaniem stopnia tlenowego uzyskuje się wzrost zawartości  $\alpha$ -celulozy, następuje jednak spadek jej lepkości.

Wydajność masy bielonej wynosi 35,2 ‰ w stosunku do drewna.



T a b l i c a 11

Zestawienie własności masy celulozowej hydrotropowej podczas bielenia

Sto- pień bie- le- nia	Bia- łość  %	Lep- kość  gP	Liczba Kampa	α-ce- luloza  %	β-ce- luloza  %	Pento- zany  %	Wydajność masy w stosunku do b.s. drewna %
masa nie- bie- lena				91,2			
O	38,2	26,1	16,0	94,2	-	-	37,3
H	70,0	20,2	6,0	-	-	-	-
D	84,6	18,2	3,0	-	-	-	-
A	87,0	18,4	2,9	95,0	-	-	-
D	91,2	16,0	0,1	94,9	1,89	2,8	35,2
za- kwa- sza- nie SO <sub>2</sub>		15,8		94,8	1,87	2,8	35,1

Dla porównania podano zmianę własności masy celulozowej siarczanowej bukowej otrzymanej według schematu CANAD.

Warunki bielenia oraz wyniki zestawiono w tablicy 12 i 13.

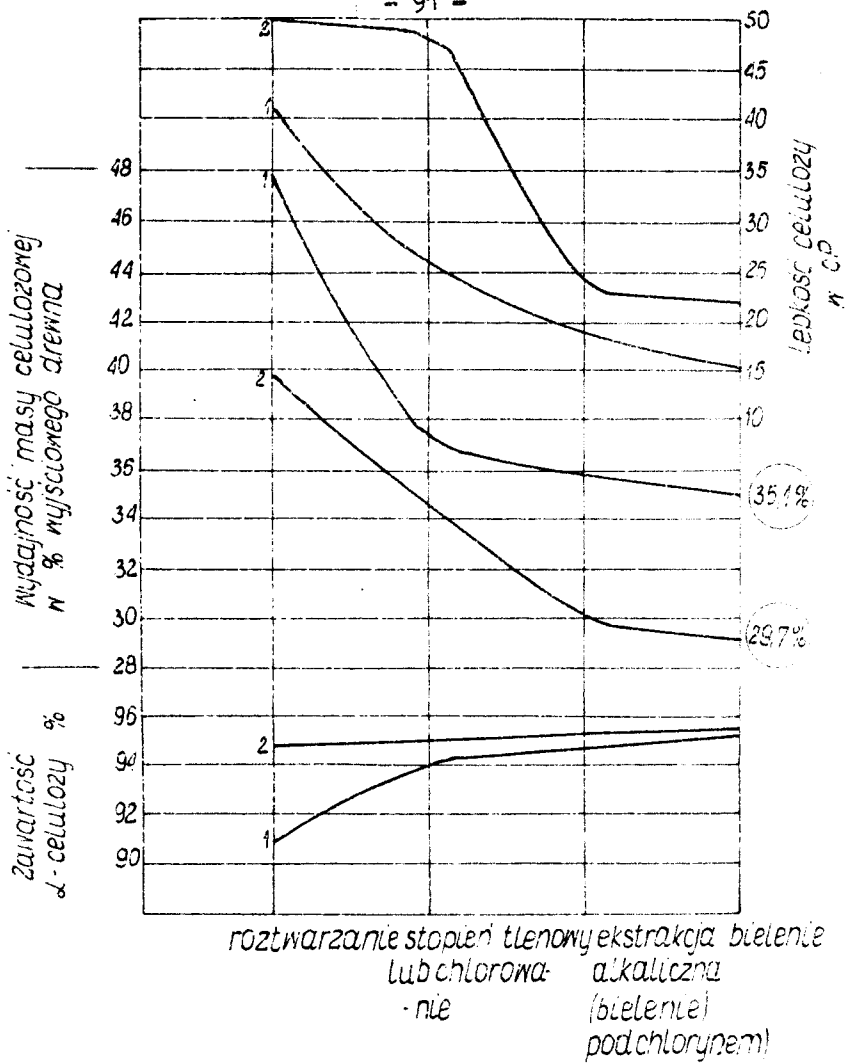
Porównanie zmian niektórych własności podczas bielenia ilustruje wykres przedstawiony na rysunku 8.

Tablica 12

Zestawienie warunków procesu klasycznego bielienia masy celulozowej sierożanowej bukowej

Temperatura GAEAD /zakwaszenie dwutlenkiem siarki/

	C	A	H	A	D	
	chlora- wanie	ekstra- kcja alkali- czna	Bie- lenie pod- chlo- rynem	ekstra- kcja alkali- czna	bie- lenie ClO <sub>2</sub>	zakwa- szenie SO <sub>2</sub>
Stężenie chlorku w %	60		20		20	
Stężenie NaOH w stosunku do masy w %		2	0,4	1,6		
Stężenie SO <sub>2</sub> w stosunku do masy w %						1
Czas reakcji w minutach	10	120	150	120	240	30
Temperatura w °C [K]	20 [293]	50 [323]	40 [213]	50 [323]	75 [348]	20 [293]
Stężenie masy w %	5	7	7	7	7	4
pH podczas bielienia	2	12	11	12	4,5	3



Rys. 8. Zmiany lepkości, wydajności i zawartości α-celulozy w procesie bielenia.

1. masa celulozowa hydrofobowa bukowa  
 2. masa celulozowa hydrofilowa bukowa

Tablica 13

Zestawienie własności bukowej masy celulozowej siarczanowej podczas bielenia

Schemat CAHAD

Wskazniki	masa celulozowa					za- kwa- szanie SO <sub>2</sub>	
	niebie- lona /z by- drolizą wstępną/	G	A	H	A		P
Liczba Kappa	29,70		5,11				38,00
α-celuloza w %	94,54						95,69
Pentozany, w %	2,95						2,27
Białosc, w %	21,60	52,1	41,7	80,5	81,3	93,2	93,40
Leptosy, w gF	50,40	48,3	45,5	26,1	24,6	23,5	23,50
Wysięgosc w stosunku do ciężaru, w %							29,70

Do bielenia wybrano celowo masę celulozową siarczanową bukową o wysokiej zawartości ligniny /liczba Kappa 29,77/, natomiast białosc tej masy jest zbliżona do masy hydrotro-  
nowej.

Analizując otrzymane wyniki można stwierdzić, że podczas klasycznego bielenia masy celulozowej siarczanowej uzyskuje się wysoką białosc tej masy. W wyniku bielenia nieznacznie zmniejsza się w niej zawartosc pentozanów i wzrasta zawartość α-celulozy. Porównując różne stopnie bielenia można

stwierdzić, że największy wzrost białości /ponad 30 %/ uzyskuje się po stopniu bielenia podchlorynowego. Po stopniu tym następuje największy spadek lepkości masy. Niewielki spadek lepkości następuje również po bieleniu za pomocą chloru. Ostatecznie uzyskano końcową lepkość nieco wyższą od tej, jaka jest wymagana od mas wiskozowych /to znaczy 15 - 20 cP/.

x

y

z

Podsumowując wyniki przeprowadzonych doświadczeń należy stwierdzić, że założenia niniejszej pracy zostały całkowicie spełnione. Otrzymano masę celulozową wiskozową o dobrych wskaźnikach analitycznych, nie ustępujących pod względem czystości chemicznej i białości masom celulozowym wiskozowym otrzymywanym metodą klasyczną. Dodatkową zaletą jest otrzymanie masy celulozowej z wydajnością 35,1 % /tablica 7/, a metodą siarczanową otrzymuje się masy z wydajnością 29,7 % /tablica 13/. Opracowana metoda pozwala na uzyskanie wydajności o 5,4 % wyższej od metody siarczanowej. Metoda ta jest opłacalna ekonomicznie /patent nr 71447/.

Należy stwierdzić, że masy celulozowe hydrotropowe odznaczają się nadzwyczaj łatwą bielnością w porównaniu ze zwykłymi masami siarczanowymi i są dość odporne na depolimeryzujące działanie środków bielących.

Łatwość bielenia potwierdza analiza stopnia tlenowego, gdyż już w tym stopniu białość mas hydrotropowych wzrasta z 25 do 39 % /tablica 8/.

O odporności na depolimeryzujące działanie środków bielących świadczy stosunkowo niewielki spadek lepkości masy z 41 cP do 25 cP.

Wprowadzenie stopnia tlenowego do bielenia mas celulozowych hydrotropowych zapewni tej metodzie dalszy jej rozwój.

#### 2.2.4. Wnioski z przeprowadzonych doświadczeń

- Metodą hydrotropową można otrzymać z drewna bukowego masę celulozową o wysokiej jakości i z dobrą wydajnością.
- W toku warzenia hydrotropowego składniki drewna ulegają odpowiednim przemianom. Otrzymuje się przy tym masy o dość wysokiej zawartości ligniny. Przez zastosowanie stopnia tlenowego /utlenianie tlenem w środowisku alkalicznym/ można prowadzić proces bielenia w sposób ekonomiczny i korzystny dla ochrony środowiska.
- Przy optymalnych warunkach bielenia można otrzymać /w laboratoryjnych warunkach/ masy celulozowe o przeciętnych właściwościach analitycznych zestawionych w tabeli 14.

T a b l i c a 14

Wskazniki analityczne mas celulozowych otrzymanych z masy hydrotropowej i siarczanowej w porównaniu z normą BN-70-7312-10

	Masa celulozowa bielona hydrotropowa z drewna bukowego	Masa celulozowa wiskozowa siarczanowa z drewna bukowego	Wymagania normy
Bielność, %	93,40	94,00	88,00
Zawartość α-celulozy, %	94,90	95,69	94,00
Wyciąg alkoholowo-benzenowy, %	0,24	0,24	nie więcej niż 0,25
Lepkość, cP	15,80	23,50	15 - 20
Popiół, %	0,08	0,08	nie więcej niż 0,1
Rozpuszczalność w 10 % NaOH, %	7,90	8,00	nie więcej niż 8,0
Liczba miedziowa	0,88	0,82	nie więcej niż 1,0
Zawartość Fe <sup>+2</sup>	8,00	8,00	nie więcej niż 9 mg/kg
Absorpcja wagowa	580	620	550 do 650
Centekowatość			0,1 - 1 mm <sup>2</sup> nie więcej niż 60, powyżej 1 mm <sup>2</sup> niedopuszczalne

- Wydajność masy celulozowej otrzymanej metodą hydrotropową z drewna bukowego, bieloną według schematu CEDAD o własnościach podanych w tabelicy 14 wynosi 35,1 % w stosunku do drewna wyjściowego. Wydajność masy celulozowej otrzymanej metodą siarczanową wynosi tylko 29,7 %.

### 2.3. Badanie właściwości lignin hydrotropowych

Badanie lignin przeprowadzono według metod podanych w rozdziale III.

#### 2.3.1. Rozpuszczalność otrzymanych preparatów lignin hydrotropowych

Otrzymane ligniny hydrotropowe charakteryzowały się barwą brązowo-czarną, przycierającą na intensywności pod wpływem powietrza /ze słabym oddzieniem różowym/. Ligniny te rozpuszczalne są w rozpuszczalnikach zestawionych w tabli-



Tablica 15

Rozpuszczalność otrzymanych lignin

Rozpuszczalnik	Parametr	Lignina bukowa hydrotropowa	Lignina brzożowa hydrotropowa	Lignina dioksanowa brzożowa
Glikol dwuetylowy	9,1	R	R	R
Dioksan	10,0	R	R	R
Aceton	10,0	Cz	Cz	Cz
Pirydyna	10,7	R	R	R
DMSO	12-13	R	R	R
DMF	9,9	R	R	R
NaOH 0,1 molowy		R	R	Cz
Woda		N	N	N

Oznaczenia: R - rozpuszczalny  
 N - nierozpuszczalny  
 Cz - częściowo rozpuszczalny

2.3.2. Skład preparatów ligninowych

Skład elementarny preparatów ligninowych i zawartość w nich grup funkcyjnych przedstawiono w tablicy 16.

Oznaczenia preparatów: 1 - lignina dioksanowa bukowa  
 2 - lignina dioksanowa brzożowa  
 3 - lignina hydrotropowa bukowa  
 4 - lignina hydrotropowa brzożowa

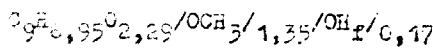
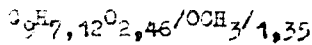
T a b l i c a 16

Skład elementarny i grupy funkcyjne otrzymanych preparatów ligninowych

Lignina	Skład elementarny %			Grupy OCH <sub>3</sub> %	Grupy hydroksylowe	
	S	H	O		ogólne %	fenolowe %
1	63,26	5,63	32,27	21,31	9,70	1,46
2	62,10	6,00	31,90	20,82	10,10	2,40
3	63,09	5,98	30,92	20,71	11,20	4,25
4	61,89	5,99	32,12	19,91	11,70	5,10

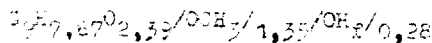
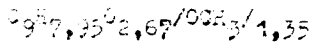
Na podstawie przeprowadzonych analiz można wyprowadzić następujące wzory polempiryczne:

101



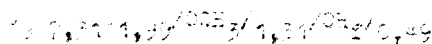
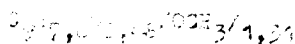
lignina sioksanowa bukowa

102

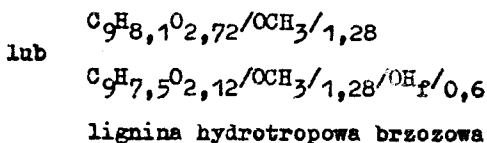


lignina sioksanowa brzoźowa

103



lignina sioksanowa bukowa



Otrzymane ligniny hydrotropowe zawierają większe ilości grup fenolowych w porównaniu z odpowiednimi ligninami dioksanowymi.

### 2.3.3. Frakcjonowanie otrzymanych preparatów ligninowych

Na rysunkach 9 i 10 przedstawiono rezultaty frakcjonowania próbek ligniny dioksanowej, bukowej i brzożowej, oraz ligniny hydrotropowej bukowej i brzożowej.

Według literatury /126-131/ istnieje matematyczna zależność między żelfiltracją roztworów ligniny a masą molową. Do tego celu stosuje się Sephadex to jest produkt otrzymany w postaci żelu przez kondensację dekstranu z epichlorohydryną.

Z charakteru krzywych można wywnioskować o rozdziale mas molowych /132/. Zgodnie ze stosowanymi prawami rozdziału lewe części wykresów obrazują udział w preparacie ligniny cząsteczek o największych masach molowych, praw zaś o masach niższych.

Na rysunkach 9 i 10 widać, że ligniny hydrotropowe posiadają większą masę molową od analogicznej ligniny dioksanowej. Można zatem sądzić, że w trakcie otrzymywania ligniny hydrotropowej frakcje niskocząsteczkowe pozostają roz-

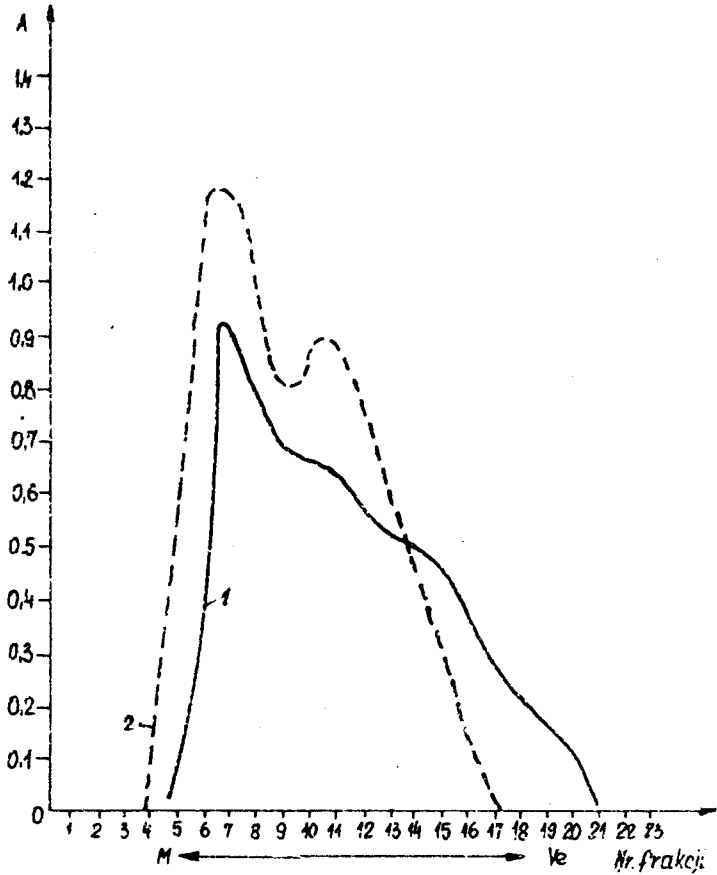
puszczone w wodzie, a wytrącają się ligniny o większej masie molowej.

Ligniny te są otrzymywane w środowisku kwaśnym /pH 3,0 - 3,5/, a więc możliwe są również wśród nich reakcje kondensacji z jednoczesną destrukcją.

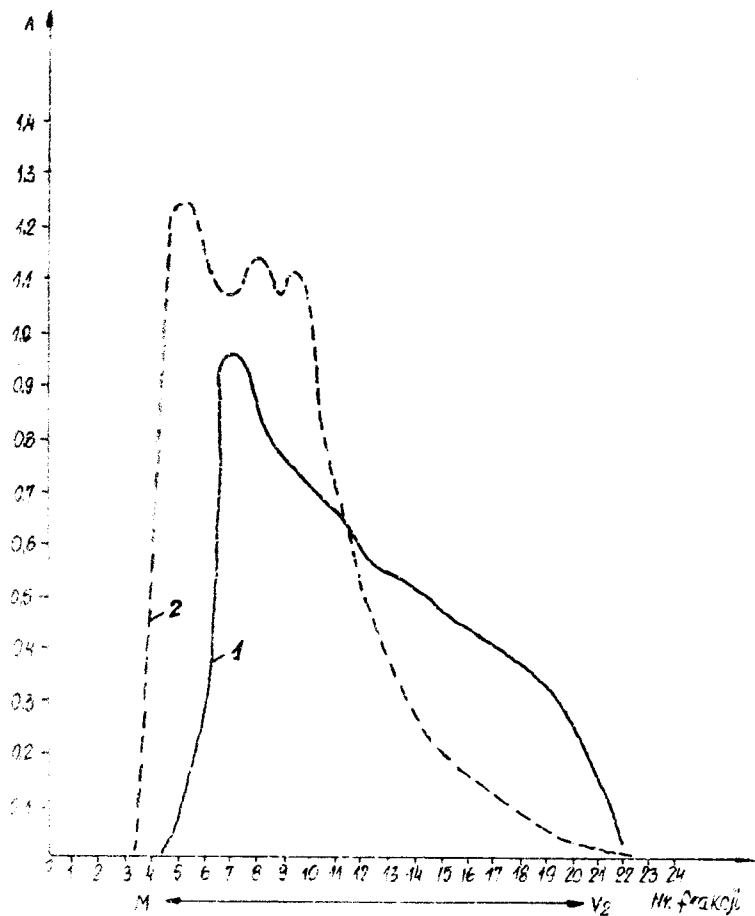
Podczas ogrzewania ligniny hydrotropowej brzozonej przy pH 1,3 w 160°C [433°K] w ciągu 5 godzin zachodziła jej kondensacja /rysunek 11/, jednocześnie wydajność badanej próby wynosiła 86 % czyli 14 % ligniny przeszło do hydrolizatu /nastąpiła jej częściowa „fragmentaryzacja“/.

Na podstawie tych danych doświadczalnych można wyciągnąć następujące wnioski dotyczące właściwości i wydajności lignin hydrotropowych:

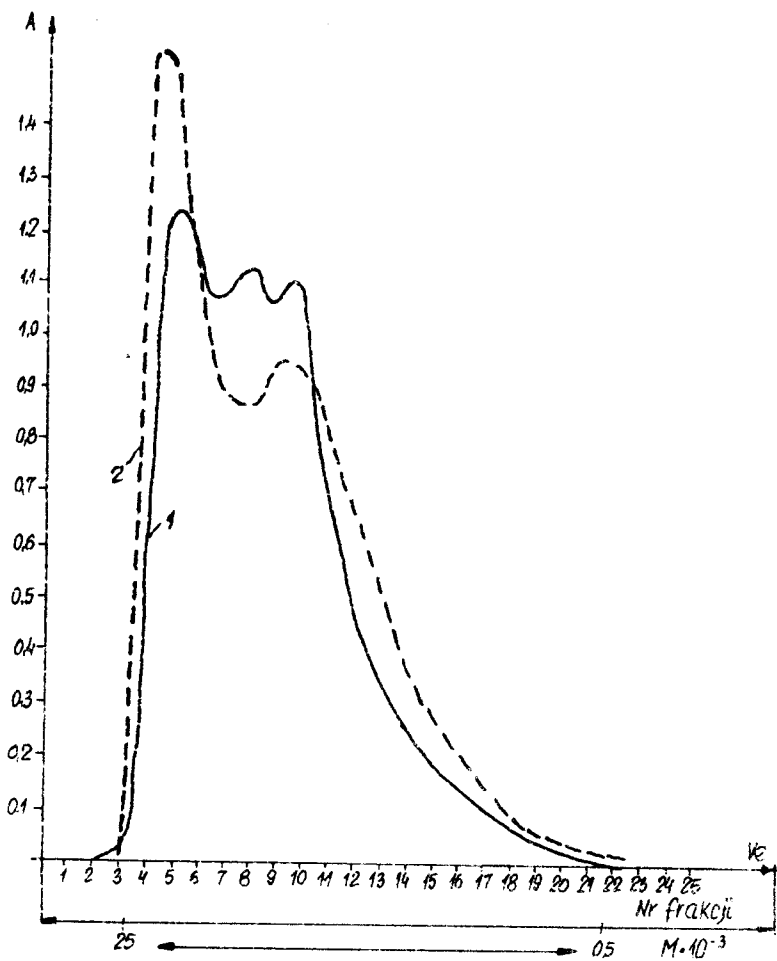
- ligniny hydrotropowe otrzymane w środowisku kwaśnym posiadają większą średnią masę molową, ale są bardziej polidispersyjne;
- mniejsza jest wydajność nierozpuszczalnej w wodzie ligniny hydrotropowej.



Rys. 9 Wykres zależności absorpcji od numeru frakcji diksanowej i hydrotropowej ligniny bukowej /1-lignina diksanowa, 2-lignina hydrotropowa/



Rys. 10 Wykres zależności absorpcji od numeru frakcji diksanowej i hydrotropowej ligniny brzozonej /1-lignina diksanowa, 2-lignina hydrotropowa/



Rys. 11 Wykres zależności absorpcji od numeru frakcji hydrotropowej ligniny brzozonej  
/1-lignina hydrotropowa wyjściowa, 2-lignina hydrotropowa ogrzewana 5 h w  $160^{\circ}\text{C}$   $433^{\circ}\text{K}$  przy pH 1,3/

#### 2.3.4. Badanie ligniny w podczerwieni

Do badań ligniny największe znaczenie praktyczne ma część widma między  $3600\text{ cm}^{-1}$  a  $800\text{ cm}^{-1}$  /133-135/.

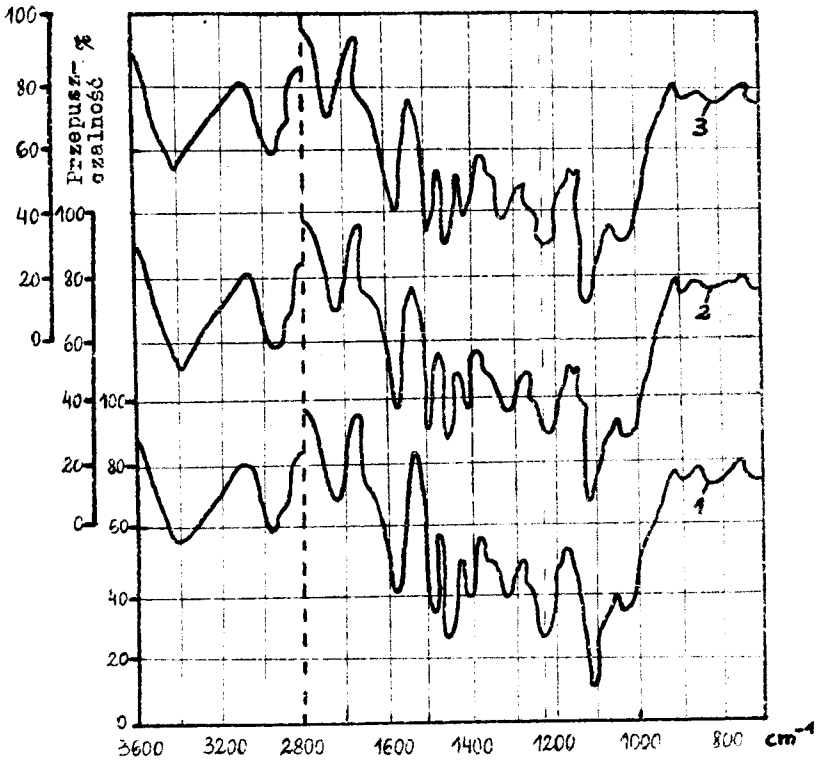
Analiza widma ligniny w podczerwieni wskazuje na jej aromatyczny charakter. Według danych cytowanej wyżej literatury, widma ligniny w podczerwieni są bardzo podobne.

Interpretacja widm IR ligniny jest do tej pory sporna /134/.

Problemem tym zajmowali się dotychczas Hergert /136/ i Lindberg /137/. Według tych autorów absorpcja w zakresie  $1200 - 1225\text{ cm}^{-1}$  jest związana z drganiem fenolowych grup hydroksylowych.

Według danych przedstawionych na rysunku 12 wzrasta intensywność pasma  $1215\text{ cm}^{-1}$ , w przypadku ligniny hydrotropowych /krzywe 2 i 3/. Świadczyć to może o zwiększonej ilości grup fenolowych w badanych preparatach.





Rys. 12 Wykres widma absorpcyjnego w podczerwieni ligniny dioksenowej brzozonej /1/, ligniny hydrotropowej bukowej /2/, ligniny hydrotropowej brzozonej /3/

### 2.3.5. Widma lignin w nadfiolecie

Widma lignin w nadfiolecie zdejmowano za pomocą aparatu firmy Varian Techtron UV VIS - spektrofotometr model 635.

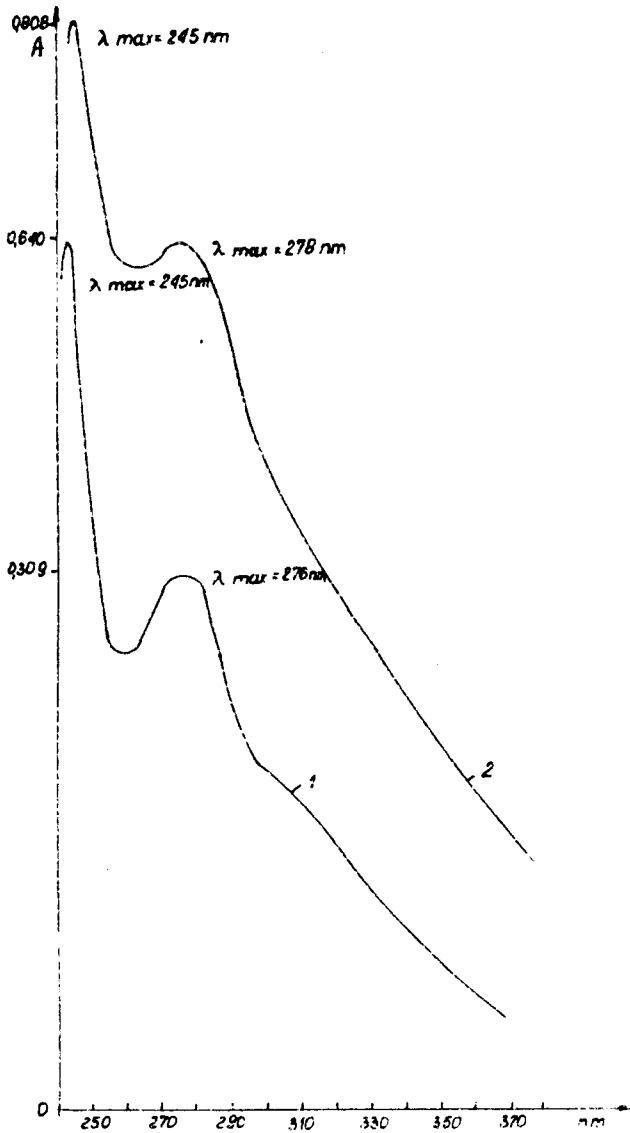
Warunki pracy: szczelina 1 mm, czułość 10 mV, szybkość wybierania fali 80 nm/min, przesuw taśmy 3,5 nm/min, rozpuszczalnik - dioksan.

Rysunek 13 przedstawia widmo absorpcyjne w nadfiolecie ligniny dioksanowej bukowej i ligniny hydrotropowej w dioksanie.

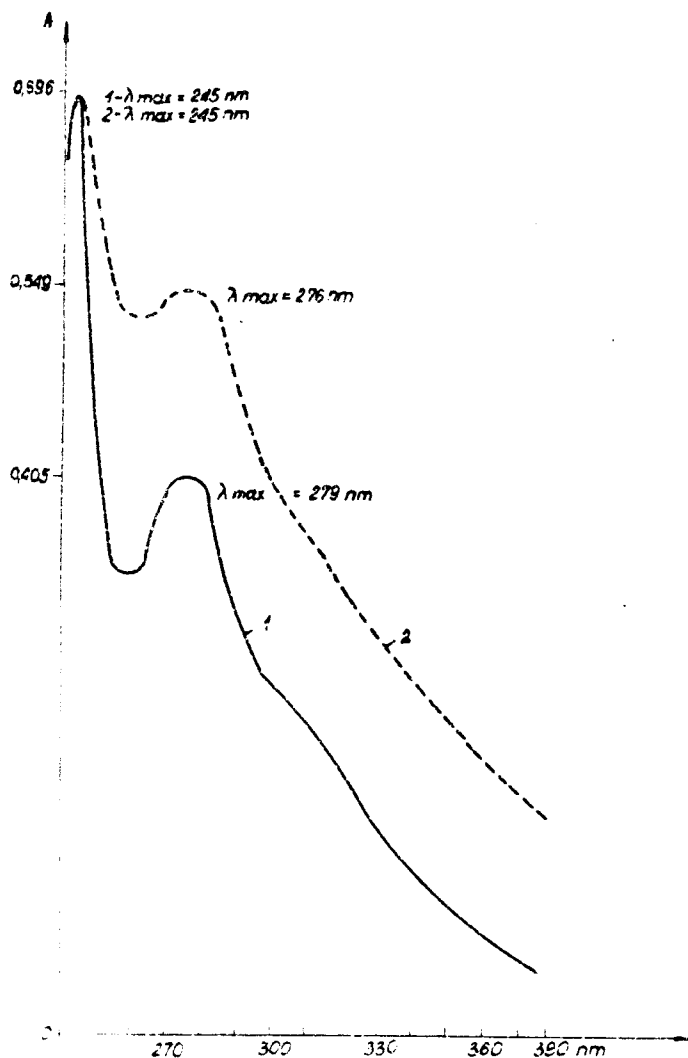
Rysunek 14 przedstawia analogiczne widma ligniny dioksanowej brzozonej i ligniny hydrotropowej brzozonej w dioksanie.

Rysunek 15 przedstawia widma lignin bukowych rozpuszczalnych w wodzie w temperaturze 165°C [438°K]. Ilość tych lignin, w warunkach przeprowadzonego doświadczenia wynosiła 1,5%. Z wodnego roztworu ligniny te wytrącono przez zagęszczenie hydrolizatu z rozcieńczonym kwasem siarkowym. W miarę zagęszczania ligniny te wytrącały się z roztworu tworząc „gumowatą” pastę przylegającą do ścianek naczyń /nazwano je ligninami „wtórnymi”, gdyż przypuszczalnie przy wyodrębnianiu zachodzi częściowa ich kondensacja/. Po oziębieniu były one krucho i pozwalały się ucierać na proszek. Były także rozpuszczalne w gorącej wodzie.

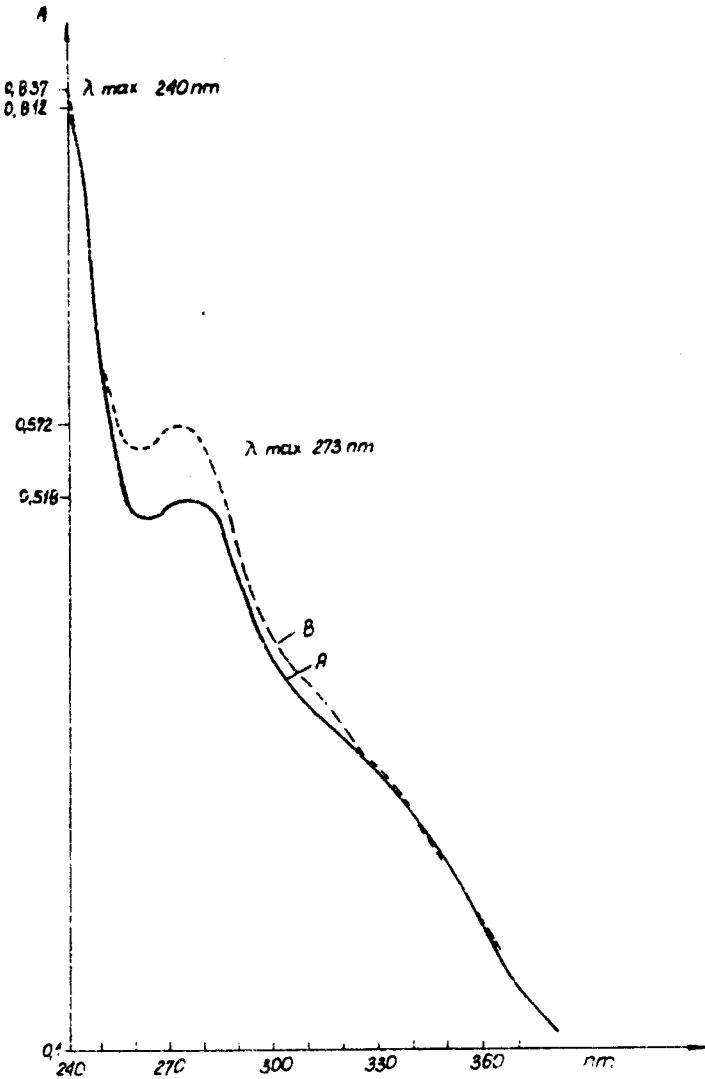
Jak wiadomo badania lignin w nadfiolecie wykazały jej aromatyczny charakter. Pierwsze, przeprowadzone przez Hillera i innych /138-140/ szczegółowe badania widm UV drewna



Rys 13. Widma absorpcyjne w nadfiolecie ligniny dioksanowej bukowej 1/ i ligniny hydrotropowej bukowej 2. stężenie: 0,01 g ligniny / 100 cm<sup>3</sup> dioksanu



Rys. 14. Krzywa absorpcyjne w nadfiolecie ligniny diaksanowej brzozonej (1) i ligniny hydrotropowej brzozonej (2).  
stężenie: 0,01 g ligniny / 100 cm<sup>3</sup> dioksanu



Rys. 15. Widma absorpcyjne lignin rozpuszczalnych w hydro-  
-wizadle (frakcja A i B, tzw., ligniny wtórne):  
stężenie: 0,01 g ligniny / 100 cm<sup>3</sup> dioksanu

iglastego wykazały, że jej maksimum absorpcji  $\lambda_{\text{max}}$  mieści się w paśmie 280 - 282 nm, natomiast w przypadku drewna liściastego 274 - 275 nm.

Z otrzymanych krzywych można wyciągnąć wniosek, że krzywe absorpcji wszystkich preparatów przechodzą przez maksimum w przedziale 273 - 278 nm.

### 2.3.6. Omówienie wyników analiz

Na podstawie przeprowadzonych analiz lignin dioksanowych /użytych jako modelu/ i lignin hydrotropowych można wyciągnąć następujące wnioski ogólne:

- ligniny hydrotropowe w trakcie ich otrzymywania /w środowisku kwaśnym/ ulegają częściowej polikondensacji i jednoczesnej destrukcji /widać to wyraźnie z krzywych zelfiltracji i częściowej rozpuszczalności w zależności od czasu ogrzewania i pH środowiska/;
- w ligninach hydrotropowych zwiększa się zawartość grup fenolowych.

Na podstawie otrzymanych wyników można także wyciągnąć wniosek pośredni, że charakter i właściwości lignin hydrotropowych zależą od warunków ich otrzymywania. W miarę wzrostu czasu ogrzewania przy niskim pH zachodzi jednocześnie ich „fragmentaryzacja” /są to ligniny rozpuszczalne w wodzie/ oraz kondensacja. Ligniny te w wyniku utleniania za pomocą nitrobenzenu mogą dawać mniejszą ilość aldehydów.

## 2.4. Badania nad otrzymywaniem produktów kondensacji furfuralu z acetonem bezpośrednio z kondensatu

### Badania wstępne

W celu otrzymania monomeru FA zmieszano 200 cm<sup>3</sup> 5 %-go kondensatu /10 g furfuralu - około 0,1 mola/ i 8,7 g acetonu / 0,15 mola/. Do reagentów dodano 10 cm<sup>3</sup> 10 %-go NaOH i próbę mieszano w temperaturze 25°C [298°K] przez 6 godzin. Dalej postępowano zgodnie z opisem podanym w rozdziale III.

W wyniku reakcji otrzymano 12,3 g technicznego produktu tj, 87,0 % wydajności w stosunku do furfuralu.

Drugą syntezę przeprowadzono przy użyciu ługu białego jako katalizatora. Zawartość alkaliów ogólnych w tym ługu wynosiła 100 g/dm<sup>3</sup> w przeliczeniu na NaOH.

Przy użyciu tego katalizatora otrzymano 12,0 g technicznego produktu, tj. 85,0 % wydajności w stosunku do furfuralu.

### Badania właściwe

#### 2.4.1. Wpływ pH na reakcję kondensacji furfuralu z acetonem

Do badań użyto kondensatu furfuralowego otrzymanego według metody podanej w rozdziale III.

Kondensat ten charakteryzował się następującymi właściwoś-

ciami:

zawartość furfuralu	- 5,0 %
kwasowość w przeliczeniu na $\text{CH}_3\text{COOH}$	- 1,9 %
zawartość metanolu	- 0,6 %
barwa	- żółtawa.

Kondensację z acetonem przeprowadzono według metody podanej wyżej.

Wyniki zestawiono w tablicy 17.

T a b l i c a 17

Wyniki prób kondensacji acetonu z zawartym w kondensacie furfurałem w zależności od pH mieszaniny reaktywnej

Nr pró- by	Objętość 10 % NaOH $\text{cm}^3$	pH	Ilość pro- duktu kon- densacji g	Barwa produktu
1	10	6,0	-	
2	20	8,0	8,0	jasnożółta
3	30	12,0	10,0	żółta
4	40	13,0	12,0	ciemnożółta
5	50	14,0	11,5	brunatna

W następnej serii doświadczeń stosowano takie same warunki z tym, że jako katalizatora użyto ługu białego o zawartości alkaliów  $100 \text{ g/dm}^3$ .



Wyniki prób zestawiono w tablicy 18.

T a b l i c a 18

Zestawienie wyników prób kondensacji w obecności  
ługu białego jako katalizatora

Warunki reakcji: czas reakcji 6 godzin, temperatura 25°C  
[298K], katalizator - ług biały o zawar-  
tości alkaliów ogólnych 100 g/dm<sup>3</sup>

Nr pró- by	Objętość ługu białego cm <sup>3</sup>	pH	Ilość pro- duktu kon- densacji g	Uwagi
1	10	6,0	-	
2	20	8,0	6,0	w początkowym stadium reakcji wydziela się siarkowodor
3	30	12,0	10,0	"
4	40	14,0	11,0	"
5	50	14,0	10,2	"

Omówienie wyników doświadczeń

Jak widać z danych przytoczonych w tablicy 17 najko-  
rzystniejsze warunki powstawania monomeru FA wystąpiły przy  
użyciu 40 cm<sup>3</sup> 10 %-go NaOH na 200 cm<sup>3</sup> kondensatu.

Otrzymano wtedy 12,0 g monomeru, co stanowi 85 % wydajności  
teoretycznej.

Kondensat techniczny zawiera kwas octowy i mrówkowy, dla-  
tego zużycie katalizatora musi być znacznie większe niż w  
przypadku stosowania do reakcji roztworu czystego furfura-  
lu.

Przeprowadzone doświadczenia wykazują, że monomer FA może być również otrzymany bezpośrednio z kondensatu. Monomer ten jest jednak ciemniejszy od otrzymanego z czystego furfuralu. Możliwe jest, że w układzie tym zachodzą reakcje uboczne, które wpływają na barwę i lepkość monomeru,

Wyniki podane w tablicy 18 wskazują, że katalizatorem może być również żug biały. W trakcie reakcji wydzielą się siarkowodor, prawdopodobnie na skutek działania kwasów organicznych zawartych w kondensacie na siarczek sodowy obecny w żugu białym.

Produkt otrzymany w obecności żugu białego jest ciemniejszy i posiada większą lepkość.

#### 2.4.2. Wpływ ilości acetonu na wydajność reakcji otrzymywania monomeru FA

Reakcja furfuralu z acetonem zależy od wzajemnego stosunku tych reagentów.

Przy stosunku molowym acetonu do furfuralu 1 : 1 otrzymuje się furfurylidenoaceton. Przy nadmiarze furfuralu otrzymuje się dwufurfurylidenoaceton.

Reakcję kondensacji przeprowadzono według metody podanej wyżej.

Do syntezy używano 9,6 g furfuralu tj. 0,1 mola. Ilości acetonu były zmienne - 0,05 mola, 0,1 mola, 0,15 mola i 0,20 mola /2,9 g, 5,8 g, 8,7 g, 11,6 g/.

Ilość użytego katalizatora była stała i wynosiła 4 g NaOH.

T a b l i c a 19

Wyniki prób kondensacji acetonu z furfurałem zawartym w kondensacie w zależności od ilościowego stosunku substratów

Warunki reakcji:

czas 6 godzin, temperatura 25°C [298°K], katalizator NaOH/4g/

Nr próby	Ilość acetonu mol	Ilość otrzymanego monomeru FA g	Barwa produktu
1	0,05	5,0	jasnożółta
2	0,10	10,0	jasnożółta
3	0,15	11,5	brunatnożółta
4	0,20	10,0	brunatnożółta

T a b l i c a 20

Wyniki prób kondensacji acetonu z furfurałem zawartym w kondensacie w zależności od ilościowego stosunku substratów

Warunki reakcji:

czas 6 godzin, temperatura 25°C [298°K], katalizator - żug biały /40 cm<sup>3</sup> o zawartości alkaliów 100 g/dm<sup>3</sup>/

Nr próby	Ilość acetonu mol	Ilość otrzymanego monomeru FA g	Uwagi
1	0,05	4,7	wydziela się siarkowodór
2	0,10	10,0	produkt jest ciemny
3	0,15	10,9	produkt jest ciemny, o dużej lepkości
4	0,20	10,0	produkt jest ciemny, o dużej lepkości

Analizując otrzymane wyniki, zawarte w tablicach 19 i 20 można stwierdzić, że do syntezy monomeru FA z kondensatu furfuralowego należy stosować nadmiar acetonu, który wynosi 1,5 mola na 1,0 mol furfuralu.

#### 2.4.3. Badanie własności wytrzymałościowych próbnego betonu organicznego

Próbki betonu organicznego otrzymane z monomeru FA i grafitu według metody podanej wyżej /patrz rozdział III / wykazały następujące własności wytrzymałościowe:

- Beton organiczny sporządzony z grafitu i monomeru FA w stosunku 3 : 1 wykazywał wytrzymałość na ściskanie od 1200 do 1400 kg/cm<sup>2</sup>;
- Beton organiczny sporządzony z piasku i monomeru FA w stosunku 3 : 1 wykazywał wytrzymałość na ściskanie od 600 do 800 kg/cm<sup>2</sup>.

#### 2.4.4. Badanie własności otrzymanych laminatów

Próbki laminatu otrzymane według metody podanej w rozdziale III.

Otrzymane laminaty moczono przez 7, 14 i 21 dni w 5 %, 10 % i 30 % NaOH w temperaturze pokojowej.

Wyniki badań zestawiono w tabeli 21.

T a b l i c a 21

Wyniki badania odporności laminatów na działanie alkaliów

Czas /dni/	Stężenie NaOH		
	5 %	10 %	30 %
	ubytek masy laminatu w %		
7	0,37	0,51	0,54
14	0,62	1,04	0,66
21	1,63	1,70	0,81

Podane w tabelicy 21 wyniki są wartościami średnimi z 19-tu prób.

Na podstawie przeprowadzonych badań można wyciągnąć wniosek, że badane laminaty są odporne na działanie alkaliów, a szczególnie na działanie 30 % wodorotlenku sodowego.

Laminaty moczone również w 3 % i 10 % kwasie siarkowym przez 7, 14 i 21 dni w temperaturze pokojowej. Wyniki badań zestawiono w tabelicy 22.

T a b l i c a 22

Wyniki badania odporności laminatów na działanie rozcieńzonego kwasu siarkowego

Czas /dni/	Stężenie H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	5 %	10 %
	ubytek masy laminatu w %	
7	2,68	2,72
14	3,05	2,10
21	4,28	4,21

Z przedstawionych w tabelicy 22 wyników można wyciągnąć wnioski, że laminaty są mniej odporne na działanie kwasu siarkowego, a odporne na działanie rozcieńczonych roztworów NaOH.

Z własności mechanicznych przeprowadzono tylko próby wytrzymałościowe na zrywanie. Wyniki przeprowadzonych badań zestawiono w tabelicy 23.

T a b l i c a 23

Wytrzymałość na zrywanie próbek otrzymanych laminatów

Nr próby	Przekrój poprzeczny próbki $\text{cm}^2$	Siła zrywająca  kg	Wytrzymałość na zrywanie  $\text{kg/cm}^2$
1	0,58	418	711
2	0,65	510	774
3	0,57	416	736
4	0,60	470	779
5	0,64	525	862
6	0,58	483	834
7	0,60	495	826
8	0,69	588	849
9	0,60	477	796

Z wyników przedstawionych w tabelicy 23 widać, że wytrzymałość laminatów wynosi od 711 do 862  $\text{kg/cm}^2$ .

## 2.4.5. Omówienie wyników badań, obserwacje

Na podstawie wyników przeprowadzonych doświadczeń można wyciągnąć następujące wnioski:

- istnieje realna możliwość otrzymywania technicznego 2-furfurylidenoacetonu bezpośrednio z kondensatu otrzymywanego przy roztwarzaniu hydrotropowym drewna liściastego
- z otrzymanego technicznego produktu i grafitu otrzymano beton organiczny, który wykazywał wytrzymałość na ściskanie  $1200 - 1400 \text{ kg/cm}^2$ , a beton sporządzony z piasku i monomeru FA /produkt bezpośredniej kondensacji furfuralu zawartego w kondensacie z acetonem/ wykazywał wytrzymałość na ściskanie  $600 - 800 \text{ kg/cm}^2$
- otrzymane laminaty z włókna szklanego i otrzymanego produktu kondensacji wykazują wytrzymałość na zrywanie od 711 do  $862 \text{ kg/cm}^2$ . Laminaty te są odporne na działanie alkaliów.

#### IV. PODSUMOWANIE WYNIKÓW, WNIOSKI

W pracy przeprowadzono próby otrzymywania masy celulozowej o wysokiej zawartości  $\alpha$ -celulozy, ligniny i furfuralu. W oparciu o przegląd literaturowy i przesłanki teoretyczne ustalono, że przez zastosowanie roztwarzania hydrotropowego można „chemicznie rozfrakcjonować drewno liściaste”.

Ostateczne zestawienie otrzymanych wyników jest następujące:

1/. W celu kompleksowego wykorzystania zasadniczych składników drewna liściastego w procesie hydrotropowym należy stosować następujące optymalne warunki warzenia:

- temperatura	165°C [438°K]
- zawartość SO <sub>2</sub> w cieczy warzelnej w stosunku do b.s. drewna	1,5 %
- czas warzenia	6 godzin

W warunkach tych otrzymuje się masę celulozową hydrotropową z wydajnością od 46 do 48 %, o liczbie Kappa od 30 do 45.

2/. Zgodnie z założeniami masę celulozową niebieloną poddano bieleniu stosując tak zwany „stopień tlenowy”.

W wyniku badań określono optymalne warunki bielenia



za pomocą tlenu masy hydretropowej z drewna bukowego brzozeowego.

Warunki te są następujące:

- stężenie masy	20 %
- temperatura	100°C [373K]
- ilość dozowanego NaOH w stosunku do b.s. masy	6 %
- ciśnienie tlenu	6 at [600 kN/m <sup>2</sup> ]
- czas bielenia	90 minut
- ilość dozowanego pretektora MgCO <sub>3</sub> w stosunku do b.s. masy	1 %

Zgodnie z założonym schematem bielenia OHDAD /rozdział III/ otrzymano masę celulozową bieloną z wydajnością 35,1 % w stosunku do bezwzględnie suchego drewna bukowego:

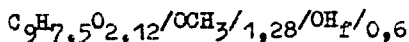
Właściwości tej masy są następujące:

- białkość	93,4 %
- zawartość $\alpha$ -celulozy	94,9 %
- lepkość	15,8 cP
- rozpuszczalność w 10 % NaOH	7,9 %
- liczba miedziowa	0,88

3/3 Wydajność ligniny wynosi 15 - 17 % w stosunku do bezwzględnie suchego drewna. Na podstawie przeprowadzonych analiz zaproponowano wzory półempiryczne jednostek fenylpropanowych otrzymanych lignin:



lignina hydrotropowa bukowa



lignina hydrotropowa brzoźowa

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono w wydzielonych ligninach większą zawartość grup fenolowych niż w ligninach dioksanowych.

Interpretacja wykresów otrzymanych przez frakcjonowanie tych lignin na Sephadex 75 wskazuje, że w trakcie wydzielenia następuje ich częściowa kondensacja z jednoczesną destrukcją /częściowa rozpuszczalność lignin w cieczy warzelnej/.

Zbadano właściwości lignin hydrotropowych otrzymanych z drewna bukowego i brzoźowego.

Stwierdzono, że najlepszą metodą badania lignin jest żelfiltracja. Na podstawie wyników żelfiltracji oraz analizy widmowej w podczerwieni i nadfiolecie można stwierdzić, że własności lignin hydrotropowych zależą od warunków ich otrzymywania. W miarę wzrostu czasu ogrzewania przy niskich wartościach pH zachodzi jednocześnie ich „fragmentaryzacja” /ligniny rozpuszczalne w wodzie/ oraz kondensacja.

4/. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że w optymalnych warunkach opracowanego procesu /pkt 1/ otrzymuje się furfural z wydajnością 5,5 - 6,5 % w przeliczeniu na bezwzględnie suche drewno.

Z otrzymanego w ten sposób furfuralowego kondensatu można otrzymać poprzez kondensację zawartego w nim furfuralu z acetonem tak zwany monomer FA.

Optymalne warunki tej reakcji kształtują się następująco:

- czas reakcji	6 godzin
- temperatura	25°C [298K]
- ilość katalizatora /NaOH/ w stosunku do 5 %-wego kondensata	2 %
- wydajność monomeru FA	88 %
- optymalny stosunek masy furfuralu do acetonu	1 : 1,5

Z otrzymanego monomeru FA uzyskano beton organiczny i laminaty z włókna szklanego.

Beton organiczny sporządzony z grafitu i monomeru FA w stosunku 3 : 1 wykazywał wytrzymałość na ściskanie od 1200 do 1400 kg/cm<sup>2</sup>.

Beton organiczny sporządzony z piasku i monomeru FA w stosunku 3 : 1 wykazywał wytrzymałość na ściskanie od 600 do 800 kg/cm<sup>2</sup>.

Laminaty otrzymane z monomeru FA i waty szklanej wykazywały następujące właściwości:

- dużą odporność na działanie wodorotlenku sodowego,
- średnią odporność na działanie rozcieńzonego kwasu siarkowego.

Na podstawie wyników badań wytrzymałościowych stwierdzono, że wytrzymałość laminatów na zrywanie wynosi od 711 do 862 kg/cm<sup>2</sup>.

Przeprowadzone badania wykazały, że otrzymany bezpośrednio z kondensatu furfuralowego monomer FA może znaleźć szerokie zastosowanie w przemyśle chemicznym jako kit lub spoiwo chemoodporne względnie jako współkomponent do produkcji laminatów, odpornych szczególnie na działanie zasad.

x

x

x

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano dwa patenty:

„Sposób jednoczesnego otrzymywania furfuralu, ligniny i masy celulozowej o wysokiej zawartości  $\alpha$ -celulozy z drewna liściastego" /Nr. patentu P-71447/.

„Sposób otrzymywania pochodnych furfuralu" /Nr zastrzeżenia patentowego P-158048/.

V. WYTYCZNE DO DAJSZYCH  
PRAC BADAWCZYCH

Opracowana przez autora metoda umożliwiła uzyskanie mas celulozowych, furfuralu i ligniny z drewna liściastego.

Dalsze badania w tej dziedzinie winny uwzględnić przedstawione niżej problemy:

- 1/. Opracowanie opłacalności produkcji mas hydrotropowych, furfuralu i ligniny, które to zagadnienie musi być zbadane kompleksowo w skali półtechnicznej. Z uzyskanych danych można będzie wyciągnąć nie tylko wnioski ekonomiczne, ale również rozwiązać zagadnienia aparaturowe.

W stosowanych obecnie metodach przemysłowych wykorzystuje się praktycznie tylko 45 - 55 % substancji drzewnej /w metodzie siarczynowej, wliczając również produkcję etanolu/. Przemysł celulozowy, zainteresowany obecnie w zasadzie tylko w otrzymywaniu mas celulozowych, będzie musiał w najbliższej przyszłości rozwiązać także trudne zagadnienia związane ze skazaniem wód w przyrodzie oraz zanieczyszczeniem powietrza.

Ochrona środowiska jest związana z pełnym wykorzystaniem substancji organicznej drewna, a więc również z produkcją tak zwanych produktów ubocznych. Przyjęty termin „produkty uboczne” nie jest słuszny, gdyż trudno na przykład uznać produkcję etanolu czy furfuralu za uboczną.

Jednym z najważniejszych problemów współczesnej technologii przemysłu celulozowego jest całkowite i kompleksowe wykorzystanie drewna, które jest surowcem drogin.

- 2/. Niezależnie od proponowanej skali półtechnicznej należy prowadzić badania laboratoryjne nad otrzymywaniem mas celulozowych przy użyciu cieczy warzelnych nie emitujących do atmosfery gazów toksycznych i złoonych. Mogą to być również roztwory hydrotropowe stosowane przy niskim module. Po oddestylowaniu furfuralu suchą pozostałość /o większej zawartości ligniny/ należy rozwióknić mechanicznie i poddać utlenianiu tlenem w środowisku alkalicznym w dwóch stopniach.
- 3/. Przeprowadzenie badań nad mechanizmem i kinetyką utleniania za pomocą tlenu w środowisku alkalicznym drewna liściastego.
- 4/. Przeprowadzenie badań nad właściwościami ligniny otrzymanej metodą roztwarzania tlenowo-alkalicznego.

X

X

X

Aktualnie autor prowadzi badania nad otrzymywaniem masy celulozowej wysokojakościowej z drewna bukowego metodą termo - mechaniczno - tlenową.

Według wstępnych badań przy jej zastosowaniu otrzymać można około 5 - 6 % furfuralu i 40 - 42 % masy celulozowej o wysokiej zawartości  $\alpha$ -celulozy. Otrzymać można również utlenioną ligninę o nieznanych jeszcze własnościach.

Wydaje się, że wyniki osiągnięte w niniejszej pracy wskazują na możliwość praktycznego wykorzystania badań w dziedzinie chemii i technologii drewna. Wskazuje to również na celowość kontynuowania odnośnych badań w aspekcie zarówno teoretycznym jak i praktycznym.

## VI. S T R E S Z C Z E N I E P R A C Y

Przeprowadzono badania laboratoryjne nad ustaleniem parametrów roztwarzania drewna liściastego w celu wykorzystania jego głównych składników.

W wyniku tych badań wykazano możliwość pozyskania z drewna liściastego wysokowydajnej masy celulozowej, ligniny oraz furfuralu.

Sposobem, który wykorzystano do „chemicznego rozfrakcjonowania” trzech głównych składników drewna liściastego, to jest celulozy, ligniny i hemiceluloz jest odpowiednio zmodyfikowana metoda hydrotropowa.

Zgodnie z założeniami, masę celulozową hydrotropową o stosunkowo dużej zawartości ligniny poddano specjalnemu bieleniu stosując tak zwane roztwarzanie alkaliczno - tlenowe.

W wyniku badań określono optymalne warunki bielenia. Wydajność masy celulozowej o zawartości 94,1 %  $\alpha$ -celulozy wynosi 35,1 %.

Zbadano własności lignin hydrotropowych otrzymanych z drewna bukowego i brzoźowego. Wydajność tych lignin wynosi 15 - 17 % w stosunku do bezwzględnie suchego drewna. Na podstawie przeprowadzonych analiz wyprowadzony wzory półempiryczne jednostek fenylpropanowych lignin.

Stwierdzono, że najlepszą metodą badania lignin jest zelfiltracja przez Sephadex. Na podstawie rezultatów badań otrzymanych preparatów ligninowych zelfiltracji i badania



ich widm w podczerwieni i nadfiolecie wynika, że własności lignin hydrotropowych zależą od warunków ich otrzymywania.

Zbadano również optymalne warunki otrzymywania furfuralu z wydajnością 5,5 - 6,5 % w przeliczeniu na bezwzględnie suche drewno /z jednoczesnym otrzymywaniem masy celulozowej i ligniny/.

Z otrzymanego kondensatu furfuralowego otrzymano bezpośrednio tak zwany monomer FA. Z monomeru FA otrzymano beton organiczny i laminat z włókna szklanego.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że otrzymany bezpośrednio z kondensatu furfuralowego monomer FA może znaleźć szerokie zastosowanie jako kit względnie spoiwo chemiczne do produkcji betonów organicznych lub jako współkomponent do produkcji laminatów szczególnie twardych.

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano dwa patenty:

- „Sposób jednoczesnego otrzymywania furfuralu, ligniny i masy celulozowej o wysokiej zawartości  $\alpha$ -celulozy z drewna liściastego” /nr patentu PRL P-71447/
- „Sposób otrzymywania pochodnych furfuralu” /nr zastrzeżenia patentowego PRL P-158048/.

## S U M M A R Y

The laboratory investigations were carried out on the hardwood pulping parameters estimation to utilize its basic components.

The possibility of obtaining of cellulose pulp effective, lignin and furfural from the hardwood was established.

The hydrotropic modified method was applied to chemical fractionisation of the hardwood basic components: cellulose, lignin and hemicelluloses.

According to assumptions, hydrotropic cellulose pulp with relative high content of lignin was bleached applying so called alkaline-oxygen pulping.

As a result of investigations the optimal bleaching conditions were estimated. The pulp containing 94,1%  $\alpha$ -cellulose output was 35,1%.

From beech and birch wood obtained hydrotropic lignins characteristic were investigated. The lignins output related to the absolute dry wood was 15 - 17%. On the basis of performed analyses the semi-empiric formulae of their phenylpropane units were calculated.

The best found method of lignins investigation was the gel-filtration through Sephadex. The properties of the hydrotropic lignins depend on production conditions. That is based on results of gel-filtration and infrared and ultraviolet investigations.

The optimal conditions of simultaneous obtaining of fur-

fural with 5,5 - 6,5 % yield related to absolute dry wood were investigated.

From the furfural condensate obtained, the so called monomer FA was fabricated directly. The organic concrete and glass laminate were obtained from the FA monomer.

As the results of investigations carried out it was established that obtained directly from furfural condensate monomer FA could be widely used in chemical industry as a cement or a chemical resistant binding material or as an alkali resistant laminates component.

As the results of investigations performed two patents were granted:

1. The method of simultaneous obtaining of furfural, lignin and cellulose pulp with high content of  $\alpha$ -cellulose from hardwood /Polish Patent No P-74447/.
2. The method of obtaining of furfural derivatives /Polish Patent No P-158048/.

## РЕЗЮМЕ РАБОТЫ

Проведены лабораторные исследования по уточнению параметров растворения /варки/ лиственной древесины для химического использования её основных компонентов.

Во время испытаний подтвердилась возможность получения из лиственной древесины с высоким выходом целлюлозной массы, лигнина и фурфурола.

Использованным для химического разделения на фракции трёх основных компонентов лиственной древесины, т.е. целлюлоза лигнина и гемицеллюлозов способом является гидротроповый метод, соответственно модифицированный.

Согласно предпосылкам, гидротроповая целлюлозная масса с относительно большим содержанием лигнина поддавалась специальному отбеливанию, применяя так называемое алькалическо-кислородное растворение /варку/ .

На основании исследований определены оптимальные условия отбеливания. Выход массы с содержанием 94,1% альфа-целлюлоза равняется 35,1%.

Исследованы свойства гидротроповых лигнинов полученных из буковой и березовой древесины. Получен выход лигнинов равен 15 - 17% по отношению к абсолютно сухой древесине. На основании проведенных анализов получены полуэмпирические формулы их фенилпропановых единиц.

Подтвердилось, что лучшим методом исследования лигнинов является жель-фильтрация на "Сефадоксе". На основании результатов жель-фильтрации и исследования лигнинов

в инфракрасной и ультрафиолетовой областях спектра, можно указать, что свойства гидротропных лигнинов зависят от условий их получения.

Исследованы оптимальные условия одновременного получения фурфурола с выходом 5,5 - 6,5% по отношению к абсолютно сухой древесине.

Из полученного фурфуролового конденсата получен непосредственно так называемый монимер ФА. Из мономера ФА получен органический бетон и стеклоорганический ламинат.

На основании проведенных исследований подтверждено, что полученный непосредственно из фурфуролового конденсата монимер ФА может найти широкое применение в химической промышленности в качестве замазки или химически упорного вяжущего вещества, а также в качестве компонента для получения ламинатов, особенно щелочеупорных.

На основании проведенных исследований получено два патента:

1. Способ одновременного получения фурфурола, лигнина и целлюлозной массы с высоким содержанием альфа-целлюлоза из лиственной древесины

/Патент Польской Народной Республики № П-71447/

2. Способ получения производных фурфурола

/Патент Польской Народной Республики № П-158048/.

=====

VII. L I T E R A T U R A

1. Brecht W.; Wbl. Papierfabr., 102, 619 /1974/
2. Kin Z.: Prz. papiern. 21, 157 /1965/
3. Kin Z. i współpracownicy: Badania nad utylizacją ścieków po produkcji furfuralu. Zespół Technologii Celulozy WSI w Bydgoszczy, 1967. Praca niepublikowana, wykonana na zlecenie ZCP w Świeciu n/W.
4. Kin Z.: Prz.papiern. 25, 369 /1969/
5. Kin Z.: Badania nad utylizacją produktów ubocznych otrzykiwanych przy wstępnej hydrolizie wodnej drewna bukowego /*Fagus silvatica*/, BTN Bydgoszcz, 1966, s.1-67
6. Kin Z., Witkowski Cz.: Hodowla drożdży na hydrolizacie otrzykiwanym z wstępnej hydrolizy wodnej drewna bukowego. Pr.Wydz.Nauk Techn. BTN Bydgoszcz, Zeszyt Nr 1, 13-27 /1966/
7. Kin Z., Witkowski Cz.: Przem. Ferm. i Rolny 6,212/1966/
8. Kin Z., Witkowski Cz.: Przem. Ferm. i Rolny 7,250/1966/
9. Kin Z.: Prz. papiern. 25, 8 /1969/
10. Kin Z.: Papier a Celuloza 29, V 81 /1974/
11. Kin Z.: Sposób otrzykiwania masy celulozowej i nawozu sztucznego. Patent PZL Nr 74171, 1971
12. Kin Z., Merk J.: Prz. papiern. 27, 365 /1971/
13. Anderson L.G., Braddeval B., Lindberg S.: Öster.Papier, Nr 5 /1973/ - na podstawie doniesienia z konferencji IUPAC - Hamburg, wrzesień 1973

14. Ploetz Th.: Reinigung von Blücherabwässern der Zellstoffindustrie mit Aluminium Oxid. Vortrag-Hauptversammlung Ver. Zellechem., 1974 in Baden-Baden
15. Adamski Z.: Badania nad hydrotropowym roztwarzaniem drewna bukowego. WSR Poznań, 1967, s.5,24,25
16. Fabrycy A.: Prace Inst.Cel.Pap. 1, 33 /1958/
17. Kin Z.: Sposób jednoczesnego otrzymywania furfuralu, ligniny i masy celulozowej o wysokiej zawartości  $\alpha$ -celulozy z drewna liściastego. Patent PRL Nr 71447, 1974
18. Pustelnik Cz., Szwarasztajn E.: Zeszyt Problemowy Nauk Rolniczych, Nr 52, 7 /1965/
19. Zalina W.A., Nepenin J.N.: Połączenie wiskoznoej celulozy iz sulfatnoej celulozy wysokiego wychoda. Materiały Nauczno.-Techn. Konferencji, 21-26, Leningrad /1968/
20. Luner Ph., John E.C.: Wpływ czynników chemicznych na zabarwienie mas wysokowydajnych. Międzynarodowe Sympozjum Celulozowe, Łódź /1963/
21. Prosiński St.: Chemia drewna, PWRL, Warszawa 1969
22. Kin Z.: Badania nad kompleksowym wykerzowaniem drewna liściastego /Chemiczne frakcjonowanie drewna liściastego/. BTN Bydgoszcz, Techn.Chem. 2, Nr 6, 38-50 /1972/
23. Mc Kee R.H.: Patent USA 2308564 /1943/
24. Mc Kee R.H.: Ind. Eng. Chem. 38, 382 /1946/
25. Eymery A.: Delignification par les solutions hydrotropiques et etude de la lignine d'extraction, Grenoble, 1954
26. Eymery A.: Holzforschung 1, 176 /1956/
27. Traynard P., Eymery A.: Holzforschung 9, 6 /1955/

28. Traynard P., Eymery A.: Holzforschung 10, 1 /1956/
29. Traynard P., Eymery A.: Holzforschung 10, 2 /1956/
30. Gromow W.S., Odincow P.N.: Trudy Inst. Lesechim. Probl. A.N. Latv. SSR 12, 63 /1957/
31. Gromow W.S.: Izv. A.N. Latv. SSR 2, /1963/
32. Krasnee L.: Chem. Zvesti 2, 142 /1948/
33. Migita N., Nakano I., Hirai S., Takatsuka: wedlug. Ref. Zurn. Chim. 418, 38 /1968/
34. Björkman A.B.: Svensk Pappers. Tildn. 59, 477 /1956/
35. Björkman A.B.: Svensk Pappers. Tildn. 60, 158 /1957/
36. Kin Z.: Lignina - Chemia i wykorzystanie. WNT Warszawa, 1971, s. 1-300
37. Kawamura I., Higuchi T.: J.Soc.Text.Cell.Ind., Japan 6, 196 /1950/
38. Freudenberg K., Piazzolo G.: Ber. 74, 1879 /1941/
39. Hibbert H.: Paper Trade Ind. 113, Nr 4, 35 /1941/
40. Kin Z.: Prz. papiern. 24, 303 /1968/
41. Reznikow W.M., Sienko I.W., Suchaja T.W.: Chim. Drew. 2, 67, /1968/
42. Nikitin W.M.: Chim. Drew. 2, 37 /1971/
43. Kin Z., Jaworski J.: Chemizm hydrolizy wstępnej drewna liściastego. Pr. Wydz. Nauk Techn. BTN Bydgoszcz, Techn. Chem. 5, 3 /1974/
44. Gromow W.S., Chroł L.A., Pendere M.K.: Chim. Drew. 15, 16 /1974/
45. Springer L.: Rate studies of the hydrotropic delignification of aspen wood. University of Wisconsin, 1961 /praca doktorska/



46. Yamanote I. : J.Chem.Sec:Japan Indust. Chem. Sec:  
62, 10 A, 98 /1956/ - według Ref:Zurn.Chim. 45090/1960/
47. Yamanote I., Hata K., Sugaizum i inni: J.Chem.Sec:Japan  
62, 736, 46 A /1959/ - według Ref:Zurn.Chim. 11702  
/1960/
48. Rutkowski J.: Prz.papiern. 17, 203 /1961/
49. Weselowski W.: Prz.papiern. 11, 295 /1955/
50. Praca zbierowa - monografia TAPPI Nr 10 - Oblełka ce-  
lulozy. Goslebumizdat, M - Leningrad, 1957
51. Rapson W.H.: Oblełka celulozy. Monografia TAPPI Nr 27  
Lesn.Prom., Moskwa 1968, s. 4-149
52. Lapińska I.: Prz.papiern. 23, 47 /1967/
53. Kępiński I.: Dwutlenek chloru i chloryny. STN Szczecin,  
1967, s. 157-174
54. Nikitin W.M., Obelenskaja A.W.: Trudy ITA 80, cz.II, 65  
/1958/
55. Nikitin W.M., Obelenskaja A.W., Akim G.: Trudy ITA 91,  
217 /1960/
56. Stupińska H.: Prz.papiern. 27, 348 /1971/
57. Theander O.: Tappi 48, 105 /1965/
58. Sarkanen K.V., Ludwig C.H.: Lignins Occurrence, Forma-  
tion, Structure and Reactions, Wiley - Inter. New York-  
-London, Sydney - Toronto, 1971, s. 1-916
59. Kolmedin H., Samuelson O.: Svensk Paperstidn. och Sven  
pappersfaradlingstidst 75, 9 /1972/
60. Samuelson O., Stolpe I.: Tappi 52, 1709 /1969/
61. Malinen R., Sjöström E.: Paperi ja Pau 54, 451 - 453 ,  
456-458, 461-462, 465-467 /1972/

62. Iwanowa W.I., Flis I.E.: Tappi 56, 65 /1973/
63. Jamieson A., Smedman L.: Tappi 56, 107 /1973/
64. Lowe Kenneth E.: Pulp Pap.Mag.Can. 73, 54 /1973/
65. Lowe Kenneth E.: Pulp and Paper Inter. 15, 54 /1973/
66. Lowe Kenneth E.: Alkaline pulping conference stresses new developments. Pulp and Paper 47, 83 /1973/
67. Mc Closkey I.T., Sinkey I.D., Thompson N.S.: Tappi 58, 56 /1975/
68. Landucci L.L., Sanyer N.: Tappi 58, 60 /1975/
69. Marton R., Brown A., Granzow S.: Tappi 58, 64 /1975/
70. Jamieson A.G., Samuelson O., Smedman J.A.: Tappi 58, 68 /1975/
71. Katsumi Hata, Murao Sage : Tappi 58, 72 /1975/
72. Philips R.B., Mc Intosh D.C.: Tappi 58, 76 /1975/
73. N.N.: Pulp and Paper Int. 15, 58 /1973/
74. Kin Z.: Sposób jednoczesnego otrzymywania furfuralu, ligniny i masy celulozowej o wysokiej zawartości  $\alpha$ -celulozy z drewna liściastego. Patent PRL Nr 71447, 1974
75. Adamski Z.: Zmiany w układzie ligno-celulozowym pod wpływem ksylenosulfonianu sodu jako roztworu buforowego. Polskie Tow.Przyj.Nauk, WNT Poznań, Zeszyt III, 1964
76. Eymery A.: Delignification par les Solutions Hydrotropiques et Etude de la Lignine d'Extraction, Editions de l'Ecole Francaise de Papeterie, Grenoble, 1954, s. 118
77. Gromow W.S., Odincow P.N.: Trudy Inst.Les.Probl. A.N. Latv. SSR 12, 91 /1957/

78. Buchanan M.A., Brauns F.E. i inni: J.Am.Chem.Soc. 71,  
1297 /1949/
79. Traynard F., Eymery A.: Holzforschung 1, 6 /1956/
80. Traynard F., Eymery A.: Holzforschung 2, 43 /1956/
81. Mc Kee R.H.: US Patent 2308564 /1943/ II
82. Mc Kee R.H.: Pulp and Paper Mag. of Can. 2, 64 /1954/
83. Mc Kee R.H.: Ind.Eng.Chem. 38, 382 /1946/
84. Gromow W.S., Chroł J.S.: Swoistwa i ispolzowanie lignin  
soderzaszczych materialow. Tr.Inst.Les.Probl. i Chem.  
Drew. A.N. Latw. SSR 24, 49 /1962/
85. Kalnins A.I., Surna J.A., Zoldners J.A.: Swoistwa i is-  
polzowanie ligninsoderzaszczych materialow. Tr.Inst.Les.  
Probl. i Chem.Drew. A.N. Latw. SSR 24, 65 /1962/
86. Krajeberg Z.H., Grabowski J.K.: Woprosy Chim. i Techn.  
Drew., Tr.Inst.Les.Probl. i Chim.Drew. A.N. Latw. SSR  
21, 69 /1960/
87. Zoldners J.A., Gromow W.S., Surna J.A.: Izd. Zinatne -  
Ryga, Chem.Drew. 2, 129 /1969/
88. Nimz H.: Tappi 56, 124 /1973/
89. Lesiak T., Seyda K.: Chemia stosowana 18, 479 /1974/
90. Lesiak T., Seyda K.: Chemia stosowana 17, 203 /1973/
91. Lesiak T., Prewysz-Kwinto A.: Chemia stosowana 16, 259  
/1972/
92. Lesiak T., Prewysz-Kwinto A.: Chemia stosowana 18, 471  
/1974/
93. Lesiak T. : Chemia stosowana 19, 221 /1975/
94. Lesiak T. : Chemia stosowana 19, Nr 4 /1975/ -

95. Lesiak T., Prewysz-Kwinto A., Seyda K.: Polimery 17, 608 /1972/
96. Cirilin J.A.: Rektyfikacija furfuroła. Lesn. Prom. Moskwa 1971
97. Kuźniewicz W.G.: Issledowanie furanowych soedinenij i sinteza na ich osnowe. Naucz.Trudy Krasnodarskogo Politechn. Inst. 23, Nr 6, 1969
98. Szczerbakow L.: Furfuroł. Gosudar.Izd.Techn.Liter.USSR Kiew, 1962, s. 114-130
99. Kin Z.: Prz.papiern. 25, 369 /1969/
100. Kin Z., Bardyga H.: Synteza pochodnych furfuralu do tworzyw sztucznych. Materiały z Krajowej Konferencji Naukowo-Technicznej „Zastosowanie tworzyw sztucznych w budowie maszyn i urządzeń przemysłowych” NOT Toruń, 1973, s. 5-7
101. Nikołajew A.F.: Sinteticeskie polimery i plasticzeskie masy na ich osnowie. Izd. Chimia ,Leningrad-Moskwa 1964
102. Malicka M.: Badania nad otrzymywaniem monomerów z furfuralu w celu otrzymywania kitów chemooodpornych. Praca dyplomowa wykonana pod kierunkiem Z. Kina w Zespole Technologii Celulozy WSI w Bydgoszczy, 1972
103. Kroboczenko E.W., Prjanisznikow N.I.: Furanowyje smoły, Gosudar.Izd.Techn.Liter. USSR , Kiew 1963
104. Kin Z., Bardyga H.: Zastosowanie pochodnych furfuralu do otrzymywania tworzyw sztucznych. Referat wygłoszony na Krajowej Konferencji Tworzyw Sztucznych w Bydgoszczy, maj 1974. Materiały drukowane, Bydgoszcz WSI s.1-21

105. Kin Z., Surma B.: Zastosowanie metod chromatograficznych w badaniach składu surowców włóknistych i mas celulozowych - materiały nie publikowane, Bydgoszcz, 1968
106. Kin Z., Surma B.: Oznaczanie grup acetylowych w surowcach włóknistych - materiały w przygotowaniu do publikacji, Bydgoszcz, 1969
107. Gromow W.S., Chroń P.A.: Tr.inst.Lesochoz.Probl.i Chim. Drew. A.N. Latw. SSR 25, 43 /1963/
108. Sieber R.: Die Chemischen-Technischen Untersuchungs-Methoden der Zellstoff- und Papier-Industrie. Springer - Verlag, Berlin 1951
109. Modrzejewski K. : Metody badań w przemyśle celulozowo - papierniczym, Łódź 1966
110. Virkola N.E., Järvelä O., Verttinen V.: Paperi ja Puu 45, 457 /1963/
111. Virkola N.E., Järvelä O. Variainen V.: Paperi ja Puu 47, 575 /1965/
112. Virkola N.E., Vartiainen V.: Tappi 47, 765 /1964/
113. Virkola N.E.: Svensk Papperstidn. 62, 477 /1959/
114. Pepper J.M., Baylis E., Adler E.: Can.J.Chem. 37, 1241, /1959/
115. Grusznikow O.P., Elkin W.W.: Dostizhenija i problemy khimii lignina, Nauka - Moskwa 1973, s. 46
116. Możejko L.N., Janzems W.R., Upite G.F.: Izd. Zinatne - Ryga, Chim.Drew. 2, 89 /1968/
117. Pepper J.: Can.J.Chem. 40, 1026 /1962/
118. Sokołowa A.A., Żdanowa R.S.: O chemosorbciionnom metode analiza kisłych grupp w ligninie chwojnych - Sowremen-

- nyje metody issledowanija w chemii lignina. Materiały Wses.Les.Inst., Archangielsk 1970, s. 69
119. Kin Z.: Otrzymywanie syntanów garbujących z lignin technicznych, BTN Bydgoszcz, 1965
120. Bobrański B.: Analiza ilościowa związków organicznych, PWN Warszawa, 1956
121. Bardyga H.: Synteza pochodnych furfuralu i ich zastosowanie do żywic chemooodpornych. Praca dyplomowa wykonana pod kierunkiem Z. Kina w Zespole Technologii Celulozy WSI w Bydgoszczy, 1973
122. Praca zbiorowa: Woprosy ispolzowanija pentozansoderżaszczego syrja. Trudy Wses.Sow.Izd. AN Latwiskoj SSR Ryga 1958
123. Gromow W.S., Odincow P.N.: Tr.Inst.Lesochozj. Probl. AN Latw. SSR 12, 79 /1957/
124. Gromow W.S., Tupurejne A.D.: Tr.Inst.Lesochozj. Probl. i Chim.Drew. AN Latw. SSR 19, 169 /1960/
125. Jayne G., Rosenstock K.H.: Wochenbl. f. Papierfabr. 23/24, 109 /1958/
126. Czupka E.I. : Chim.Drew., Zinatne - Ryga 3, 75 /1969/
127. Bogomołow B.D.: Sowremennyje metody issledowanija w chemii lignina. Materiały Wses.Lesotechn.Inst., Archangielsk 1970, s. 37-52
128. Praca zbiorowa: Chimija i ispolzowanie lignina. Zinatne - Ryga, 1974 s. 107 - 112
129. Reznikow W.M.: Chim.Drew., Zinatne - Ryga 4, 5 /1969/
130. Alekseew A.D., Reznikow W.M.: Chim.Drew., Zinatne - Ryga, 4, 49 /1969/

131. Alekseew A.D. : Chim.Drew., Zinatne - Ryga 9,57 /1971/
132. Forss K., Stenlund B.: Paperi ja Puu 1, 93 /1969/
133. Silverstein R.M., Bassler G.C.: Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych, PWN Warszawa, 1970
134. Pilipczuk J.S. : Wozmożnosti izuczenija lignina s pamoszozju IR - spektroskopii. Chimija i ispolzowanije lignina, Zinatne - Ryga, 1974 s. 134
135. Grusznikow O.A., Elkin W.W.: Dostizenija i problemy chimii lignina. Nauka - Moskwa , 1973 s. 94-100
136. Hergart H.L.: J.Organ.Chem. 25, 405 /1960/
137. Lindberg J.: Paperi ja Puu 43, 672 /1961/
138. Uilmer A., Schorwing P.Z.: Phys.Chem., A 168, 81 /1934/
139. Aulin-Erdtman G., Sander R.: Acta Chem.Scand. 22, 1187 /1968/
140. Polcin J., Rapson W.H.: Pulp Paper Mag.Can. 70, T 755 /1969/
141. Kin Z.: Sposób otrzymywania pochodnych furfuralu. Patent PRL nr P-158048, 1972







Biblioteka Główna ATR  
w Bydgoszczy

433

Ox

1315

10-