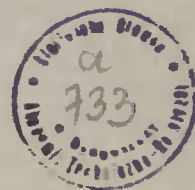


AKADEMIA TECHNICZNO-ROLNICZA  
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH  
W BYDGOSZCZY

ZESZYTY NAUKOWE NR 115

CHEMIA  
I TECHNOLOGIA CHEMICZNA 7



*Materiały z Sympozjum pt.: „Krajowe osiągnięcia  
w badaniach nad ligniną i jej wykorzystaniem”*

BYDGOSZCZ — 1985



AKADEMIA TECHNICZNO-ROLNICZA  
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH  
W BYDGOSZCZY



ZESZYTY NAUKOWE NR 115

**CHEMIA**  
**I TECHNOLOGIA CHEMICZNA 7**

BYDGOSZCZ — 1985

**PRZEWODNICZĄCY KOMITETU REDAKCYJNEGO**

doc. dr hab. Juliusz Skonieczny

**OPINIODAWCY:**

prof. dr hab. inż. Zygmunt Kin

prof. dr hab. inż. Włodzimierz Surewicz

**REDAKTOR NAUKOWY**

dr Danuta Lango

**OPRACOWANIE REDAKCYJNE I TECHNICZNE**

mgr Halina Koziółkiewicz, Zbigniew Gackowski

Wydano za zgodą Rektora  
Akademii Techniczno-Rolniczej  
w Bydgoszczy

ISSN 0208-6360

**WYDAWNICTWO UCZELNIANE AKADEMII TECHNICZNO-ROLNICZEJ  
W BYGOSZCZY**

---

Wyd. I. Nakład 100 + 50. Ark. wyd. 7,4. Ark. druk. 6,7. Papier wł. III 80 g.  
Oddano do druku w styczniu 1985 r. Druk ukończono w marcu 1985 r. Zam.  
nr 434/85. Cena 90 zł. MNSzWiT TR. H-9.

Prasowe Zakłady Graficzne RSW „Prasa—Książka—Ruch”, Bydgoszcz, ul. Dwor-  
cowa 13.

# S p i s   t r e ś c i

	str.
P r z e d m o w a .....	5
Bernard Torzewski - Dwadzieścia lat Zakładu Technologii Drewna i Celulozy Instytutu Technologii i Inżynierii Chemicznej ATR w Bydgoszczy .....	7
Zygmunt Kin - Postęp wiedzy na temat lignin i ich wykorzystania ..	11
Zefiryn Adamski, Marian H. Zieliński - Z badań nad mikologiczną delignifikacją drewna .....	21
Zefiryn Adamski, Marian H. Zieliński - Zmiany ligniny spowodowane działaniem przesączów czynnych z hodowli grzybów szarego rozkładu drewna .....	29
Włodzimierz Prądzyński - Wpływ oddziaływania ultradźwięków na drewno i zawartość w nim ligniny .....	35
Paweł Wandelt - Kinetyka katalizowanej delignifikacji drewna w środowisku alkalicznym .....	47
Anna M. Płonka, Jan Rutkowski, Ryszard Szopiński - Przemiany ligniny podczas delignifikacji masy celulozowej za pomocą ozonu .....	51
Jerzy Jaworski - Przemiany ligniny w procesie delignifikacji alkaliczno - tlenowej .....	57
Henryk Wawrzyniak - Postęp w wytwarzaniu waniliny z ługów posiarczynowych .....	63
Zygmunt Kin, Bogdan Kłosowski - Zastosowanie lignin technicznych w hutnictwie miedzi .....	70
Zygmunt Kin, Elżbieta Przybyłek - Postęp w otrzymywaniu dyspergatorów z lignin technicznych .....	83
Zdzisław Czechowski, Tomasz Gawęcki, Roman Zakrzewski - Analiza termiczna przemysłowej celloligniny .....	89
Zefiryn Adamski - Próby hydrofobizacji drewna i produktów włóknistych za pomocą ligniny .....	95
Zygmunt Kin, Jerzy Jaworski - Charakterystyka ligniny kory bukowej.	103

Otwarcie Sympozjum „Krajowe osiągnięcia w badaniach nad ligniną i jej wykorzystaniem”.



Na mównicy prof. dr hab. inż. Zygmunt KIN (członek Komitetu Technologii Drewna PAN), (od lewej) prof. dr hab. inż. Włodzimierz SUREWICZ (przew. Sekcji Chemicznej Komitetu Technologii Drewna PAN) i prof. dr hab. inż. Ryszard BABICKI (członek Korespondent PAN, przew. Komitetu Technologii Drewna PAN)

## PRZEDMOWA

Lignina jest jednym z trzech głównych składników drzew i większości innych roślin. Jej zawartość w drewnie wynosi 20 do 30%, w słomie zbożowej i trzcinie - ok. 20%. Przy chemicznym przerobieniu drewna na masy celulozowe, a także w procesach jego scukrzania /hydrolizy/, przerobu na furfural i wiele innych produktów chemicznych, lignina stanowi składnik negatywny i jest głównym komponentem odpadów poprodukcyjnych. Ponieważ ilość drewna poddawanego przerobowi chemicznemu wynosi w skali świata kilkaset milionów metrów sześciennych rocznie, przeto zagadnienie racjonalnego wykorzystania zawartych w nim związków ligninowych ma ogromne znaczenie gospodarcze. Ma ono duże znaczenie również w Polsce, gdzie z pozyskiwanej rocznie ilości ok. 23 milionów metrów sześciennych drewna ok. 15% zużywa się do przerobu chemicznego, a ilość powstających przy tym odpadkowych związków ligninowych wynosi ok. 400 tys. ton rocznie.

Bardzo złożona i nie w pełni jeszcze poznana budowa chemiczna ligniny wielce utrudnia jej przemysłowe wykorzystanie w charakterze surowca chemicznego. Jest ono jednak konieczne zarówno ze względu na dużą potencjalną wartość ligniny jako surowca do wyrobu setek cennych związków i produktów /wanilina, dyspergatory, garbniki, plastyfikatory, spoiwa, kleje i in./, jak też z uwagi na dużą szkodliwość substancji ligninowych zawartych w odpadach przemysłu celulozowego i chemicznego dla odbiorników wodnych.

Podane wyżej okoliczności sprawiają, że niemal we wszystkich krajach spory potencjał placówek naukowych przeznaczają się na badania nad ligniną i jej wykorzystaniem. W Polsce, zarówno liczba placówek zajmujących się powyższą problematyką, jak też zakres prowadzonych przez nie prac są, niestety, nader skromne. Tym bardziej potrzebne jest upowszechnianie osiągnięć tych placówek oraz wymiana informacji i poglądów pracowników nauki i przemysłu zainteresowanych problematyką lignin. Celowi temu służyło sympozjum zorganizowane przez Sekcję Chemicznej Technologii Drewna Komitetu Technologii Drewna Polskiej Akademii Nauk przy współudziale Zakładu Technologii Drewna i Celulozy Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy, które odbyło się na terenie ATR w dniu 26 maja 1983r.

W sympozjum uczestniczyło 69 osób, które reprezentowały wszystkie krajowe jednostki zainteresowane tematyką tego spotkania. Na program sympozjum złożył się wprowadzający referat przeglądowy, przygotowany przez gospodarza imprezy prof. dr hab. inż. Zygmunta Kina, oraz 12 komunikatów i doniesień naukowych, których tematykę stanowiły zagadnienia przemian ligniny pod wpływem różnych oddziaływań oraz praktycznych zastosowań związków ligninowych w różnych dziedzinach gospodarki. Prelekcje były interesujące i niemal wszystkie z nich wywołały ożywione dyskusje.

Bydgoskie sympozjum ocenione zostało przez jego uczestników i organizatorów jako impreza udana i pożyteczna. Obok wniesienia nowych wartości poznawczych oraz pożytecznej wymiany informacji i poglądów, sympozjum to wykazało, że krajowe osiągnięcia w badaniach nad ligniną i jej wykorzystaniem są nadal skromne i że dystans dzielący naszą naukę i praktyczne osiągnięcia w zakresie problematyki ligninowej od przodujących w tej dziedzinie krajów /USA, Kanada, ZSRR, Japonia, kraje skandynawskie/, niestety utrzymuje się.

W imieniu Prezydium Komitetu Technologii Drewna PAN pragnę wyrazić podziękowanie Władzom Uożelnianym ATR w Bydgoszczy za wydanie drukiem materiałów sympozjum ligninowego i utrwalenie tym samym jego dorobku.

WŁODZIMIERZ SUREWICZ  
Przewodniczący Sekcji  
Chemicznej Technologii Drewna  
Komitetu Technologii Drewna PAN



DWADZIEŚCIA LAT ZAKŁADU TECHNOLOGII DREWNA I CELULOZY  
INSTYTUTU TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ ATR  
W BYDGOSZCZY

Bernard Torzewski

Początki działalności bydgoskiego ośrodka akademickiego, kształcącego kadry dla przemysłu celulozowo-papierniczego sięgają roku 1963. Przy pomocy Zjednoczenia Przemysłu Papierniczego nastąpił szybki rozwój kadrowy i bazy materialnej Zakładu, co umożliwiło we wrześniu 1966 r. w ramach nowo utworzonego Wydziału Technologii Chemicznej, wydzielenie z Zakładu Chemii Ogólnej - Zakładu Papiernictwa, a później Zakładu Technologii Drewna i Celulozy.

Początki działalności były skromne i trudne. Zakład otrzymał część pomieszczeń po Studium Nauczycielskim, nieprzystosowanych do prowadzenia działalności naukowej i dydaktycznej z zakresu papiernictwa. Jednak dzięki ogromnemu zaangażowaniu wszystkich pracowników Zakładu, po roku prac organizacyjnych, pracownie naukowe i dydaktyczne nadawały się do normalnej pracy. Początkowo prowadzono studia systemem wieczorowym, a od roku 1968 zaczęto systematyczne kształcenie technologów dla przemysłu celulozowo-papierniczego w ramach studiów dziennych. W roku 1973 uruchomiono na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej zaoczne studia z zakresu papiernictwa, a w roku 1980 - eksternistyczne magisterskie studia uzupełniające z tej specjalności. W ciągu minionych 20 lat na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej dyplomy magistra inżyniera lub inżyniera specjalności technologia celulozy uzyskało 330 absolwentów. Przeważająca większość absolwentów zatrudniona została zgodnie z ukończoną specjalnością, pełniąc odpowiedzialne funkcje techniczne w przemyśle. Niektórzy z nich zajmują obecnie kierownicze stanowiska, biorąc udział w wytyczaniu kierunków dalszego rozwoju branży papierniczej.

Poważne są również osiągnięcia Zakładu w dziedzinie kształcenia kadry i doksztalcania pracowników przemysłu. Dotychczas w Zakładzie zakończono jeden przewód habilitacyjny oraz dwa przewody doktorskie. Poważnie zaawansowana jest jedna praca habilitacyjna oraz dwa dalsze przewody doktorskie. W latach 1965-1967 szkolono w Zakładzie pracowników z wykształceniem średnim i wyższym technicznym dla potrzeb Kombinatu Celulozowo - Papierniczego w Świeciu n/W. Od roku 1980 kształcą się w Zakładzie, w ramach eksternistycznych studiów magisterskich z zakresu papiernictwa, absolwentów studiów inżynierskich, zatrudnionych w zakładach celulozowo - papierniczych.

Działalność naukowo-badawcza Zakładu Technologii Drewna i Celulozy obejmuje szeroki zakres zagadnień z dziedziny celulozownictwa, papiernictwa i wykorzystania produktów ubocznych.

W dziedzinie celulozownictwa i wykorzystania produktów ubocznych najważniejszymi tematami obszernych badań podstawowych były - chemiczne wykorzystanie składników drewna liściastego, intensyfikacja procesu hydrolizy i warzenia siarczanowego drewna liściastego, przemiany lignin w procesach hydrolizy wstępnej i delignifikacji drewna, badania nad biochemicznym przerobem odpadów przemysłu celulozowo-papierniczego, wpływ roztwarzania siarczanowego na wydajność i jakość wydzielanych substancji żywiczych, wykorzystanie przemysłowych odpadów drewna.

W dziedzinie papiernictwa najważniejsze prace dotyczyły badań mechanizmu procesu mielenia, chemizacji procesów przygotowania masy papierniczej oraz reologicznych właściwościach mas włóknistych.

Poważny jest także dorobek publikacyjny pracowników Zakładu. Wyraża się on liczbą 150 ogłoszonych drukiem prac naukowych w czasopismach krajowych i zagranicznych, uzyskaniem 12 patentów, opracowaniem 5 podręczników i skryptów zawierających wiadomości w ujęciu odpowiadającym potrzebom studiów akademickich oraz wymaganiom praktyki w chemicznym przerobie drewna. Monografie takie, jak np. „Lignina - chemia i wykorzystanie” oraz „Hemicelulozy - chemia i wykorzystanie” /autor prof.dr hab.inż. Z.Kin/ stanowią swego rodzaju wydarzenia wydawnicze.

Żywy był również udział pracowników Zakładu w konferencjach naukowo-technicznych i sympozjach w kraju i za granicą. Na szczególne podkreślenie zasługuje zorganizowanie w Bydgoszczy w 1975 roku, pierwszego w kraju międzynarodowego Sympozjum na temat „Ligniny - chemia i technologia” z udziałem przedstawicieli świata nauki 12 krajów. Ta forma działalności przyczyniła się do nawiązywania cennych kontaktów naukowych z wybitnymi uczonymi i specjalistami w dziedzinie celulozownictwa i chemii drewna.

Zadania dydaktyczno-wychowawcze oraz badawcze Zakładu były realizowane na tle różnorodnych powiązań z przemysłem. Dla bezpośrednich potrzeb przemysłu wykonano 24 prace zlecone. Prace te obejmowały wiele różnych zagadnień i zostały wykorzystane z pożytkiem dla gospodarki narodowej. Z dziedziny technologii mas włóknistych i produktów ubocznych należy wymienić: intensyfikacja procesu hydrolizy i warzenia siarczanowego drewna bukowego /ZCP w Świeciu n/W/, roztwarzanie dwustopniowe drewna świerkowego i sosnowego /ZCP we Włocławku/, wykorzystanie hydrolizatu bukowego do produkcji furfuralu i otrzymywania drożdży /ZCP w Świeciu n/W/, otrzymywanie furfuralu, węgla aktywnego i nawozu humusowo-azotowego z odpadów korowania papierówki bukowej /ZCP w Świeciu n/W/, otrzymywanie dyspergatorów z ługów posiarczynowych /ZCP we Włocławku, „Zachem” w Bydgoszczy/, utylizacja celloligniny, opracowanie oceny porównawczej wydajności waniliny uzyskiwanej w procesie hydrolizy ciśnieniowej z ługów posiarczynowych z Zakładów Celulozowo-Papierniczych w Niedomicach i we Włocławku /KZKS we Włocławku/. W zakresie papiernictwa opracowano technologię klejów papierniczych wzmocnionych na bazie oleju talowego /ZCP w Świeciu n/W/

oraz wytwarzanie tektury surowej z zastosowaniem masy defibratorowej/BZP w Bydgoszczy/. W dziedzinie tworzyw sztucznych opracowano żywice acetonowo-furfuralowe i oparte na nich kity chemoodporne /ZCP w Świeciu n/W/ oraz plastobeton /Instytut Górnictwa Politechniki Wrocławskiej/.

Tak przedstawia się w skrócie wykaz prac wykonanych dla przemysłu przez pracowników Zakładu Technologii Drewna i Celulozy w ciągu 20 lat. Jednakże współpraca z przemysłem nie ogranicza się wyłącznie do prowadzenia prac badawczych. Pracownicy nauki Zakładu uczestniczą również w pracach rad naukowych i naukowo-technicznych jednostek organizacyjnych przemysłu. Opracowywali opinie i koreferaty do różnych zamierzeń technologicznych i inwestycyjnych.

Dotychczasowe osiągnięcia dydaktyczne, naukowo-badawcze, a także opracowany w ostatnim okresie perspektywiczny program rozwoju Zakładu Technologii Drewna i Celulozy, pozwalają sądzić, że działalność prowadzona w ciągu 20 lat będzie się rozwijać jeszcze szerzej i lepiej.

#### LITERATURA

- [1] Adamski Z.: Prz. papiern., 37, 6, 237 /1981/
- [2] Bardyga H.: Prz. papiern., 33, 2, 78 /1977/
- [3] Bieguszevska C., Frackiewicz C., Kubiński J.: Bibliografia publikacji pracowników ATR, lata 1974 - 1978. Pr. Bibl. Gł. nr 3, ATR Bydgoszcz /1980/
- [4] Czudakow M.I.: Gidroliznaja i lesochimiczeskaja promyslennost, 25, 3, 33 /1973/
- [5] Kikiewicz Z., Jaworski J.: Prz. papiern., 31, 12, 467 /1975/
- [6] Kubiński J., Muchowska M., Barwicka E.: Bibliografia dorobku piśmienniczego pracowników byłej Wyższej Szkoły Inżynierskiej im. J.J. Śniadeckich w Bydgoszczy za lata 1951 - 1973. Pr. Bibl. Gł. nr 1, ATR Bydgoszcz /1974/
- [7] Roszak J., Torzewski B.: Nauki techniczne /w/ : Nauka i Szkolnictwo Wyższe w Bydgoszczy, BTN Bydgoszcz /1980/
- [8] Sarnecki K.: Prz. papiern., 28, 5, 169 /1972/
- [9] 20 lat Wyższej Szkoły Inżynierskiej im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich w Bydgoszczy 1951 - 1971. Kujawsko-Pomorskie Towarzystwo Kulturalne /1972/



POSTĘP WIEDZY NA TEMAT LIGNIN I ICH WYKORZYSTANIA

Zygmunt Kin

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej ATR  
w Bydgoszczy

Ługi powarzelne z produkcji mas celulozowych zawierają duże ilości związków ligninowych. Przy wytwarzaniu mas metodą siarczynową mają one postać lignosulfonianów, a przy ich produkowaniu metodą siarczanową- występują w postaci związków alkali- i tioligninowych.

W procesie hydrolizy drewna powstają znaczne ilości ligniny hydrolytycznej. Przy otrzymywaniu furfuralu z drewna liściastego jako produkt uboczny powstaje tak zwana cello lignina, zawierająca około 40% lignin.

Właściwe wykorzystanie ligniny stanowi przeto ważne zagadnienie w gospodarce surowcowej i materiałowej. Racjonalny przerób tego poważnego ilościowo składnika drewna /20-30%/, uważanego wciąż jeszcze za częściowo uciążliwy produkt odpadowy, ma także istotne znaczenie dla ochrony wód przed zanieczyszczeniem.

L i g n o s u l f o n i a n y

Ług posiarczynowy - produkt uboczny w fabrykach masy celulozowej siarczynowej - zawiera 55% lignosulfonianów, około 25% cukrów i około 20% kwasów organicznych. Z zawartych w tym ługu heksoz produkuje się etanol, z pentoz - drożdże. Pozostałość zagęszcza się w wyparkach do 50-60% suchej pozostałości. Znaczną część tych koncentratów przerabia się na lignosulfoniany.

Lignosulfoniany z ługów posiarczynowych można strącać chemikaliami, np. chlorkiem sodowym lub wapniowym, aminami, alkaliami, wodorotlenkiem wapniowym itp. Praktyczne zastosowanie w przemyśle znalazła jedynie metoda Howarda, która polega na strącaniu kompleksu lignosulfonowego wodną zawiesiną wodorotlenku wapniowego. Wytrąconą sól zasadową lignosulfonianu można ponownie przeprowadzić do roztworu przez zakwaszenie.

Zasadowy lignosulfonian wapniowy w postaci 70-procentowej pasty jest używany do budowy nawierzchni drogowych.

Zużycie lignosulfonianów w świecie wynosi około  $70 \cdot 10^4$  ton. Ich produkcja jest znacznie większa i wynosi przykładowo [3, 29, 39]:

W USA	$176 \cdot 10^4$ ton
w ZSRR	$150 \cdot 10^4$ ton
w Japonii	$55 \cdot 10^4$ ton
w Finlandii	$60 \cdot 10^4$ ton
w Polsce	około $6 \cdot 10^4$ ton

Z lignosulfonianów otrzymuje się użyteczne substancje niskocząsteczkowe i wysokocząsteczkowe.

#### Produkty niskocząsteczkowe

Z substancji niskocząsteczkowych potrzebnych w gospodarce otrzymuje się przede wszystkim wanilinę. Przemysłowe procesy otrzymywania waniliny, oparte na ogrzewaniu żugów posiarczynowych pod ciśnieniem, opracowano w latach 30-tych i ulepszono w latach 50-tych. W 1938 roku wybudowano dwie fabryki waniliny, jedną w USA, drugą w Kanadzie. Stosowana w nich technologia oparta jest na badaniach Tomlinsona i Hibberta [4]. Wydajność waniliny z lignosulfonianów zależy od wielu czynników, a przede wszystkim od zawartości grup sulfonowych w lignosulfonianach i sposobu utleniania. Najlepsze wyniki otrzymuje się z frakcji lignosulfonianów o dużej zawartości grup sulfonowych. Tlen, powietrze i inne utleniacze pozwalają otrzymywać wanilinę z praktyczną wydajnością 12% licząc na ligninę.

Firma „Monsanto” w Seattle, USA produkuje wanilinę z wywaru posiarczynowego z wydajnością 10% licząc na ligninę; jako katalizator stosuje tlenek miedziowy [14, 20].

Stosowanie wodorotlenku sodowego w procesie otrzymywania waniliny jest drogie, dlatego w fabryce Thorold w Kanadzie, należącej do Ontario Paper Co., opracowano metodę otrzymywania waniliny z rozcieńczonych żugów, używając do alkalizacji wodorotlenku wapniowego i tylko nieznaczne ilości wodorotlenku sodowego. W fabryce tej, wytwarzającej 240 ton celulozy siarczynowej niebielonej na dobę z wydajnością 54%, powstaje około 2000 m<sup>3</sup> żugu na dobę; produkcja waniliny wynosi 8-9 ton na dobę, roczna produkcja - 3200 ton. Z wyliczeń wynika, że z 1 m<sup>3</sup> żugu posiarczynowego o d = 1,050 otrzymuje się 4-4,5 kg waniliny. W Polsce wskaźnik ten jest czterokrotnie niższy.

W Norwegii firma Borregaard produkuje wanilinę z żugów posiarczynowych wapniowych na licencji amerykańskiej, w ilości 1000 ton rocznie.

W ZSRR produkuje się wanilinę z żugów posiarczynowych w Kombinacie Celulozowo-Papierniczym w Sjasie.

W Polsce otrzymuje się wanilinę z wywaru posiarczynowego według metody opracowanej w latach 50-tych [17, 18, 24].

Światowa produkcja waniliny z lignosulfonianów według jednych źródeł wynosi 5300 ton [29], według innych 7000 ton rocznie [3].

Przyjmując cenę 15 dolarów za 1 kg, wartość rocznej produkcji waniliny wynosi 7000 x 15000 = 105 milionów dolarów. W fabryce Thorold jest ona około 2 razy większa od wartości zasadniczego produktu, to jest masy celulozowej.

Z innych substancji niskocząsteczkowych otrzymywanych z lignosulfonianów należy wymienić: 4-hydroksybenzaldehyd, kwas wanilincowy, kwas 4-p-alkoksybenzylowy /termoplastyczne ciekłe kryształy/, oraz pochodne styrenu zawierające grupę hydroksylową, gwajacylową i syryngową. Czynione są próby otrzymywania z tych pochodnych włókna poliestrowego [3].

Według znanych obecnie patentów, żugi posiarczynowe, a szczególnie tak zwane desulfonowane lignosulfoniany /oksosulfolignina/ mogą być konkurencyjne dla ropy naftowej.

Lignosulfoniany desulfonuje się dwustopniowo wodorotlenkiem wapniowym lub sodowym w podwyższonej temperaturze, a następnie - po zakwaszeniu do pH 2-3 - otrzymuje się niskosulfonowane lignosulfoniany /sulfoksy lignina jest również produktem odpadowym w fabrykacji waniliny/. W celu otrzymania fenoli lub ich pochodnych sulfoligninę miesza się z frakcją olejową, zawierającą wyższe fenole, do otrzymanej pasty dodaje się katalizator i poddaje uwodornieniu w temperaturze 643-704 K /370-430°C/ przez 0,5 do 4 godzin, z początkowym ciśnieniem wodoru 10 MPa. Po zakończonej reakcji z mieszaniny oddziela się katalizator, a frakcję ciekłą poddaje się destylacji. Na tej drodze można otrzymać około 44% moncfenoli i 20-25% oleju zawierającego wyższe homologi, które zawraca się do reakcji /do sporządzania pasty/. Frakcja moncfenolowa składa się głównie z fenolu, o-krezolu, p-krezolu, p-etylo i p-propylofenolu.

Przez karbonizację sulfolignin i późniejszą rozkładową destylację można otrzymać węgiel aktywny i frakcję zawierającą do 30% fenoli [5,30].  
P r o d u k t y   w y s o k o c z ą s t e c z k o w e

D y s p e r g a t o r y. Niemodyfikowane lignosulfoniany, z uwagi na ich właściwości powierzchniowo-czynne, są stosowane w fabrykacji materiałów budowlanych, a zwłaszcza w przemyśle cementowym i ceramicznym.

Przez dodanie 0,5% lignosulfonianów do klinkieru osiąga się wzrost płynności masy mineralnej, co pozwala zmniejszyć ilość wody do przygotowania szlamu w cementowym piecu wypalającym. Wydajność cementu z pieca wzrasta o 7 do 10%, przy jednoczesnej oszczędności paliwa.

Lignosulfoniany stosuje się również w produkcji cegły, płyt gipsowych, fajansu [30].

Lignosulfoniany niemodyfikowane i modyfikowane są używane do produkcji dyspergatorów, stosowanych w barwnikarstwie. Opracowano szereg dyspergatorów do produkcji barwników zawieszinowych: Wanilon, Reveal, Algol, Syreveal, Difereveal [16, 22, 23]. Syreveal jest produkowany w Zakładach Chemicznych w Bydgoszczy i z powodzeniem zastępuje niektóre importowane dyspergatory.

Stężone lignosulfoniany są stosowane w Polsce jako lepiszcze w przemyśle miedziowym. Wyniki prowadzonych w tym zakresie prac badawczych pozwalają przypuszczać, że również ługi czerwone z roztwarzania obojętnosiarozynowego, zawierające lignosulfoniany o niskim stopniu zulfonowania, będą mogły znaleźć zastosowanie jako spoiwa w przemyśle miedziowym [11, 12, 25].

W ZSRR i NRD lignosulfoniany są stosowane w następujących dziedzinach: w odlewnictwie, w przemyśle spożywczym - do produkcji pasz /jako spoiwo/, jako koagulant ścieków białkowych w przemyśle mięsnym /prace na ten temat są prowadzone w Zakładzie Technologii Drewna i Celulozy - ATR Bydgoszcz oraz Politechnice Gliwickiej - Instytut Ochrony Środowiska/, w przemyśle chemicznym - do produkcji węgla i w przemyśle naftowo - wiertniznym - w procesie wiercenń szybów [35].

Przez kondensację z różnymi związkami organicznymi otrzymuje się z lignosulfonianów syntetyczne garbniki, które pod pewnymi względami nie ustępują garbnikom roślinnym [16].

Kwasy lignosulfonowe są polielektrolitami, zawierają grupy liofilowe -  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ . Można z nich otrzymywać jonity, należy tylko ten wielofunkcyjny polielektrolit przekształcić w produkt nierozpuszczalny w wodzie. Kationity z łągów posiarczykowych, otrzymywane pod nazwą „Ligninity” mają zdolność wymienną 2,0 - 2,5 mwał/g [15, 28, 36].

Wśród innych sposobów wykorzystania lignosulfonianów należy wymienić zastosowanie zdesulfonowanej ligniny powanilinowej do wyrobu mieszanek gumowych, tworzyw sztucznych, jako wypełniacz insektycydów [31].

Przez działanie amoniakiem na roztwory lignosulfonianów w temperaturze 393 K /120°C/ w obecności tlenu powietrza przy ciśnieniu [2] MPa otrzymuje się preparat zawierający około 29% związanego azotu. Otrzymana substancja może służyć jako organiczny nawóz wolno przyswajalny przez glebę [5, 27, 28].

Z lignosulfonianów łatwo jest wytwarzać mikroelementowe nawozy - w Polsce ich produkcja została uruchomiona w Fabryce Celulozy w Niedomicach [4]. Również w Zakładzie Technologii Drewna i Celulozy ATR opracowano technologię produkcji chelatów mikroelementowych pod nazwą „Ligantty”.

Całkowite wykorzystanie suchej substancji łągów pocelulozowych zawierających lignosulfoniany i substancje redukujące zostało wykorzystane w metodzie, w której pentozy poddaje się konwersji do furfuralu wobec katalizatorów w podwyższonej temperaturze; jednocześnie zostają spolimeryzowane kwasy lignosulfonowe, które mogą być potem wykorzystane, na przykład do produkcji mieszanek gumowych [19].

Lignosulfoniany mogą być w zasadzie wykorzystane tylko w formie stężonej, na odparowanie wody trzeba zużyć dużo energii cieplnej, a więc aktualnie szuka się nowych dróg zagęszczania i oczyszczania lignosulfonianów.

W celu uwolnienia lignosulfonianów od cukrów i innych substancji zawartych w łągu stosuje się obecnie ultrafiltrację i odwróconą osmozę [1, 2, 11, 25].

Należy wspomnieć o właściwościach klejących łągów posiarczykowych. W surowych łągach wynikają one przede wszystkim z obecności cukrów, a lignosulfoniany spełniają rolę napełniacza.

Lignosulfoniany - polielektrolity, z uwagi na obecność różnych grup funkcyjnych z „rozrzedzoną” siatką strukturalną - nie mają właściwości klejących, ale tę „siatkę” można zacieśnić na drodze polikondensacji z aldehydem mrówkowym. W zależności od stopnia polikondensacji powstają aktywne grupy metylenowe i metylołowe; grupy te kondensuje się z mocznikiem i otrzymuje dobre kleje. Na tej drodze produkowane są kleje używane w produkcji tworzyw drzewnych. Pozwala to zaoszczędzić znaczne ilości mocznika, przy czym klej nie posiada zapachu formaldehydu uciążliwego w produkcji mebli. Klej „Archimedes” wyprodukowany w Zakładzie Technologii Drewna i Celulozy ATR jest pewnym przyczynkiem w tym zakresie.

Obecnie w Polsce istnieje niedobór łągów posiarczykowych z uwagi na ich duże zapotrzebowanie przez hutnictwo miedzi. Wydaje się realne zagospodarowanie do tego celu również lignosulfonianów zawartych w łągu czerwonym [4].



## Metody stosowane w przerobieniu technicznych

W celu wykorzystania lignin technicznych stosuje się głównie następujące cztery metody:

- solwolizę,
- utlenianie,
- pirolizę,
- hydrogenolizę.

### Metody solwolizy:

Do solwolitycznych metod destrukcji ligniny można zaliczyć metody delignifikacji drewna, zarówno przemysłowe /metoda siarczanowa, siarczynowa/, jak też metody acydolizy w rozpuszczalnikach organicznych /alkohole, sulfotlenek dwumetylowy i inne/.

W procesach solwolitycznych fragmentacja ligniny zachodzi w nieznacznym stopniu. W warunkach łagodnych destrukcja makrocząsteczek ligniny zachodzi tylko w pojedynczych otwartych końcowych łańcuchach, w miejscach gdzie występuje wiązanie eterowe; otwartych grup końcowych w ligninie jest mało. Inne wiązania eterowe i wiązania węgiel-węgiel mogą być rozszczepione tylko w ostrych warunkach [40]. Jednak w warunkach ostrych z większą szybkością zachodzą procesy kondensacji, w wyniku czego wzrasta trójwymiarowa struktura siatki i przeważają wiązania węgiel-węgiel. W związku z tym fragmentacji ligniny nie udaje się przeprowadzić. W tych warunkach odszczepiają się niektóre grupy funkcyjne, na przykład grupy metoksyłowe.

W wyniku działania kwasu siarkowego na ligninę siarczanową, czy hydrolityczną, w podwyższonej temperaturze /na przykład 473 K /200°C/przez 2 h/ następuje częściowa karbonizacja, wydziela się metanol, zachodzi częściowa sulfonacja - tak otrzymany karbonizat utlenia się do polikarboksylicznej ligniny.

Z ligniny siarczanowej aktualnie otrzymuje się siarczki dwumetylowe. Firma Crown Zellerbach stosuje do odmetylowania ligniny siarczanowej siarczki sodowe /a właściwie siarkę rozpuszczoną w ługu/. Optymalne warunki reakcji demetylacji: 16% Na<sub>2</sub>S, 8% NaOH licząc na suchą substancję organiczną ługu czarnego, temperatura 553 K /280°C/, czas reakcji 10-15 minut, ciśnienie 5,5 do 6,5 MPa. W tych warunkach otrzymuje się 2,6-3,0% siarczku dwumetylowego, licząc na suchą substancję ługu czarnego.

Dokładny sposób otrzymywania siarczku dwumetylowego i następnie utlenianie go do sulfotlenku dwumetylowego podaje obszerna literatura [14] [34].

Przez modyfikację warunków reakcji, z ligniny siarczanowej można wyodrębnić merkaptan metylowy /MM/, który znajduje zastosowanie w otrzymywaniu aminokwasu - metioniny, dodawanego do pasz zwierzęcych.

Przez stapianie ligniny siarczanowej /a także lignosulfonianów i innych lignin technicznych/ otrzymuje się kwas protokatechowy, którego używa się jako półproduktu do produkcji poliestru „Dakron” w Japonii [38].

Badania przeprowadzone w Instytucie Chemii Drewna Łotewskiej AN wykazały, że lignina może być potencjalnym surowcem do otrzymywania poli-

uretanów [37]. Do syntezy poliuretanów używa się zazwyczaj ligniny modyfikowanej, na przykład chloroligniny lub ligniny oksyalkilowanej.

W Japonii badano reakcję tioligniny z epichlorohydryną i ketonami, w celu otrzymania produktów przydatnych w przemyśle mas plastycznych. Otrzymane preparaty charakteryzowały się dobrą rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach organicznych [9].

Do ligniny siarczanowej można wprowadzić do 25% grup epoksydowych - otrzymana w ten sposób żywica nadaje się do produkcji lakierów [42].

Reakcja oksypropylenowania jest w ostatnich latach szczególnie badana przez uczonych w ZSRR [38]. Otrzymane produkty destrukcji ligniny są bardzo aktywne i łatwo reagują z izocyjanianami. Wiadomo, że reakcje izocyjanianów z grupami wodorotlenowymi związanymi z aromatycznym pierścieniem przebiegają znacznie wolniej niż z alkoholami alifatycznymi. Stwierdzono, że lignina nie reaguje z fenylizocyjanianami bez katalizatora; po reakcji oksypropylenowania lignina łatwo reaguje z fenylizocyjanianami z dostateczną szybkością bez katalizatora. Przyczyny wzrostu aktywności lignin oksypropylenowanych są uzasadnione tym, że aktywne centra są oddalone od jądra aromatycznego, zawierającego liczne podstawniki.

Reakcja oksypropylenowania jest efektywnym sposobem aktywowania lignin technicznych i może stać się nowym sposobem otrzymywania z lignin technicznych wielu produktów; lignina może się stać potencjalnym surowcem do otrzymywania poliuretanów.

W ZSRR szerokie zastosowanie znalazły chloroligniny i nitroligniny. Nitrolignina otrzymana z ligniny hydrolitycznej znalazła zastosowanie w przemyśle naftowym. Szczególne zasługi w wykorzystaniu ligniny hydrolitycznej ma Czudakow i jego szkoła [5, 38].

Opracowano wiele metod utleniającej destrukcji lignin technicznych. Niektóre z nich służyły do poznania budowy ligniny, do uzyskania informacji o jej wiązaniach, o jej połączeniach z polisacharydami występującymi w drewnie. W tej grupie metod należy wymienić alkaliczne utlenianie nitrobenzenem, tlenkami metali, utlenianie metylowanych lignin z użyciem nadmanganianu w środowisku obojętnym i alkalicznym.

Przez utlenianie lignin podanymi wyżej substancjami otrzymano szeregi cennych produktów, przeważnie o charakterze aldehydów i kwasów. Badania te pozwoliły m.in. na opracowanie przemysłowej metody otrzymywania waniliny, o której była mowa wyżej. Ogólna wydajność substancji będących produktami destrukcji ligniny wynosi 30-35%.

Przez utlenianie ligniny hydrolitycznej za pomocą  $KMnO_4$  w środowisku kwaśnym otrzymuje się kwas octowy, kwas szczawiowy i inne kwasy.

Lignina łatwo się utlenia nadtlenkiem wodoru w środowisku alkalicznym. Otrzymuje się wówczas kwasy: hursztynowy, fumarowy, hydroksyhursztynowy, szczawiowy i octowy.

Utlenianie lignin tlenem w środowisku alkalicznym jest ostatnio przedmiotem licznych badań. Opracowano metody delignifikacji drewna przy użyciu tlenu w środowisku alkalicznym [7, 8, 10, 13, 26].

W Zakładzie Technologii Drewna i Celulozy ATR w Bydgoszczy pracujemy nad metodą otrzymywania masy celulozowej z drewna liściastego metodą

termomechaniczno alkaliczno tlenową /TMAT/ [13]. Jednocześnie opracowuje się wykorzystanie utlenionych lignin zawartych w żugu powarzelnym. Stwierdzono, że otrzymane polikarboksyliczyny zawierają od 20 do 30% grup karboksylowych i są potencjalnym surowcem do otrzymywania dyspergatorów i estrów. Estry butylowe otrzymanych polikarboksyliczyny zamierzamy zastosować do plastyfikacji polichlorku winylu.

Obecnie pracujemy nad otrzymywaniem z lignin technicznych chinonów. Otrzymane chinony chcemy używać jako stymulatory delignifikacji drewna zamiast antrachinonu.

Do metod utleniających należy również działanie na ligninę kwasem azotowym. Oprócz utleniania ligniny zachodzi tu również reakcja nitrowania ligniny.

Przez działanie na ligninę kwasem azotowym można otrzymać w odpowiednich warunkach, oprócz nitroligniny, pochodne o-chinonów i nitrochinonów. Próbowano zastosować je jako stymulatory wzrostu roślin, z pozytywnym wynikiem.

Odrębne zagadnienie stanowi delignifikowanie za pomocą kwasu azotowego surowców roślinnych. Opracowane metody pozwalają wykorzystać ligninę zawartą w surowcach lignocelulozowych jako nawóz organiczny, zawierający oprócz azotu w różnej formie /o różnej przyswajalności/ również mikroelementy [21].

P i r o l i z a ligniny była tematem prac wielu uczonych [16].

W ostatnim czasie termolizą ligniny w obecności tlenków metali zajmowali się uczeni japońscy, otrzymując w ustalonych warunkach reakcji do 43% kwasu protokatechusowego [5, 6, 34].

H y d r o g e n o l i z a. Redukcję ligniny można przeprowadzić licznymi środkami redukującymi. Proces ten jest związany z redukcją grup hydroksylowych, bądź z likwidacją wiązania podwójnego na skutek działania wodoru lub innych reduktorów.

W wyniku uwodorniania lignin kwasowych wodorem w obecności niklu pod ciśnieniem 30 MPa otrzymuje się gazowe i ciekłe produkty. Wśród wydzielonych ciekłych produktów znajdują się: fenol, lotne kwasy organiczne, ketony, alkohole, homologi furanu itp.

O ilości i właściwościach substancji otrzymanych z uwodorniania ligniny decydują: rodzaj katalizatora, temperatura, ciśnienie wodoru.

W ostatnich latach systematyczne badania nad uwodornianiem krakującym ligniny przeprowadzali uczeni japońscy [34]. Przez zastosowanie w procesie hydrogenolizy katalizatorów opartych na chromianie miedziowym otrzymali oni z ligniny prawie 100% produktów płynnych. Frakcja fenolowa stanowiła 36%, w tym 25% p-krezolu oraz znaczne ilości pirokatechiny.

Uczeni radzieccy prowadzili badania nad hydrokrakingiem ligniny w temperaturze 723-763 K /450-490°C/. Otrzymali znaczne ilości aromatycznych i alifatycznych węglowodorów [6, 32].

Na zakończenie należy jeszcze raz podkreślić, że organiczny kompleks drewna, składający się z celulozy, hemiceluloz, ligniny i substancji ekstrakcyjnych daje szerokie możliwości wykorzystania w przemyśle i staje się surowcem nie mniej ważnym od ropy naftowej czy węgla. Należy przy tym

podkreślić, że żadna z roślin nie daje takiej produkcji biomasy jak drewno:

świerk	5135 kg węglowodanów z 1 ha/rok
osika szybko rosnąca	11250 kg węglowodanów z 1 ha/rok
ziemniak	5000 kg węglowodanów z 1 ha/rok
oszenica	4250 kg węglowodanów z 1 ha/rok

Roczny przyrost drewna wynosi ok. 1,5 miliardów m<sup>3</sup>, czyli około 500 milionów ton.

## LITERATURA

- [1] Podzek M., Kominek O., Kowalska E., Cellul. Chem. Technol. 14, Nr 1, 57 /1980/
- [2] Podzek M., Kominek O., Kowalska E., Prz. Papiern. 36, Nr 1, 8 /1980/
- [3] Chata Kejanza Chenz. Mol 33, Nr 20, 35 /1982/ jap.
- [4] Czuba R., Szukalski R.: Mikronawozy i ich stosowanie, PWRiL Warszawa 1973
- [5] Czudaków M.J.: Promyslennoje ispolzowanie lignina, Lesn. Prom. Moskwa 1972
- [6] Domburg G.E.: Perspektywy pirogenetycznej pierabotki gidroliticzesko-go lignina. Wg. książki Karliwan W.P. - Perspektywy ispolzowania dre-wiesiny w kaczestwie organiczeskiego syria. Zinatne - Ryga 1982
- [7] Hata K., Sogo M., Tappi 58, 72 /1975/
- [8] Kalish I., Pulp and Paper Int. 17, 53 /1975/
- [9] Kawamura H., Osikowa I.: Sposób otrzymywania żywic z ligniny siarczyno-wej i tioligniny. Patent japoński Nr 16221 /według monografii cyt. w poz. 33/
- [10] Kin Z.: Hemicelulozy. PWRiL Warszawa 1981
- [11] Kin Z., Jaworski J., Przybyłek E.: Issledowanie membranogo frakcioni-rowania szczełokow neutralno-sulfitnogo proizwodstwa połucelljukozy. Chimia Drew. Nr 3, 39-45 /1982/
- [12] Kin Z., Jaworski J., Przybyłek E.: Prz. Papiern. 6, 37, 208 /1981/
- [13] Kin Z., Jaworski J., Przybyłek E.: Cellul. Chem. Technol. 16, 431 /1982/
- [14] Kin Z.: Lignina - chemia i wykorzystanie. WNT, Warszawa 1971
- [15] Kin Z.: Otrzymywanie kationów z lignosulfonianów. Prace ICP Nr 4, 40 /1956/
- [16] Kin Z.: Otrzymywanie syntanów garbujących z lignin technicznych. BTN, Bydgoszcz 1965
- [17] Kin Z.: Otrzymywanie waniliny z ługów pocelulozowych siarczynowych. Prace GIPRiS, Warszawa, Zeszyt 4, 1953
- [18] Kin Z., Patent PRL Nr 35657 /1950/ opubl. 1956
- [19] Kin Z., Prace własne, niepublikowane, ZTDiCel. ATR Bydgoszcz 1978
- [20] Kin Z., Wawrzyniak H.: Zagadnienie adsorpcji waniliny z roztworów wodnych. Prace GIPRiS, Zeszyt 8, 1956

- [21] Kin Z.: Sposób otrzymywania masy celulozowej i nawozu sztucznego. Patent PRL Nr 74171, opubl. 1974
- [22] Kin Z., Sznarkowski T., Dżumaga M., Łukiewska U., Patent PRL Nr 87117 /1975/
- [23] Kin Z., Wawrzyniak H., Dżumaga M., Łukiewska U., Patent PRL Nr 83984 /1975/
- [24] Kin Z., Wawrzyniak H.: Zagadnienie adsorpcji waniliny z roztworów wodnych. Prace GIPRIS, Zeszyt 8, 1956
- [25] Kłosowski B.: Produkcja spoiw z odpadowych ligniny - praca magisterska, wykonana w Zakładzie Technologii Drewna i Celulozy ATR Bydgoszcz w 1981 r.
- [26] Marton R., Brown A., Granson S., Tappi 58, 64 /1975/
- [27] Melane M.P., Sapotnickij S.A., Wachrusew I.A., Chem. Prom. Ukrainy Nr 2, 40 /1969/
- [28] Melms F., Schwenzon K., Verwertungsgebiete für Sulfitablauge, Leipzig 1967
- [29] Nakano Dezundo : Epocha chemii drewnosy - Karaku /chemistry/ 34, No 37, 508 /1979/
- [30] Panasiuk W.G., Żurn. Prikl. Chim. 30, 598 /1957/
- [31] Prace badawcze Zakładu Technologii Drewna i Celulozy -niepublikowane - ATR Bydgoszcz 1981-1983
- [32] Raczynski A.W., Lewin A.D., Lesn. Żurn. Nr 4, 113 /1974/
- [33] Reznikow W.M., Reakcyonnaja sposobnost lignina, puti jego ispolzowania w promyslennoj organiczeskoj chimii - Perspektiwy ispolzowania drewnosy w kaczestwie organiczeskogo syria - „Zinatne” Ryga 1982
- [34] Sarkanen K.W., Ludwig C.H.: Lignina - Lesn. Prom. Moskwa 1975
- [35] Sarnecki K., Prace ICP 4, 38 /1956/
- [36] Sarnecki K.: Prz. Papiern. 12, 345 /1956/
- [37] Sergeewa W.N., Możejko Ł.N., Gromowa M.F.: Wzaimodejstwie ligninow i ich oligoefirow z izocjonatami. Izd. AN Łatw. SSR, Nr 2, 108-119 /1972/
- [38] Sergeewa W.N., Wozmożnosti ispolzowania otchodow chemiczeskoj perekatki drewnosy - lignosulfonatow i gidroliticzeskogo lignina, wg. książki Karliwan W.P. - Perspektiwy ispolzowania drewnosy w kaczestwie organiczeskogo syria. Zinatne - Ryga 1982 s. 105
- [39] Stenlund B.: Tutkimus ja teknol. Nr 7, 20 /1978/
- [40] Szorygina N.N., Reznikow W.M., Elkin W.W.: Reakcyonnaja sposobnost lignina. Nauka - Moskwa 1976
- [41] Tomlinson G.U., Hibbert H., Patent USA 2576754 /1954/
- [42] Zadelina H.A., Opalnowa G.W., Archinow M.N.: Izuczenie processa wzaimodejstwa destruktywnego lignina z epichlorohydryną. Izd. Wuzow. Chimija i chimiz. tehnologija Nr 12, 1847 /1974/

## STATE OF KNOWLEDGE ON LIGNINS AND THEIR APPLICATION

## Summary

The work gives a discussion of the present state of knowledge on the subject of an industrial utilization of technical lignins presenting most frequently applied methods of their processing such as: solvolysis, pyrolysis, hydrogenolysis and oxidation. Particular attention is paid to utilization of lignosulfonates which results in obtaining low grade products /vanillin, 4 hydroxybenzaldehyde, 4-p-alkobenzyl acid and styrene derivatives/ and high-grade products as for example dispersing agents. The advantages of wood as a perspective raw material for chemical industry were stressed.

## ПОВЫШЕНИЕ ЗНАНИЙ НА ТЕМУ ЛИГНИНА И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

## Резюме

В работе рассмотрены актуальные знания на тему использования технического лигнина, представляя наиболее часто применяемые методы его переработки, как например: сольволиз, пиролиз, окисление и гидрогенолиз. Особое внимание обращено на использование лигниносulfонатов из которых получаем низкомолекулярные продукты /ванилин, 4 оксибензальдегид, 4-р-алкапсибензиловая кислота, а также высокомолекулярные продукты, как например диспергаторы. Подчеркнуты преимущества дерева, как перспективного сырья для химической промышленности.

Z BADAŃ NAD MIKOLOGICZNĄ DELIGNIFIKACJĄ DREWNA

Zefiryn Adamski  
Instytut Chemicznej Technologii Drewna  
Akademii Rolniczej w Poznaniu

Marian H. Zieliński  
Instytut Technologii Drewna w Poznaniu

1. WSTĘP

Rozkład mikologiczny drewna był od dawna uważany jako zjawisko niepożądane, przeciwko któremu opracowywano odpowiednie środki i zabiegi, mające na celu ochronę substancji drzewnej. Bardziej wnikliwe rozpatrzenie mechanizmu mikologicznego rozkładu drewna pozwala jednak spojrzeć na to zagadnienie z innego punktu widzenia. Jak wykazały badania, niektóre grzyby, jak też przesączca czynne z ich hodowli, powodują zasadniczo zmiany w składzie ligniny, co może mieć istotne znaczenie z punktu widzenia delignifikacji i rozwłókniania surowców roślinnych.

Rozkładowi ligniny w drewnie towarzyszy odpowiedni rozkład substancji węglowodanowych. Wzajemne stosunki ilościowe układają się jednak różnie, w zależności od gatunku grzyba i warunków jego rozwoju. Dla drzewnictwa i chemicznego przerobu drewna najbardziej niebezpieczne są grzyby powodujące zgniliznę. Grzyby wywołujące zgniliznę brunatną atakują głównie celulozę a pozostawiają nienaruszoną zasadniczą część ligniny. Działanie takie powoduje zmianę składu chemicznego drewna wyrażającą się wzrostem zawartości ligniny. Wydzielane przez grzybnię enzymy rozkładają nie tylko substancje węglowodanowe drewna ale powodują też odszczepianie grup metoksyłowych i częściową przemianę ligniny w kwasy humusowe, co sprawia, że porażone drewno przybiera barwę ciemnobrunatną.

Grzyby rozkładu białego atakują prawie jednocześnie wszystkie składniki drewna z tym, że dość energicznie rozkładają ligninę.

W porównaniu z grzybami rozkładu brunatnego i białego działanie grzybów wywołujących zgniliznę szarą jest słabsze. Do niedawna uważano, że lignina nie jest atakowana przez grzyby rozkładu szarego. Okazało się jednak, że rozkład szary, to rozkład częściowy, w którym atakowana może być zarówno celuloza, jak też lignina. Badania własne pozwoliły stwierdzić, że grzyby rozkładu szarego mają zdolność rozkładu ligniny [1].

Podejmowane próby wykorzystania grzybów do rozkładu preparatów ligniny dały pozytywne rezultaty w warunkach laboratoryjnych. Wskazują na to między innymi prace Lindberga [7], Trojanowskiego [10] i Ishikawy [4], którzy stwierdzili poważne ubytki lignin /30-70%/ pod wpływem działania odpowiednich grzybni lub kultur płynnych. Ubytkowi masy lignin inkubowanych grzybnią towarzyszyły zmiany w zawartości grup metoksyłowych, hydro-

ksylowych i karboksylowych.

Z badań Lau'a [6] wynika, że wytwarzanie oksydaz grzybowych zależy od składu podłoża. Kirk i Kelman [5] w badaniach aktywności lignoclytycznej grzybów z klasy Basidiomycetes stwierdzili, że niektóre z nich, wyczuwające zgniliznę białą, powodowały po kilku miesiącach inkubacji ubytek zawartości ligniny w drewnie rzędu 12-30%.

Bardzo ciekawe badania nad adaptacją grzybów przydatnych do rozczłókania drewna przeprowadził w latach 70-tych Henningsson [3]. Badany przez niego grzyb, oznaczony symbolem P-B1, posiadał wyraźną zdolność rozczłókania drewna brzożowego. Wyhodowany na ekstrakcie śladowym, atakował w początkowym stadium rozkładu przede wszystkim ligninę. Przy stracie masy drewna rzędu 15% rozłożone zostały około 50% ligniny i tylko 2% celulozy.

W celu przeanalizowania rodzaju ataku grzyba na drewno Henningsson zastosował zmienne środowisko fizjologiczne w drewnie. W zależności od sposobu uprzedniego potraktowania drewna, typ enzymatycznego działania grzyba był różny. Infiltracja próbek drewna asparaginą sprzyjała głównie delignifikacji i rozczłókowaniu, natomiast infiltrowany w drewno azotan amonu przyczynił się do ataku typu erozyjnego, a nie delignifikacji. Henningsson wskazał w swych badaniach na możliwość użycia grzyba P-B1 jako „defibratora” drewna, pod warunkiem kontrolowania i kierowania procesem inkubacji.

O słuszności poszukiwania nowych sposobów rozczłókania, czy roztworzenia drewna, z uwzględnieniem odpowiedniego działania biologicznego świadczy radziecki patent dotyczący utrzymywania masy celulozowej [11]. Zastrzeżony w nim sposób polega na poddaniu surowca roślinnego wstępnej obróbce biologicznej i następnie roztwarzaniu w podwyższonej temperaturze roztworem alkalicznym. Obróbkę biologiczną przeprowadza się wodnym roztworem osadu czynnego z oddziaływania czyszczenia ścieków celulozowo-papierniczych, przy stężeniu 0,5 do 3,5 g/l, w ciągu 5-10 dni a przed gotowaniem usuwa się nadmiar cieczy.

Samuelson i Erikson [9] prowadzili badania nad grzybami zgnilizny białej Phlebia radiata i ich mutantem Cel-26. Badali zależność między zużyciem energii potrzebnej do rozczłókania a takimi wskaźnikami jak: wytrzymałość na zerwanie, opór przedarcia, stopień białości. Dla drewna zagrzybnego zużycie energii okazało się mniejsze niż dla drewna zdrowego. Z kolei drewno zmienione przez grzyby Phlebia radiata wymagało większej ilości energii do uzyskania określonego współczynnika wytrzymałości niż drewno zmienione przez mutant. Działanie grzybów powoduje jednak pogorszenie stopnia białości uzyskiwanej masy.

## 2. CEL I ZAKRES PRACY

Wyniki prac nad rozkładem ligniny pod wpływem grzybów lub kultur płynnych /przesączów czynnych/ zachęcają do poszukiwań takiego rodzaju grzybów, które będą skutecznie rozkładać w drewnie ligninę przy możliwie



małym niszczeniu substancji węglowodanowych, szczególnie celulozy.

Grzyby rozkładu białego i niektóre grzyby rozkładu szarego są jedy-  
nymi żywymi organizmami dysponującymi egzoenzymami zdolnymi do rozkładu  
lignin w materiale roślinnym.

Grzybów rozkładu białego istnieje w naturze przeszło 1000 gatunków,  
a badanych z punktu widzenia omawianego problemu było nie więcej niż 25.  
Poszczególne gatunki różnią się biochemiczną aktywnością w stosunku do  
lignin i dlatego uzasadnione jest szersze zbadanie nieznanych jeszcze  
pod względem selektywnego rozkładu lignin w drewnie, zarówno grzybów roz-  
kładu szarego, jak też białego.

Zakres prezentowanej pracy obejmował:

- a/ określenie zmian składu chemicznego drewna poddanego działaniu  
wybranych grzybów rozkładu szarego i białego,
- b/ próbę stymulowania aktywności enzymatycznej wybranych grzybów,  
przez dodatek wybranych substancji chemicznych.

### 3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Wyniki badań przedstawiono w tabelach 1 - 5. Z danych w tabeli 1 i  
2 wynika, że grzyby rozkładu szarego w stosunkowo małym stopniu rozkła-  
dają ligninę, a w większym celulozę i pentozany. Największy stopień roz-  
kładu ligniny - około 11% w ciągu 70 dni oraz 20% w okresie 140 dni w  
stosunku do pierwotnej jej ilości w drewnie - spowodował Thermoascus au-  
rantiacus, rozkładając jednak analogiczne ilości celulozy oraz pentoza-  
nów. Podobne efekty rozkładu ligniny /18%/ spowodował grzyb Chaetomium  
thermophile po 140 dniach, niszcząc mniejsze ilości celulozy /10%/.

Spośród użytych grzybów rozkładu białego najenergiczniej działały  
na drewno grzyby: Phellinus pini, Stereum hirsutum i Pomes annosus. Z  
punktu widzenia zmian zawartości celulozy w drewnie poddanym zagrzybie-  
niu można stwierdzić, że grzyby rozkładu białego spowodowały po 26 dniach  
inkubacji ubytek celulozy w granicach 1-3%, a po 71 dniach około 4 - 6 %  
pierwotnej ilości zawartej w drewnie.

W zakresie rozkładu ligniny, największy ubytek spowodował grzyb  
Phellinus pini - około 16% po 26 dniach inkubacji i około 26% po 97 dniach.  
Drugim grzybem najskuteczniej rozkładającym ligninę okazał się Stereum  
hirsutum /16 i 18%/ oraz Pomes annosus /7 i 15%/. Działanie grzyba Phel-  
linus pini, powodującego dość znaczny ubytek ligniny, rozłożyło pentoza-  
ny w granicach 7-13% pierwotnej ilości, podczas gdy Pomes annosus około  
6%, a Stereum hirsutum 1-3%.

Pogląd na zdolność grzybów do delignifikacji drewna daje stosunek  
ilości usuniętej ligniny do wielkości ubytku celulozy. Dla grzybów roz-  
kładu szarego stosunek ten zawiera się w granicach od 0,03 /Thermoascus  
aurantiacus 15 dni/ do 1,04 /Chaetomium thermophile 140 dni/. Natomiast  
dla grzybów rozkładu białego stosunek ten mieści się przeważnie w granic-  
cach 2-4. Przy rozkładzie białym, w miarę trwania procesu zagrzybienia  
drewna, stosunek ilości usuniętej ligniny do celulozy ulega zmniejszeniu,

co wynika z intensywniejszego działania grzyba na ligninę w początkowym okresie oraz nasilającego się działania na celulozę w miarę trwania procesu.

Dokładna ocena grzybów w zakresie ich zdolności do delignifikacji drewna jest utrudniona z uwagi na różne ubytki masy drewna podczas różnych okresów inkubacji. Porównując jednak zbliżone wartości ubytków mas /około 4%/ można stwierdzić, że największą zdolność do delignifikacji drewna spośród badanych grzybów wykazują Phellinus pini oraz Stereum hirsutum i Fomes annosus.

Z badań przeprowadzonych na próbkach o różnych wymiarach wynika, że kształt zagrzybionych próbek ma istotny wpływ zarówno na ubytek masy drewna, jak też na ubytek podstawowych składników drewna.

Dodatek kwasu ferulowego oraz kwasu indolilooctowego spowodował zwiększenie ubytku drewna o ok. 65% oraz zmniejszenie rozkładu celulozy, co uwidoczniło się szczególnie wyraźnie w przypadku dodania kwasu indolilooctowego /przy 22% ubytku ligniny tylko 0,2% ubytku celulozy/.

Roztworzenie siarczanowe drewna zgrzybionego przez Phellinus pini z dodatkiem kwasu ferulowego lub kwasu indolilooctowego pozwoliło uzyskać wydajność masy tylko o 0,5-0,9% niższe niż przy roztwarzaniu drewna zdrowego. Gorsze efekty dotyczą liczby Kappa, która w przypadku drewna zagrzybionego była większa o 7-9 jednostek. Zawartość  $\alpha$ - celulozy w masie celulozowej z drewna zagrzybionego z dodatkiem kwasu indolilooctowego była identyczna jak w masie z drewna zdrowego.

#### 4. WNIOSKI

1. Grzyby rozkładu szarego charakteryzuje znaczny rozkład substancji węglowodanowych /celulozy/, a tylko niewielki ligniny.
2. Grzyby rozkładu białego, w porównaniu z grzybami rozkładu szarego, posiadają kilka, a nawet kilkadziesiątkrotnie większą zdolność delignifikowania drewna sosny.
3. Istotny wpływ na wielkość ubytku masy oraz zmiany w składzie chemicznym drewna mają wymiary próbek poddawanych zagrzybieniu.
4. Istnieje możliwość stymulowania aktywności enzymatycznej grzybów przez wprowadzenie do pożywki podstawowej dodatku np. kwasu indolilooctowego lub ferulowego. Zabieg taki powoduje zwiększenie selektywności delignifikacji biologicznej i pozwala uzyskać masy celulozowe zbliżone wydajnością do mas z drewna zdrowego.

Na zakończenie chcemy zwrócić uwagę na aktualność i znaczenie badań nad poszukiwaniem grzybów o odpowiedniej zdolności do delignifikacji drewna.

Aktualne metody otrzymywania mas włóknistych z drewna wiążą się z wysoce energochłonnym procesem rozwłókniania mechanicznego albo z roztwarzaniem chemicznym, stanowiącym istotne zagrożenie dla środowiska naturalnego. Zarówno duża energochłonność rozwłókniania mechanicznego, jak też niedoskonałość roztwarzań chemicznych, stanowią bodziec do poszuki-

wania nowych rozwiązań. Spośród różnych propozycji i badań zmierzających do opracowania nowych metod otrzymywania mas włóknistych, na uwagę zasługuje myśl o wykorzystaniu do tego celu organizmów żywych [2].

Zagadnienie perspektywy wykorzystania mykolyzy drewna w procesie uzyskiwania mas włóknistych można rozpatrywać z dwóch punktów widzenia:

- a/ surowcowego, czyli możliwości wykorzystania zagrzybionego drewna w przemyśle celulozowo-papierniczym,
- b/ poszukiwania nowych sposobów rozwłóknienia lub roztwarzania drewna.

Oba kierunki są bardzo istotne dla praktyki przemysłowej. Pierwszy został w znacznym stopniu rozeznany, o czym świadczą publikacje i opracowania wskazujące na praktyczną możliwość zużytkowania przez przemysł celulozowo - papierniczy drewna o odpowiednim rodzaju i stopniu zagrzybienia [8]. Natomiast kierunek drugi stanowi zagadnienie nowe, czekające na odpowiednie rozwiązanie.

T a b e l a 1

Ubytek podstawowych składników drewna sosny spowodowany działaniem grzybów rozkładu szarego

Gatunek grzyba	Warunki inkubacji		Ubytek masy drewna %/	Procentowy ubytek			Stosunek ubytku ligniny do ubytku celulozy x/
	Czas /dni/	Temp. /°C/		celulozy	ligniny	pentozanów	
Chaetomium globosum	70	295K 22	4,0	11,4	8,6	9,0	0,45
Phanerochate chrisosporium	70	295K 22	3,6	14,9	1,1	7,2	0,04
Phiolophora mellini	70	295K 22	4,3	18,3	-	3,6	-
Allescheria terrestris	70	318K 45	3,8	17,7	-	4,5	-
Sporotrichum thermophile	70	318K 45	4,1	14,2	1,8	6,3	0,07
Thermoascus aurantiacus	15	318K 45	0,5	6,5	0,4	2,7	0,03
Thermoascus aurantiacus	70	318K 45	6,7	11,2	11,8	14,4	0,63
Thermoascus aurantiacus	140	318K 45	20,1	20,5	19,6	20,7	0,58
Chaetomium thermophile	140	318K 45	14,2	10,3	17,8	10,8	1,04

x/ ubytki wyrażone w procentach drewna zdrowego

T a b e l a 2

Ubytek podstawowych składników drewna sosny spowodowany działaniem grzybów rozkładu białego /wymiary próbek drewna: 5x2,5x1,5 cm/

Gatunek grzyba	Czas inkubacji /dni/	Ubytek masy drewna /%/	Procentowy ubytek			Stosunek ubytku ligniny do ubytku celulozy x/
			celulozy	ligniny	pentozanów	
			w stosunku do pierwotnej zawartości w drewnie zdrowym			
Stereum hirsutum	26	2,3	4,0	15,6	-	2,35
Stereum hirsutum	51	3,5	2,5	17,2	1,4	4,15
Stereum hirsutum	71	5,3	4,3	18,4	3,9	2,58
Fomes annosus	26	1,6	1,2	7,4	6,1	3,55
Fomes annosus	51	2,4	2,3	8,8	6,7	2,35
Fomes annosus	71	6,8	5,3	15,5	6,3	1,77
Pheniophora gigantea	26	0,8	1,3	6,5	0,6	2,93
Pheniophora gigantea	51	1,1	2,3	6,3	-	1,68
Pheniophora gigantea	71	2,1	2,4	-	6,7	-
Phellinus pini	26	4,2	3,2	15,7	7,0	3,10
Phellinus pini	71	7,2	6,3	19,8	12,5	2,35
Phellinus pini	97	10,4	6,9	25,9	18,6	2,27
Pleurotus ostreatus	26	1,4	1,2	9,3	6,3	0,76
Pleurotus ostreatus	51	2,5	1,5	11,1	6,7	4,42
Pleurotus ostreatus	71	2,6	1,7	10,3	6,2	6,12

x/ ubytki wyrażone w procentach drewna zdrowego

T a b e l a 3

Ubytek podstawowych składników drewna sosny spowodowany działaniem grzybów rozkładu białego /wymiary próbek drewna 3x3x1 cm/

Gatunek grzyba	Czas inkubacji /dni/	Ubytek masy drewna /%/	Procentowy ubytek		
			celulozy	ligniny	pentozanów
			w stosunku do pierwotnej zawartości w drewnie zdrowym		
Stereum hirsutum	28	4,7	4,5	17,1	14,4
Fomes annosus	28	4,8	8,4	5,7	8,1
Phellinus pini	28	6,8	8,4	18,9	18,0
Pheniophora mutata	28	4,9	8,6	5,7	7,2
Pheniophora incarnata	28	5,0	11,2	7,1	8,1
Pheniophora proxima	28	4,9	7,3	7,5	7,2
Pheniophora macrospora	28	4,5	10,4	5,7	7,2
Pheniophora roumequeri	28	9,9	12,5	15,4	19,8

T a b e l a 4

Ubytek podstawowych składników drewna sosny spowodowany działaniem grzyba *Phellinus pini* z udziałem substancji stymulujących / temp. inkubacji 296 K /23°C/, czas inkubacji 28 dni; wymiary próbek drewna 3 x 1 x 1 cm/

Substancja stymulująca w pożywce podstawowej	Ubytek masy drewna / % /	P r o c e n t o w y u b y t e k		
		celulozy	ligniny	pentozanów
		w stosunku do pierwotnej zawartości w drewnie zdrowym		
- -	2,6	3,0	12,7	6,2
Kwas ferulowy	4,2	3,4	17,3	3,1
Lignan	4,1	11,4	15,31	10,9
Kwas indolilooctowy	4,4	0,2	22,3	8,5

T a b e l a 5

Wpływ kontrolowanego zagrzybienia drewna sosny grzybem *Phellinus pini* na wydajność i jakość mas siarczanowych

Substancja stymulująca w pożywce podstawowej	Ubytek masy drewna / % /	Wydajność gotowania w % drewna zdrowego	Liczba Kappa	Zawartość - celulozy α- celulozy / % /
- -	-	50,47	46,8	91,7
kwas ferulowy	4,2	49,88	56,2	90,2
kwas indolilooctowy	4,4	49,53	55,2	91,6

## LITERATURA

- [1] Adamski Z., Kwaśniewski A., Owczarzak J.: Badania zmian składu chemicznego oraz przebiegu roztwarzania drewna sosny zasiedlonego przez wybrane grzyby. Praca niepublikowana. Inst. Chem. Techn. Drewna AR w Poznaniu /1977/
- [2] Gnerier J.J. - Pulp a Paper 48, 112 /1974/
- [3] Henningsson P., Henningsson M., Willson T: Defibrillation of wood by the use of a white - rot fungus. Tapp. Inst. for Virkeslara 78, /1972/
- [4] Ishikawa H., Schubert W., Nord F. - Arch. Biochem. Biophys. 100, 131 /1963/ i 100, 140 /1963/
- [5] Kirk T.K., Kelman A. - Phytopathology 55, 739 /1965/

- [6] Lau K. - Ann. Bot. 19, 561, /1955/
- [7] Lindberg C. - Symbolae Botan. Uppsaliensis 8, 1 /1944/
- [8] Olszewski J. - Przegl. papiern. 2, 44, /1970/
- [9] Samuelsson L., Eriksson K.E. i inni - Svensk Papperstid. 8, 221 /1980/
- [10] Trojanowski J., Leonowicz A. - Ann. Univ. M. Curie - Skłodowska Ser. C, 18, 141 /1963/
- [11] Trojanowski J.: Świadectwo autorskie ZSRR nr 536268. Opubl. w Odkrytija izobretenija nr 43, z. 25, 11 /1976/

## INVESTIGATION INTO MYCOLOGICAL DELIGNIFICATION OF

### WOOD

#### Summary

Changes in the chemical composition of the pine wood subjected to the action of selected soft-rot and white-rot wood destroying fungi are defined in the paper. Also, trials of stimulating the enzymatic activity of the *Phellinus pini* fungus by the addition of ferulic acid and 3-indolilacetic acid /IAA/ to the nutrient medium were carried out. It was found out that the investigated white-rot fungi have several or even tens times higher ability of pine wood delignification in comparison with the selected soft-rot fungi. Attempts at stimulating enzymatic activity of the fungus allowed to obtain cellulosic pulp in the yield comparable to pulps obtained from the sound wood.

## ИЗ ИССЛЕДОВАНИИ МИКОЛОГИЧЕСКОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ

### Резюме

Определены изменения химического состава древесины сосны подвергнутой действию некоторых грибов, вызывающих серую и белую гниль. Проведены также опыты стимулирования ферментативной активности гриба *Phellinus pini* путем введения в питательную среду феруловой и В-индолилуксусной кислот. Установлено, что грибы белой гнили отличаются высшей /даже в несколько десятков раз/ делигнифицирующей способностью по сравнению с грибами серой гнили. Попытка стимулирования ферментативной активности гриба позволила получить выход целлюлозных масс подобный выходу масс из здоровой древесины.

ZMIANY LIGNINY SPOWODOWANE DZIAŁANIEM PRZESĄCZÓW  
CZYNNYCH Z HODOWLI GRZYBÓW SZAREGO ROZKŁADU DREWNA

Zefiryn Adamski  
Instytut Chemicznej Technologii Drewna  
Akademii Rolniczej w Poznaniu

Marian H. Zieliński  
Instytut Technologii Drewna w Poznaniu

## 1. WSTĘP

Rozkład lub utlenianie ligniny powoduje zarówno grzybnia, jak też przesącz czynny po hodowli grzyba. Do enzymów biorących udział w rozkładzie ligniny zalicza się:

- a/ egzooksydazę, która powoduje rozpad wiązań aromatycznych,
- b/ endooksydazę, która powoduje rozkład małowcząsteczkowych fenolowych produktów rozkładu ligniny,
- c/ peroksydazę, która prawdopodobnie katalizuje proces skracania bocznych łańcuchów metoksyfenoli - produktów rozkładu ligniny oraz odszczepienia od ligniny grup metoksylowych.

Lindberg [3], po 2 miesiącach inkubowania materiału roślinnego z grzybnią *Collybia butyracea*, stwierdził 77-procentowy ubytek ligniny. Trojanowski i Leonowicz [4, 5] po 6-tygodniowej inkubacji z płynną kulturą *Pholiota mutabilis* stwierdzili rozkład preparatu ligniny Björkmana w ilości 40%. W badaniach Ishikawy [2] ubytki masy preparatów ligniny rodzimej i ligniny Björkmana wynosiły 31-55%.

Ubytkowi masy ligniny inkubowanej z grzybnią towarzyszą zmiany w zawartości grup metoksylowych i hydroksylowych. Na przykład, w pracach Ishikawy ilość grup metoksylowych w ligninie Björkmana i ligninie natywnej zmniejszyła się o około 50%, z równoczesnym zwiększeniem zawartości grup hydroksylowych i karboksylowych w pozostałej ligninie.

## 2. CEL I ZAKRES PRACY

Celem prezentowanej pracy było określenie ilościowych i jakościowych zmian w wydrębnionej ligninie sosnowej, spowodowanych działaniem przesączów czynnych z hodowli niektórych grzybów rozkładu szarego i białego.

Zakres pracy obejmował:

- przygotowanie przesączów czynnych,
- inkubowanie ligniny przesączami czynnymi,

- określenie ubytku ligniny i zmian w zawartości grup wodorotlenowych i metoksylowych, spowodowanych działaniem przesączów czynnych.

### 3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

**S u r o w i e c** - Do badań użyto ligniny wyodrębnionej z drewna sosnowego metodą hydrotropową. Ligninę otrzymano z ekstrahowanych mieszaniną alkoholowo-benzenową trocin sosnowych w wyniku 2-godzinnej gotowania z 35 procentowym roztworem ksylenosulfonianu sodowego oraz wytrącenia wodą z roztworu powarzelnego [1].

**P r z y g o t o w a n i e p r e s a c z ó w c z y n n y c h** - Przesącze czynne przygotowano w wyniku hodowli następujących gatunków grzybów:

**r o z k ł a d u s z a r e g o:** *Alternaria humicola*, *Chaetomium olivaceum*, *Chrysosporium lignorum*, *Phialophora fastigiata*, *Phialophora mellini*, *Verticillium cellulosa*, *Allescheria terrestris*, *Chaetomium thermophile*, *Humicola lanuginosa*, *Sporotrichum thermophile*, *Thermoascus aurantiacus*, *Talaromyces emersoni*.

**r o z k ł a d u b i a ł e g o:** *Phellinus pini*, *Pleuroatus ostreatus*, *Stereum hirsutum*.

Grzybnię odszczepioną z odpowiednich kultur wyjściowych w płytkach Petriego wyszczepiono do pożywki płynnej o następującym składzie:

Ca /NO <sub>3</sub> / <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O.....	1,5 g	pepton.....	1 g
KNO <sub>3</sub> .....	0,25 g	glukoza.....	10 g
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O.....	0,25 g	pierwiastki śladowe	
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .....	0,25 g	/Al, Co, Cr, B, J, Mn, Mo.	
wyciąg słodowy .....	30,0 g	Ni, Sn, Fe, Cu/	10 <sup>-8</sup> do 5 · 10 <sup>-7</sup>
bulion mięsny /suchy/	4,0 g	woda podw. destylowana...	ad 1000ml

Wszczepione kultury inkubowano w kolbach stożkowych w temperaturze 295 K /22°C/. Po określonym czasie grzybnię poszczególnych kultur oddzielano od pożywki płynnej, którą sączono przez sączek bakteriologiczny.

Uzyskanymi w ten sposób przesączami czynnymi zalewano w warunkach sterylnych ligninę, uprzednio wyjałowioną w atmosferze ksylenu i umieszczano w wyjałowionych kolbach stożkowych. Kolby z ligniną i przesączem inkubowano w temperaturze 298 K /25°C/.

Okres hodowli grzybów na pożywkach płynnych oraz inkubacji przesączów czynnych z ligniną był następujący:

	grzyby rozkładu szarego		grzyby rozkładu białego
	mezofilne	termofilne	
hodowla	35 dni w 295 K/22°C/	20 dni w 318 K/45°C/	38 dni w 295 K /22°C/
inkubacja	30 dni w 303 K/30°C/	20 dni w 318 K/45°C/	28 dni w 298 K /25°C/



Po inkubacji przesącze z ligniną odwirowywano, a ligninę przemywano 4-krotnie wodą podwójnie destylowaną, odwirowując każdorazowo przez 10 minut. Przemytą ligninę suszono w temperaturze pokojowej i określano jej ubytek w stosunku do ilości wyjściowej oraz zawartości grup wodorotlenowych i metoksylowych.

Uzyskane rezultaty przedstawiono w tabelach 1 i 2.

T a b e l a 1

Ubytek ligniny hydrotropowej i jej grup metoksylowych  
spowodowany działaniem przesącza czynnego z hodowli  
grzybów rozkładu szarego

Gatunek grzyba /Warunki hodowli i działania przesącza czynnego/	Ubytek ligniny /%/	Ubytek grup O-CH <sub>3</sub> w stosunku do ilości pierwotnej w ligninie /%/
<u>Grzyby mezofilne:</u>		
/Hodowla: 35 dni w temp. 295 K /22°C, działanie przesącza na ligninę: 30 dni w temp. 303 K /30°C/		
Alternaria humicola	38,0	54,4
Chaetomium olivaceum	27,8	45,3
Chrysosporium lignorum	38,8	54,1
Phialophora fastigiata	32,6	49,4
Phialophora mollini	31,5	48,1
Verticillium cellulosae	30,5	40,3
<u>Grzyby termofilne:</u>		
/Hodowla: 20 dni w temp. 318 K /45°C, działanie przesącza na ligninę: 20 dni w temp. 318 K /45°C/		
Allescheria terrestris	39,4	50,3
Chaetomium thermophile	33,1	54,9
Humicola lanuginosa	30,9	48,1
Sporotrichum thermophile	39,5	53,2
Thermoascus aurantiaous	40,9	57,0
Talaromyces emersoni	41,4	55,1

T a b e l a 2

Ubytek ligniny hydrotropowej oraz grup wodorotlenowych i metoksylowych spowodowany działaniem przesączu czynnego z hodowli grzybów rozkładu białego

Gatunek grzyba /Warunki hodowli i działania przesączu czynnego/	Ubytek ligniny /%/	Ubytek w stosunku do ilości pierwotnej w ligninie /%/	
		-OH	-OCH <sub>3</sub>
Hodowla: 38 dni w temp. 295 K /22°C/ Działanie przesączu na ligninę: 28 dni w temp. 298 K /25°C/ Phellinus pini	27,5	27,6	31,6
Pleurotus ostreatus	27,0	26,2	22,8
Stereum hirsutum	32,5	28,7	32,6

#### 4. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Z danych zawartych w tabelach 1 i 2 wynika, że wszystkie przesącze czynne, pochodzące z grzybów rozkładu szarego i białego, są aktywne w stosunku do ligniny hydrotropowej z drewna sosnowego. Grzyby mezofilne rozkładu szarego spowodowały rozkład ligniny w granicach 28-38% oraz ubytek grup metoksylowych rzędu 40-54%.

Przesącze z grzybów termofilnych rozkładu szarego spowodowały w zastosowanych warunkach ubytek ligniny w granicach 31-41% oraz zmniejszenie grup OCH<sub>3</sub> w ilości 50-57% pierwotnej ich zawartości w ligninie wyjściowej. Najaktywniejszym okazał się przesącz z grzyba *Thermoascus aurantiacus*, co potwierdza aktywność tego grzyba jaką wykazał on w działaniu na drewno. Dość dużą aktywność wykazał też, podobnie jak w przypadku drewna, *Chaetomium thermiphile*.

Działanie przesączów czynnych z grzybów rozkładu białego spowodowało ubytek ligniny w granicach 27-32% oraz zmniejszenie się grup OH o 26-29% i grup OCH<sub>3</sub> o 23-33%.

Z przeprowadzonych badań wynika, że przesącze czynne grzybów rozkładu szarego powodują w układzie wyizolowanym ubytki ligniny i grup metoksylowych w stopniu nie mniejszym niż przesącze czynne z grzybów rozkładu białego.

W podsumowaniu można stwierdzić, że:

1. Przesącze czynne z grzybów rozkładu szarego i białego charakteryzują się znaczną aktywnością w rozkładzie ligniny.
2. Z punktu widzenia badawczego, jak też praktycznego, wskazane jest szersze zbadanie warunków rozkładu ligniny i celulozy przez przesącze czynne, szczególnie grzybów rozkładu białego.

## LITERATURA

- [1] Adamski Z., Kwaśniewski A.: Pozn. Tow. Przyj. Nauk, Wydział Nauk Technicznych. VII, 3 /1977/
- [2] Ishikawa H., Schubert W., Nord F.: Arch. Biochem. Biophys. 100, 131, /1963/ i 100, 140, /1963/
- [3] Lindberg C.: Symbdac. Botan. Uppsaliensis 8, 1 /1944/
- [4] Trojanowski J., Leonowicz A.: Ann. Uniwer. M. Curie-Skłodowska, Ser. C. 18, 441 /1963/
- [5] Trojanowski J., Leonowicz A., Hampel B.: Acta Mikrobiol. Pol. 15, 17 /1966/

CHANGES IN LIGNIN CAUSED BY THE ACTION OF ACTIVE FILTRATES OF  
SOFT-ROT FUNGI

Summary

Changes in the pine hydrotropic lignin caused by the action of active filtrates obtained from the culture of some soft-rot and white-rot fungi were investigated. Mass loss of lignin and changes in the content of hydroxyl and methoxy groups were defined. It was found out that active filtrates from soft-rot fungi fluid medium cultures were causing, in isolated systems, mass loss and methoxy groups decrement comparable with active filtrates from white-rot fungi.

ИЗМЕНЕНИЯ ЛИГНИНА, ВЫЗВАННЫЕ ДЕЙСТВИЕМ АКТИВНЫХ ФИЛЬТРАТОВ КУЛЬТУР ГРИБОВ СЕРОЙ ГНИЛИ

Резюме

Предметом исследований были изменения соснового гидротропного лигнина, вызванные действием активных фильтратов полученных из культур некоторых грибов серой и белой гнили. Определена убыль лигнина и изменения содержания гидроксильных и метоксильных групп. Установлено, что активные фильтраты грибов серой гнили вызывают в изолированной системе убыль лигнина и метоксильных групп не меньшую, чем активные фильтраты из грибов белой гнили.



WPLYW ODDZIAŁYWANIA ULTRADŹWIĘKÓW NA DREWNO I ZAWARTOŚĆ  
W NIM LIGNINY

Włodzimierz Prączyński

Instytut Chemicznej Technologii Drewna Akademii Rolniczej  
w Poznaniu

1. WPROWADZENIE

Badania drewna i jego poszczególnych komponentów są skomplikowane, gdyż istniejące wiązania między ligniną a węglowodanami stwarzają szereg trudności nie tylko w zakresie oznaczeń ilościowych i strukturalnych ale również w wielu procesach technologicznych. W ostatnim dwudziestoleciu ultradźwięki zdominowały szereg gałęzi życia gospodarczego, jednakże w krajowych badaniach zmierzających do określenia wpływu ultradźwięków na zmianę składu chemicznego drewna brak jest kompleksowych opracowań z tego zakresu.

Jako jedno z pierwszych doniesień o możliwości zastosowania ultradźwięków w przemyśle drzewnym należy traktować pracę Buckingham [2] dotyczącą oddziaływania pola ultradźwiękowego na włókno celulozowe.

W latach pięćdziesiątych stwierdzono intensyfikację procesu roztwarzania surowców celulozowych przy pomocy ultradźwięków i równocześnie opatentowano ten rodzaj otrzymywania mas celulozowych [4, 14]. Stosunkowo najefektywniejsze rezultaty uzyskali Gralen i Berg [4], którzy stwierdzili, że w polu ultradźwiękowym następuje rozerwanie wiązania między ligniną a węglowodanami szybciej niż rozczepienie samej cząsteczki celulozy /częstotliwość 295 kHz, moc doprowadzona do kwarcu 500 W/.

Pomimo tak interesujących wyników prace podstawowe nad wpływem ultradźwięków na drewno i poszczególne jego komponenty podjęto ponownie dopiero w latach siedemdziesiątych [3, 5, 6, 7, 8, 9, 13]. Rezultaty otrzymane przez cytowanych autorów są interesujące jednakże brak kompleksowych opracowań informujących o wpływie mocy ultradźwiękowej i czasu na zmiany zachodzące zarówno w drewnie jak i roztworze pohydrolitycznym.

Uwzględniając podstawy teoretyczne zawarte w monografiach Bergmana [1], Zapióra [15] i Śliwińskiego [12], a szczególnie bardzo dużą absorpcję fal o wysokiej częstotliwości oraz przyjmując, że dominującym czynnikiem większości zmian fizyko-chemicznych w roztworach są procesy kawitacyjne, postanowiono przeprowadzić badania w polu ultradźwiękowym niskiej częstotliwości. Do badań wytypowano dwa różne surowce - jeden to surowiec szybko rosnący z rodzaju *Salix*, tak zwana wiklina amerykańska /*Salix americana*/ oraz drewno dębu szypułkowego /*Quercus robur*/. Gatunki te stano-

wią rezerwę surowcową dla przemysłu celulozowo-papierniczego, który biorąc pod uwagę potrzeby gospodarki narodowej musi uwzględnić wzrost zużycia drewna liściastego. Równocześnie surowcami tymi interesuje się ciągle przemysł garbarski, gdyż zawierają one stosunkowo dużo związków garbnikowych /w granicach 5 do 7%.

Określenie zmian chemicznych zachodzących w roztworze wodnym w czasie ekspozycji ultradźwiękowej umożliwi nam lepsze poznanie własności tych surowców oraz sprecyzowanie kierunku zmian chemicznych.

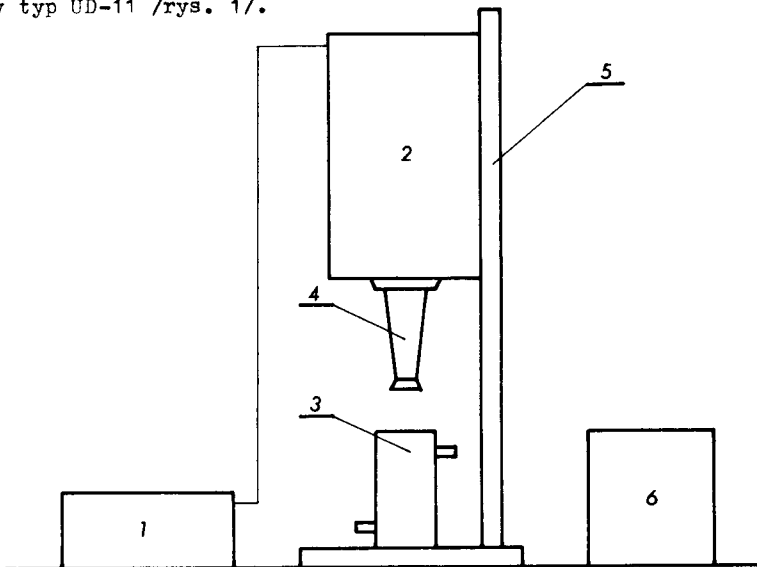
## 2. METODYKA BADAŃ

### Przygotowanie materiału badawczego

Do badań użyto nieokorowanych prętów wikliny amerykańki o długości 160 cm i średnicy u podstawy od 5 do 7 mm oraz drewna dębu szypułkowego z 70-letnich egzemplarzy. Surowiec wstępnie pocięto na pile tarczowej, a następnie rozdrobniono w młynie uniwersalnym Rekord A i przesortowano na wytrząsarce laboratoryjnej Ws-2, zbierając frakcję analityczną o wymiarach 0,5-1 mm. Uzyskane trociny poddano procesowi klimatyzacji do momentu uzyskania stałej wilgotności w granicach dla wikliny amerykańki  $6,3 \pm 0,2\%$ , dla drewna dębu  $7,2 \pm 0,2\%$ .

### Przebieg procesu nadźwiękawiania drewna

Do procesu obróbki ultradźwiękowej zastosowano dezintegrator ultradźwiękowy typ UD-11 /rys. 1/.



Rys. 1. Schemat blokowy aparatury badawczej  
 1 - generator, 2 - przetwornik, 3 - naczynie termostatyczne, 4 - koncentrator, 5 - statyw, 6 - termostat

Zasada działania aparatu polega na wytworzeniu drgań elektrycznych za pomocą generatora /1/ zasilanego z sieci prądem o częstotliwości 50 Hz i napięciu 220 V. Przetwornik /2/ zmieniający drgania elektryczne na mechaniczne sprzężony był z koncentratorem /3/. Na statywie zamontowane było naczynie szklane termostatowane /4/ w celu zapewnienia stałej temperatury nadźwiękowania. Odległość koncentratora od dna naczynia podczas wszystkich procesów była stała i wynosiła 2 cm. Przed rozpoczęciem nadźwiękowania naczynie termostatowano, następnie napełniano je trocinami w ilości 1 g i zalewano 100 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Po 15-minutowym wstępnym moczeniu surowca rozpoczynano proces ekspozycji ultradźwiękowej. Ze względu na zbijanie się trocin na dnie naczynia, zawartość mieszano w czasie ekspozycji dłuższych co 20 minut przez okres 60 sekund. Próby nadźwiękowane przemywano wodą destylowaną w ilości 150 cm<sup>3</sup>, przeznaczając 100 cm<sup>3</sup> na przemycie naczynia oraz 50 cm<sup>3</sup> na opłukanie koncentratora. Uzyskany roztwór po przesączeniu próbki przenoszono ilościowo do kolby miarowej o pojemności 250 cm<sup>3</sup> i uzupełniano wodą destylowaną. Otrzymane roztwory i drewno przeznaczone do dalszych badań.

T a b e l a 1

Stałe i zmienne parametry ekspozycji ultradźwiękowej

Czynniki stałe		Czynniki zmienne
ilość surowca	1 g	Czasy: 5, 15, 30, 60 min.
ilość wody	100 cm <sup>3</sup>	Zakres mocy:
temperatura	20 ± 1°C	25% mocy dysponowanej
częstotliwość	22 kHz	100% mocy dysponowanej

#### Metody analityczne

W uzyskanych roztworach oznaczono:

- barwę zgodnie z PN-65/N-012 52,
- zawartość węglowodanów według Snella [11],
- wykreślono widma UV i obliczono zawartość substancji fenolowych.

W drewnie po procesie obróbki ultradźwiękowej oznaczono:

- celulozę metodą Kürschnera-Hoffera,
- ligninę metodą Tappi,
- pentozany metodą Tollensa,
- substancje rozpuszczalne w mieszaninie alkoholowo-benzenowej.

Badania przeprowadzono według analityki zalecanej przez Prosińskiego [10]. Jako próby wzorcowe stosowano ten sam surowiec i warunki, z wyłączeniem działania ultradźwięków.

## 3. WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

Przeprowadzone badania, których wyniki przedstawiono w tabelach od 1 do 7 oraz na rysunkach od 1 do 4 wykazały wpływ procesu obróbki ultradźwiękowej na zmiany chemiczne zachodzące w roztworach pohydrolitycznych oraz w drewnie dębu i wikliny amerykańki. Stwierdzono zależności między zakresem mocy i czasem ekspozycji ultradźwiękowej a zmianami w roztworach pohydrolitycznych i w badanych surowcach. W środowisku wodnym w wyniku reakcji sonochemicznych wywołanych polem ultradźwiękowym wraz ze wzrostem mocy i czasu działania następuje zmniejszenie się jasności roztworów przy równoczesnym wzroście ubytków mas drewna /tabela 2 i 3/.

T a b e l a 2

Porównanie zmiany barwy roztworów i ubytków mas w wyniku działania ultradźwięków na drewno dębowe

Rodzaj obróbki	Zakres mocy w %	Czas obróbki w min.	Dominująca długość fali d/nm/	Jasność Y	Czystość pobudzenia P <sub>c</sub>	Ubytek masy %
bez udziału ultradźwięków	0	60	550	76,9	0,1	5,3
z udziałem ultradźwięków	25	5	550	76,9	0,1	5,4
		15	550	75,5	0,1	6,8
		30	550	74,4	0,1	8,2
		60	550	74,4	0,1	8,4
z udziałem ultradźwięków	100	5	566	74,7	0,1	5,4
		15	566	72,0	0,1	7,0
		30	566	69,8	0,1	8,8
		60	566	69,8	0,1	9,0

Wzrost czasu ekspozycji z 5 do 60 minut powoduje zwiększenie ubytków mas drewna wikliny z 5,06 do 9,23%. Dalsze wydłużenie czasu do 240 minut nie wywołuje istotnych zmian, gdyż wydajność wzrasta tylko o 0,8%. Jasność roztworów wodnych ulega zmniejszeniu od 77,2 do 67,8% przy 240-minutowej ekspozycji.

Z powyższych względów nie prowadzono dalszych ekspozycji w tym zakresie czasu. Jasność roztworów wodnych otrzymanych po procesie ekspozycji ultradźwiękowej drewna dębowego przy 25% wykorzystaniu mocy dysponowanej dla czasu od 5 do 60 minut jest większa od jasności roztworów uzyskanych przy 100% wykorzystaniu mocy dla tych samych parametrów czasowych. Jasność roztworów po obróbce ultradźwiękowej zmniejsza się wraz z czasem ekspozycji od 76,9 do 74,4 przy 25% wykorzystaniu mocy, a w przypadku badań prowadzonych przy 100% wykorzystaniu mocy maleje od 74,7 do 69,8.



T a b e l a 3

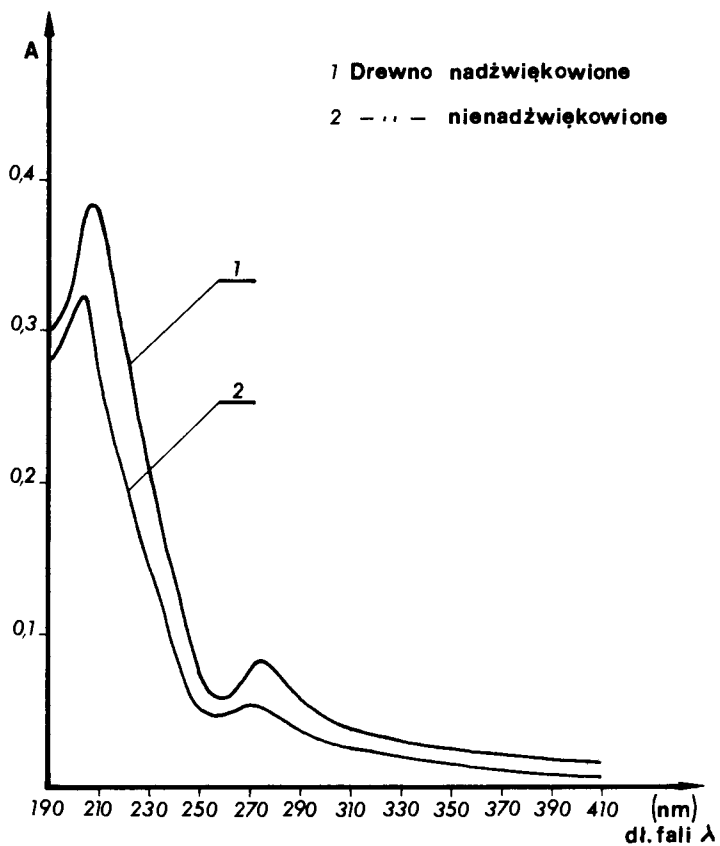
Porównanie zmiany barwy roztworów i ubytków mas w wyniku działania ultradźwięków na drewno wikliny przy 100% zakresie mocy

Rodzaj obróbki	Czas obróbki w min.	Dominująca długość fali d/nm/	Jasność Y	Czystość pobudzenia P <sub>o</sub>	Ubytek masy %
bez udziału ultradźwięków	0	577	77,9	0,3	5,58
z udziałem ultradźwięków	5	550	77,2	0,3	5,05
	15	550	76,1	0,3	7,03
	30	566	70,2	0,3	8,50
	60	567	69,0	0,1	9,23
	240	567	67,8	0,1	10,01

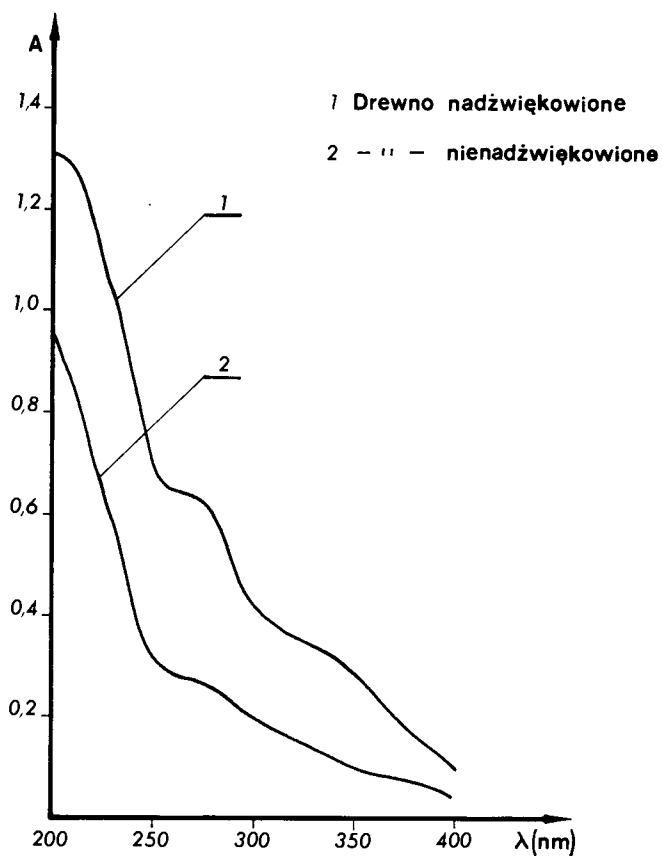
Wzrost wydajności procesu powoduje zmniejszenie jasności roztworów. Przedłużenie czasu ekspozycji ultradźwiękowej z 30 do 60 minut dla obu surowców i zakresów mocy nie wpływa na zmianę jasności roztworów /tabela 2 13/.

Proces nadźwiękawiania intensyfikował przejście substancji węglowodanowych i polifenolowych do roztworu, których ilość bez względu na czas obróbki była około 2-krotnie wyższa niż w roztworze bez nadźwiękawiania. Maksymalną ilość węglowodanów stwierdzono w roztworze po obróbce drewna dębowego przy 100% wykorzystaniu mocy w czasie 60 minut i ilość ich wynosiła 4,7%. W tych samych warunkach ekspozycji w drewnie wikliny stwierdzono 3,8% węglowodanów.

W celu lepszego scharakteryzowania roztworów powstałych w wyniku hydrolizy ultradźwiękowej w środowisku wodnym, wykonano widma absorpcji w ultrafiolecie. Przedstawione krzywe spektrofotometryczne obrazują intensyfikujące działanie ultradźwięków, gdyż absorpcja w całym zakresie od 200 do 400 nm jest wyższa dla roztworów poddanych działaniu energii ultradźwiękowej. Charakterystyka krzywych absorpcji dla tych dwóch surowców jest odmienna. W przypadku nadźwiękawiania drewna wikliny, roztwory wodne wykazują charakterystyczne maksimum przy długości fali 270 nm, natomiast widma UV uzyskane po nadźwiękowieniu lub nawet moczeniu drewna dębowego nie wykazują żadnego maksimum ani minimum. Różnice w przebiegu krzywych absorpcji w UV spowodowane są inną budową związków garbnikowych występujących w tych surowcach. Równocześnie w przypadku drewna dębowego najefektywniejszy wynik, uwzględniając związki garbnikowe, uzyskano dla czasu 30 minut przy 100% wykorzystaniu mocy. Zawartość ich kształtowała się w granicach 3,2%, a dalszy wzrost czasu ekspozycji ultradźwiękowej powoduje ich zmniejszenie do wartości 2,6%. Mogą zachodzić dwa różne procesy - hydroliza garbników, albo hydroliza i łączenie się produktów rozpadu garbników z innymi związkami wchodzącymi w skład konglomeratu jakim jest drewno.



Rys. 2. Spektrofotometryczne krzywe absorpcji UV hydrolyzatów otrzymanych w wyniku nadźwiękowania i nienadźwiękowania drewna wikliny w wodzie w czasie 60 minut  
1 - drewno nadźwiękowane  
2 - drewno nienadźwiękowane



Rys. 3. Spektrofotometryczne krzywe absorpcji UV hydrolyzatów otrzymanych w wyniku nadźwiękowania i nienadźwiękowania drewna dębowego w wodzie w czasie 60 minut  
1 - drewno nadźwiękowane  
2 - drewno nienadźwiękowane

T a b e l a 4

Wpływ natężenia i czasu obróbki ultradźwiękowej na efektywność  
hydrolizy drewna dębowego

Czas obróbki /min./	Z a w a r t o ś ć w %					
	Węglowodanów			Polifenoli		
	A	B	C	A	B	C
5	0,9	1,9	2,0	0,9	1,9	2,1
15	1,9	2,6	2,7	1,4	2,6	2,7
30	2,3	3,4	3,8	1,5	3,0	3,2
60	2,7	4,3	4,7	1,6	2,5	2,6

A - bez udziału ultradźwięków

B - z ultradźwiękami, wykorzystując 25% mocy

C - z ultradźwiękami, wykorzystując 100% mocy

T a b e l a 5

Wpływ czasu obróbki ultradźwiękowej na efektywność hydrolizy  
drewna wikliny amerykańki

Czas obróbki /min./	Z a w a r t o ś ć w %			
	Węglowodanów		Polifenoli	
	A	C	A	C
5	0,7	1,8	0,4	1,1
15	1,1	1,9	0,7	1,5
30	1,5	2,5	0,7	1,6
60	1,9	3,8	1,1	1,9

A - bez udziału ultradźwięków

B - z ultradźwiękami, wykorzystując 100% mocy

W trakcie badań wikliny amerykańki obserwowano ciągły wzrost absorpcji do czasu 60 minut. Stwierdzone zmiany chemiczne w roztworach pozwoliły sądzić, że nastąpiły również zmiany składu chemicznego w drewnie, gdyż zawartość ligniny sukcesywnie zmniejsza się wraz ze wzrostem czasu działania pola akustycznego. Najniższą zawartość ligniny stwierdzono po obróbce ultradźwiękowej trwającej 60 minut przy 100% zakresie mocy. W przypadku drewna dębowego wartość ta wynosiła 23,4% , tj. mniej od zawartości ligniny w surowcu nienadźwiękowanym. W tych samych warunkach wartość ta dla drewna wikliny wynosiła 27,1% , tj. o 2,2% mniej niż w surowcu niepoddanym działaniu ultradźwięków. Obserwowano nieznaczny wzrost o 0,1 do 0,3% pentozanów w drewnie dębowym, a o 0,5 do 1,2% w drewnie wikliny. Zawartość celulozy w badanych parametrach utrzymywała się na tym samym poziomie.

T a b e l a 6

Zmiany w składzie chemicznym drewna dębowego w wyniku  
ekspozycji ultradźwiękowej

Czas obróbki /min./	Rodzaj obróbki	Z a w a r t o ś ć w %			
		Celulozy	Ligniny	Pentozanów	Substancji rozpuszczalnych w mieszaninie alkoholowo - benzenowej
	A	45,4	27,8	19,8	3,8
5	B	44,9	26,9	19,8	3,8
15	B	45,5	24,5	19,8	3,8
30	B	45,7	24,2	19,9	3,8
60	B	45,4	24,0	20,0	3,2
5	C	45,1	27,0	19,7	3,3
15	C	45,0	26,4	19,7	3,3
30	C	45,4	24,5	20,1	3,2
60	C	45,3	23,4	20,1	3,1

A - bez udziału ultradźwięków

B - z ultradźwiękami, wykorzystując 25% mocy

C - z ultradźwiękami, wykorzystując 100% mocy

T a b e l a 7

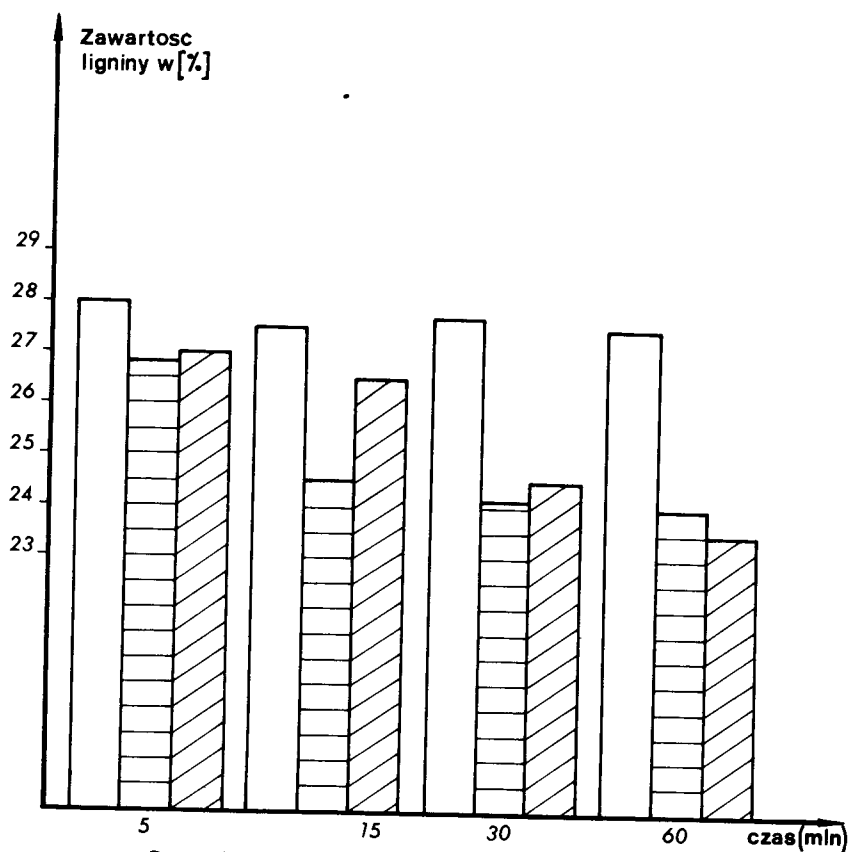
Zmiany w składzie chemicznym drewna wikliny amerykańki  
w wyniku ekspozycji ultradźwiękowej

Czas obróbki w min.	Rodzaj obróbki	Z a w a r t o ś ć w %		
		Celulozy	Ligniny	Pentozanów
60	A	39,5	29,3	16,6
5	C	39,7	29,8	17,1
15	C	40,0	29,0	17,6
30	C	39,6	28,3	17,8
60	C	39,7	27,1	17,8

A - bez udziału ultradźwięków

C - z ultradźwiękami, wykorzystując 100% mocy

Uzyskane rezultaty badań potwierdzają hipotezę Gralena i Perga [4], którzy stwierdzili, że w polu ultradźwiękowym rozzerwanie wiązania między ligniną a układem węglowodanowym zachodzi szybciej i łatwiej niż rozczepienie samej cząsteczki celulozy. W wyniku działania ultradźwięków na drewno otrzymujemy nowy surowiec, który posiada znacznie mniejsze ilości ligniny nawet po obróbce w środowisku wodnym.



Rys. 4. Wpływ czasu i mocy ekspozycji ultradźwiękowej na zawartość ligniny w drewnie dębowym

nienadźwiękowane  
 nadźwiękowane 25% mocy  
 nadźwiękowane 100% mocy

#### 4. WNIOSKI

1. Działanie ultradźwięków powoduje intensyfikację procesu hydrolizy i ekstrakcji drewna.
2. Wraz ze wzrostem zmiennych parametrów obróbki ultradźwiękowej jasność roztworów ulega zmniejszeniu, a wzrastają ubytki drewna.
3. Pod wpływem działania fal ultradźwiękowych zmniejsza się zawartość ligniny w badanych surowcach przy prawie niezmiennej zawartości substancji węglowodanowych.

## LITERATURA

- [1] Bergmann L.: Der Ulterschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik. Zurich 1954, tłum. ros. Moskwa 1956
- [2] Buckingham S.A.: Paper Industrie 18, 749, |1936|
- [3] Dołgin G.Ł.: Leningradskij Technologiczeskij Instytut Celulozno -bumażnowo Proizwodstwa. z. 30, 45-48, |1973|
- [4] Gralen N., Berg S.: Journ. Polymer Sci 6, 503, |1951|
- [5] Jankowski B.A., Pierszina L.A.: Chimiya drewniesiny 3, 57-62, |1969|
- [6] Laine J.M., Goring D.A.: Cellul. Chem. Technol. 5, 11, 561 - 567 , |1977|
- [7] Niepienin J.N., Biengielman A.W.: Chimiya Celulozy i lignina 302 - - 308, Riga |1974|
- [8] Prądyński Wł., Gawęcki T.: Wpływ ultradźwięków wysokiej częstotliwości na intensyfikację procesu hydrolizy drewna /Pinus silvestris L./ Roczn. AR CXVII, |1979|
- [9] Prądyński Wł.: Możliwość zastosowania ultradźwięków w procesach chemicznego przerobu drewna. Ref. Sesji SITLiD I WTD Poznań 1976
- [10] Prosiński St.: Chemia drewna. PWRiL Warszawa 1969
- [11] Snell F.D., Snell C.T., Snell Ch.A.: Colorimetric Methods of Analysis V III A Ch. 9, 211-228, Toronto, New York, London, |1961|
- [12] Śliwiński A.: Chemical aspects of ultrasonics V 1, Ch. 3, Departament of Physics London |1974|
- [13] Szwarcsztajn E., Przybysz K.: Przegląd Papiern. 10, |1970|
- [14] Ulrich G.: Patent szwedzki nr 127 657 i DWR nr 815 602
- [15] Zapiór B.: Zesz. Nauk. U.J. Prace Chemiczne z. 15, |1970|

## EFFECT OF ULTRASOUND ACTION ON WOOD AND LIGNIN CONTENT

## Summary

Under laboratory conditions, the effect of ultrasonic field on a change in chemical composition of *Salix americana* and *Quercus robur* wood was investigated. The investigation was carried out in the field of low frequencies /22 kHz/ at a temperature of 20°C in conjunction with the energy concentrator. It was observed that lignin content in wood of both species decreased with an elongation of the ultrasonic treating time with almost constant content of carbohydrates /cellulose and pentosanes/. In solutions, a successive increase of carbohydrates and polyphenolic substances were observed together with a decrease of solution brightness when the treating time increased up to 60 minutes. The results obtained lead to a conclusion that ultrasonic field intensifies extraction and hydrolysis processes.

## ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ДРЕВЕСИНУ И СОДЕРЖАНИЯ В НЕЙ ЛИГНИНА

## Резюме

В лабораторных условиях исследовали влияние продолжительности воздействия ультразвукового поля на изменение химического состава древесины американской ивы / / и древесины черешчатого дуба / /.

Исследования проводили в поле низких частот /22 кГц/ при температуре 293 К в составе с концентратом энергии. Установлено снижение содержания лигнина как в древесине ивы, так и в древесине дуба с одновременным ростом продолжительности ультразвуковой обработки при почти постоянном уровне углеводных веществ /целлюлоза, пентозаны/. Выявлено постепенное повышение содержания углеводных и полифенольных веществ в растворах, а также снижение осветления растворов с одновременным увеличением продолжительности экспозиции до 60 минут. Полученные результаты свидетельствуют о том, что ультразвуковое поле интенсифицирует процесс экстракции и гидролиза древесины.



KINETYKA KATALIZOWANEJ DELIGNIFIKACJI DREWNA  
W ŚRODOWISKU ALKALICZNYM

Paweł Wandelt

Instytut Papiernictwa i Maszyn Papierniczych  
Politechniki Łódzkiej

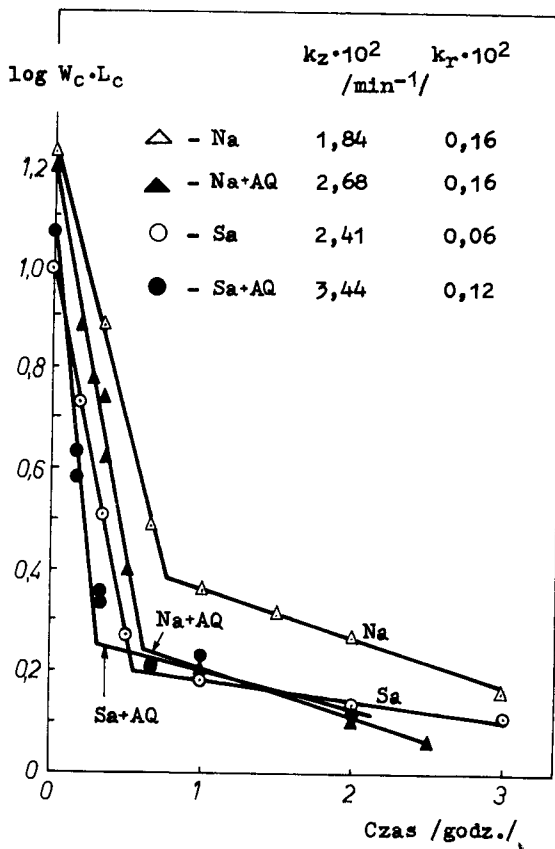
Odkrycie w latach siedemdziesiątych [1, 2, 3, 4, 7] antrachinonowych katalizatorów alkalicznych procesów roztwarzania drewna na masy celulozowe otworzyło nowe perspektywy rozwoju tych stuletnich już technologii. Stwierdzono, że antrachinon i niektóre jego chemiczne pochodne wydatnie przyspieszają delignifikację surowca oraz poprawiają jej selektywność, dzięki czemu mogą zastąpić siarczek sodowy w siarczanowym ługu warzelnym, uwalniając celulozownie od uciążliwej i szkodliwej dla otoczenia emisji złownych związków siarki. Można je też stosować jako dodatek do ługu w procesie siarczanowym, w celu zwiększenia wydajności i poprawienia jakości masy celulozowej. Najlepszymi z poznanych dotychczas katalizatorów są: antrachinon /AQ/ i podobnie do niego działający, lecz nieco bardziej skuteczny i wygodniejszy w użyciu, ze względu na swą rozpuszczalność w ługu białym, dwuhydrodwohydroksyantracen /DDA/.

Chinonowe katalizatory wzbudziły zainteresowanie niemal wszystkich celulozowych ośrodków badawczych na świecie. Także Instytut Papiernictwa i Maszyn Papierniczych Politechniki Łódzkiej podjął w połowie 1977 roku stosowne badania [10], które doprowadziły do opracowania technologii katalizowanego alkalicznego roztwarzania [9], w tym także metody bezsiarkowej, nazwanej skrótowo metodą KARB. Metoda KARB przeszła pomyślnie pierwszą przemysłową próbę już w maju 1978 roku, a niedługo potem sprawdzono także użycie antrachinonu w procesie siarczanowym. Zalety antrachinonu potwierdziły się więc w skali technicznej jeszcze przed poznaniem mechanizmu jego działania.

Przyspieszające działanie antrachinonu na alkaliczną delignifikację drewna przejawia się przede wszystkim poprawą końcowego efektu procesu roztwarzania - obniżeniem zawartości ligniny w masie celulozowej. Interesujące jednak było poznanie przebiegu całego procesu, aby stwierdzić, jak rozwija się katalityczne działanie antrachinonu w czasie warzenia, albowiem w wyjściowych roztworach warzelnych związek ten nie rozpuszcza się. W tym celu zbadany został przebieg delignifikacji drewna scsnowego i bukowego metodą sodową i metodą siarczanową, z dodatkiem i bez dodatku antrachinonu. Wyniki tych badań zostaną omówione na przykładzie drewna bukowego.

Użyte w badaniach zrębki bukowe charakteryzowały się zawartością 26,68% ligniny całkowitej, z czego lignina rozpuszczalna w kwasach stanowiła 3,52%. Warzenia wykonywano w 1-litrowych bombach Hagglunda, ogrzewanych w łaźni olejowej, mieszczącej 9 autoklawów jednocześnie. Dozowano 2% alkaliów czynnych /jako NaOH/ w stosunku do b.s. drewna, przy module cieczy 3,5. W warzeniach metodą siarczanową stosowano ług warzelny o siarczkowości 25%. Antrachinon dozowano w ilości 0,1% w stosunku do drewna. Ze względu na brak wymuszonej cyrkulacji ługu w bombach, katalizator dokładnie mieszano z roztworem warzelnym. Warzenia prowadzono w temperaturze 438 K /165°C/, którą osiągnano po półtoragodzinnym ogrzewaniu bomb od początkowej temperatury 333 K /60°C/. Zmieniając czas warzenia, uzyskano pełną gamę półproduktów włóknistych, jak masy celulozowe, wysokowydajne i półchemiczne. Masy półchemiczne - o stopniu chemicznego rozwłóknienia poniżej 25% - w całości przepuszczano przez młyn tarczowy. Masy wysokowydajne - rozwłóknione w wyniku roztwarzania w 5-25% - otrzymywano przez zmieszanie przesortowanej masy celulozowej z rozwłóknionymi niedowarkami.

Uzyskane wyniki przedstawiono w postaci wykresów zależności logarytmu iloczynu całkowitej wydajności masy  $W_c$  i całkowitej zawartości w niej ligniny  $L_c$  od czasu warzenia w temperaturze maksymalnej /rys. 1/. Za



Rys. 1. Wpływ dodatku antrachinonu na szybkość delignifikacji drewna bukowego metodą sodową /Na/ i metodą siarczanową /Sa/

Stałe warunki roztwarzania:

ilość dozowanych alkaliów czynnych - 27,0%

NaOH

moduł cieczy - 3,5

siarczkowość ługu Sa-25%

60°C  $\xrightarrow{90 \text{ min}}$  165°C  
333 K  $\xrightarrow{\hspace{1.5cm}}$  438 K

miarę postępu procesu przyjęto więc ilość ligniny pozostającej we włóknach, wyrażoną w procentach w stosunku do wyjściowego surowca drzewnego, a nie procentową zawartość ligniny w masie, gdyż badane procesy różniły się między sobą dość znacznie selektywnością delignifikacji. Ligninę całkowitą dla większości mas oznaczano analitycznie, jako sumę ligniny nierozpuszczalnej, oznaczanej grawimetrycznie i ligniny rozpuszczalnej w kwasach, oznaczanej spektrofotometrycznie [8], dla reszty mas - obliczano na podstawie wyników oznaczeń liczby Kappa i wyprowadzonych równań korelacyjnych [13].

Jak widać na rys. 1, przebieg delignifikacji drewna bukowego wszystkimi czterema badanymi metodami można opisać dwoma równaniami według kinetyki reakcji I rzędu, bowiem odnośne wykresy składają się z dwóch odcinków prostych o różnym nachyleniu. Taki kształt wykresu daje podstawę do podziału przebiegu delignifikacji na dwa etapy: etap szybkiego usuwania przeważającej części ligniny i etap powolnego usuwania resztek ligniny. W literaturze etapy te nazywane są „delignifikacją zasadniczą” i „delignifikacją resztkową” [5, 6].

Z porównania stałych szybkości delignifikacji, podanych na rys. 1, wynika, że antrachinon użyty w ilości 0,1% w stosunku do b.s. drewna przyspieszył niemal półtorakrotnie delignifikację w głównym jej etapie, zarówno w wypadku użycia ługu sodowego, jak i siarczanowego. Dzięki temu dodatkowi powolna delignifikacja ługiem sodowym osiągnęła szybkość nieco większą niż w szybkim procesie siarczanowym. Wpływ antrachinonu na delignifikację resztkową w procesie sodowym był wprawdzie niezauważalny, ale i tak przebiegała ona 2,5 raza szybciej niż w procesie siarczanowym. Dodatek antrachinonu do siarczanowego ługu warzelnego przyspieszył przebieg delignifikacji resztkowej niemal dwukrotnie.

Delignifikacja drewna bukowego ługiem sodowym w wyniku użycia antrachinonu przebiegała nie tylko szybciej, ale i głębiej, a mianowicie w okresie szybkiej delignifikacji rozpuściło się w obecności katalizatora o 3% więcej ligniny niż w procesie sodowym. W praktyce oznacza to, że w stosowanych warunkach warzenia zrębki bukowe łatwo dały się rozтворzyć metodą KARB do stopnia rozтворzenia wyrażającego się 22 jednostkami liczby Kappa, podczas gdy w roztwarzaniu metodą sodową przy liczbie Kappa ok. 26 delignifikacja ulegała znacznemu spowolnieniu.

Katalityczne działanie antrachinonu w obu alkalicznych procesach roztwarzania ujawniało się od samego początku właściwego warzenia, a w procesie sodowym nawet jeszcze przed osiągnięciem w wanniku temperatury maksymalnej. Znaczy to, że okres podgrzewania wannika był wystarczająco długi dla przeprowadzenia katalizatora do roztworu i zaimpregnowania nim zrębków. Znajduje to potwierdzenie w pracach Surmy-Słusarskiej [11, 12], która stwierdziła, że antrachinon zaczyna ulegać redukcji i rozpuszczaniu w roztworze warzelnym w temperaturze ok. 369 K /95°C/, a jego zredukowana forma osiąga największe stężenie w ługu z chwilą osiągnięcia w wanniku temperatury ok. 403 K /130°C/, a więc jeszcze przed rozpoczęciem właściwej delignifikacji drewna.

## LITERATURA

- [1] Bach B., Fiehn G.: Zellstoff u. Papier 21, 1, 3 /1972/
- [2] Farrington A., Nelson P.F., Vanderhoek N.: Appita 31, 2, 119 /1977/
- [3] Ghosh K.L., Venkatesh V., Chin W.J., Gratzl J.S.: Tappi 60, 11, 127 /1977/
- [4] Holton H.: Pulp Paper Mag. Can. 78, 10, 19 /1977/
- [5] Kleinert T.N.: Tappi 48, 8, 447 /1965/
- [6] Kleinert T.N.: Tappi 49, 2, 53 /1966/
- [7] Nomura Y., Nakamura M.: Japan Tappi 32, 12, 713 /1978/
- [8] Płonka A.M., Surewicz W., Wandelt P.: Prz. Papiern. 28, 8, 249 /1972/; Zellstoff u. Papier 23, 11, 327 /1974/
- [9] Surewicz W., Modrzejewski K., Wandelt P., Gizowski M.: Pat. PRL - 111265 /5.02.1979/
- [10] Surewicz W., Wandelt P., Modrzejewski K., Gizowski M.: Cellul. Chem. Technol. 13, 3, 373 /1979/; Prz. Papiern. 35, 3, 77 /1979/
- [11] Surma-Slusarska B., Surewicz W.: Prz. Papiern. 38, 1, 3 /1982/
- [12] Surma-Slusarska B., Surewicz W.: Paperi ja Puu 65, 11, s 759 /1983/
- [13] Wandelt P., Surewicz W.: Prz. Papiern. 37, 3, 83 /1981/

## KINETICS OF CATALYZED DELIGNIFICATION OF WOOD IN ALKALINE MEDIUM

## Summary

The effect of anthraquinone /AQ/ on a rate of delignification of beech wood in soda and kraft cooking liquors was studied. A comparison of the first-order rate constant values depicted that an addition of 0.1% of AQ to o.d.wood accelerates the delignification during its bulk period nearly by one-and-a-half times in both soda and kraft processes. The effect of AQ on the rate of residual delignification in soda liquor was inconsiderable but, anyway, the rest of lignin was being removed in the presence of AQ nearly by two-and-a-half times more rapidly than in the kraft process. As a result of the AQ addition, the slow soda pulping process became more rapid than the kraft one.

## КИНЕТИКА КАТАЛИЗИРОВАННОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

## Резюме

Исследовано влияние антрахинона /АХ/ на скорость делигнификации буковой древесины с использованием натронного и сульфатного варочного щелока. Сравнение константов скорости реакции первого порядка показало, что добавка 0,1 % АХ от массы в.с. древесины ускоряет натронную и сульфатную делигнификацию в ее интенсивной стадии почти в 1,5 раза. Влияние АХ на скорость остаточной делигнификации в натронном щелоке незначительное, но и так она протекала в 2,5 раза быстрее, чем в сульфатном процессе. В результате добавления АХ замедленная натронная варка стала даже более быстрой, чем сульфатная.

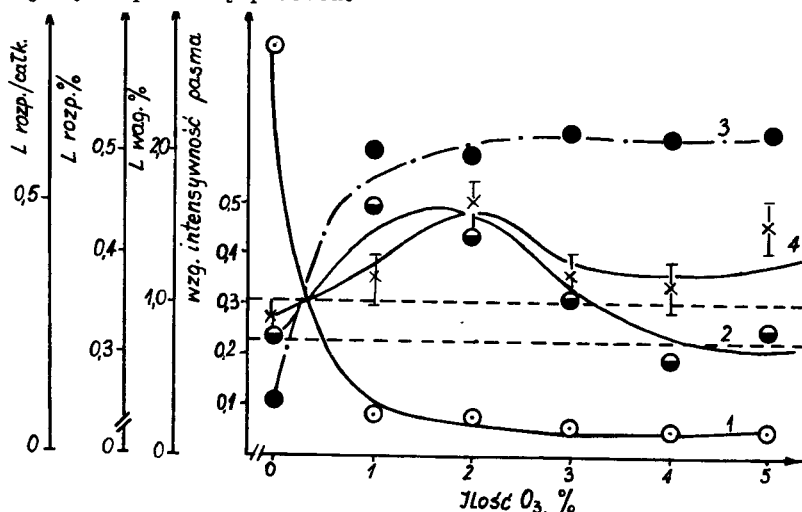
PRZEMIANY LIGNINY PODCZAS DELIGNIFIKACJI MASY  
CELLULOZOWEJ ZA POMOCĄ OZONU

Anna M. Płonka, Jan Rutkowski, Ryszard Szopiński  
Instytut Papiernictwa i Maszyn Papierniczych  
Politechniki Łódzkiej

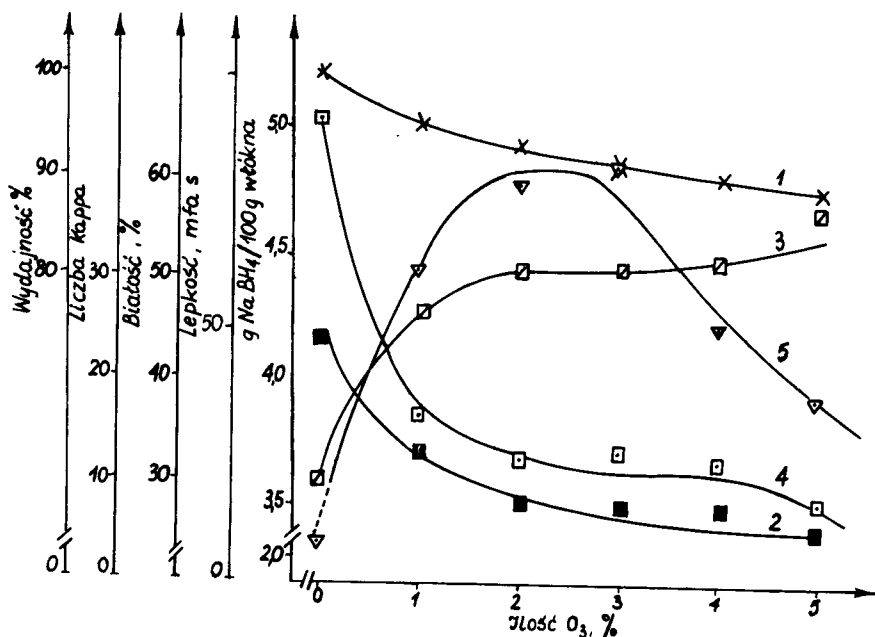
Względy ochrony naturalnego środowiska człowieka spowodowały wzmożone zainteresowanie oddziaływaniem ozonu na masy włókniste i ich składniki, zmierzające do wyeliminowania chloru i jego związków z procesów bielenia materiałów celulozowych. Zainteresowanie to dotyczy zarówno aspektów technologicznych, jak też chemizmu i mechanizmu procesów. Niniejsza praca obejmuje badania efektów ozonowania masy celulozowej siarczanowej sosnowej, z uwzględnieniem obu wymienionych aspektów.

Masa celulozowa niebielona charakteryzowała się: zawartością ligniny całkowitej 3,04% /liczba Kappa 24/, w tym ligniny wagowej - oznaczanej metodą Jayme'a-Knolla [5] - 2,72%, lepkością w Cuen-ie 969 cm<sup>3</sup>/g i w Cuoxam-ie 92 mPas [4], białością /Elrepho/ 30,0%.

Masę tę traktowano ozonem w ilości 1-5%, utrzymując stężenie włókna 35% i pokojową temperaturę procesu.



Rys. 1. Wpływ ilości dozowanego ozonu na zawartość: ligniny wagowej (1), ligniny rozpuszczalnej w środowisku kwaśnym (2) i jej udział w całkowitej zawartości ligniny (3) oraz na względną intensywność pasma pochłaniania 1720-30 cm<sup>-1</sup> /standard wewnętrzny - pasmo 2910 cm<sup>-1</sup>/ (4)



Rys. 2. Wpływ ilości dozowanego ozonu na wydajność (1), liczbę Kappa (2), białość (3), lepkość (4) i zdolność masy celulozowej do ulegania redukcji pod wpływem NaBH<sub>4</sub> (5)

Technologiczny efekt ozonowania masy celulozowej sprowadzał się do znacznego stopnia delignifikacji i istotnego polepszenia białości przy dość znacznym obniżeniu lepkości /rys. 1 i 2/. Krzywa 1 na rys. 1 przedstawia zmiany zawartości ligniny wagowej w badanej masie celulozowej pod wpływem różnych ilości dozowanego ozonu. Dawka 1% O<sub>3</sub> powodowała ok. 90% spadek zawartości ligniny wagowej. Przy zwiększaniu ilości dozowanego ozonu w przedziale 1-5% - wskaźnik poziomu delignifikacji wzrósł do 94%. Zawartość ligniny rozpuszczalnej w środowisku kwaśnym /acid-soluble lignin/ w masie celulozowej traktowanej ozonem /rys.1/ osiągała maksimum przy 1-2% dozowanego ozonu. W punkcie maksymalnym zawartość ligniny rozpuszczalnej w stosunku do jej zawartości w masie nieozonowanej była około 1,4 raza większa. W efekcie w przypadku dawkowania 1% O<sub>3</sub> - ogólna zawartość ligniny obniżyła się z 3,04 do 0,74%, przy czym zawartość ligniny rozpuszczalnej - 0,45% była większa od zawartości ligniny wagowej - 0,29%. Udział ligniny rozpuszczalnej w całkowitej zawartości ligniny w ozonowanej masie celulozowej, zilustrowany krzywą 3 na rys. 1, wykazywał szczególnie dużą zmianę przy dawce 1% O<sub>3</sub>. Krzywa 4 na rys. 1 przedstawia zmiany intensywności pasma 1720-30 cm<sup>-1</sup> w widmie w podczerwieni badanej masy celulozowej w zależności od ilości dozowanego ozonu. Do jego omówienia powrócimy później, zwracając obecnie uwagę na jej kształt, z maksimum odpowiadającym 2% dozowanego ozonu.

Na rys. 2 przedstawiono wpływ ilości dozowanego ozonu na wydajność masy celulozowej /krzywa 1/, jej liczbę Kappa (2), białość (3), lepkość (4)

i zdolność masy celulozowej do ulegania redukcji pod wpływem borowodoru sodowego [5]. Największy spadek lepkości masy celulozowej, o 59 mPas, nastąpił przy 1% dozowanego ozonu; lepkość osiągnęła wówczas 33 mPas. Użycie 2%  $O_3$  doprowadziło do obniżenia lepkości o dalsze ok. 7 mPas, a zwiększenie dawki ozonu do 5% spowodowało spadek lepkości do poziomu 16 mPas. Zachodzącej degradacji materiału celulozowego pod wpływem ozonu towarzyszyły znaczne jego straty, które wyniosły odpowiednio: przy 1%  $O_3$  - 5%/wydajność 95%/, przy 2%  $O_3$  - 7%, przy 5%  $O_3$  - 11%.

Jednym z najważniejszych efektów ozonowania masy celulozowej jest poprawa białości uzyskiwana jako skutek usuwania ligniny - głównego nośnika układów chromoforowych oraz równocześnie nadawania ligninie postaci coraz bardziej rozpuszczalnej w środowisku kwaśnym. Dawka 1%  $O_3$  spowodowała szczególnie duży przyrost białości masy celulozowej - o 17 jednostek. Dalsze zwiększanie ilości ozonu powodowało coraz mniejszy jednostkowy przyrost białości: w przedziale 1-2%  $O_3$  wzrost białości wynosił 4 jednostki. Można to przypisać nieznacznemu spadkowi zawartości ligniny wagowej, ponieważ zawartość ligniny rozpuszczalnej praktycznie nie ulegała zmianie. Przy 5%  $O_3$  białość osiągnęła poziom 57,1%. Takie efekty uzyskano na skutek obniżenia się sumarycznej zawartości ligniny do 0,49%, przy czym zawartość ligniny rozpuszczalnej spadła do 0,32%. Na uwagę zasługuje fakt, że zawartość ligniny wagowej w masie celulozowej potraktowanej 4 i 5%  $O_3$  była praktycznie stała /wynik oznaczenia na granicy błędu pomiarowego ~0,2%/, podczas gdy białość masy celulozowej ulegała nieznaczącej poprawie. W przedziale 4-5%  $O_3$  poprawa białości wiąże się prawdopodobnie z kolejnymi przemianami chemiczno-strukturalnymi ligniny rozpuszczalnej w środowisku kwaśnym.

Związki między technologicznymi efektami procesu, a chemicznymi przemianami masy celulozowej poddanej ozonowaniu analizowano na drodze badań strukturalnych w podczerwieni /technika ATR, metoda wzorca wewnętrznego/ oraz zdolności ozonowanej masy celulozowej do ulegania redukcji pod wpływem  $NBH_4$ .

T a b e l a 1

Względne intensywności pasm pochłaniania wyjściowej i traktowanej ozonem masy celulozowej w odniesieniu do linii wewnętrznego standardu  $2910\text{ cm}^{-1}$

Częstotliwość $\text{cm}^{-1}$	Wyjściowa masa celu- lozowa	Masy celulozowe traktowane ozonem					Średni błąd ozn.
		1% $O_3$	2% $O_3$	3% $O_3$	4% $O_3$	5% $O_3$	
2910	1	1	1	1	1	1	
2845-2850	0,73 ± 0,07	0,79	0,71	0,74	0,77	0,76	+0,05
1720-1730	0,27 ± 0,04	0,35	0,50	0,36	0,34	0,46	+0,05
1625	1,24 ± 0,08	1,32	1,46	1,36	1,31	1,32	+0,05
1415	1,22 ± 0,15	1,44	1,48	1,76	1,76	1,26	+0,09
1360	1,23 ± 0,19	1,50	1,43	1,84	1,88	1,31	+0,10
1310	1,53 ± 0,24	1,96	1,78	2,28	2,41	1,69	+0,13
1160	2,21 ± 0,33	2,99	2,89	3,33	3,52	2,67	+0,17
1110	3,29 ± 0,39	4,60	4,30	4,64	4,90	3,72	+0,20

Błędy pomiarowe obliczone jako odchylenie standardowe.

Z porównania widm IR masy wyjściowej nieozonowanej oraz poddanej działaniu ozonu wynika, że traktowanie ozonem nie wpłynęło na pojawienie się nowych pasm pochłaniania lub zanikanie innych, a jedynie zaszły zmiany ilościowe w intensywności przeważającej liczby pasm /tab. 1/:

- nie stwierdzono zmian intensywności absorpcji w paśmie 2845 - 50  $\text{cm}^{-1}$  pod wpływem różnych ilości dawkowanego ozonu,
- stwierdzono zmiany intensywności w pozostałych pasmach, polegające na występowaniu maksimum intensywności przy około 2% dawkowanego ozonu - pasma 1730, 1625  $\text{cm}^{-1}$  lub 3-4%  $\text{O}_3$  - pasma 1415, 1360, 1310, 1160 i 1110  $\text{cm}^{-1}$ . Po przekroczeniu punktu maksymalnego intensywności pasm nie obniżała się do wartości charakteryzującej wyjściową masę celulozową, świadcząc o złożonym charakterze przemian zachodzących w procesie ozonowania.

Z punktu widzenia przemian chemicznych zachodzących w masie celulozowej pod wpływem ozonu, za jedno z najważniejszych pasm należy uznać pasmo 1720-30  $\text{cm}^{-1}$  /rys. 1/, przypisywane drganiom rozciągającym grup karbonylowych różnych typów, m.in. w grupach O-acetylowych i karboksylowych /np. w glukuronoksylanach/ oraz  $\beta$ -ketonowym, niesprzężonym z grupą arylową w ligninie, których charakterystyczną cechą jest zdolność do enolizacji [1, 2]. Na podstawie analizy intensywności pasma 1720-30  $\text{cm}^{-1}$  stwierdzono, że ilość grup karbonylowych w masach poddanych ozonowaniu była większa niż w masie wyjściowej: przy 2%  $\text{O}_3$  - około 1,9 raza, przy 5%  $\text{O}_3$  - 1,7 raza /tab. 1 i rys. 1/.

Maksimum zużycia  $\text{NaBH}_4$  - zmiany zdolności masy celulozowej do ulegania redukcji  $\text{NaBH}_4$  w funkcji ilości dawkowanego  $\text{O}_3$  /krzywa 5 na rys. 2 / przypadało przy dawce 2-3%  $\text{O}_3$ . Biorąc za podstawę obliczeń ilość zużytego  $\text{NaBH}_4$  stwierdzono, że w porównaniu z wyjściową masą celulozową ilość grup redukujących typu karbonylowego /aldehydy, ketony, chinony/<sup>\*</sup> jest większa: około 2,3 razy w masie celulozowej potraktowanej 2-3%  $\text{O}_3$  i około 1,9 raza w masie potraktowanej 5%  $\text{O}_3$ .

Jeżeli na podstawie oceny zmian intensywności pasma 1720 - 30  $\text{cm}^{-1}$  przyjąć, że wskaźnik wzrostu 1,9 /2%  $\text{O}_3$ / odpowiada zwiększeniu ilości grup karbonylowych jedynie typu  $\beta$ -arylowego w ligninie /dla uproszczenia pominięto w rozważaniach wiązania C=O w grupach karboksylowych węglowodanów i ligniny/, to biorąc pod uwagę wartość 2,3 /2-3%  $\text{O}_3$ / wyznaczoną na podstawie zużycia  $\text{NaBH}_4$ , a wskazującą na zwiększenie ilości grup C = O wszystkich typów, można obliczyć, że przyrost grup karbonylowych typów  $\alpha$ -arylowego i chinonowego wyniósł tylko 2,3 /1,9 = 1,2 raza.

Przypuszcza się [2], że za zmiany intensywności pasma 1720-30  $\text{cm}^{-1}$  w znacznej mierze mogą być odpowiedzialne przemiany pomiędzy  $\beta$ -karbonylowymi grupami ligniny /łatwo enolizującymi/ i hydroksylowymi grupami wielocukrów w kompleksie lignina-węglowodany, doprowadzające do tworzenia się wiązań acetalowych /powstawanie acetalu jest procesem odwracalnym/.

Jak wynika z przytoczonych obliczeń, grupy C=O typu  $\alpha$ -arylowego i

<sup>\*</sup>  $\text{NaBH}_4$  nie redukuje wiązań C=O w grupach karboksylowych.



chinonowego powstają również w ozonowanej masie celulozowej, chociaż w mniejszej ilości, w porównaniu z grupami  $\beta$ -arylowymi. Na podstawie obecnych badań nie można na ich temat wyciągnąć dalej idących wniosków, ponieważ pasmo charakteryzujące te grupy - przypadające wg danych literaturowych przy częstotliwościach 1660-70  $\text{cm}^{-1}$  [1, 2, 3] - jest przesłonięte szerokim pasmem 1625  $\text{cm}^{-1}$ , przypisywanym drganiom O-H w materiale celulozowym i w zaadsorbowanej przez ten materiał wodzie /wiązania wodorowe/.

Podsumowując osiągnięte wyniki badań należy podkreślić specyfikę działania ozonu na masę celulozową, polegającą na współzależności efektu delignifikacji i znacznej poprawy jej białości.

Na kształtowanie się białości masy celulozowej poddanej ozonowaniu zasadniczy wpływ wywierają następujące trzy zjawiska:

1. Usunięcie przeważającej części ligniny.
2. Modyfikacja ligniny pozostałej w masie celulozowej, polegająca na przemianie w postać rozpuszczalną w środowisku kwaśnym, połączona z przypuszczalnie z destrukcją głównych układów chromoforowych, najprawdopodobniej pierścienia aromatycznego, grup typu chinonowego i  $\alpha$ -arylowych grup karbonylowych.
3. Przemiany grup karbonylowych typu  $\beta$ -arylowego w ligninie, z prawdopodobieństwem powstawania wtórnych połączeń acetalowych z wielocukrami w kompleksie lignina-węglowodany.

#### LITERATURA

- [1] Marton J., Sparks H.E.: Determination of Lignin in Pulp and Paper by Infrared Multiple Internal Reflectance. - Tappi 50, 7, s. 363 - 368 /1967/
- [2] Mitchel A.J., Watson A.J., Higgins H.G.: An Infrared Spectroscopic Study of Delignification of Eucalyptus Regnans. - Tappi 48, 9, s. 520-532 /1965/
- [3] Katuscak S., Hrivik A., Katusakova G., Schiessl O.: Ozonization of Lignin. IV. The Course of Ozonization of Insoluble Lignins. - paperi ja Puu 54, 12, s. 861-870 /1972/
- [4] Płonka A.M., Surewicz W.: Porównanie metod wyznaczania lepkości rozтворów mas celulozowych w różnych rozpuszczalnikach i wiskozymetrach. Prz. Papiern. 30, 8, s. 297-302 /1974/
- [5] Płonka A.M., Surewicz W., Wandelt P.: Die Bestimmung des Gesamt-ligningehalts in Faserstoffen. - Zellstoff Papier 23, 11, s. 327 - 332 /1974/

## TRANSFORMATIONS OF LIGNIN DURING DELIGNIFICATION OF PULP TREATED WITH OZONE

## Summary

The delignification and bleaching of sulphate pulp with ozone are the subject of this investigation. Relations between chemical transformations of the ozonized pulp and technological effects of the process were investigated. Basing on the comparison of changes in band intensity of  $1720-30\text{ cm}^{-1}$  /IR-spectroscopic method, ATR-technique/ and ability of sulphate pulp to undergo reduction by  $\text{NaBH}_4$ , it was concluded that the brightness of pulp depends mainly on transformation of carbonyl functional group into lignin of the -arylic, quinonoid and -arylic type. It was stated that the increase in brightness of the ozonized pulp was caused not only by the removal of the main part of lignin but also by the transformation of lignin into a soluble form.

## ИЗМЕНЕНИЯ ЛИГНИНА ВО ВРЕМЯ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОЗОНА

## Резюме

Исследовано делигнифицирующие и отбеливающие эффекты действия озона на сульфатную сосновую целлюлозу, анализируя зависимости между химическими ее изменениями и технологическими показателями. Из сравнения изменений интенсивности полосы  $1720-30\text{ см}^{-1}$  /инфракрасная спектроскопия, техника АТР/ со способностью озонированной целлюлозы к редукции под действием  $\text{NaBH}_4$  следует, что белизна целлюлозы в основном зависит от изменений в лигнине карбонильных групп типа - арильных, хиноновых и - арильного типа. Констатировано, что повышение белизны целлюлозы в результате реакции с озоном вызвано не только устранением главной части лигнина, но также путем придания ему растворимого вида.

PRZEMIANY LIGNINY W PROCESIE DELIGNIFIKACJI  
ALKALICZNO-TLENOWEJ

Jerzy Jaworski

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej  
Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy

Tradycyjne metody delignifikacji cechuje szereg wad. Stosowane w nich czynniki delignifikujące prowadzą do zanieczyszczenia środowiska naturalnego. Stwarza to konieczność poszukiwania nowych procesów likwidujących lub ograniczających w znacznym stopniu problem zrzutu zanieczyszczeń.

Jednym z takich perspektywicznych procesów jest delignifikacja alkaliczno-tlenowa. Do zalet tej metody roztwarzania można zaliczyć:

- eliminację związków siarki,
- wzrost wydajności masy celulozowej o 8-12% w porównaniu z metodą siarczanową,
- redukcję kosztów bielenia dzięki możliwości wyeliminowania stopnia chlorowania i ekstrakcji alkalicznej,
- zmniejszenie ilości i ładunku zanieczyszczeń odprowadzanych do wód ściekowych.

Zalety te sprawiają, że delignifikacja alkaliczno-tlenowa, podobnie jak katalizowane roztwarzanie alkaliczne znajduje się w centrum zainteresowania szeregu ośrodków badawczych, w których opracowuje się różne warianty tej metody.

Wdrożenie delignifikacji alkaliczno-tlenowej do praktyki przemysłowej jest hamowane przez dwa czynniki: trudną rozpuszczalność tlenu w cieczy warzelnej oraz jego działanie na delignifikowany materiał tylko z powierzchni, której wielkość jest ograniczona. Tak więc praktyczne wykorzystanie tej metody delignifikacji wymaga wyjaśnienia szeregu problemów technologicznych oraz poznania chemizmu i mechanizmu procesu. Należy oczekiwać, iż wyniki licznych prac badawczych prowadzonych nad delignifikacją alkaliczno-tlenową zaowocują pojawieniem się nowych rozwiązań technologicznych tego procesu.

W Zakładzie Technologii Drewna i Celulozy ATR w Bydgoszczy prowadzi się badania nad termo-mechaniczno-alkaliczno-tlenowym /TMAT/ roztwarzaniem drewna gatunków liściastych, takich jak dąb, buk i brzoza [1-3].

Celem niniejszej pracy było określenie zmian chemicznych zachodzących w ligninie dioksanowej bukowej pod wpływem utleniania tlenem w środowisku alkalicznym / $\text{NaHCO}_3$  i  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /. Badania te prowadzono w warunkach analogicznych dla optymalnych warunków opracowanego przez Kina [3] pro-

cesu TMAT. Do badań użyto ligniny dioksanowej bukowej otrzymanej według metodyki podanej przez Peppera [5].

Surowiec roślinny użyty do wyodrębnienia ligniny dioksanowej posiadał następującą charakterystykę:

substancje ekstrakcyjne	2,1%
holoceluloza	72,0%
pentozany	21,8%
lignina	21,4%
popiół	0,5%

Skład chemiczny i zawartość grup funkcyjnych w wyodrębnionej ligninie dioksanowej bukowej przedstawia się następująco:

C	57,38%
H	5,96%
O	36,66%
-OCH <sub>3</sub>	20,87%
-OH <sub>f</sub>	0,64%
-COOH	0,43%
-CO	1,35%

Widmo w podczerwieni wyodrębnionej ligniny dioksanowej bukowej wykazuje obecność pasm pochłaniania charakterystycznych dla jej podstawowych grup funkcyjnych.

Otrzymany preparat ligniny dioksanowej bukowej utleniano w warunkach podanych w tabeli 1.

T a b e l a 1

Warunki utleniania ligniny dioksanowej bukowej

Warunki utleniania	Wariant utleniania		
	I-1	I-2	II
wsad ligniny, g	3,0	3,0	3,0
ilość dozowanego Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , g	3,9	-	-
ilość dozowanego Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	2,86	2,86
+ NaHCO <sub>3</sub> , g	-	5,0	5,0
moduł	50	50	50
czas podgrzewania do temperatury maksymalnej, min.	60	60	60
czas utleniania w temperaturze maksymalnej, min.	60	120	90
temperatura utleniania, K/°C/	413 K /140°C/	413 K /140°C/	413 K /140°C/
ciśnienie początkowe tlenu, MPa	1,05	1,05	1,05

Z mieszaniny poreakcyjnej zawierającej produkty destrukcji ligniny wytrącono ligninę przy użyciu kationitu /Wofatit KPS/ obsadzonego jonami wodorowymi. Metodyka tego wyodrębnienia opracowana przez Kina [4] przed-

stawia się następująco: 150 cm<sup>3</sup> mieszaniny poreakcyjnej odparowano w obrotowej wyparce próżniowej do objętości 30 cm<sup>3</sup>. Do zagęszczonej cieczy dodano następnie małymi porcjami 30 g napęczniałego kationitu. Po dodaniu całej ilości kationitu pH mieszaniny wynosiło 1,5. Następnie mieszaninę przesączono przez lejek Buchnera, na którym umieszczono wkładkę wykonaną z sita kwasoodpornego o takiej strukturze oczek, aby zatrzymywały się na nim ziarna kationitu, a do przesączu przechodziła wytrącona lignina. Kationit przemywano wodą do obojętnego odczynu przesączu, po czym odciek i popłuczki odparowano ponownie do objętości 30 cm<sup>3</sup> w wyparce próżniowej. Następnie wytrąconą ligninę nierozpuszczalną /LNR/, odsączono, przemyto trzykrotnie wodą destylowaną, a przesącz zawierający ligninę „rozpuszczalną” /LR//produkty destrukcji ligniny/ odparowano do suchości w temperaturze 333 K /60°C/. Uzyskane w powyższy sposób ligniny LNR i LR poddano analizie [6]. Jako kryteria oceny zmian zachodzących w ligninie dioksanowej bukowej podczas utleniania, przyjęto następujące oznaczenia: zawartość grup funkcyjnych /-OCH<sub>3</sub>, -OH<sub>p</sub>, -COOH, -CO/ oraz porównanie widma w podczerwieni ligniny wyjściowej i produktów jej utleniania.

Zawartość grup funkcyjnych w produktach utleniania ligniny dioksanowej bukowej - ligninie LR i LNR przedstawia tabela 2.

T a b e l a 2

Zawartość grup funkcyjnych w produktach utleniania ligniny dioksanowej bukowej

Grupy funkcyjne	Z a w a r t o ś ć , %		
	W a r i a n t		
	I-1	I-2	II
lignina nierozpuszczalna /LNR/			
-OCH <sub>3</sub>	14,71	16,05	17,43
- OH <sub>p</sub>	1,71	2,36	3,23
- COOH	0,40	0,34	0,42
- CO	0,78	0,56	0,65
lignina rozpuszczalna /LR/			
- OCH <sub>3</sub>	7,43	6,64	6,54
- OH <sub>p</sub>	10,47	15,11	15,71
- COOH	0,35	0,29	0,40
- CO	0,05	0,02	0,18

Z porównania zawartości grup funkcyjnych w ligninie dioksanowej bukowej oraz ligninach utlenionych LNR i LR wynika, że utlenianie prowadzone w środowisku węgla sodowego oraz mieszaniny węgla i wodorowęglanu sodowego powoduje zmianę zawartości wszystkich analizowanych grup funkcyjnych.

W preparatach ligniny nierozpuszczalnej /LNR/ stwierdzono spadek zawartości grup metoksylowych, co świadczy o zachodzącym podczas utleniania procesie demetylacji ligniny. Intensywność demetylacji wzrasta wraz ze wzrostem czasu utleniania. Stwierdzono również, że w trakcie utleniania zmianom ulega zawartość grup hydroksylowych fenolowych, których zawartość w ligninie dioksanowej bukowej wynosiła 0,43%, a w preparatach LNR 0,40 i 0,34%, po 60 i 120 minutach utleniania. Znacznie większym zmianom ulegają natomiast grupy karbonylowe, których zawartość w LNR zmniejsza się wraz ze wzrostem czasu utleniania. Szybki wzrost zawartości grup karboksylowych w tych ligninach można wytłumaczyć utlenianiem grup karbonylowych oraz rozerwaniem pierścienia aromatycznego i utworzeniem w miejscu rozerwania grup - COOH.

Pogłębiające się zmiany w zawartości grup funkcyjnych stwierdzono w ligninach rozpuszczalnych /LR/. Ligniny te charakteryzują się ponad 2-krotnie niższą zawartością grup metoksylowych niż lignina dioksanowa bukowa, zanikającą zawartością grup karbonylowych oraz bardzo wysoką zawartością grup karboksylowych, których zawartość szybko wzrasta wraz ze wzrostem czasu utleniania.

Zaobserwowane zmiany zawartości grup funkcyjnych w ligninie dioksanowej bukowej oraz produktach jej utleniania potwierdziła także analiza widm w podczerwieni wyodrębnionych lignin rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych.

Na podstawie dotychczas przeprowadzonych badań można stwierdzić, że lignina nierozpuszczalna /LNR/ jest produktem częściowej utleniającej destrukcji ligniny, natomiast lignina rozpuszczalna /LR/ to produkt dalszego głębokiego utleniania rozpuszczonych w środowisku alkalicznym lignin nierozpuszczalnych /LNR/.

#### LITERATURA

- [1] Kin Z. i współpr.: Badania nad destrukcją składników drewna liściastego podczas roztwarzania alkaliczno-tlenowego. Praca niepublikowana, Bydgoszcz /1981/
- [2] Kin Z., Jaworski J.: Decomposition products from lignin by alkaline-oxygen treatment. Materiały międzynarodowego sympozjum „The Ekman - Days 1981”, Sztokholm, czerwiec/1981/
- [3] Kin Z., Jaworski J., Przybyłek E.: Thermomechanical-alkaline- oxygen method of producing oak wood pulp. Cellul. Chem. Technol., 16, No 4, 431-452 /1982/
- [4] Kin Z.: Wyodrębnianie ligniny z ługów po delignifikacji alkaliczno-tlenowej. Praca niepublikowana
- [5] Pepper J.M., Baylis P.E.T., Adler E.: Can. J. Chem., 37, 1244 /1959/
- [6] Zakis G.P., Możejko Ł.N., Tielyszewa G.M.: Metody opriedielenia funkcjonalnych grup lignina, Zinatne, Ryga /1975/

## CONVERSION OF LIGNIN IN ALKALINE-OXYGEN DELIGNIFICATION

## Summary

In this paper, the conversion of dioxano-lignin as affected by oxidation in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{NaHCO}_3$  medium is discussed. It is stated that the oxygen oxidation of lignin in an alkaline medium leads to a considerable destruction resulting in a decrease of contents of the methoxyl group and a simultaneous increase in contents of the carboxyl group lignin.

## ПРЕВРАЩЕНИЯ ЛИГНИНА В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО - ЩЕЛОЧНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ

## Резюме

В работе исследованы превращения происходящие в буковом лигнине во время окисления кислородом в среде карбоната и бикарбоната натрия. Определено, что окисление лигнина кислородом в щелочной среде приводит к значительной его деструкции характеризующейся снижением количества метоксильных групп с одновременным увеличением количества карбоксильных групп лигнина.





POSTĘP W WYTWARZANIU WANILINY Z ŁUGÓW POSIARCZYNYWYCH

Henryk Wawrzyniak

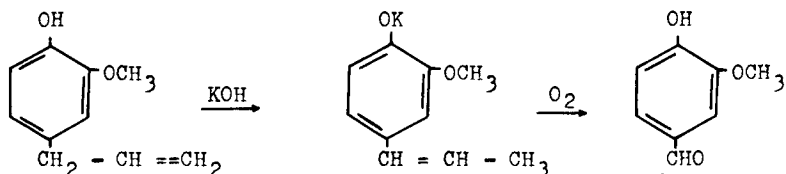
Kujawskie Zakłady Koncentratów Spożywczych  
we Włocławku

Od kilku stuleci w charakterze wonnej przyprawy stosowane były laseczki wanilii, stanowiące wysuszone strąki rośliny podzwrotnikowej *Vanilla planifolia*.

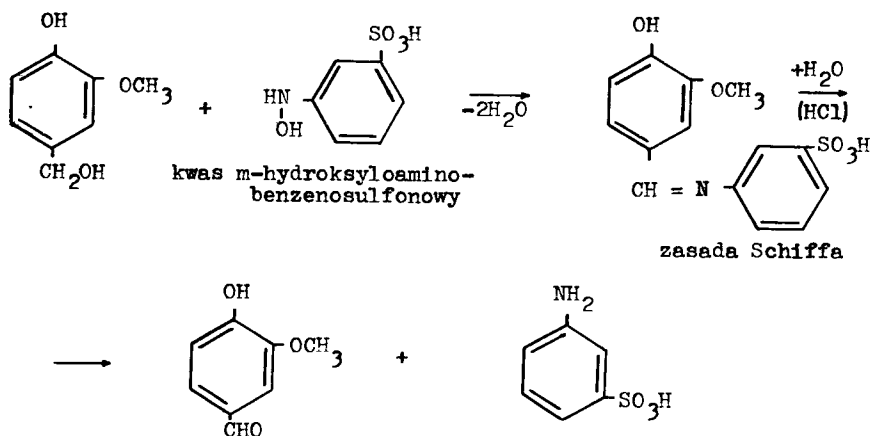
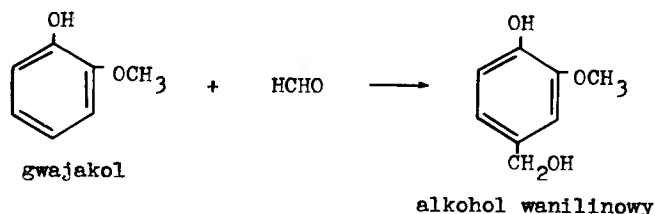
Wanilia zawdzięcza swoje własności aromatyczne wanilinie, powstającej w wyniku enzymatycznego rozpadu zawartego w strąkach glikozydu.

Wobec stale wzrastającego zapotrzebowania na wanilinę już w XIX wieku opracowano szereg metod syntetycznych jej otrzymywania z surowców naturalnych i sztucznych. Surowcami naturalnymi były m.in. koniferyna, glikozyd zawarty w soku kambialnym drzewa koniferynowego, olejek goździkowy, zawierający eugenol oraz safrol, występujący w olejku kamforowym lub safrasowym.

Otrzymywanie waniliny z eugenolu polega na jego izomeryzacji do izoeugenolu w środowisku alkalicznym i utlenianiu grupy propylenowej do aldehydowej. Ukazuje to następująca reakcja:



Poważny postęp w dziedzinie przemysłowych opracowań osiągnięto, wykorzystując gwajakol jako podstawowy surowiec do produkcji waniliny syntetycznej. Synteza waniliny z tego surowca doczekała się licznych opracowań i patentów, różniących się sposobem wprowadzania grupy aldehydowej do cząsteczki gwajakolu. Tu wymienić należy metodę Sandmeyera [1, 18], polegającą na kondensacji gwajakolu z aldehydem mrówkowym, w wyniku czego powstaje alkohol hydrometoksybenzylowy /alkohol wanilincwy/. Alkohol ten reagując z kwasem meta-hydroksyloaminobenzenosulfonowym, tworzy zasadę Schiffa, która poddana hydrchlizie ulega rozkładowi, tworząc wanilinę i odpowiednią aminę. Synteza waniliny metodą Sandmeyera przebiega w kilku etapach według ogólnego schematu:



Inne sposoby wprowadzania grupy aldehydowej do cząsteczki gwajakolu polegają na zastosowaniu chloralu względnie gliksalu. Wspomniane metody nie znalazły szerszego zastosowania w skali przemysłowej ze względu na kosztowne i trudno dostępne surowce oraz stosunkowo niewielką wydajność waniliny. Bogatym i dostępnym źródłem surowcowym, mogącym w pełni pokryć zapotrzebowanie na wanilinę, okazały się kwasy lignosulfonowe, zawarte w żugach posiarczynowych, stanowiących produkt uboczny w procesie roztwarzania drewna metodą siarczynową [4, 12, 16, 17]. Na początku XX wieku Grafe [18] przez ogrzewanie tych żugów z wodorotlenkiem wapnia po raz pierwszy otrzymał wanilinę z kwasów lignosulfonowych. Obszerne systematyczne studia nad wytwarzaniem waniliny tą metodą zostały przeprowadzone w 1928 roku przez Kürschnera i jego współpracowników [5, 6]. W pracach nad udoskonaleniem przemysłowej metody produkcji waniliny duże zasługi położyli G. Tomlinson i H. Hibbert. Podstawy teoretyczne nowoczesnej technicznej metody otrzymywania tego związku z żugów posiarczynowych stworzył K. Freudenberg i jego uczniowie [17].

Badania Freudenberga doprowadziły do wniosku, że wydajność waniliny może być znacznie podwyższona, jeżeli zamiast znanej ciśnieniowej hydrolizy zatężonych żugów posiarczynowych w środowisku alkalicznym zastosować utlenianie kwasów lignosulfonowych w podwyższonych temperaturach. Istnieją dwie grupy metod otrzymywania waniliny z tych kwasów:

1. Metody hydrolityczne - polegające na hydrolizie żugów z alkalicjami pod ciśnieniem normalnym lub zwiększonym. Metody te pozwalają na

uzyskanie wydajności waniliny w granicach od 2-4% w stosunku do ilości wprowadzonej ligniny.

2. Metody oksydacyjne - polegające na hydrolizie łągów z wodorotlenkiem sodu lub wapnia pod zwiększonym ciśnieniem, przy równoczesnym oddziaływaniu czynnika utleniającego, jak:
  - a/ tlenu cząsteczkowego, np. tlenu powietrza,
  - b/ tlenu związanego semipolarnie, np. tlenu występującego w cząsteczce nitrobenzenu,
  - c/ tlenu związanego heteropolarnie, np. w tlenkach metali o zmiennej wartościowości.

Tymi metodami można podwyższyć wydajność waniliny do 12%, a w przypadku zastosowania nitrobenzenu nawet do 20%.

W praktyce przemysłowej jako czynnik utleniający stosowany jest najczęściej tlen powietrza. Typowe utleniacze zostały zarzucone ze względu na wysoki koszt i trudności w ich regeneracji /związki metali o zmiennej wartościowości/ względnie zagrożenie wybuchowe towarzyszące ich stosowaniu /nitrobenzen/. Jeden z największych w skali światowej producentów waniliny - firma Monsanto Chemical Co. w USA - wdrażała kolejno coraz bardziej nowoczesne i wydajne metody wytwarzania tego związku. W 1904 roku firma rozpoczęła produkcję waniliny z eugenolu, w 1929 r. przeszła na metodę gwajakolową, by ok. 1950 r. przestawić się na metodę opartą na wykorzystaniu kwasów lignosulfonowych [9].

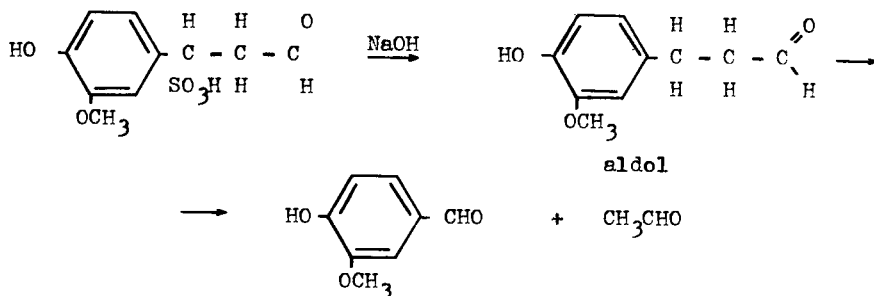
W pierwszym okresie produkcji waniliny z łągów posiarczynowych posługiwano się metodą polegającą na oksydatywnej degradacji lignosulfoniaków w środowisku alkalicznym i zakwaszaniu otrzymanego hydrolizatu w celu przeprowadzenia soli sodowej w wanilinę wolną, którą następnie ekstrahowano łatwo dostępnymi węglowodorami aromatycznymi, jak benzen lub toluen [9]. Z biegiem lat wprowadzono na skalę przemysłową metodę bezpośredniej ekstrakcji soli sodowej ze środowiska alkalicznego przy użyciu wyższych alkoholi alifatycznych, jak alkohol n-propylowy, izopropylowy, względnie n-butyłowy [10, 13]. Klasycznym przykładem tego rodzaju metod jest sposób stosowany przez firmę Salvo Chemical Corp. /USA/ [3, 8].

Badania prowadzone w Kujawskich Zakładach Koncentratów Spożywczych we Włocławku nad ekstrakcją alkoholową soli sodowej waniliny z hydrolizatu alkalicznego pozwoliły stwierdzić, że przy użyciu np. alkoholu n-propylowego można zwiększyć wydajność waniliny o około 20% w porównaniu do metody ekstrakcji waniliny ze środowiska kwaśnego [14]. Podstawą oceny jakości łągów posiarczynowych jako surowca do produkcji waniliny jest sposób roztwarzania drewna oraz rodzaj przerabianego na drodze chemicznej drewna. Najwyższą wydajnością charakteryzują się łągi pochodzące z tzw. miękkiego roztwarzania drewna świerkowego.

Wielu badaczy zwraca uwagę na ścisłą współzależność między wydajnością waniliny a stopniem sulfonacji substancji ligninowych drewna [2, 7, 11]. Powstałe w procesie rozwarzania drewna kwasy lignosulfonowe stanowią makrocząsteczkowe polimery o masie cząsteczkowej 3.000 - 10.000. Ich struktura chemiczna nie jest w pełni wyjaśniona. Ze względu na obecność grup sulfonowych oraz rozluźnienie i rozerwanie niektórych rodzajów wiązań,

kwasy te są bardziej reaktywne aniżeli naturalne ligniny. Według hipotezy Hibberta [16] podstawowym składnikiem budowy substancji ligninowych są elementy o strukturze fenylopropanu. Grupa sulfonowa znajdująca się w kompleksie lignosulfonowym w położeniu  $\alpha$  względem pierścienia aromatycznego ulega podstawieniu grupą wodorotlenową, tworząc nietrwały aldol, który ulega rozpadowi na wanilinę i aldehyd octowy.

Obrazują to następujące reakcje:



Jest to podstawowa przemiana chemiczna lignosulfonianów w środowisku alkalicznym w podwyższonych temperaturach. W tych warunkach następuje depolimeryzacja kwasów lignosulfonowych, której towarzyszy desulfonacja elementów fenylopropanowych i mineralizacja oderwanych grup sulfonowych.

W 1950 r. zrodziła się myśl uniezależnienia się od kosztownego importu i uruchomienia krajowej produkcji waniliny z niewykorzystanych wówczas łągów posiarczynowych, będących produktem odpadowym w Zakładach Celulozowo-Papierniczych we Włocławku [4, 12]. W 1956 r. po kilkuletnim okresie produkcji doświadczalnej w skali ówiercechnicznej, Kujawskie Zakłady Koncentratów Spożywczych we Włocławku przystąpiły do produkcji waniliny w skali technicznej według patentu Kina [12]. W ciągu minionych lat wprowadzono szereg innowacji aparaturowych i technologicznych o doniosłym znaczeniu dla rozwoju polskiej metody otrzymywania waniliny. Tu wymienić należy optymalizację warunków procesu alkalicznej ciśnieniowej oksyhydrolizy łągów posiarczynowych [15], uciążliwego problemu oddzielenia ligniny [20], wytrącającej się w jednej z podstawowych operacji technologicznych, a także wprowadzenie szeregu urządzeń o ruchu ciągłym, które pozwoliły wyeliminować mało wydajne urządzenia o pracy periodycznej. Dotyczy to procesów ekstrakcji i bisulfitacji waniliny oraz rozkładu kwasowego związku addycyjnego waniliny [19, 21]. Oryginalne rozwiązanie stanowi opracowanie i wdrożenie sposobu odwadniania ekstrakcyjnego waniliny surowej, co usprawniło przebieg procesu destylacji próżniowej waniliny. Wprowadzenie czynnika katalitycznego w postaci tlenu powietrza w procesie ciśnieniowej hydrolizy kwasów lignosulfonowych w środowisku alkalicznym, umożliwiło znaczne zwiększenie wydajności waniliny.

Spośród licznych innych usprawnień procesu na uwagę zasługuje wprowadzenie warstwowego przemywania odpadowej ligniny, oddzielanej od fazy ciekłej hydrolizatu kwaśnego [22] oraz zastosowanie dwustopniowej bisul-

fitacji /wodorosiarczynowania/ waniliny.

Wspomniane rozwiązania aparaturowo-technologiczne odróżniają polską metodę od metod stosowanych przez inne kraje produkujące ten środek zapachowy, jak: USA, Kanada, ZSRR i Norwegia. A oto syntetyczny opis tej metody: Mieszanie reakcyjną, uzyskaną przez zmieszanie zateżonych żugów posiarczynowych ze stężonym roztworem wodorotlenku sodu, ogrzewa się w ciągu 1,5 godziny w temperaturze 433 K /160°C/ pod ciśnieniem 0,7 MPa, przy nieprzerwanym przepuszczaniu powietrza z kompresorów. Otrzymany hydrolyzat alkaliczny, zawierający sól sodową waniliny, rozcieńcza się wodą i zakwasza w temperaturze 348 K /75°C/ kwasem siarkowym do pH 4,0. Wstępne rozcieńczanie hydrolyzatu ma na celu obniżenie strat chemisorpcyjnych waniliny, występujących wskutek prowadzenia procesu zakwaszania w podwyższonej temperaturze i posiadających charakter strat systematycznych [19], [20]. W czasie zakwaszania hydrolyzatu wytrącają się znaczne ilości ligniny, która oddzielana jest następnie na drodze odwirowywania. Faza ciekła zakwaszonego hydrolyzatu, tj. filtrat kwaśny, zawierający wolną wanilinę, podgrzewany jest do temperatury 348 K /75°C/ i poddawany ekstrakcji toluenem w przeciwprądowej kolumnie ekstrakcyjnej o pracy ciągłej. Uzyskany ekstrakt toluenowy schładza się do temperatury 293-298 K /20-25°C/, a zawartą w nim wanilinę przeprowadza do wodnego roztworu wodorosiarczynu sodowego, wykorzystując charakterystyczną dla aldehydów reakcję tworzenia połączeń addycyjnych z tym związkiem. Reakcję bisulfiteacji prowadzi się w przeciwprądowej kolumnie o pracy ciągłej. Roztwór związku addycyjnego waniliny zakwasza się w temperaturze 373 K /100°C/ kwasem siarkowym w poziomej kolumnie rozkładowej. Otrzymany roztwór wodny wraz z wydzieloną oleistą waniliną surową poddaje się ekstrakcji toluenem w temperaturze 348 K /75°C/ w pionowej kolumnie ekstrakcyjnej. Ekstrakt toluenowy, charakteryzujący się wysokim stężeniem waniliny, ogrzewany jest następnie w destylatorze o specjalnej konstrukcji, umożliwiającym praktycznie całkowite oddestylowanie rozpuszczalnika. Otrzymana wanilina surowa o zawartości 80-85% czystego składnika, podlega destylacji próżniowej o temperaturze 403-413 K /130-140°C/ pod ciśnieniem 2-4 mm Hg, w wyniku czego uzyskuje się wanilinę destylowaną o czystości 96-98%. Po przekryształowaniu jej z wody lub żugów pokryształizacyjnych otrzymuje się produkt kryształiczny o barwie białej lub lekko kremowej i czystości 99,0%.

\* \* \*

Mierozwiązanym dotychczas problemem jest utylizacja ligniny powanilinowej, stanowiącej odpad w procesie neutralizacji hydrolyzatu alkalicznego. Lignina ta, będąca produktem daleko posuniętej desulfonacji kwasów lignosulfonowych, jest substancją bezpostaciową zgranulowaną, względnie mazistą o przeciętnej suchości 50-60%. Jako produkt powietrzno-suchy zawiera ona 53-58% związków organicznych, 30-38% popiołu /głównie siarczaków sodu i wapnia/ i 8-10% wody.

Roczna ilość odpadowej ligniny wynosi ok. 3000 ton w odniesieniu do produktu wilgotnego. Od wielu lat prowadzone były badania nad jej wykorzystaniem w różnych przemysłach [23]. W przemyśle miedziowym wykonywane były próby zastosowania ligniny zmieszanej z żugiem posiarczynowym w cha-

rakterze lepiszcza w procesie brykietowania koncentratu miedziowego. W przemyśle ceramicznym badano jej przydatność jako wypełniacza do produkcji cegły czerwonej. W przemyśle cementowym próbowano wykorzystać ją w charakterze upłynniacza szlamu portlandzkiego. Przemysł gumowy prowadził badania nad możliwością zastąpienia ligniną napełniaczy półaktywnych i aktywnych. W przemyśle drzewnym wykonano próby jej wykorzystania jako dodatku do masy włóknistej przy produkcji płyt pilśniowych formowanych na sucho. Przemysł wiertniczy próbował użyć ligniny jako substytutu glikocelu, podstawowego składnika płuczek wiertniczych. Wspomniane próby zakończyły się jednak wynikiem negatywnym. Główną tego przyczyną była znaczna zawartość w ligninie związków nieorganicznych, a także jej względnie wysoka kwasowość, spowodowana obecnością grup sulfonowych i luźno związanego dwutlenku siarki. Należy podkreślić, że uszlachetnienie odpadowej ligniny, polegające na wyeliminowaniu szkodliwych składników, jest przedsięwzięciem wysoce kosztownym. Niewielkie ilości ligniny wykorzystywane są od dwóch lat systematycznie przez przemysł akumulatorowy, który stosuje ją w charakterze ekspandera, zwiększającego powierzchnię czynną elektrod ujemnych.

\* \* \*

Zgodnie z danymi uzyskanymi z Centrali Importowo-Eksportowej Chemikaliów CIECH w Warszawie wielkość importu krystalicznych związków zapachowych wynosiła w 1983 r.: waniliny - 13 ton, etylowaniliny - 30 ton. Uwzględniając własną produkcję waniliny w wysokości około 37 ton/rok, można stwierdzić, że krajowe zapotrzebowanie na ten środek zapachowy wynosi około 125 ton/rok /przyjęto 2,5-krotnie większą siłę aromatyzacji etylowaniliny/. Wanilina własnej produkcji pokrywa więc prawie 30% krajowego zapotrzebowania.

Wobec nikłych szans uzyskania przez przemysł koncentratów spożywczych zwiększonych przydziałów surowca podstawowego, tj. ługów posiarczynowych, drogą do podwyższenia produkcji waniliny jest intensyfikacja procesu jej wytwarzania. Określone szanse istnieją w dalszym udoskonaleniu zarówno procesu technologicznego jak i aparatury technicznej.

#### LITERATURA

- [ 1 ] Bayer O.: Methoden der org. Chemie, 7, 1, 39 /1954/
- [ 2 ] Hägglund E., Bratt L.C.: Svensk Papperstidn, 39, 347 /1936/
- [ 3 ] Kin Z.: Lignina- chemia i wykorzystanie, WNT Warszawa 1971
- [ 4 ] Kin Z.: Prace GIPRIŚ, 2, 4, 29 /1953/
- [ 5 ] Kürschner K.: Faserforsch. u. Textiltechn, 5, 527 /1954/
- [ 6 ] Kürschner K.: J. prakt. Chemie, 118, 238 /1928/
- [ 7 ] Lautsch W., Piazzolo G.: Cell. Chemie, 22, 53 /1944/
- [ 8 ] Melms F., Schwenzon K.: Verwertungsgebiete für Sulfitablauge, 258, Leipzig 1967

- [9] Patent USA Nr. 2.069.185 /1937/
- [10] Patent USA Nr. 2.104.701 /1938/
- [11] Patent niem. Nr. 869.202 /1942/
- [12] Patent PRL Nr. 35.657 /1952/
- [13] Patent RFN Nr. 1.036.245 /1955/
- [14] Patent PRL Nr. 110.364 /1982/
- [15] Promiński W., Wawrzyniak H., Orzechowska A.: Prace Inst. i Lab. Bad. Przem. Spoż., 26, 2, 217 /1976/
- [16] Tomlinson G.H., Hibbert H.: J. Am. Chem. Soc. 58, 345 /1936/ oraz J. Am. Chem. Soc. 59, 597 /1937/
- [17] Töppel O.: Das Papier, 15, 3, 81 /1961/
- [18] Wagner A.: Riechstoffe und ihre Derivate, 3, 899 /1930/
- [19] Wawrzyniak H.: Przegląd Pap., 22, 9, 292 /1966/
- [20] Wawrzyniak H.: Przegląd Pap., 13, 8, 249 /1957/
- [21] Wawrzyniak H.: Próby zwiększenia odzysku waniliny w procesie odwirowania ligniny, 1983, praca nieopublikowana
- [22] Wawrzyniak H.: Próby przemysłowego wykorzystania ligniny powanilinowej. Praca w druku, Chemik 1984
- [23] Ziołkowski Z., Respondek J., Wawrzyniak H.: Przem. Chem., 43, 1, 33 /1964/

## PROGRESS IN VANILLIN PRODUCTION FROM WASTE SULPHITE LIQUORS

## Summary

Several methods of obtaining vanillin from natural and artificial substances are described. A synthetic characteristics of the Polish method of vanillin production is given with a particular emphasis on equipment and technological innovations introduced within 25 years of work of the only factory producing this product - Kujawskie Zakłady Koncentratów Spożywczych in Włocławek. Various methods of utilization of waste vanillin lignin in many branches of our national economy were mentioned.

## ПРОГРЕСС В ПОЛУЧЕНИИ ВАНИЛИНА ИЗ ОТРАБОТАННОГО СУЛЬФИТНОГО ЩЕЛОКА

## Резюме

Приведен ряд методов получения ванилина из естественного и искусственного сырья. Представлена синтетическая характеристика польского метода получения ванилина, подчеркнуты аппаратурные и технологические нововведения введенные в техническом масштабе в течение 25 лет работы единственного в стране предприятия производящего этот продукт - Кувявская фабрика пищевых концентратов во Влоцлавке. Рассмотрены возможности использования отходов послеванильного лигнина в некоторых отраслях народного хозяйства.

## ZASTOSOWANIE LIGNIN TECHNICZNYCH W HUTNICTWIE MIEDZI

Zygmunt Kin, Bogdan Kłosowski

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej  
Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy

### 1. WPROWADZENIE

Miedź, obok węgla i siarki, jest głównym surowcem naszego eksportu. Ocenia się, że kraj nasz posiada 8% światowych zasobów rudy miedzi, a także srebra i platynowców [15].

Roczne wydobycie rudy miedzi osiąga wartość 26568 tys. Mg, z czego do przerobu przeznaczają się 86,8%, pozostałe 13,2% stanowią straty w czasie urobku, wzbogacania i metalurgii. Perspektywa eksploatacji złóż szacowana jest na 45-50 lat. Zakłada się systematyczny wzrost wydobycia i przetwórstwa rudy miedzi, z jednoczesnym pełniejszym odzyskiem metali towarzyszących, w tym głównie: srebra, cynku, złota oraz ołowiu, niklu, renu, arsenu i innych /kobaltu, selenu/. W 1983 r. wytworzono około 330 tys. Mg czystej miedzi, a na następne lata zakłada się dalszy wzrost jej produkcji.

Przetwórstwo metalurgiczne miedzi w Polsce przedstawia się następująco: 40% koncentratów poflotacyjnych wzbogaczanych do 28% miedzi przetwarzają się w hucie „Głogów II” metodą zawieszinową, pozostałe 60% koncentratów o zawartości miedzi 17-23% wytapia się w hutach „Głogów I” i „Legnica” tradycyjną metodą wytopu szybego.

Metoda wytopu szybego jest mało rozpowszechniona w światowej metalurgii miedzi /jej udział stanowi około 12%/, ze względu na konieczność zbrylania wsadu i stosowania jako paliwa drogiego koksu. Stosowanie tej metody w krajowym hutnictwie uzasadnione jest przez następujące czynniki:

- specyficzny skład rudy, a mianowicie niską zawartość siarki i podwyższoną zawartość bitumin,
- wysoki stopień odzysku metali towarzyszących,
- wysoka sprawność pieców szybcwych /niewielka zawartość miedzi w żużlu odpadowym/,
- niski stopień zużycia materiałów ogniotrwałych /w kraju deficytowych/,
- możliwości technologiczne krajowej bazy wytwórczej agregatów metalurgicznych.



Dla zapewnienia odpowiednich warunków przetopu poflotacyjnych koncentratów miedzi w piecach szybowych niezbędne jest zbrylanie wsadu, tj. formowanie z niego brył o określonym kształcie geometrycznym i odpowiednich właściwościach mechanicznych. Inne metody kawałkowania wsadu, jak: spiekanie i grudkowanie, w polskim hutnictwie nie sprawdziły się [11].

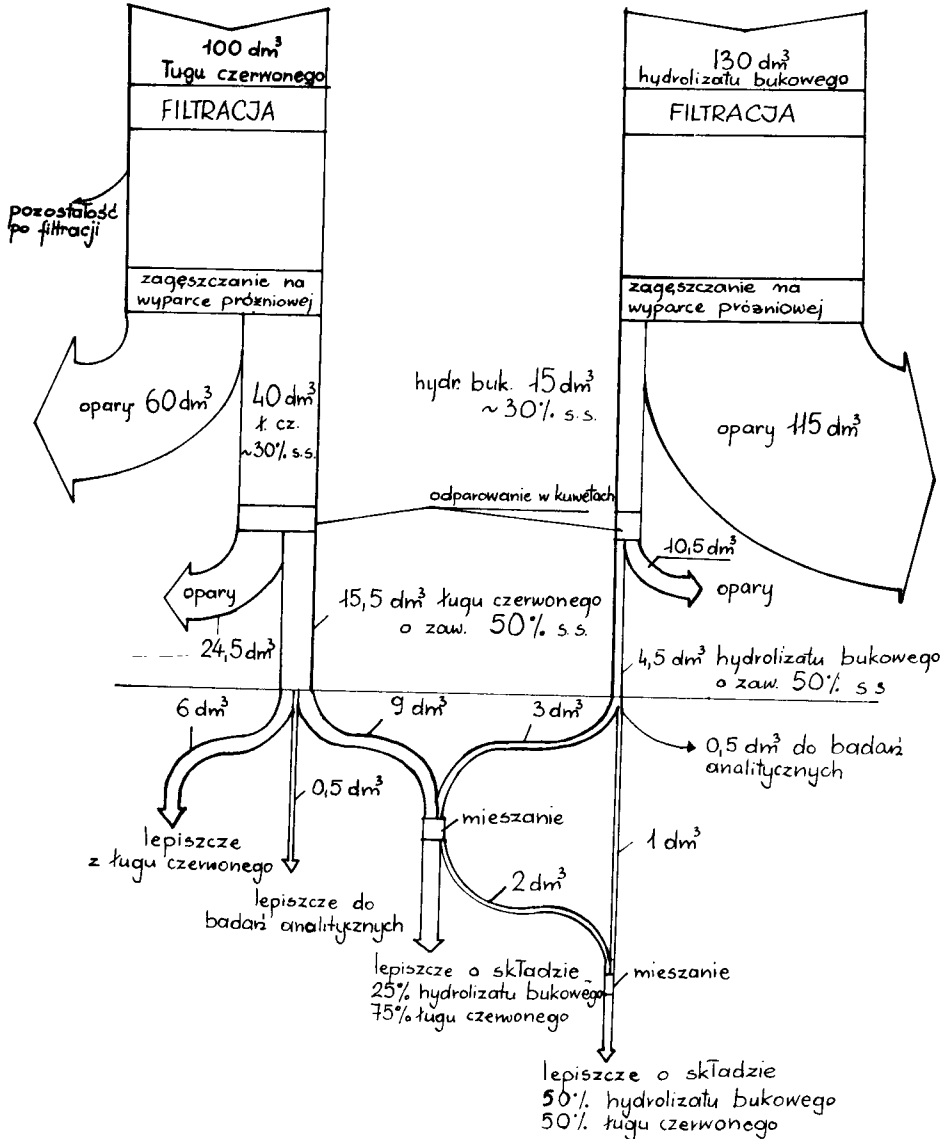
W procesie brykietowania lepiszczowego, wiązanie mieszanki koncentratów miedzi w trwałe brykiet następuje wskutek oddziaływania sił międzycząsteczkowych na granicy faz, czyli ziaren rudy i lepiszcza, które w postaci cienkiej powłoczki zostaje zaadsorbowane na ich powierzchni. Czynnikiem sprzyjającym brykietowaniu koncentratów jest tworzenie trwałego szkieletu wiążącego, powstającego w trakcie polimeryzacji i polikondensacji związków organicznych, zawartych w lepiszczu. Jako spoiwa zapewniającego tzw. brykietowalność wsadu piecowego, używa się w krajowych hutach żługu posiarzynowego, zagęszczonego do 50% suchej substancji. Roczne zapotrzebowanie żługu do tego celu wynosi około 155 tys. Mg.

Krajowa baza wytwórcza spoiw pokrywa około 55% ogólnych potrzeb, co powoduje konieczność załodzenia deficytu kosztownym importem. Planowany rozwój produkcji miedzi niewątpliwie powiększy zapotrzebowanie hutnictwa miedzianego na wspomniane lepiszcza, co przy ograniczonych możliwościach produkcji krajowej, spotęguje istniejące problemy zaopatrzeniowe. Trwające od szeregu lat badania nad opracowaniem taniej i skutecznej metody produkcji lepiszcz [4, 5, 6, 8, 9, 10, 12, 13, 14], jak dotąd, nie przyniosły oczekiwanych rozwiązań. Z punktu widzenia dostępności surowca oraz ceny, nie ma obecnie takich produktów organicznych, które mogłyby konkurować z żługiem posiarzynowym. Duże możliwości załodzenia deficytu spoiw w hutnictwie miedzianym tkwią jednak w racjonalnym wykorzystaniu lignin technicznych, zawartych w produktach odpadowych przemysłu celulozowo-papierniczego [2].

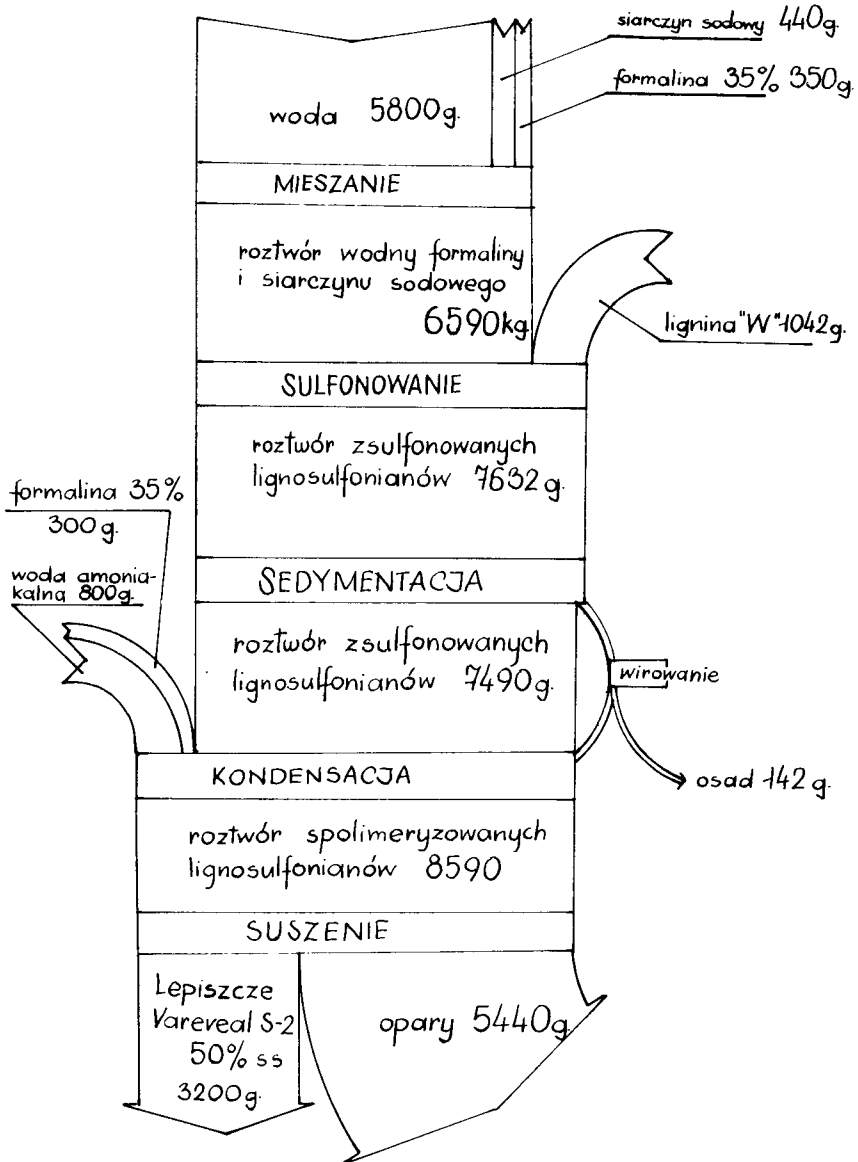
Powyższa problematyka stanowiła przedmiot badań prowadzonych w Zakładzie Technologii Drewna i Celulozy ATR w Bydgoszczy, których celem było określenie podstawowych właściwości technologicznych, warunkujących przydatność do brykietowania koncentratów miedzianych lepiszcz otrzymywanych z koproduktów przemysłu celulozowo-papierniczego oraz określenie możliwości i ekonomiki ich produkcji [1]. Badaniami objęto spoiwa otrzymane z żługu czerwonego [7] drogą hiperfiltracji, jego modyfikacje z hydrolizatem bukowym oraz lepiszcza z ligniny powanilinowej [3].

Bilanse materiałowe procesów otrzymywania powyższych lepiszcz przedstawiono na rys. 1, 2 i 3.

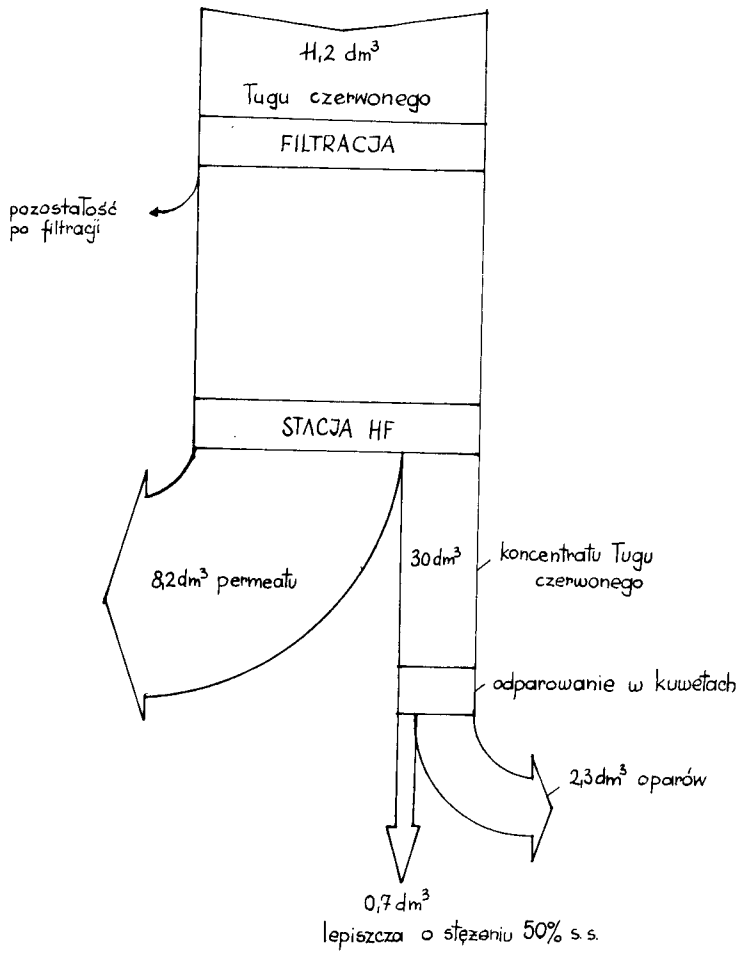
Skład powyższych lepiszcz podano w tabeli 1.



Rys. 1. Bilans materiałowy otrzymywania lepiszcz z tugu czerwonego i hydrolizatu bukowego



Rys. 2. Bilans materiałowy otrzymywania lepiszcz z ligniny powanilinowej



Rys. 3. Bilans materiałowy otrzymywania lepiszcza z ługu czerwonego metodą membranową

T a b e l a 1

## Skład proponowanych lepiszcza

Składnik oznaczenia	R o d z a j   l e p i s z c z a			
	Surowy żug czerwony	Żug czerwony 75%, hydroлизат 25%	Żug czerwony 50%, hydroлизат 50%	Koncentrat Hf żugu czerwonego
Sucha substancja	100	100	100	100
Sucha substancja organiczna	62,02	71,5	81	63,15
Sucha substancja ligno-sulfonianów	49,53	37,5	24,7	58,88
Popiół	43,29	32,4	21,6	45,92
Popiół siarczanowy	54,32	40,65	27,16	53,92
Substancje redukujące pc inwersji	17,40	30,53	44,65	11,19
Pentozy	11,29	18,45	25,73	12,19
Lignina	17,67	20,75	23,93	17,88
Siarka	2,29	2,19	1,46	3,08
Sód	17,24	12,9	8,62	12,07
CH <sub>3</sub> COONa	12,35	9,18	6,12	11,12
pH	-	5,9	5,6	-

## 2. METODYKA BADAŃ

W celu sprawdzenia właściwości wytrzymałościowych otrzymanych spoiw wykonano cykl następujących doświadczeń:

- przygotowanie mieszanki wsadu: do pojemnika metalowego o pojemności 5 dm<sup>3</sup> wprowadzono odważoną ilość koncentratu miedziowego /stosowano naważkę 2 kg/, a następnie dodano porcję lepiszcza, którego ilość wynosiła 10% w stosunku do masy wprowadzonego koncentratu miedzi. Całość dokładnie wymieszano za pomocą łopatkii metalowej;
- suszenie mieszanki wsadu: pojemnik zawierający mieszaninę koncentratu miedziowego i lepiszcza umieszczono w piecu komorowym, ogrzewanym elektrycznie i poddano procesowi prażenia w temperaturze 333 K /160°C/. W trakcie wykonywania tej operacji zawartość pojemnika okresowo mieszano. Czas suszenia wynosił od 1 do 1,5 godziny, zależnie od wilgotności mieszanki;
- wykonanie pastylek: do komory formującej wsypano około 100 cm<sup>3</sup> mieszanki, zabezpieczono tłokiem oporowym i umieszczono na pulpicy tłoczyska siłownika pneumatycznego. Za pomocą urządzeń sterujących wykonano manewr prasowania i wytłaczania formy, gotową pastylkę umieszczono na pulpicy roboczym. Cykl formowania pastylek powtarzano do uzyskania niezbędnej ilości bryłek, podyktowanej potrzebami badań wytrzymałościowych;

- przeprowadzenie prób wytrzymałościowych pastylek: 20 sztuk pastylek wytworzonych w urządzeniach zbrylających zrzucono z wysokości 2 metrów na płytę stalową. Po wykonaniu zrzutu liczono ilość niezniszczonych pastylek i określono ich stosunek do ilości użytych w teście. Za kryterium porównawcze przyjęto normatyw Działu Kontroli i Jakości Huty Miedzi „Legnica”, który zakłada, że nawet uszczerbienie naraża dyskwalifikuje brykiet jako dobry. Jeżeli wytrzymałość brykietów wynosi 75%, to takie brykiety nie mogą być kierowane do pieca szybowego.

Ponadto wykonano na oryginalnej prasie brykietującej SP-5 w Hucie Miedzi „Legnica” próby półtechniczne brykietowania koncentratu miedzi z modyfikowanym lepiszczem żug czerwonego i hydrolizatu bukowego, w proporcji 3:1, oraz preparatu syntetycznego z ligniny powanilinowej.

### 3. WYNIKI BADAŃ

Warunki formowania i właściwości koncentratów miedzi podaje tabela 2.

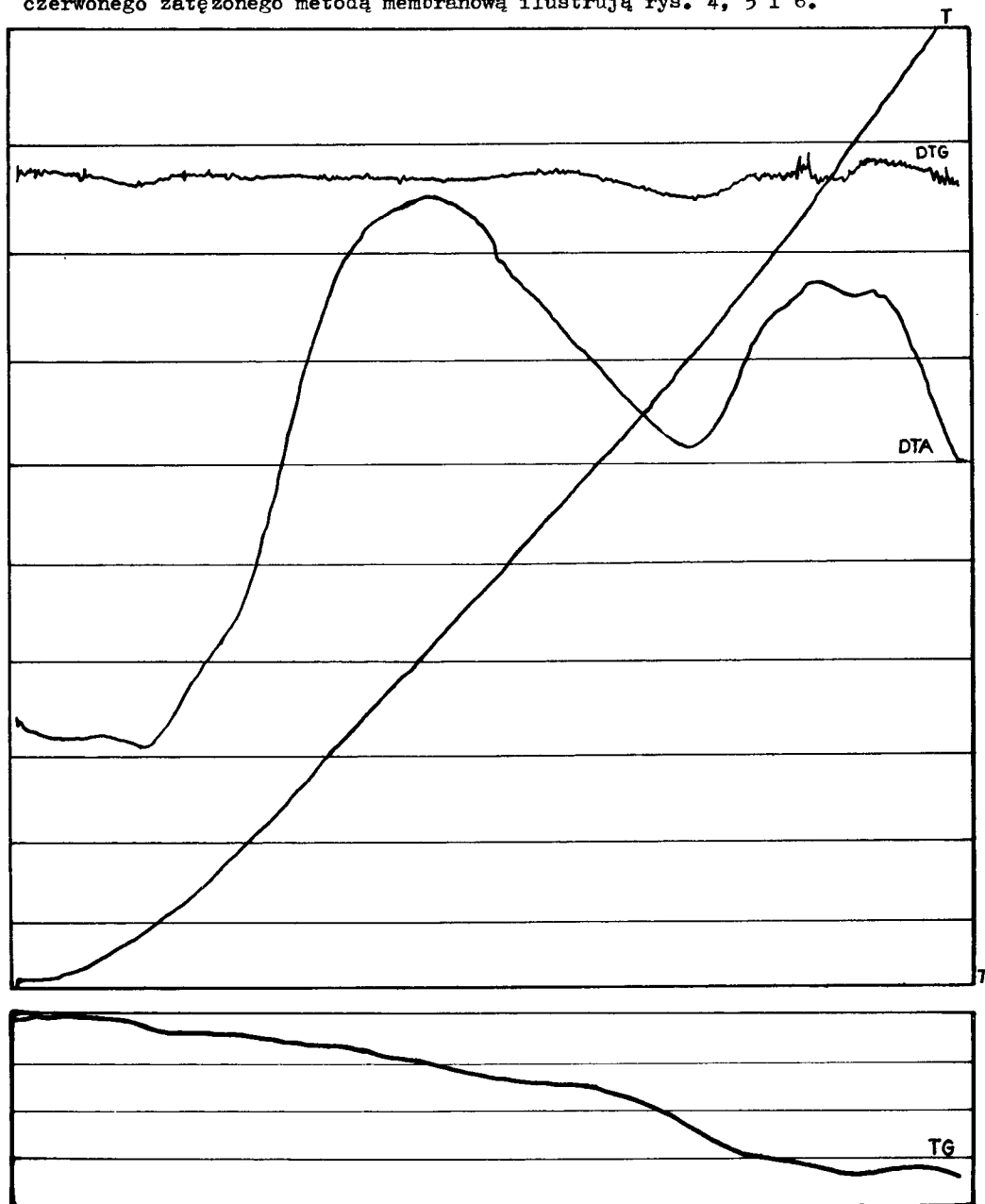
T a b e l a 2

Warunki formowania i właściwości koncentratów miedzi

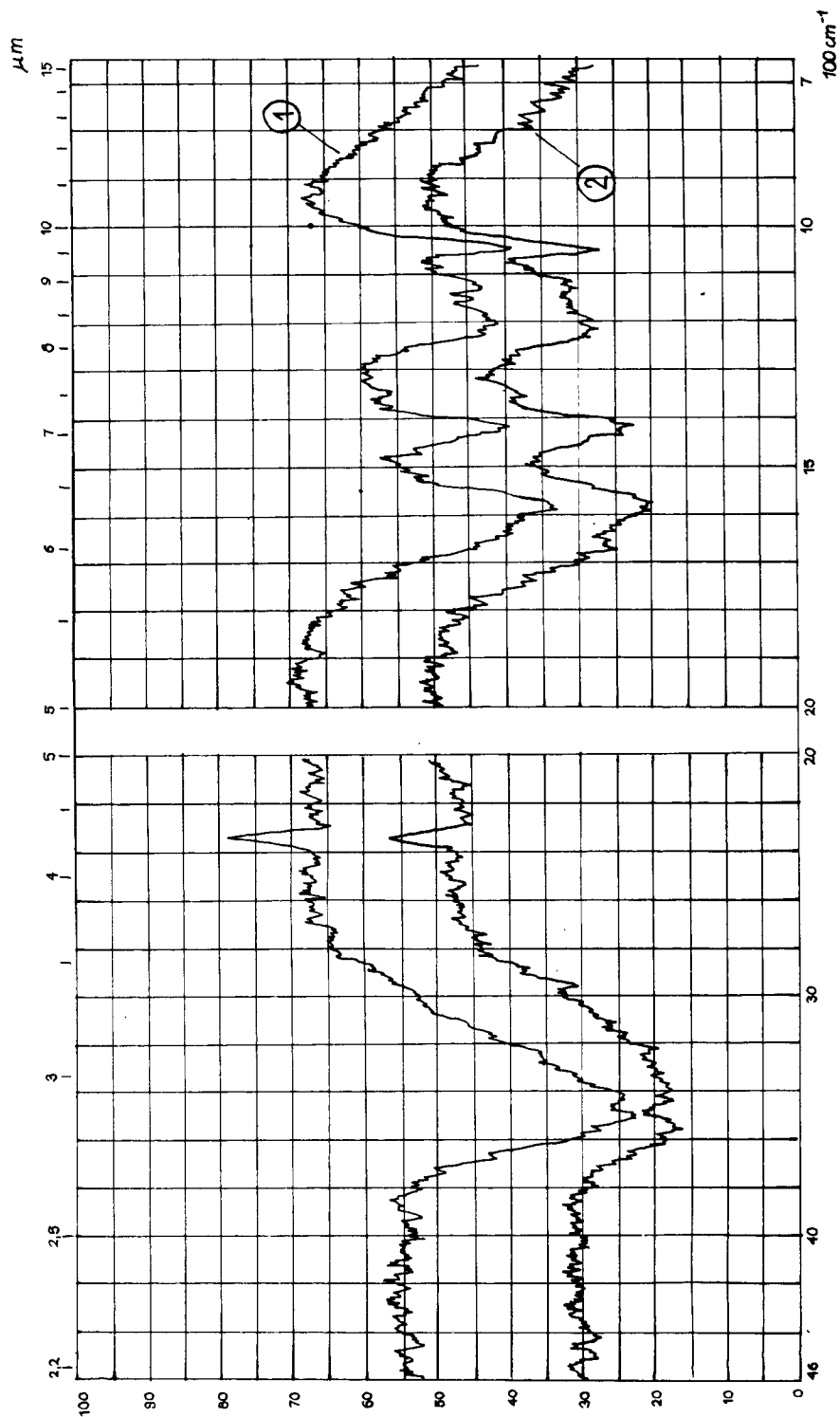
Składnik oznaczenia	Rodzaj lepiszcza zastosowanego do spajania koncentratu Cu					
	Jednostki	Surowy żug czerwony	żug czerwony 75% hydrolizat 25%	żug czerwony 50% hydrolizat 50%	Spolimeryz. ligno-sulf. ligniny powanil.	Koncentrat Hf żug czerwonego
Ilość koncentratu Cu	g	2700	2700	2700	2700	2700
Ilość lepiszcza 50 <sup>o</sup> s.s.	g	300	300	300	300	300
Wilgot.przed suszeniem	%	8,0	7,5	6,5	8,0	11,0
Wilgot.po suszeniu	%	4,0	3,5	3,5	4,0	4,5
Temperatura suszenia	°C	150	150	150	150	150
Czas suszenia	min.	80	80	80	80	80
Ciśnienie prasowania	MPa	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Wytrzymałość na zrzut	°	40	80	75	65	85

Badania właściwości wytrzymałościowych otrzymywanych brykietów z lepiszczem modyfikowanym dały pozytywne rezultaty, zarówno w aspekcie mechanicznym jak i metalurgicznym. Lepiszczka spełniające warunki technologiczne poddano badaniom derivatograficznym, spektroskopowym w ultrafiolecie i podczerwieni oraz mikroskopii elektronowej.

Wykresy jednego z wybranych lepiszcz - mianowicie spoiwa z żużla czerwonego zatężonego metodą membranową ilustrują rys. 4, 5 i 6.

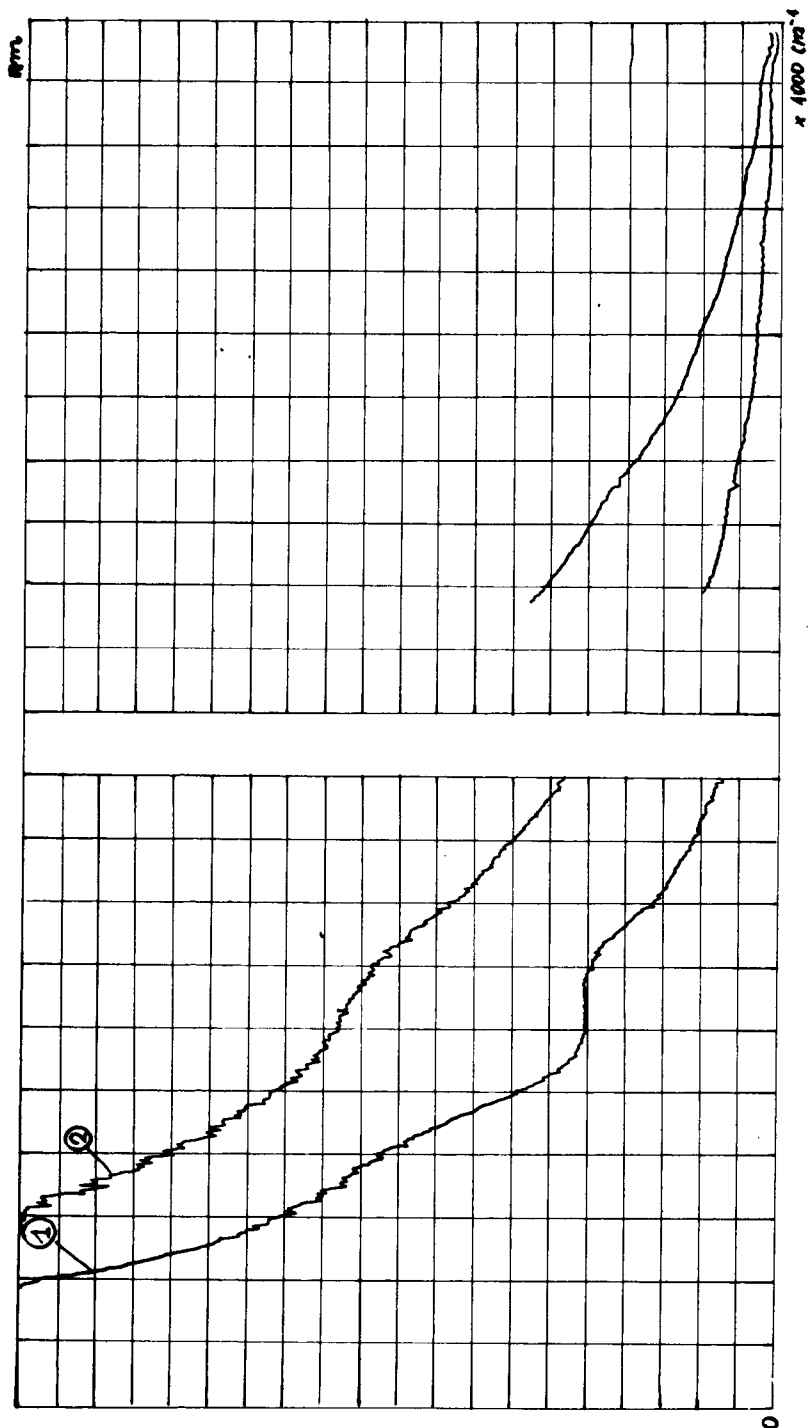


Rys. 4. Derivatogram żużla czerwonego zagęszczonego metodą membranową



Rys. 5. Wykresy widm IR z łożu czerwonego założonego metodą membranową:  
1 - przed polimeryzacją, 2 - po polimeryzacji





Rys. 6. Wykresy widm UV lepiszcza z ługu czerwonego zafężonego metodą membranową: 1 - przed polimeryzacją, 2 - po polimeryzacji

Derivatogram na rys. 4 przedstawia przebieg krzywych TG, DTG i TAR preparatu uzyskanego na drodze pastylkowania koncentratu miedzi z lepiszczem, które jest zatężoną frakcją, uzyskaną podczas odwróconej osmozy żużla czerwonego. Krzywa termigrawimetryczna posiada przegięcia w temperaturze 418 K /145°C/, ubytek masy 2% oraz w temperaturze 1003 K /730°C/, ubytek masy około 10%. W temperaturze końcowej 1273 K /1000°C/ ubytek masy wynosi 15%. Różnicowa krzywa termogravimetryczna ma dwa główne minima: w temperaturach 418 K /145°C/ i 980 K /707°C/, bez wyraźnego maksimum między jednym a drugim minimum; maksimum pojawia się dopiero w temperaturze 1193 K /920°C/. Krzywa termicznej analizy różnicowej wykazuje niewielkie minimum w temperaturze 388 K /115°C/, po czym następuje silna reakcja egzotermiczna, mająca swoje ekstremum w temperaturze 693 K /420°C/, gdzie znajduje się minimum krzywej, po czym następuje kolejny efekt egzotermiczny w temperaturze 1153 K /880°C/, maksimum na wykresie/, następnie krzywa gwałtownie spada.

Ponieważ analiza przebiega w atmosferze powietrza, efekty te można wytłumaczyć następująco: w czasie podnoszenia temperatury od 293 K /20°C/ do 1273 K /1000°C/ następuje odparowanie wody /efekt endotermiczny, ubytek masy/, następnie zachodzi reakcja egzotermiczna wskutek spalania części substancji organicznej zawartej w koncentracie miedzi, np. węgla, z jednoczesnym utlenieniem związków nieorganicznych znajdujących się na różnych stopniach utlenienia. W dalszej kolejności zachodzi rozkład węglanów zawartych w koncentracie. Ubytek masy koncentratu w atmosferze utleniającej 1273 K /1000°C/ wynosi około 15%.

Różnica widm IR na przedstawionych na rys. 5 wykresach prób przed i po wyprażeniu, to pojawienie się przede wszystkim w paśmie  $1660\text{ cm}^{-1}$  walcencyjnych grup  $\text{-C=C-}$  oraz zmiany w obszarze częstości  $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ .

Powyższe spostrzeżenia oraz częściowy zanik drgań pierścienia świadczą o przemianach konfiguracji wewnętrznej lignosulfonianów w żużlach czerwonych, zatężonych metodą membranową. Istnieje prawdopodobieństwo polikondensacji cząsteczek oraz destrukcji pierścieni aromatycznych.

Widma UV, przedstawione na rys. 6, dostarczają informacji o przemianach strukturalnych lignosulfonianów, po ich obróbce termicznej - zbliżonej do warunków temperaturowych procesu przygotowania wsadu brykietującego. Przebieg wykresów UV spoiw poddanych prażeniu odbiega od widm preparatów przed obróbką termiczną. W miejscach gdzie występują ekstrema krzywych wzorcowych pojawiają się przegięcia wykresów. Powyższe zjawisko można wytłumaczyć reakcją donora pary elektronowej /grupy fenolowe lignosulfonianów/ z akceptorem /inne cząstki lignosulfonianów, substancje redukujące/ z kompleksu molekularnego, czyli kompleksu z przeniesieniem ładunku. Powstawanie nowego pasma wskazuje na istnienie molekularnych orbitali kompleksu. Jednocześnie zanik pasm ekstremalnych widm najbardziej widocznych w próbce z żużlem czerwonym zatężonym metodą odwróconej osmozy, świadczy o częściowej destrukcji lignosulfonianów na skutek podwyższonej temperatury.

Badania mikroskopowe wykazały, że spoiwo jest adsorbowane na powierzchni złoża, powodując jego zauważalne zmiany morfologiczne, polegające na

zespoleniu mikrostruktury. Z przeprowadzonych badań spektroskopowych w podczerwieni i nadfiolecie wynika, że w czasie procesu brykietowania zachodzą trwałe zmiany fizyko-chemiczne struktury wewnętrznej spoiw, polegające na polimeryzacji i polikondensacji cząstek. Mechanizm fizyko-chemiczny, decydujący o właściwościach spajających lepiszcza, uzależniony jest od stopnia polimeryzacji i polikondensacji substancji wprowadzonej do złoza.

Efekty wdrożenia przedstawionych technologii to przede wszystkim:

- częściowe lub całkowite rozwiązanie problemu spoiw do brykietowania koncentratów miedzi w oparciu o krajową bazę wytwórcza,
- uniezależnienie hutnictwa miedziowego od kosztownego importu lepiszcza,
- utylizacja produktów odpadowych przemysłu celulozowo-papierniczego /dotąd nieracjonalnie wykorzystywanych, w szczególności hydrolizatu bukowego i ługu czerwonego/,
- odciążenie zrzutu znacznych ilości ścieków przemysłowych w przemyśle celulozowo-papierniczym.

Padania ekonomiki opłacalności produkcji proponowanych lepiszczy wymagają szczegółowej weryfikacji w odniesieniu do aktualnych cen oraz sprawdzenie możliwości produkcyjnych odnośnych zakładów celulozowo-papierniczych.

#### LITERATURA

- [1] Kin Z., Jaworski J., Przybyłek E.: *Chimija drewniny* Nr 3, 39 - 45 /1982/
- [2] Kin Z.: *Lignina - chemia i wykorzystanie*. WNT, Warszawa 1971
- [3] Kin Z.: *Otrzymywanie waniliny z ługów posiarczynowych*. Patent PRL 35675 /1956/
- [4] Lisowski J.: *Biuletyn Inf. IMN* 2, s. 28 /1967/
- [5] Lisowski J.: *Biuletyn Inf. IMN* 3, s. 234 /1970/
- [6] Praca zbiorowa: *Badania nad doborem lepiszczy do brykietowania koncentratu miedziowego*. IMN Gliwice ZDHM „Legnica” /1979/ praca niepublikowana
- [7] Praca zbiorowa: *Badania nad racjonalnym wykorzystaniem ługów posiarczynowych*. ZTDiCel., ATR Bydgoszcz /1979/
- [8] Praca zbiorowa: *Badania nad zastosowaniem hydrolizatu bukowego do brykietowania koncentratów miedziowych ZD „Cuprum” KGHM Lubin* /1973/
- [9] Praca zbiorowa: *Próby brykietowania koncentratu miedzi z zastosowaniem jako lepiszcza emulsji oraz ich przetop* IMN Gliwice /1973/
- [10] Praca zbiorowa: *Sposób brykietowania koncentratów miedzi*, IMN Gliwice. Patent PRL 77379 /1975/
- [11] Praca zbiorowa: *Zeszyty Naukowe Akademii Górniczo-Hutniczej im. St. Staszica* 60 /1974/
- [12] Rzymak K., Porzyk J.: *Udoskonalenie technologii przygotowania wsadu do pieca szybowego*. IMN Gliwice, s. 78 /1968/

- [13] Rutkowski M., Więckowska J.: Brykietowanie koncentratów miedziowych przy użyciu odpadowych produktów naftowych w urządzeniach półtechnicznych i przemysłowych.
- [14] Rychły J., Ciupka I.: Sposoby brykietowania drobnoziarnistych rud metali lub ich koncentratów. Patent PRL 62278 /1971/
- [15] Żmudka A., Kubicki E., Małos W.: Rudy i metale nieżelazne. 3, 15, 154 /1970/

#### APPLICATION OF TECHNICAL LIGNINS AS ADHESIVE IN COPPER METALLURGY

##### Summary

There are presented technological properties of adhesives from technical lignins used for briquetting copper concentrates in metallurgy. The research included adhesives obtained from red liquor by hyperfiltration, its modifications with beech hydrolyzate and vanillin lignin. An essential result of the research is a classification of the tested lignins as regards briquetting properties which are a basic technological criterion of the process of charge preparation. Tests of indurance properties of briquets with a modified adhesive gave a positive result both in a mechanical and metallurgical aspects.

#### ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНИН В МЕТАЛЛУРГИИ МЕДИ

##### Резюме

Представлены технологические свойства вяжущих веществ из технического лигнина для брикетирования медистых концентратов в металлургии. Исследованы вяжущие вещества полученные из красного щелока путем гиперfiltrации, его модификации с буновым гидролизатом, а также послеванильного лигнина. Главным эффектом проведенных исследований была классификация тестового лигнина с точки зрения свойств брикетирования медистых концентратов, которые являются основным технологическим критерием процесса подготовки шихты кусочками. Положительные результаты дали исследования прочных брикетов с модифицированным вяжущим веществом, как в механическом, так и в металлургическом аспектах.

POSTĘP W OTRZYMYWANIU DYSPERGATORÓW Z LIGNIN TECHNICZNYCH

Zygmunt Kin, Elżbieta Przybyłek

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej  
Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy

Dyspergatory - jako preparaty mające właściwości ułatwiania rozdrabniania oraz stabilizacji zawiesin cząstek ciała stałego w cieczach znajdują szerokie zastosowanie w tych gałęziach przemysłu, gdzie surowce, półfabrykaty lub produkty gotowe występują w postaci zawiesin o rozdrobieniu zbliżonym do koloidalnego. Najszersze zastosowanie w praktyce przemysłowej znajdują dyspergatory anionoaktywne, wśród których pochodne lignin stanowią znaczącą grupę.

Problem wykorzystania lignin technicznych do produkcji dyspergatorów był przedmiotem wielu prac i publikacji [1-8]. W Zakładzie Technologii Drewna i Celulozy ATR zajmowano się szczególnie modyfikacją lignosulfonianów do zawiesin barwników.

Działanie dyspergatorów w wodnych roztworach barwników zawiesinowych-pigmentów, jest związane z sorpcją cząstek dyspergatora na powierzchni cząstek barwnika, w wyniku czego wokół aglomeratów barwnika powstają ochronne uwodnione otoczki, które przeciwdziałają aglomeracji cząstek barwnika po ich mechanicznym rozdrobieniu. Najlepsze właściwości dyspergujące wykazują produkty otrzymany z lignosulfonianów zawartych w ługach posiarczynowych; stąd wynika ich szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu.

Zależność właściwości dyspergujących od budowy lignosulfonianów nie została dotychczas jednoznacznie ustalona. Z przeprowadzonych badań wynika, że sole kwasów lignosulfonowych, zawierające kation jednowartościowy cechują lepsze właściwości dyspergujące niż lignosulfoniany wapnia. Stwierdzono również, że najlepsze właściwości dyspergujące posiadają lignosulfoniany o masach cząsteczkowych od 10 000 do 40 000 [4]. Wiadomo też, że istnieje optymalny dla właściwości dyspergujących stopień zsulfonowania lignosulfonianów.

Powyższe stwierdzenia były podstawą opracowania w Zakładzie Technologii Drewna i Celulozy technologii otrzymywania dyspergatorów typu Syreveal z lignosulfonianów oraz Reveal, Vareveal i Defireveal W - z oksysulfoligniny.

Dyspergator - Syreveal uzyskał pozytywną ocenę Ośrodka Badawczo-Rozwojowego Przemysłu Barwników. Otrzymywanie Syrevealu z odcukrzonych ługów posiarczynowych polega na frakcyjnym stąceniu kompleksu lignosulfonianowego zawieszoną wodorotlenku wapniowego przy pH 11- 11,5 i przeprowadzeniu

otrzymanych soli wapniowych w sole sodowe.

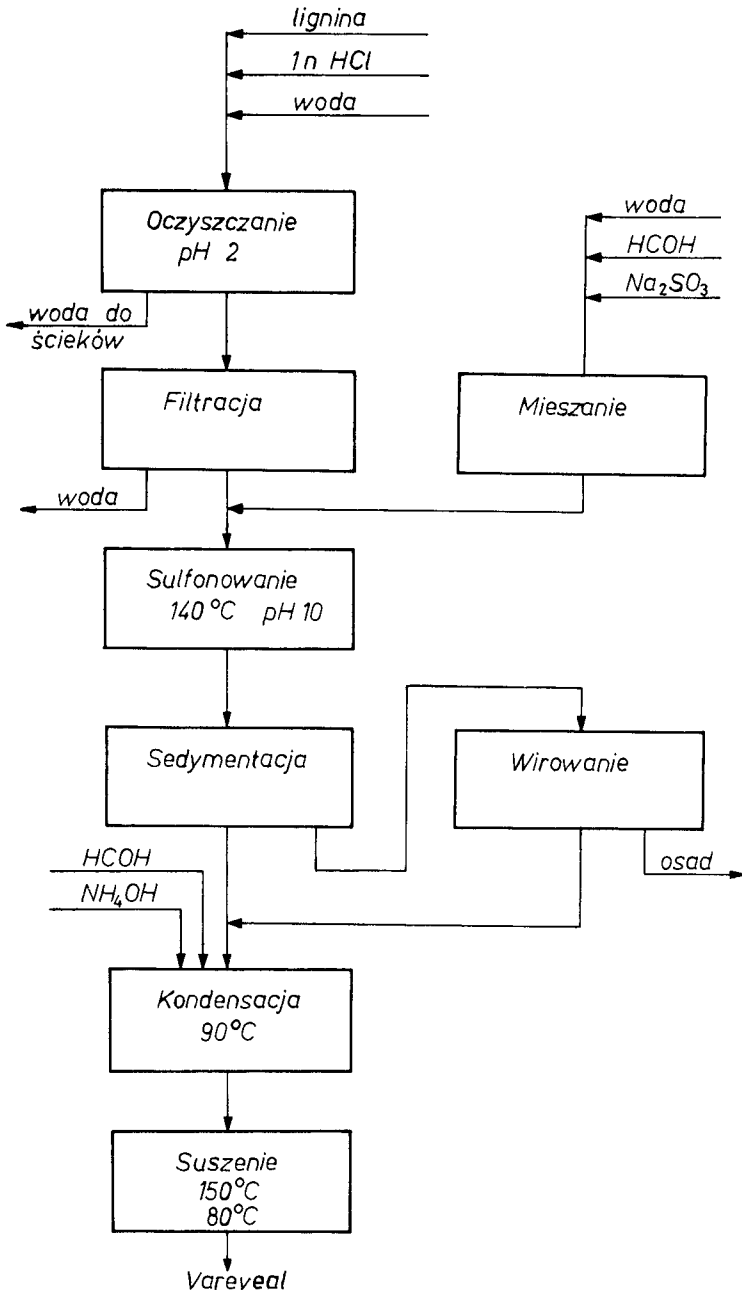
Kontynuacją tej problematyki są badania nad nowymi sposobami otrzymywania dyspergatorów z oksysulfoligniny - produktu odpadowego przy produkcji waniliny. W wyniku tych badań opracowano proces technologiczny otrzymywania dyspergatora o nazwie Vareveal, zbliżonego właściwościami do dyspergatorów produkowanych w Norwegii pod nazwami Ufoksane, Vanisperse lub Porresperse. Istota tego procesu polega na oczyszczeniu ligniny powanilinowej, rozpuszczeniu jej w roztworze wodorotlenku sodowego i poddaniu sulfonowaniu roztworem siarczynu sodowego. Otrzymany związek, po oczyszczeniu, poddaje się reakcji kondensacji z 35-procentowym roztworem formaliny w środowisku amoniakalnym, a wytworzony produkt suszy się w suszarni rozpyłowej. Ideowy schemat procesu przedstawiono na rys. 1.

Dążąc do wzbogacenia palety dyspergatorów w oparciu o odpady ligninowe podjęto ostatnio prace nad otrzymywaniem dyspergatorów metodą alkaaliczno-tlenową. Jedną z bardziej udanych prób jest otrzymanie dyspergatorów z ligniny powanilinowej, o nazwie Defireveal W. Próby te prowadzono w autoklawie o pojemności 5 dm<sup>3</sup>, ogrzewanym elektrycznie, wyposażonym w mieszadło, do którego dozowano: 1000 cm<sup>3</sup> wody destylowanej, 25,0 g ligniny powanilinowej w przeliczeniu na bezpopiołową i bezwzględnie suchą, 10,0 g NaHCO<sub>3</sub> i 13,5 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 10 H<sub>2</sub>O. Autoklaw napełniano tlenem do ciśnienia początkowego 1,05 MPa. Masę reakcyjną podgrzewano do temperatury 413 K /140°C/ w ciągu 1 h. Proces prowadzono w temperaturze maksymalnej 1,5 h. Po zakończeniu reakcji autoklaw chłodzono i zredukowano ciśnienie. Masę poreakcyjną poddano filtracji. Odcięk zakwaszono do pH 3 przy pomocy kationitu obsadzonego jonami wodorowymi. Następnie całość przesączono przez lejek Büchnera z tkaniną płótna bawełnianego. Przesącz zagęszczono na wyparce próżniowej i odparowano do zawartości suchej substancji około 90%. Produkt analizowano:

- oznaczono grupy funkcyjne ligniny /-OCH<sub>3</sub>, -COOH, OH<sub>F</sub>, =CO/ [10],
- wykonano analizę spektrofotometryczną w ultrafiolecie,
- zbadano właściwości użytkowe otrzymanego produktu jako dyspergatora do standaryzacji barwników zawiesinowych [9].

Wyniki badań przedstawione w tabeli 1 wskazują, że podczas utleniania ligniny powanilinowej w wyżej podanych warunkach następuje jej demetoksylacja. Zawartość grup metoksyłowych zmniejsza się o ponad 8%.Zmniejszeniu uległa również zawartość grup hydroksyłowych fenolowych i karbonyłowych, natomiast zawartość grup karboksyłowych wzrasta do poziomu powyżej 30%.

Analiza spektrofotometryczna potwierdziła, że utleniona lignina powanilinowa ma charakter aromatyczny /rys.2/. Minimum absorpcji występuje około 260 nm, a charakterystyczne maksimum w zakresie 275 nm.



Rys. 1. Schemat ideowy otrzymywania dyspergatora typu Vareveal

T a b e l a 1

Zawartość grup funkcyjnych w ligninie powanilinowej  
/oksusulfoligninie/ przed i po jej utlenieniu

Preparaty lignin	Grupy funkcyjne, %			
	-OCH <sub>3</sub>	-COOH	-OH <sub>f</sub>	=C=O
Lignina powanilinowa	10,70	1,30	6,80	2,63
Lignina powanilinowa utleniona - Defireveal	2,31	31,20	1,97	0,74



Rys. 2. Widmo w nadfiolecie ligniny powanilinowej /oksusulfoligniny/.



Badania właściwości dyspersyjnych otrzymanego produktu o nazwie Defireveal W wykonano z użyciem do standaryzacji Brunatu syntenowego P-2RL w postaci 50-procentowego płynu:

- analiza mikroskopowa tego barwnika dyspergowanego przy pomocy Defirevealu W wykazała dobre rozdrobnienie. Wielkość cząstek mieści się w zakresie 1-2  $\mu\text{m}$ ;
- wybarwienie włókna poliestrowego barwnikiem wykonanym na badanym dyspergatorze i na dyspergatorze stosowanym aktualnie do produkcji w Zakładach Chemicznych w Bydgoszczy, dawało ten sam odcień;
- porównując stopień dyspersji metodą rozplywu na bibule chromatograficznej stwierdzono, że na gorąco nastąpiła nieznaczna aglomeracja cząstek barwnika. Podobnie zachowuje się odpowiednik chemiczny tego barwnika Foron gelb braun S-2RL firmy Sandoz;
- trwałość dyspersji barwnika standaryzowanego dyspergatorem Defireveal W badana metodą bibułową jest na poziomie wzorca Brunatu syntenowego P-2RL.

Na podstawie wstępnej oceny właściwości kolcystycznych i innych wymaganych właściwości fizykochemicznych można wnioskować, że dyspergator Defireveal W nadaje się do standaryzacji Brunatu syntenowego P-2RL w postaci płynu.

#### LITERATURA

- [1] Bogomołow B., Sokołowa A.: Pobocznyje produkty cellulcznogo proizwodstwa. Moskwa, 1962
- [2] Kalinowski J.: Porównanie dyspergatorów z lignosulfonianów i alkali-tioligniny. Praca dyplomowa, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej ATR, Bydgoszcz 1976
- [3] Kin Z., Drażek A.: Opracowanie technologii otrzymywania dyspergatorów typu Vareveal z ligniny powanilinowej, Praca niepublikowana, ATR Bydgoszcz 1982
- [4] Kin Z., Dżumaga M.: Opracowanie technologii otrzymywania dyspergatorów typu Syreveal z żugów posiarczynowych. Praca niepublikowana, ZACHEM, Bydgoszcz 1975
- [5] Kin Z.: Lignina - chemia i wykorzystanie. WNT, Warszawa 1971
- [6] Kin Z. i wsp.: Patent PRL nr 87177, 1978
- [7] Musiał R.: Otrzymywanie dyspergatorów z odpadowych lignin technicznych /projekt procesowy/. Praca dyplomowa. Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej ATR, Bydgoszcz 1982
- [8] Pietkiewicz S.: Badania nad wykorzystaniem ligniny powanilinowej /oksusulfoligniny/. Praca dyplomowa, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej ATR, Bydgoszcz 1982
- [9] Sprawozdanie - Ocena jakości Granatu Syntenowego P-BL w postaci mikroproszku i płynu standaryzowanego przy pomocy Syrevealu, przeprowadzona przez Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Barwników, 1975

[10] Zakis T.F., Możejko L.N., Tielyszewa T.M.: Metody opredielenja funkcjonalnych grup lignina. Zinatne, Ryga 1975

#### PROGRESS IN PRODUCING DISPERSING AGENTS FROM TECHNICAL LIGNINS

##### Summary

The authors present the problem of technical lignins application for producing dispersing agents of the Syreveal type from lignosulfonates as well as Reveal, Vareveal and Defireveal from oxysulfolignin.

The research on obtaining dispersing agents from vanillin lignin was conducted by the alkaline-oxygen method. It was stated that as a result of lignin oxidation by oxygen in alkaline medium there was obtained a product of aromatic character and with a high content of carboxyl groups, more than 30%, which proved good properties for use as a dispersing agent for standardization of dispersed dyes.

#### ПРОГРЕСС ЗНАНИЙ В ОБЛАСТИ ЛИГНИНА И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

##### Резюме

В работе представлена проблема использования технического лигнина для производства диспергаторов типа Syreveal из лигносульфонатов, а также Reveal, Vareveal и Defireveal W из окисульфолигнина. Исследования проводились над получением диспергаторов щелочно-кислородным методом из пованильного лигнина. В связи с этим установлено, что в результате реакции окисления лигнина кислородом в щелочной среде получен продукт ароматического характера с большим содержанием карбоксильных групп свыше 30%; который показал хорошие полезные свойства как диспергатор для стандартизации диспергированных красителей.

ANALIZA TERMICZNA PRZEMYSŁOWEJ CELLOLIGNINY

Zdzisław Czechowski, Tomasz Gawęcki, Roman Zakrzewski  
Instytut Chemicznej Technologii Drewna Akademii Rolniczej  
w Poznaniu

1. WPROWADZENIE

Wszelkiego rodzaju operacje technologiczne związane z obróbką drewna, zarówno na drodze mechanicznej jak i chemicznej prowadzą do powstawania określonej ilości odpadów. Szczególnie duże ich ilości zgromadzone są w dużych zakładach chemicznego przerobu drewna, np. w celulozowniach, fabrykach ekstrakcji garbników i hydrolizy drewna.

W wymienionych zakładach odpady te zalegają hałdy fabryczne w postaci kory lub samej ligniny. Analiza prac z tej dziedziny wykazała, iż tylko około 5% cello ligniny wykorzystano w sposób kompleksowy [12], najczęściej jako paliwo oraz surowce do otrzymywania furfuralu, pozostała natomiast jego część praktycznie nie znajduje zastosowania.

W ostatnich latach wiele publikacji poświęcono zagadnieniom wykorzystania lignin różnego pochodzenia do procesu karbonizacji i otrzymywania węgla aktywnych [1, 2, 3, 4, 6, 8, 9, 10, 11]. Wykonano również prace nad granulacją ligniny pohydrolitycznej oraz otrzymaniem granulowanych węgla aktywnych z tej ligniny bez użycia lepiszcza i plastyfikatorów [7]. Wydaje się, że ten kierunek badań jest prawidłowy, stwarza bowiem możliwość zagospodarowania lignin z równoczesnym uzyskaniem produktów ciekłych i gazowych, a zwłaszcza coraz bardziej poszukiwanych w gospodarce narodowej sorbentów.

Mając na uwadze powyższe fakty przeprowadzono badania nad scharakteryzowaniem cello ligniny w warunkach oddziaływania podwyższonej temperatury.

2. METODYKA

Doświadczenia wykonano na próbkach drewna dębu po przemysłowej ekstrakcji garbników /frakcja 0,5-1 mm/ oraz cello ligninie pobranej z Zakładów Sklejek i Chemicznego Przerobu Drewna w Bydgoszczy. Analizę termiczną tych surowców wykonano na derywatografie węgierskim systemu Paulik - Paulik - Erdey, w warunkach dynamicznych, przy szybkości wzrostu temperatury 0,167 deg/s, w atmosferze gazu obojętnego, stosując przedział temperatur 293 do 773 K /20-500°C/. Podczas analizy termicznej rejestrowano krzywe

termograwimetryczne /TG/ oraz różnicowe krzywe termcanalityczne /DTA/.

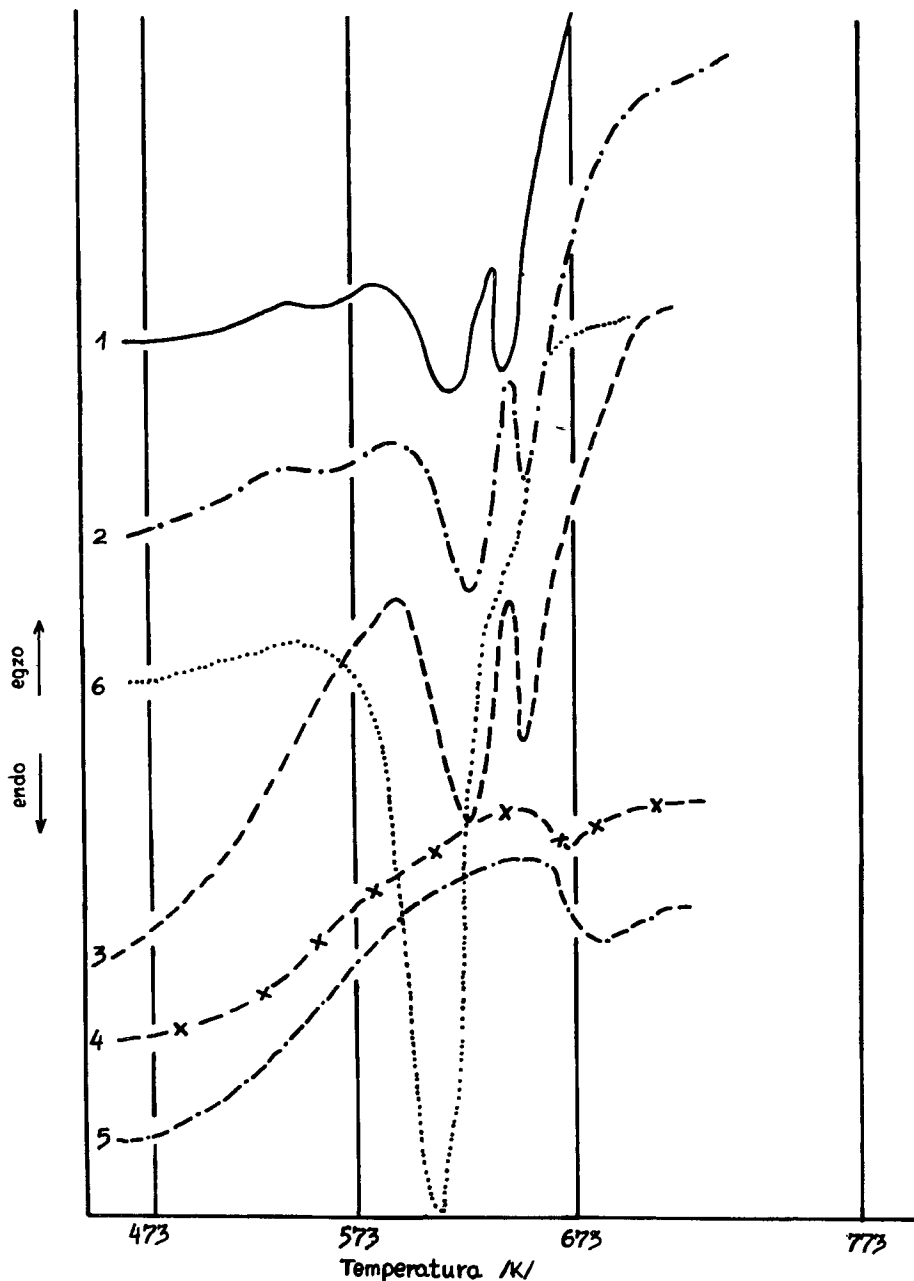
Wykonano ponadto derywatogramy próbek ligniny i celulozy wyodrębnionej z drewna dębu i cellołigniny, a także określono skład chemiczny surowca wyjściowego, poddanego analizie termicznej.

### 3. WYNIKI DOŚWIADCZEŃ I ICH ANALIZA

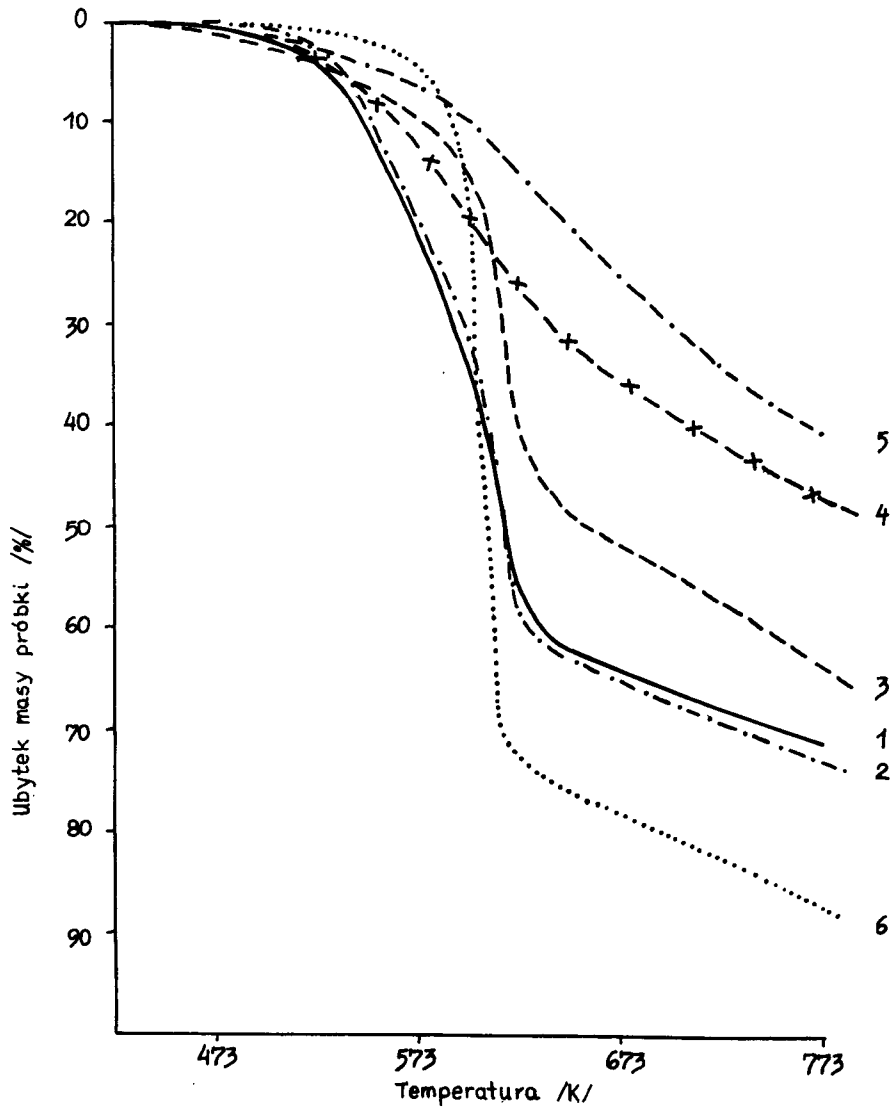
Rezultaty doświadczeń związanych z analizą termiczną próbek przedstawiono w postaci krzywych termograwimetrycznych /rys. 1/ oraz termcanalitycznych /rys. 2/. Przebiegi krzywych termograwimetrycznych upoważniają do stwierdzenia, iż początek termicznego rozkładu cellołigniny następuje w temperaturze o 30-50 stopni niższej niż dla drewna dębowego.

Podobnie zachowują się ligniny wyodrębnione z drewna dębu i cellołigniny. Zaobserwowano ponadto, że dla wyodrębnionych lignin nie można wyróżnić obszaru temperaturowego aktywnej termolizy, ponieważ nie obserwuje się dla tych lignin skokowego ubytku masy.

Aktywną termolizę rejestruje się podczas analizy termicznej drewna, a w mniejszym stopniu w przypadku cellołigniny. Szczególnie wyraźnie proces ten zachodzi podczas rozkładu celulozy. Obszar temperaturowy aktywnej termolizy występuje: dla drewna w zakresie 533-683 K /260-410°C/, celulozy 563-633 K /290-360°C/, a dla cellołigniny 573-643 K /300 - 370°C/. Ubytki masy próbek w tym zakresie temperatur wynoszą odpowiednio około 60%, 80% i 39%. W obszarze temperatur aktywnej termolizy różnicowe krzywe termcanalityczne wykazują wyraźne ekstrema endotermiczne. Maksimum tego efektu przy rozkładzie celulozy występuje w temperaturze 603 K /330°C/ i odpowiada pierwszemu efektowi endotermicznemu dla rozkładu drewna i cellołigniny. Drugi pik endotermiczny na krzywych DTA termicznego rozkładu drewna i cellołigniny przesuwa się w kierunku temperatur wyższych wraz ze stopniem destrukcji substancji drzewnej. Zjawisko to można przypisać przemianom zachodzącym w układzie ligninowym drewna, ponieważ temperatura drugiego pików zmierza w kierunku efektów endotermicznych, obserwowanych na krzywych DTA dla lignin wyodrębnionych z drewna i cellołigniny. Z wynikami analizy termicznej nie korelują wyniki analizy chemicznej cellołigniny /tab. 1/. Procentowe bowiem udziały ligniny i celulozy w cellołigninie porównywalne są z udziałem tych składników w drewnie. Stała natomiast pozostałość /36,6%/ po analizie termicznej cellołigniny w porównaniu z 28% dla drewna wskazuje na większy udział układów aromatycznych w odpadzie lignocelulozowym.



Rys. 1. Przebiegi krzywych TG w czasie analizy termicznej drewna dębu /1/, drewna po ekstrakcji garbnika /2/, cello ligniny /3/, ligniny z drewna dębu /4/, ligniny z cello ligniny /5/, celulozy /6/



Rys. 2. Przebiegi krzywych DTA w czasie analizy termicznej drewna dębu /1/, drewna po ekstrakcji garbnika /2/, celloligniny /3/, ligniny z drewna dębu /4/, ligniny z cellolignią /5/, celulozy /6/

T a b e l a 1

Skład chemiczny drewna dębu po procesie dwustopniowej  
hydrolizy

Oznaczona substancja	Drewno dębu	Drewno po ekstrakcji wodnej	Cellolignina
Substancje mineralne	0,40	0,48 /0,40/	0,87 /0,55/
Substancje ekstrakcyjne	3,68	2,23 /1,86/	26,92 /17,06/
Substancje rozpuszczalne w 1% KOH	21,74	18,45 /15,38/	47,25 /29,95/
Substancje rozpuszczalne w 10% KOH	36,54	34,83 /29,04/	61,61 /39,05/
Pentozany	22,12	21,30 /17,76/	3,61 /2,29/
Celuloza	43,15	44,59 /37,18/	45,49 /28,83/
Lignina	26,79	27,59 /23,00/	26,24 /16,63/

\* U w a g a : w nawiasie podano orientacyjne wartości procentowe wyliczone w stosunku do surowca wyjściowego.

T a b e l a 2

Zmiany masy próbek w czasie analizy termicznej w obszarze temperatur aktywnej termolizy i w temperaturze końcowej

Próbka		Zakres temperatur aktywnej termolizy K            °C	Ubytek masy próbki w zakresie temperatur aktywnej termolizy %	Pozostałość węglowa w temperaturze 773 K /500°C/ %
Dąb		473-638 /200-365/	59,5	28,4
Dąb po ekstrakcji garbnika		493-638 /220-365/	62,5	27,0
Cellolignina		433-643 /160-370/ 573-643 /300-370/	8,5 39,2	36,6
Lignina	Z drewna dębu	433-523 /160-250/ 523-678 /250-405/	2,8 35,3	53,0
	Z celloligniny	433-543 /160-270/ 543-713 /270-440/	3,5 27,9	59,4
Celuloza	Z drewna dębu	563-623 /290-350/	78,9	15,6
	Z celloligniny	573-633 /300-360/	80,4	13,0

## LITERATURA

- [1] Cyganow A.E., Achmina E.J., Galandina W.W.: *Chimja DREWIESINY* 5, 97, /1978/
- [2] Czechowski Z., Kiełczewski M., Babeł K.: *Przegląd Papierniczy* 30, 10, 376, /1974/
- [3] Czechowski Z., Kiełczewski M.: *PTPN Wyzd. Nauk. Techn. Praca Kom. Techn. DREWNA V*, 17, /1976/
- [4] Jermolenko N.F., Kutanow J.P., Maliszeskaja L.J.: *Ak. Nauk. Lat. SSR Tr. Instyt. Lesochozjaist. Pr. Ryga* 16, 101, /1958/
- [5] Karig F., Stahl E.: *Holzforschung* 26, 6, 201, /1974/
- [6] Malechcw G.A., Niziegorodcewa E.T.: *Gidroliz. i lesochim. promyszl.* 8, 10, /1966/
- [7] Mielnikow N.L. i inni.: *Gidroliz. i lesochim. promyszl.* 7, 12, /1958/
- [8] Mielnikow N.P., Suchanowski S.J., Czałow N.W.: *Trudy Lesotechn. Akad. im. S.M. Kirowa* 75, 163, /1956/
- [9] Panasiuk W.G. i inni.: *Żur. Prikł. Chim.* 30, 7, 10, /1957/
- [10] Suchanowski S.J. i inni.: *Gidroliz. i lesochim. promyszl.* 4, 8, /1967/
- [11] Suchanowski S.J. i inni.: *Zb. Trudow. WNZG* 19, 176, /1971/
- [12] Strachow W.N., Okładnikow W.P., Nizin W.G.: *Koks i chimja* 10, 23, /1976/

## THERMAL ANALYSIS OF CELLOLIGNIN MANUFACTURING

## Summary

The results of thermal analysis of the oak wood, the wood after industrial tannin extraction and cello lignin samples were described. All measurements were made within temperatures ranging from 293 to 773K in the atmosphere of helium, using Paulik-Paulik-Erdey type MOM derivatograph. The heating rate was 0,167 deg/s. The thermogravimetric curves /TG/ and differential thermoanalytical curves /DTA/ were recorded during the analysis. The results of the thermal analysis of cellulose and lignin from wood and cello lignin were represented and the components of the initial materials were determined as well.

## ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОМЫШЛЕННОГО ЦЕЛЛОЛИГНИНА

## Резюме

Представлены результаты термического анализа образцов дубовой древесины, а также дубовой древесины после извлечения танидов и целлолигнина в производственном масштабе. Все исследования проводили с применением дериватографа фирмы MOM типа Паулик-Паулик-Эрдей в области температур 293-773 К в атмосфере гелия. Скорость повышения температуры составляла 0,167°С/сек. Во время анализа записывали термогравиметрические кривые /ТГ/ и дифференциальные термоаналитические кривые /ДТА/. Приведены результаты термического анализа целлюлозы и лигнина, выделенных из древесины и целлолигнина. Определен химический состав исходного сырья.



PRÓBY HYDROFOBIZACJI DREWNA I PRODUKTÓW WŁÓKNISTYCH  
ZA POMOCĄ LIGNINY

Zefiryn Adamski

Instytut Chemicznej Technologii Drewna Akademii Rolniczej  
w Poznaniu

1. WSTĘP

Zwiększenie hydrofobowości drewna można osiągnąć przez powleczenie jego powierzchni lub nasycenie substancją hydrofobową, albo też w wyniku usuwania lub blokowania hydrofilowych grup wodorotlenowych. Do powlekania lub nasycania można stosować takie substancje, jak: parafina, woski, oleje mineralne, różnego rodzaju lakiery oraz żywice. Drewno nasycone, na przykład żywicą, mniej się kurczy i paczy, jest wodoodporne, wzrasta jego odporność na działanie grzybów i czynników chemicznych.

Typowo chemiczne zabezpieczenie drewna, jakim jest np. jego acetylowanie, sprzyja wprawdzie hydrofobizacji, ale stosowane kwasy mogą spowodować korozyjne uszkodzenie tkanki drzewnej.

Lignina może brać udział w wiązaniu włókien oraz zmniejszeniu ich hydrofilności. Przykładem może być otrzymywanie wodoodpornych tworzyw drzewnych z zastosowaniem aniliny. W wyniku prasowania pod ciśnieniem  $1100 \text{ KN/m}^2$  /11 atm/ powstaje lepiszczce ligninowo-anilinowe, które można uplastycznąć przez dodatek furfuralu [5]. W procesie produkcji płyt pilśniowych, na skutek obróbki hydrotermicznej, lignina ulega przemianom chemicznym, przechodząc prawdopodobnie w produkt spolimeryzowany o charakterze fenolowym, co powoduje „sklejanie” włókien. Ligninie przypisuje się też, między innymi, wpływ na zmniejszenie nasiąkliwości i pęcznienia płyt [6]. Aktywnym składnikiem w tym zakresie może być powstający z pentozanów furfural, który w odpowiednich warunkach reaguje z ligniną, tworząc produkty nierozpuszczalne, mogące mieć wpływ między innymi na ograniczenie chłonności wody.

Badania nad zdolnością różnych lignin do reagowania z furfurałem były prowadzone w latach 70-tych w Instytucie Chemicznej Technologii Drewna AR w Poznaniu [1, 2]. Interesujące badania ligniny z punktu widzenia papierniczego wykonały Nedelcewa i Celowa [4]. Badania te dotyczyły zastosowania modyfikowanej chemicznie ligniny pohydrolitycznej do zaklejania papieru i doprowadziły do stwierdzenia, że zastosowane preparaty utlenionej nitroligniny i aminoligniny pozwalają skrócić czas mielenia masy, poprawić właściwości wytrzymałościowe papieru, oraz uzyskać wyższy stopień zaklejenia niż przy zastosowaniu kleju kalafoniowego.

## 2. CEL I ZAKRES PRACY

W nawiązaniu do wspomnianego wyżej udziału ligniny w zmniejszaniu nasiąkliwości płyt oraz interesującej propozycji zastosowania ligniny do zaklejania papieru, podjęto próbę określenia możliwości modyfikacji substancji drzewnej za pomocą substancji drewnopochodnych - ligniny i furfuralu [3]. Zakres pracy obejmował:

- próbę zmniejszenia nasiąkliwości drewna olchy oraz ścieru drzewnego za pomocą ligniny i furfuralu,
- określenie wpływu dodatku lignin niemodyfikowanych na nasiąkliwość masy celulozowej siarczanowej niebielonej.

## 3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### S u r o w c e:

- a/ d r e w n o o l c h y - próbki o wymiarach 30x30x10 mm /ostatni wymiar wzdłuż włókien/,
- b/ ś c i e r d r z e w n y - ś w i e r k o w y - w postaci krążków o średnicy 100 mm i grubości 2 mm,
- o/ m a s a c e l u l o z o w a s i a r c z a n o w a - n i e - b i e l o n a ,
- d/ l i g n i n y - w doświadczeniach przeprowadzonych na drewnie i ścierze stosowano ligninę bukową siarczanową uzyskaną z roztworu powarzelnego ZCP Świecie. W badaniach dotyczących arkusików z masy celulozowej stosowano: ligninę bukową i sosnową hydrotropową, hydrolityczną, i siarczanową laboratoryjną oraz z przemysłowych ługów powarzelnych.

### M e t o d y k a

Drewno oraz krążki ze ścieru drzewnego nasycano roztworem ligniny w sulfotlenku dwumetylowym /DMSO/, również z dodatkiem furfuralu. Krążki ścieru prasowano pod ciśnieniem  $2940 \text{ kN/m}^2$  / $30 \text{ kg/cm}^2$ / w ciągu 7 i 12 minut. Drewno oraz krążki ścieru poddano obróbce termicznej w temperaturze  $453 \text{ K}$  / $180^\circ\text{C}$ /.

W przypadku arkusików celulozowych, sproszkowaną ligninę dodawano w ilości 5% do rozwiłkniacza lub młynka Jokro. Zawiesinę z włókien celulozowych i ligniny doprowadzano do  $\text{pH} = 4,5$  przez dodatek siarczanu glinu.

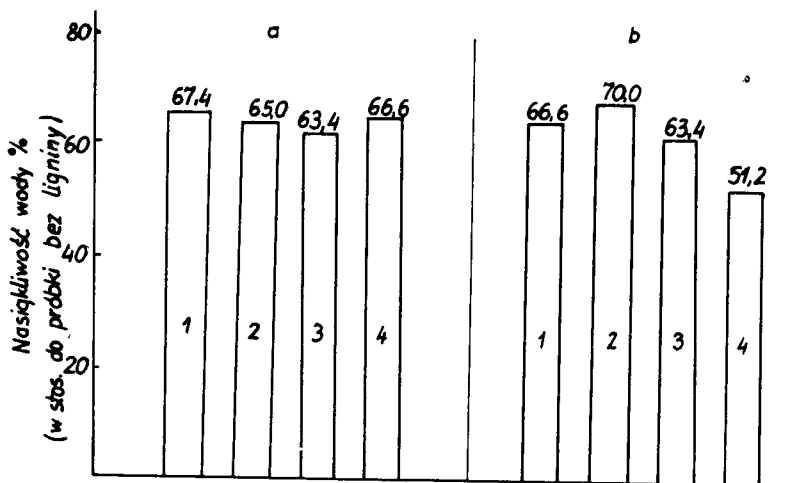
B a d a n i e n a s i ą k l i w o ś c i przeprowadzono według polskich norm:

- dla drewna PN - 59/D-04119,
- dla krążków ze ścieru PN - 76/D-04234,
- dla arkusików celulozowych według metody Cobba PN - 66/P-50154.

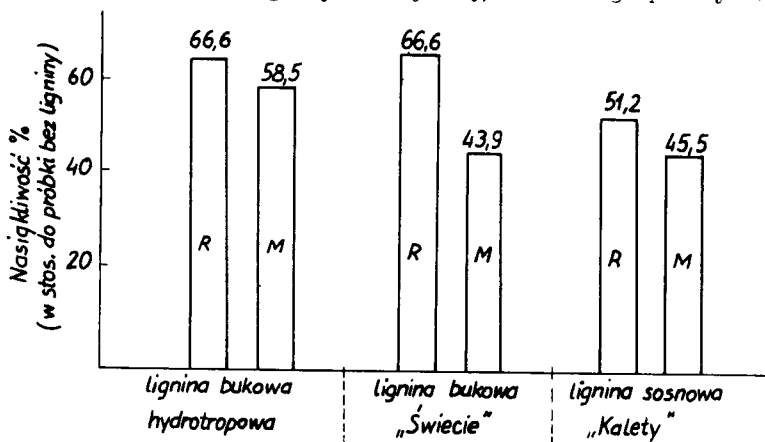
P ę c z n i e n i e d r e w n a o l c h y w wodzie określono według PN - 55/D-04119.

## 4. WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

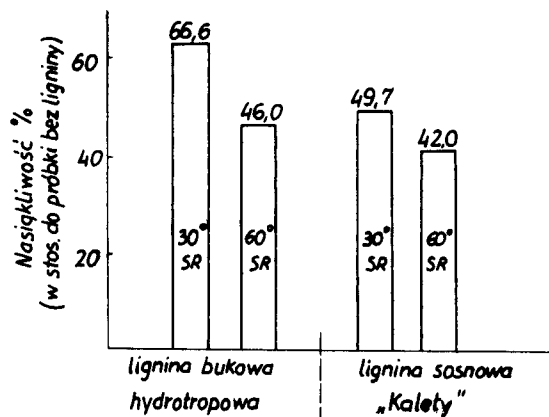
Wyniki badań przedstawiono w dwóch tabelach i na czterech rysunkach.



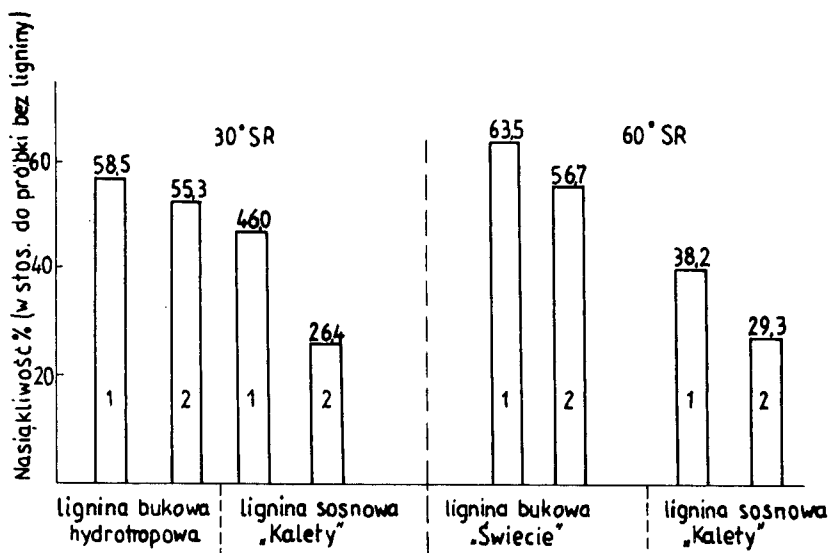
Rys. 1. Wpływ 5-procentowego dodatku lignin /a/ bukowych i /b/ sosnowych na nasiąkliwość arkusików z masy celulozowej siarczanowej niebielonej 1 - z lig. hydrotopową; 2 - z lig. siarczanową; 3 - z lig. hydrolityczną; 4 - z lig. przemysłową



Rys. 2. Wpływ sposobu dodawania ligniny /5%/ na nasiąkliwość arkusików celulozowych /R - dodatek do rozwókniania; M - dodatek do młynka Jokro/



Rys. 3. Wpływ 5-procentowego dodatku ligniny na nasiąkliwość arkusików celulozowych przy różnym stopniu zmielenia



Rys. 4. Wpływ obróbki termicznej na nasiąkliwość arkusików celulozowych z 5-procentowym dodatkiem ligniny /1 - bez obróbki termicznej; 2 - z obróbką termiczną/

T a b e l a 1

Wpływ dodatku ligniny i furfuralu na nasiąkliwość krążków ściery  
drzewnego poddanych prasowaniu w temperaturze 453 K /180°C/  
pod ciśnieniem 2940 kN/m<sup>2</sup> /30 KG/cm<sup>2</sup>/

Środek nasycający	Nasiąkliwość wody w %		Zmniejszenie nasiąkliwości w stosunku do krążków nienasyconych	
	C z a s      p r a s o w a n i a			
	7 minut	12 minut	7 minut	12 minut
Krążki nienasycone	182,0	181,0	-	-
Lignina	17	14,6	10,7	12
Furfural	54,7	38,0	3,3	4,5
Lignina i furfural	11,5	7,0	16,5	26,0

T a b e l a 2

Wpływ dodatku ligniny i furfuralu na nasiąkliwość drewna olchy

Warunki modyfikacji drewna	Nasiąkliwość wody %	Zmniejszenie nasiąkliwości w stosunku do drewna nie modyfikowanego	Pęcznienie %
Drewno nie modyfikowane	77,6	-	7,0
Drewno nie modyfikowane ogrzewane w temperaturze 453 K /180°C/ przez 3 h	66,9	1,2	4,6
Drewno modyfikowane ligniną i furfurałem i ogrzewane w temperaturze 453 K /180°C/ przez 3 h	38,2	2,0	6,0

Wyniki uzyskane na krążkach ściery /tab.1/ wskazują, że lignina wprowadzona do struktury włóknistej po odpowiedniej obróbce termicznej może spowodować ograniczenie wnikania wody do danego wytworu. Jak wynika z danych tabeli 1, zabieg taki powoduje 10-12-krotne zmniejszenie nasiąkliwości wody, a przy wprowadzeniu ligniny i furfuralu - nawet 26-krotne w stosunku do krążków poddanych obróbce termicznej bez dodatków.

W przypadku drewna olchowego, wprowadzenie do jego struktury roztworu ligniny i furfuralu oraz zastosowanie bezciśnieniowej obróbki termicznej spowodowało również ograniczenie nasiąkliwości wody, lecz w znacznie mniejszym stopniu. Ogrzewanie 3-godzinne w temperaturze 453 K /180°C/ zmniejszyło nasiąkliwość o 14%, a z dodatkiem ligniny i furfuralu - o 51% w stosunku do nasiąkliwości drewna wyjściowego.

Analizując wpływ 5-procentowego dodatku preparatów ligniny na nasiąkliwość /określoną metodą Cobba/ można stwierdzić, że ligniny bukowe zmniejszają nasiąkliwość w granicach 33-37%, a ligniny sosnowe - w grani-

cach 30-49%. W tym ostatnim przypadku największe obniżenie zostało spowodowane przez sosnową ligninę siarczanową przemysłową, co można przypuszczalnie tłumaczyć obecnością w ługu posiarczanowym związków żywicznych, które w trakcie wytrącania ligniny mogły zostać przez nią zaabsorbowane.

We wszystkich badanych przypadkach dotyczących wpływu sposobu dodawania ligniny do masy celulozowej /rys.2/ stwierdzono większe obniżenie nasiąkliwości w wytworze uzyskanym w wyniku mielenia masy razem z odpowiednim preparatem ligninowym. Procentowe różnice między arkusikami uzyskanymi przy dodaniu lignin do rozwłókniacza /R/ i młynka Jokro /M/ wynosiły: 8% przy ligninie bukowej hydrotropowej, 23% przy ligninie bukowej przemysłowej i 6% przy ligninie sosnowej przemysłowej.

Zwiększenie stopnia zmielenia masy powodowało zmniejszenie jej nasiąkliwości: w przypadku stosowania ligniny bukowej hydrotropowej - o 21%, a przy dodatku ligniny sosnowej przemysłowej - o 8%.

Obróbka termiczna arkusików celulozy sporządzonych z dodatkiem ligniny spowodowała zmniejszenie nasiąkliwości /rys.4/. Dodatek ligniny bukowej hydrotropowej po obróbce termicznej spowodował zmniejszenie nasiąkliwości o 3%, natomiast dodatek ligniny sosnowej przemysłowej - o 20%. Pozytywny wpływ obróbki termicznej na nasiąkliwość uzyskano też dla arkusików z dodatkiem przemysłowej ligniny bukowej i sosnowej, otrzymanych z masy o smarność 60<sup>0</sup> SR.

W zakresie zmniejszenia nasiąkliwości arkusików celulozowych na skutek dodania preparatów ligninowych, rezultaty wykonanych badań są z punktu widzenia jakościowego zbliżone z wynikami bułgarskimi. Mimo pozytywnych efektów nie można jednak uznać zastosowanych w badaniach niemodyfikowanych preparatów ligninowych za substancje zaklejające.

## 5. WNIOSKI

1. Wprowadzenie ligniny do drewna lub wytworu włóknistego powoduje zmniejszenie ich hydrofilności, szczególnie po dodatkowej obróbce termicznej, zwłaszcza z dodatkiem furfuralu.
2. Niemodyfikowane preparaty ligninowe, dodane do masy celulozowej, powodują zmniejszenie nasiąkliwości arkusików papieru, jednak w stopniu nie pozwalającym na ich zakwalifikowanie jako środków zaklejających.

## LITERATURA

- [1] Adamski Z., Kwaśniewski A.: Pozn. Tow. Przyj. Nauk., Wyd. Nauk Technicznych VII, 3, /1977/
- [2] Adamski Z., Kwaśniewski A.: Pozn. Tow. Przyj. Nauk., Wyd. Nauk Technicznych IX, 15 /1979/

- [3] Adamski Z., Kwaśniewski A.: Badania właściwości lignin różnego pochodzenia oraz możliwości ich wykorzystania /praca niepublikowana/ Inst. Chemicz. Techn. Drewna AR w Poznaniu /1980/
- [4] Nadelceva M., Celova E.: Referat wygłoszony na Symposium EUCEPA w Warszawie 5-8. 9. /1978/
- [5] Prosiński St.: Chemia drewna. PIWRiL, Warszawa 1969
- [6] Praca zbiorowa: Technologia płyt pilśniowych. WPLiS, Warszawa 1965

## TRIALS OF WOOD AND FIBROUS PRODUCTS HYDROPHOBIZATION BY LIGNIN

## Summary

There were performed trials of modification of wood substance by means of wood-derived substances such as lignin and furfural. It was found out that the introduction of lignin to the alder wood or spruce groundwood product caused a decrease in their hydrophobility, particularly, after an additional thermal treatment and furfural addition. An addition of lignins to cellulosic pulp resulted in a decreased absorbability of paper hand-sheets, however, lignins could not be regarded as sizing agents.

## ПРОБЫ ГИДРОФОБИЗАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ И ВОЛОКНИСТЫХ ПРОДУКТОВ С ПОМОЩЬЮ ЛИГНИНА

## Резюме

Проведены попытки модификации древесного вещества с помощью веществ из древесины - лигнина и фурфурола. Установлено, что введение лигнина в древесину ольхи или продукта из еловой дефибраторной массы вызывает снижение их гидрофильности - особенно после дополнительной термической обработки с добавкой фурфурола в частности. Введение лигнина в целлюлозную массу ограничивает влагопоглощение листов бумаги, однако в степени не позволяющей отнести их к проклеивающим средствам.





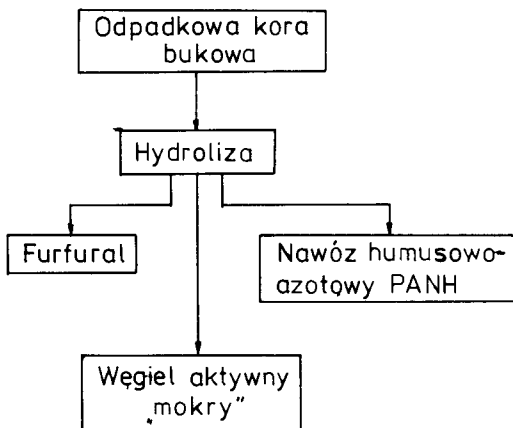
CHARAKTERYSTYKA LIGNINY KORY BUKOWEJ

Zygmunt Kin, Jerzy Jaworski

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej  
Akademii Technicznej-Rolniczej w Bydgoszczy

Racjonalne wykorzystanie surowców odpadowych jest koniecznością w dobie trudności surowcowych i energetycznych. Przemysł celulozowo-papierniczy dysponuje szeregiem surowców odpadowych, jednym z nich jest kora bukowa. Mimo prowadzonych od wielu lat badań i prób, nie opracowano dotychczas racjonalnej metody jej wykorzystania. Według danych literaturowych [1, 2, 4, 5, 6, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 23, 25, 26, 29, 30] główne kierunki wykorzystania kory są następujące: spalanie, rozkład termiczny, przerób mechaniczny, przerób chemiczny oraz wykorzystanie biologiczne jako nawozu do nawożenia gleby. Inną drogą utylizacji kory jest jej wykorzystanie do produkcji płyt pilśniowych i innych materiałów izolacyjnych i budowlanych [14].

Kin i współpracownicy [8, 10, 11, 12, 13, 22] stwierdzili, że najbardziej efektywnym sposobem utylizacji kory bukowej jest jej przerób chemiczny, prowadzony według schematu podanego na rys. 1.



Rys. 1. Chemiczny przerób kory bukowej

Hydrolizę kory bukowej prowadzono z dodatkiem katalizatorów, takich jak kwas siarkowy i superfosfat. Wydajność uzyskanego w optymalnych warunkach hydrolizy furfuralu wynosiła 6-7% w stosunku do b.s. kory bukowej [10]. W zależności od rodzaju stosowanego katalizatora, pozostałość po hydrolizie wykorzystywano do otrzymywania węgla aktywnego „mokrego”/kata-

lizator - kwas siarkowy/ lub nawozu humusowo-azotowego /katalizator- superfosfat/ [11]. W toku prowadzonych badań opracowano optymalne warunki otrzymania węgla aktywnego oraz określono jego właściwości [8, 11]. Wydajność uzyskanego w optymalnych warunkach węgla aktywnego wynosiła 60% w stosunku do b.s. kory bukowej.

Uzyskany według metody opracowanej przez Kina i współpracowników [22] nawóz humusowo-azotowy PANH cechuje się bardzo dobrymi własnościami użytkowymi [12].

Prowadzone w Zakładzie Technologii Drewna i Celulozy ATR w Bydgoszczy badania nad kompleksowym wykorzystaniem odpadkowej kory bukowej wymagają określenia własności tego surowca, jego składu chemicznego i budowy podstawowych składników chemicznych, a zwłaszcza ligniny.

Użyta do badań kora bukowa pochodziła z Zakładów Celulozy i Papieru w Świeciu n/Wisłą. Korę dokładnie oczyszczono z drewna i łyka, zmielono w młynku tarczowym, a następnie przesortowano na sitach. Do badań stosowano frakcję 0-0,2 mm, poddaną ekstrakcji mieszaniną alkoholu i benzenu 1:1/. Analizę chemiczną kory bukowej wykonano według powszechnie stosowanych metod [15]. Preparaty ligniny dioksanowej wydzielono z kory bukowej według metody opracowanej przez Peppera [24]. Analiza chemiczna preparatów ligniny dioksanowej kory bukowej obejmowała oznaczenie składu elementarnego i zawartości grup funkcyjnych [3, 9, 31].

T a b e l a 1

Skład elementarny i grupy funkcyjne ligniny  
dioksanowej kory i drewna bukowego

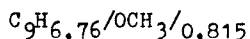
Skład elementarny i grupy funkcyjne	Zawartość w ligninie	
	kory bukowej	drewna bukowego
C	57,22	63,26
H	7,22	5,63
O	35,56	32,27
-OCH <sub>3</sub>	12,29	21,31
-OH <sub>og.</sub>	11,07	9,70
-OH <sub>fen.</sub>	3,93	1,46
-OH <sub>alif.</sub>	6,81	-
-COOH	0,83	0,64
-CO	2,88	1,35

Na podstawie danych zawartych w tabeli 1 oraz danych literaturowych [28] można stwierdzić, że kora bukowa różni się od drewna bukowego znacznie mniejszą zawartością frakcji węglowodanowej, większą natomiast zawartością ligniny i substancji rozpuszczalnych w rozpuszczalnikach organicznych. Wyodrębnione z kory preparaty ligniny dioksanowej charakteryzowały się barwą biało-kremową. Podobnie jak ligniny wyodrębnione z innych gatunków drewna, lignina dioksanowa kory bukowej jest nierozpusz-

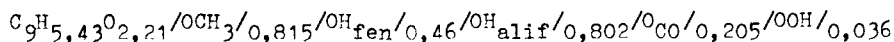
czalna w eterze naftowym, benzenie i wodzie rozpuszczalna zaś w pirydynie, dioksanie, dwumetylosulfotlenku i kwasie octowym. Temperatura topnienia ligniny kory bukowej mieści się w granicach 427-435 K /154-162°C/. Masa cząsteczkowa ligniny kory bukowej, wyznaczona metodą krioskopową, ma wartość równą 1659, a obliczona średnia masa cząsteczkowa jednostki fenylopropanowej wynosi 200.

Skład elementarny ligniny dioksanowej i zawartość w niej grup funkcyjnych podano w tabeli 1.

Na podstawie wyników analiz można wyprowadzić następujący proty wzór półempiryczny ligniny kory bukowej:



lub rozwinięty empiryczny wzór tej ligniny:



Zawartość C, H i O w ligninie dioksanowej bukowej w niewielkim stopniu odbiega od ich zawartości w ligninie dioksanowej bukowej, która według Kina [7] zawiera 63,26% C; 5,63% H i 32,27% O.

W porównaniu z ligniną dioksanową bukową, lignina dioksanowa kory bukowej ma niższą zawartość grup metoksyowych, natomiast wyższą zawartość grup hydroksyowych ogólnych i fenolowych [7].

#### LITERATURA

- [1] Barker E.F.: Paper Trade J. 144, 19, 46 /1960/
- [2] Bauman E.: Zellstoff u. Papier 13, 8, 240 /1964/
- [3] Pobrański B.: Analiza ilościowa związków organicznych, PWN, Warszawa /1966/
- [4] Bush Ch.C., Tribbl J.J.: Tappi 46, 6, 160A /1963/
- [5] Gregory A.S., Root D.F.: Pulp a Paper Mag. Can. 62, 8, T385 /1961/
- [6] Johanson A.G.: Svensk Paperstidn. 49, 357 /1948/
- [7] Kin Z.: Badania nad chemicznym wykorzystaniem drewna liściastego. Zesz. Nauk. ATR w Bydgoszczy, nr 25 /2/, Bydgoszcz /1975/
- [8] Kin Z., Jaworski J., Przybyłek E.: Badania nad otrzymywaniem i zastosowaniem węgla aktywnego z odpadkowej kory bukowej. Komunikat wygłoszony na Zjeździe PTCh i STPChem., Toruń /1974/
- [9] Kin Z.: Otrzymywanie syntanów garbujących z lignin technicznych. RTN, Bydgoszcz /1965/
- [10] Kin Z. i współpracownicy: Kompleksowe wykorzystanie kory bukowej. Cz. I. Otrzymywanie furfuralu. Zakład Technologii Drewna i Celulozy ATR, Bydgoszcz 1973, praca niepublikowana
- [11] Kin Z. i współpracownicy: Kompleksowe wykorzystanie kory bukowej. Cz. II. Otrzymywanie węgla aktywnego. Zakład Technologii Drewna i Celulozy ATR, Bydgoszcz 1974, praca niepublikowana

- [12] Kin Z. i współpracownicy: Badania nad wpływem nawozu z kory bukowej na wydajność plonu owsa w doświadczeniu wazonowym i polowym. Zakład Technologii Drewna i Celulozy ATR, Bydgoszcz 1975, praca niepublikowana.
- [13] Kin Z.: Prz. Papiern. 30, 1, 7 /1974/
- [14] Kosmal W.: Wykorzystanie odpadkowej kory bukowej w ZCP Świecie n/ /Wisłą ze szczególnym uwzględnieniem jej wykorzystania w przemyśle ceramicznym jako środka porotwórczego. Praca dyplomowa. ATR, Bydgoszcz /1979/
- [15] Modrzejewski K., Rutkowski J., Olszewski J.: Metody badań w przemyśle celulozowo-papierniczym, Politechnika Łódzka, Łódź 1966
- [16] Mardiev M.W.: Bumażn. Promyszl. 39, 9, 16 /1964/
- [17] Mardiev M.W.: Bumażn. Promyszl. 39, 5, 17 /1964/
- [18] Moter J.: Forest Prod. J. 17, 12, 15 /1967/
- [19] M.N.: Papier 24, 7, 439 /1967/
- [20] Onióčko W., Szymczak M.: Zeszyt Nauk. SGGW - Techn. Drewna nr 1, 95 /1967/
- [21] Palmer P.V., Houghton T.W.: Pulp a Paper Mag. Can. 60, 2, 223 /1959/
- [22] Patent PRL 162375, /1973/
- [23] Pearl I.A., Brtes T.K.: Tappi 48, 9, 532 /1965/
- [24] Pepper J.M., Baylis P.E.T.: Can. J. Chem. 37, 1244 /1959/
- [25] Pric F.A.: Pulp a Paper Mag. Can 60, 1, 80 /1959/
- [26] Solbroa K.: Norsk Skogind. 21, 11, 451 /1967/
- [27] Solozchnik N.I., Zúczenko A.G.: Lesnoj Žurnal 9, 4, 139 /1966/
- [28] Surewicz W.: Podstawy technologii mas włóknistych. WNT, Warszawa 1971
- [29] Utylizacja kory. Pracownia studiów PPPP, Łódź /1965/
- [30] Weissmann G.: Oster. Papier Ztg. 6, 9, 8 /1969/
- [31] Zakis G.F., Możejko N., Tiekyszewa G.M.: Metody opredielenia funkcjonalnych grup lignina. Zinatne, Ryga 1975

## CHARACTERIZATION OF BEECH TREE BARK LIGNIN

## Summary

Investigations into lignin of the beech tree bark (*Fagus silvatica*) were carried out. By methods of chemical analysis, the chemical composition of lignin from the beech tree bark was determined and its empirical formula derived. By cryoscope method, the molecular mass of lignin was assigned.

## ХАРАКТЕРИСТИКА ЛИГНИНА БУКОВОЙ КОРЫ

## Резюме

Проведены исследования лигнина буковой коры (*Fagus silvatica*). На основе аналитических исследований определен химический состав лигнина буковой коры, а также его эмпирическая формула. Криоскопическим методом определена молекулярная масса лигнина.







Cena zł 90,—

ISSN 0218-6360