

PRIEBEH SULFITÁCIE ALKALICKÝCH ROZTOKOV SÍRNIKA SODNÉHO

VÁCLAV KUBELKA ml.

Výskumný ústav priemyslu celulózy v Bratislave

V technológii výroby celulózy ujíma sa v poslednom čase v stále väčšom meradle nový výrobný postup — varenie neutrálnym siričitanom sodným. Ako varný lúh sa používa roztok siričitanu a uhličitanu sodného o koncentrácii asi 6 %. Vyrobená polocelulóza má veľmi dobré fyzikálne vlastnosti, je svetlej farby a možno ju získať vo vysokých výťažkoch.

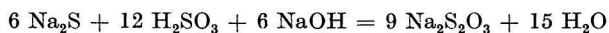
Nevýhodou uvedeného postupu je vysoká spotreba chemikálií, regeneráciu ktorých sa dosiaľ nepodarilo úspešne vyriešiť. Podľa jednotlivých navrhovaných systémov regenerácie rozkladá sa organická zložka výluhu spaľovaním v redukčnej atmosfére. Po spálení získa sa v podobe taveniny zmes uhličitanu a sírnika sodného. Hlavným problémom regenerácie je premena vzniknutého sírnika na siričitan ekonomicky i technicky únosným postupom [1, 2, 9].

Túto otázku sa snaží väčšina autorov riešiť dvojstupňovým postupom; v prvom stupni odstráni sa z roztoku taveniny sírnikový ión pomocou CO_2 alebo hydrokarbonátu a takto získaný roztok sódy alebo hydrokarbonátu sa potom sýti kysličníkom siričitým do požadovaného stupňa. Je pochopiteľné, že tento dvojstupňový systém vyžaduje pomerne zložitú a drahú aparatúru [3, 9].

Preto sme sa pokúsili zistiť laboratórne podmienky, ktoré by umožnili priamo sulfitáciu roztoku sódy a sírnika sodného tak, aby vznikalo čo najväčšie množstvo siričitanu sodného a tvorba tiosíranu bola potlačená čo najviac.

Predpoklad

1. Pri zavádzaní plynného SO_2 do roztoku sírnika s nadbytkom NaOH alebo Na_2CO_3 prebieha reakcia sumárne podľa rovnice

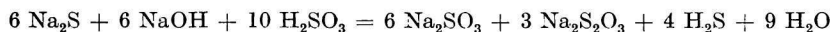


Reakcia v skutočnosti prebieha stupňovite: tiosíran sa tvorí až reakciou kyslých solí. Jej priebeh bude teda závisieť aj od rýchlosti a koncentrácie pridávaného plynu. Pri malej rýchlosti a koncentrácii plynu sa na styčnej ploche plynu a tekutiny utvorí Na_2SO_3 , ktorý so sírnikom nereaguje. Pri veľkej rýchlosti a koncentrácii vzniká kyslá soľ, ktorá ihneď reaguje so sírnikovým iónom za tvorby tiosíranu, ktorý sa už nerozloží, aj keď celková alkalita roztoku zostáva ešte dosť vysoká [4, 5, 8].

Pri použití silne zriedeného plynu a vyššej teploty urýchľuje okrem toho inertný plyn desorpciu hydrolyticky uvoľneného sírovodíka a odníma ho tak ďalšej reakcii [6].

2. Sulfitáciou prítomného uhličitanu sa uvoľňuje CO_2 , ktorý vypudzuje sírovodík z roztoku a tým potlačuje tvorbu tiosíranu. Reakcia pri použití

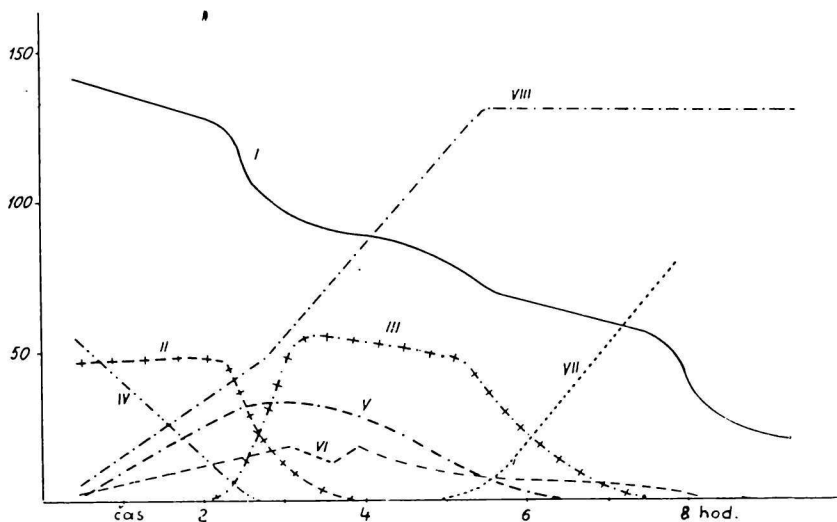
zriedeného plynu a vysokej teploty potom prebieha sumárne podľa rovnice



Je zrejmé, že priebeh reakcie závisí vo veľkej miere od fyzikálnych podmienok absorpcie, takže sa dá predpokladať, že ich vhodnou voľbou bude možné zvýšiť tvorbu siričitanu na úkor tvorby nežiadúceho tiosíranu [7, 8].

Experimentálna časť

Tento predpoklad sme si chceli v zásade overiť. Preto sme vykonali laboratórnu sulfitáciu roztoku sírnika a uhličitanu sodného o koncentrácii 50 g/l obidvoch solí, a to jednak 100 %-ným SO_2 , jednak 7 %-ným SO_2 pri teplote 20 °C a 90 °C. Použili sme statickú absorpčnú metódu a rýchlosť plynu sme volili tak, aby sulfitácia asi priebehom 8 hod. prechádzala až do pH 4. Každú 1/2 hodinu sme odobrali vzorku na stanovenie pH a na chemický rozbor. Výsledky sme pre väčšiu prehľadnosť spracovali graficky, takže pre každý pokus sa získala akási titračná krivka, ktorá dovoľuje pre každý okamih odčítať zloženie roztoku, ako aj závislosť zloženia od dosiahnutého pH.



Graf 1. Sulfitácia roztoku sírnika sodného 100 %-ným SO_2 pri 20 °C.

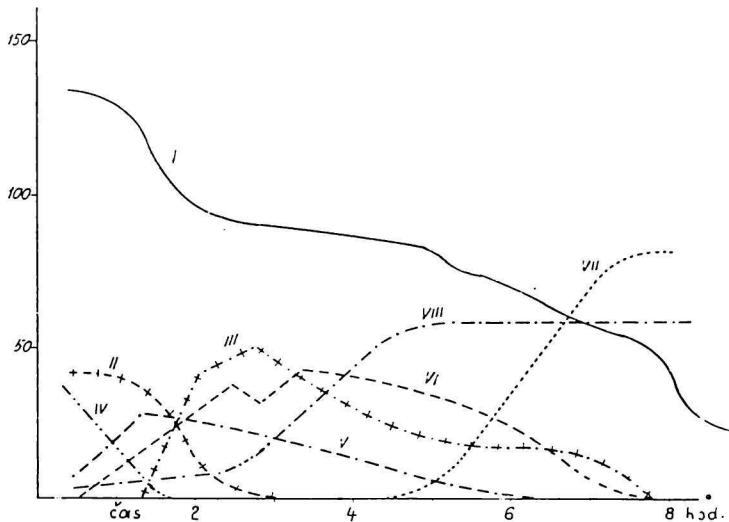
I — pH, II — Na_2CO_3 , III — NaHCO_3 , IV — Na_2S , V — NaHS , VI — Na_2SO_3 , VII — NaHSO_3 , VIII — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Všetky hodnoty sú uvedené v g/l, pH je na grafe vynesené v mierke 10 krát väčšej.

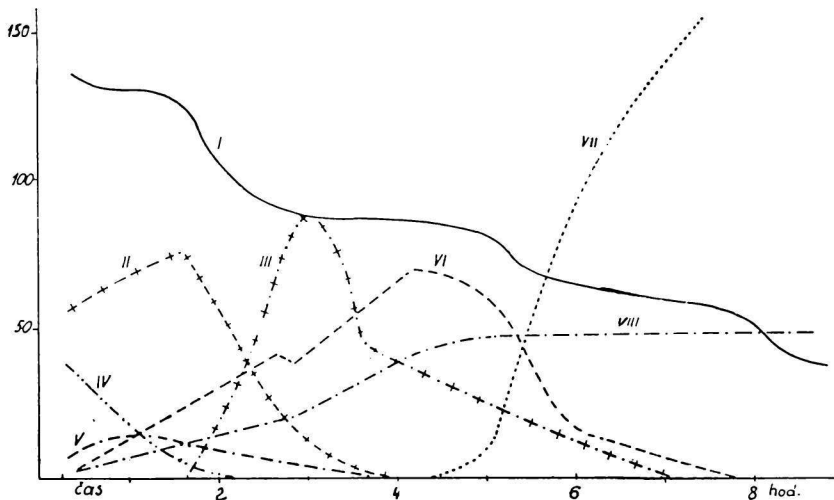
Získané krivky zachycuje graf 1—3, pričom graf 1 znázorňuje priebeh sulfitácie za použitia 100 %-ného SO_2 pri 20 °C, graf 2 pri 90 °C a graf 3 sulfitáciu 7 %-ným SO_2 pri 90 °C.

Rozbor výsledkov

Rozbor kriviek dáva pomerne dobrý prehľad o priebehu reakcie. Na začiatku pokusu reaguje sírník sodný a prechádza čiastočne na svoju kyslú soľ. Obsah vzniknutého kyslého



Graf 2. Sulfitácia roztoku sírnika sodného 100 %-ným SO_2 pri 90°C .
Označenie je rovnaké ako na grafe 1.



Graf 3. Sulfitácia roztoku sírnika sodného 7 %-ným SO_2 pri 90°C .
Označenie je rovnaké ako na grafe 1.

sírnika klesá pri práci v zahriatom roztoku a najmä pri použití zriedeného plynu veľmi rýchle na nulu, čo je sprevádzané zrejším vývojom sírovodíka. Uhlíčan sodný začne reagovať neskôr a vývoj CO_2 nastáva až po dosiahnutí pH 8,3.

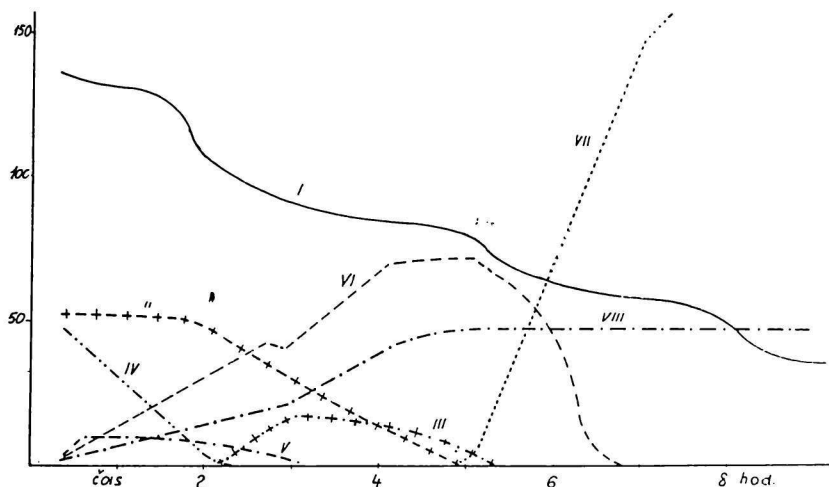
Hodnoty uvedené na grafoch sú priemerom z troch meraní.

Analytické metódy

Obsah S²⁻, celkový SO₂ a Na₂S₂O₃ sme stanovili podľa A. Kurtenackera [10].

Celkový kyslíčnik uhlíčitý sa stanovil z rozdielu titrácie na fenolftaleín a metyloranž po zoxydovaní vzorky peroxydom, zalkalizovanej známym množstvom NaOH.

Celkový sodík sme stanovili plamenným fotometrom. Obsah normálnych a kyslých solí sa vypočítal spôsobom uvedeným v ďalšom odseku. V prípade výsledkov zachytených na grafe 4 sa rozbor doplnil titráciou na fenolftaleín a metyloranž.



Graf 4. Sulfitácia roztoku sírnika sodného 7 %-ným SO₂ pri 90 °C. Obsah jednotlivých zložiek roztoku bol stanovený priamo. Označenie je rovnaké ako na grafe 1.

Tvorba siričitanu sodného prebieha od začiatku rovnomerne až asi do pH 8,5, načo sa značne spomalí. Naproti tomu obsah tiosíranu spočiatku vzrastá pomaly a rýchlejšie začína stúpať až pri pH pod 9,0.

Pre našu prácu je zaujímavý pomer vzniknutého tiosíranu a siričitanu sodného, ktorý je pre rôzne pH uvedený v tab. 1.

Tabuľka 1

Pomer Na ₂ S ₂ O ₃ : Na ₂ SO ₃					
pH	10	9	8	7	Na ₂ S ₂ O ₃ g/l
I	3,13	4,44	14,3	10,8	128
II	0,32	0,47	1,3	0,95	57
III	0,49	0,55	0,61	0,48	48

Výsledok teda súhlasí s predpokladom. Použitím nízkokonzentrovanej plynu, vysokej teploty, vysokej koncentrácie roztoku a malej rýchlosti plynu možno reakciu ovplyvniť

tak, že vzniká prevažne siričitan sodný. Vhodnou voľbou absorpčného zariadenia bude pravdepodobne možné zlepšiť výsledky natoľko, že tento jednostupňový systém stane sa prakticky použiteľný a prinesie podstatné zjednodušenie celého regeneračného systému.

Poznámka k výpočtu zloženia roztokov

Pomer normálnych a kyslých solí v roztoku, uvedený na grafoch, vypočítal sa v závislosti od pH podľa tzv. distribučných kriviek podľa vzťahu (napr. pre Na_2S):

$$K_1 = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{HS}^-}}{C_{\text{H}_2\text{S}}} \quad K_2 = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{S}^{2-}}}{C_{\text{HS}^-}}$$

$$\frac{C_{\text{HS}^-}}{C_{\text{H}_2\text{S}}} = \frac{K_1}{C_{\text{H}^+}} = K_1 \cdot 10^{\text{pH}} \quad \frac{C_{\text{S}^{2-}}}{C_{\text{HS}^-}} = \frac{K_2}{C_{\text{H}^+}} = K_2 \cdot 10^{\text{pH}}$$

Tento spôsob sa často používa. Použil sa napr. i v teoretickej štúdií [1].

Ako sa ukázalo, uvedený postup výpočtu zložiek nie je celkom vhodný pre výpočet zloženia takých komplikovaných roztokov, ba v niektorých detailoch udáva teoreticky nepravdepodobné hodnoty; napríklad stúpanie obsahu uhličitanu zrejme na grafoch, koexistencia Na_2S a NaHCO_3 , NaHCO_3 a NaHSO_3 a pod. I keď tieto chyby nijakým spôsobom neovplyvňujú získané závery, v niektorých bodoch sú dosť značné. Na grafe 4 je znázornené zloženie roztoku pri pokuse III, pričom však jednotlivé zložky roztoku boli priamo stanovené a nie počítané v závislosti od pH. Ak porovnáme graf 3 a graf 4, môžeme si urobiť jasný obraz o veľkosti a závažnosti chýb, ktorých sa dopustíme týmto spôsobom výpočtu. Rozdiely sa objavujú v pomere normálnych a kyslých solí v roztoku, naproti tomu miznutie iónu S^{2-} (resp. SH^-) a stúpanie obsahu celkového SO_2 a $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ je v oboch prípadoch rovnaké, takže tieto chyby neovplyvňujú správnosť našich záverov.

Súhrn

Sulfitácia roztoku sírnika sodného plynným kyslíčnikom siričitým značne závisí od fyzikálnych podmienok absorpcie. Ako najdôležitejšie premenné faktory sa tu objavujú rýchlosť sulfitačného plynu, jeho koncentrácia, teplota roztoku a jeho koncentrácia. Úpravou podmienok možno reakciu viesť tak, že vzniká prevažne tiosíran sodný, alebo naopak tak, že sa tvorba tiosíranu potlačí na úkor vzniku siričitanu sodného. Vhodné technické vyriešenie tohto druhého postupu môže priniesť veľmi podstatné zjednodušenie spôsobu regenerácie chemikálií pri výrobe polocelulózy neutrálnym siričitanom sodným. Pokusné výsledky sa uvádzajú graficky a zdôrazňuje sa nesprávnosť výpočtu zloženia komplikovaných roztokov podľa distribučných kriviek.

ХОД СУЛЬФИТАЦИИ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ СЕРНИСТОГО НАТРИЯ

ВАЦЛАВ КУБЕЛКА мл.

Исследовательский институт целлюлозной промышленности в Братиславе

Выводы

Сульфитация раствора сернистого натрия газообразным сернистым ангидридом находится в большой зависимости от физических условий адсорбции. Главнейшими переменными факторами являются скорость газа применяемого для сульфитации,

его концентрация, температура и концентрация раствора. По оформлении условий возможно реакцию вести так, что получается главным образом серноватистокислый натрий или же так, что возникновение серноватистокислых солей подавляется в ущерб возникновению сернистокислого натрия. Соответствующее техническое разрешение второго способа может принести значительное упрощение способа регенерации химических при производстве целлюлозы при помощи нейтрального сернистокислого натрия. Экспериментальные результаты изображаются графическим способом и подчеркивается ошибочность расчета состава сложных растворов на основании распределительных кривых.

Поступило в редакцию 2. 3. 1957 г.

VERLAUF DER SULFITIERUNG ALKALISCHER LÖSUNGEN VON NATRIUMSULFID

VÁCLAV KUBELKA jr.

Forschungsinstitut für Zelluloseindustrie in Bratislava

Zusammenfassung

Die Sulfitierung einer Natriumsulfidlösung mit Hilfe gasförmigen Schwefeldioxyds ist in hohem Masse von den physikalischen Bedingungen der Adsorption abhängig. Als wichtigste variable Faktoren erscheinen hier die Geschwindigkeit des Sulfitiergases, dessen Konzentration, ferner die Temperatur der Lösung und deren Konzentration. Durch eine geeignete Regulierung dieser Bedingungen ist es möglich, die Reaktion so zu lenken, dass sich dabei vorwiegend Natriumthiosulfat bildet, oder umgekehrt so, dass die Entstehung von Natriumthiosulfat auf Kosten der Bildung von Natriumsulfid zurückgedrängt wird. Eine geeignete technische Lösung dieses zweiten Vorgangs kann eine sehr wesentliche Vereinfachung des Verfahrens der Regenerierung der Chemikalien bei der Erzeugung von Halbzellstoff mittels neutralen Natriumsulfits herbeiführen. Die erhaltenen Versuchsergebnisse werden graphisch veranschaulicht, wobei die Unrichtigkeit der Berechnung der Zusammensetzung komplizierter Lösungen gemäss den Distributionskurven nachdrücklich betont wird.

In die Redaktion eingelangt den 2. 3. 1957

LITERATÚRA

1. Han S. T., Davis J. L., Kessler R. B., Caincero R. S., TAPPI 38, 527 (1955). —
2. O'Donoghue R., TAPPI 38, 162A (1955). — 3. Haywood G., TAPPI 37, 134A (1954). —
4. Foerster F., Janitzki J., Z. anorg. algem. Chem. 200 23 (1931). — 5. Foerster F., Kirchheisen E., Z. anorg. algem. Chem. 179, 214 (1929). — 6. Riesenfeld E. A., Feld W., Z. anorg. Chem. 119, 225 (1921). — 7. Kurtenacker A., Z. anorg. Chem. 123, 265 (1924). — 8. Kurtenacker A., Goldbach E., Z. anorg. Chem. 126, 177 (1927). —
9. Collins T. T., Collins R. H., South. Pulp. Pap. Mfr., č. 1, 94 (1956). — 10. Kurtenacker A., *Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels XXXVIII*, Stuttgart 1938, 127.

Došlo do redakcie 2. 3. 1957