

O SULFITOVOM VARENÍ VISKÓZOVEJ CELULÓZY (IX) O PÔSOBNÍ ELEMENTÁRNEJ SÍRY A TIOSÍRANOV NA ROZKLAD KYSLIČNÍKA SIRIČITÉHO

IVAN SLÁVIK

Oddelenie dreva, celulózy a umelých vlákien Chemického ústavu
Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Pri sulfitovom varení sa vo varnej kyseline môže vyskytnúť elementárna síra, a to buď tak, že sublimáciou z pyritových alebo sírových pecí sa dostane s plynmi do vežovej kyseliny a z tejto sa sedimentáciou dostatočne neodstráni, alebo v priebehu várky vznikne rozkladom kysličníka siričitého a prejaví sa v určitej fáze várky ako zákal varnej kyseliny. Tiosírany môžu byť prítomné už v pôvodnej varnej kyseline, kde vznikajú buď reakciou sublimovanej, jemne rozptýlenej síry s kyselinou siričitou, alebo podľa názoru O. Samuelsona a A. Westlina [1] tvoria sa zo sírovodíka, prechádzajúceho do regenerácie na konci odplynovania varákov. Pravdepodobnejšie je, že sírovodík neprechádza pri odplynovaní ako taký, ale s prítomným kysličníkom siričitým reaguje ďalej za vzniku elementárnej síry, ktorú možno v kondenzátoch z odplynov na konci varenia často dokázať [2]. Výskyt elementárnej síry a tiosíranov vo varnej kyseline teda navzájom súvisí a o vplyve obidvoch týchto látok na sulfitovú várku treba uvažovať spoločne.

Pri várke samotnej vznikajú vždy tiosírany pri menšej miere rozkladu kysličníka siričitého. Sú však pri podmienkach sulfitovej várky nestále a jednak sa rozkladajú na SO_2 a na elementárnu síru, jednak reagujú ďalej s kyselinou siričitou za vzniku polytionátov resp. prakticky len tetracionátu [1].

Elementárna síra je dávno známa ako škodlivá primiešanina varnej kyseliny, katalyticky urýchľujúca rozklad kyseliny siričitej. Už prísada 0,01 g/l elementárnej síry znateľne skracuje priebeh várky viskózovej celulózy, avšak až prísada 0,3 g/l spôsobuje znateľné zhoršenie výsledku várky, t. j. zhoršuje bieliteľnosť a farbu nebielenej celulózy a zvyšuje odpad hrčoviny [3]. Tiosírany v množstve 0,5 g/l $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ vo varnej kyseline tak isto v malej miere zhoršujú farbu a bieliteľnosť celulózy a zvyšujú odpad hrčoviny [4].

Nie je dosiaľ známe, ako pôsobia tieto látky na rozklad kysličníka siričitého pri podmienkach zodpovedajúcich jednotlivým fázam sulfitového varenia, t. j. v roztokoch viac alebo menej tlmených, resp. vôbec netlmených, pri nižšom alebo vyššom obsahu kysličníka siričitého v roztoku. Túto našu prácu sme zamerali na objasnenie spomenutých otázok.

Experimentálna časť

Zahrievali sme roztoky kysličníka siričitého s prísadou elementárnej síry alebo tiosíranov v zatavených rúrkach priebehom 3 $\frac{1}{2}$ hod. na 150 °C, tak ako sme to opísali v našich

predchádzajúcich prácach [5]. Kyselinu sme pripravovali a plnili do rúrok pod atmosférou dusíka.

Najprv sme preskúšali prísadu 10 g/l síry pri rôznej koncentrácii SO_2 , a to v roztokoch netlmených, ako aj tlmených prísadou 0,8 % NaOH. Výsledky sú uvedené v tab. 1 spolu s dvoma výsledkami zahrievania podobných kyselín bez prísady síry.

Tabuľka 1

Po- kus č.	Kyselina			Po zahrievaní				
	% SO_2	% NaOH	g/l síry	% SO_2	% H_2SO_4	% S_2O_3	pribudlo síry (%)	pokles SO_2 (%)
1	3,14	0	10,0	2,21	0,890	0,090	0,132	29,6
2	3,20	0	10,0	2,08	1,104	0,090	0,180	35,0
3	3,42	0	10,0	1,92	1,273	0,064	0,206	43,9
4	4,28	0	10,0	2,53	1,212	0,107	0,187	40,9
5	3,46	0,8	10,0	1,40	2,038	0,164	0,256	59,5
6	4,25	0,8	10,0	1,31	2,954	0,090	0,418	69,1
7	3,40	0	0	2,73	0,845	0,060	0,098	19,7
8	3,61	0,8	0	3,19	0,150	0,082	0	11,7

Z výsledkov je zrejмый urýchľujúci účinok síry na rozklad varnej kyseliny, a to v tlmených roztokoch v podstatne vyššej miere než v netlmených. So stúpajúcou koncentráciou SO_2 stúpa aj jeho rozklad, čo však v netlmených roztokoch neprebíha úplne jednoznačne. Množstvo síry zistenej po zahrievaní bolo vždy vyššie než pôvodne pridané; nemohla teda pri podmienkach pokusov síra prechádzať do roztoku vo forme tiosíranov, ale naopak, vznikala ešte rozkladom kyslíčnika siričitého. Obsah tiosíranov zostal vo všetkých prípadoch pomerne nízky.

V ďalšom sme preskúšali vplyv rôznych množstiev pridanej síry na priebeh rozkladu. Výsledky sú v tab. 2.

Tabuľka 2

Po- kus č.	Kyselina			Po zahrievaní				
	% SO_2	% NaOH	g/l síry	% SO_2	% H_2SO_4	% S_2O_3	pribudlo síry (%)	pokles SO_2 (%)
1	2,11	0,8	1,0	1,60	0,195	0,165	0	24,1
	2,11	0,8	5,0	1,38	0,476	0,258	0	34,6
3	2,11	0,8	10,0	0,37	1,168	0,370	0,078	82,4
4	5,53	0,8	2,0	2,97	1,799	0,257	0,240	46,3
	5,53	0,8	10,0	2,30	3,316	0,112	0,481	58,4

So stúpajúcou prísadou síry do rovnakej varnej kyseliny sa rozklad zvyšuje. Pri nižšom stupni rozkladu so slabšou kyselinou zistili sme po zahrievaní pridané množstvo síry nezmenené, napriek tomu, že vzniklo dosť značné množstvo tiosíranov. Obsah tiosíranov tu vystúpil pomerne vysoko, len pri vzniku veľkého množstva kyseliny sírovej opäť poklesol na výšku, akú sme pozorovali v tab. 1, za vzniku väčšieho množstva elementárnej síry.

Ďalej sme zahrievali roztoky s prísadou tiosíranu sodného v množstve 8 g/l, čo zodpovedá 0,36 % $S_2O_3^{2-}$ alebo 0,103 % uvoľniteľnej síry a 0,26 % NaOH. V jednom prípade sme pridalí ešte 0,54 % NaOH tak, aby celkový obsah zásady bol 0,8 %. Z obsahu SO_2 pred zahrievaním a po zahrievaní nie je odpočítaný súčasne titrovaný obsah tiosíranov. Výsledky sú uvedené v tab. 3 aj s príkladom bez prísady tiosíranov pre porovnanie.

Tabuľka 3

Po- kus .	Kyselina			Po zahrievaní				
	% SO_2	% NaOH	g/l $S_2O_3^{2-}$	% SO_2	% H_2SO_4	% S_2O°	vytúčená síra (%)	pokles SO_2 (%)
1	3,30	0	3,6	2,18	1,048	0,156	0,210	33,9
2	3,27	0,54	3,6	0,99	1,889	0,274	0,297	69,7
3	5,30	0	3,6	2,34	1,941	0,067	0,369	55,8
4	5,30	0	0	3,56	1,210	0,114	0,138	32,8

Prísada tiosíranov podľa týchto výsledkov značne urýchľuje rozklad kyslíčnika siričitého, a to podstatne viac v tlmenom roztoku než v netlmenom. Účinok pridaného množstva, t. j. asi 1 g/l uvoľniteľnej síry vo forme tiosíranu je veľmi blízky účinku desaťnásobného množstva elementárnej síry, pridanej ako takej. Aj tu je rozklad tým vyšší, čím vyššia je koncentrácia kyslíčnika siričitého pred zahrievaním.

Pomer vzniknutej síry — prirodzene po odpočítaní síry pridanej ako takej alebo uvoľniteľnej z pridaných tiosíranov — ku vzniknutej kyseline sírovej bol vo všetkých prípadoch blízky teoretickému, platnému pre samooxydáciu kyslíčnika siričitého [5]. Keďže tu ani nemohlo ísť o inú reakciu než o samooxydáciu, neuvádzame vo výsledkoch tento pomer.

Diskusia

Elementárna síra a tiosíraný značne urýchľujú rozklad roztokov kyslíčnika siričitého pri zahrievaní nad 100 °C, a to podstatne viac v tlmených roztokoch než v netlmených. Aj tu teda ide o jav, ktorý sme pozorovali pri zahrievaní roztokov kyslíčnika siričitého s prísadou glukózy alebo kyseliny mravčej [6] a pre ktorý zatiaľ nie je možné podať uspokojujúce vysvetlenie. Dá sa len predpokladať, že je podmienený reťazovou povahou rozkladnej reakcie kyslíčnika siričitého [7].

Pre sulfitovú várku má tento jav ten význam, že za prítomnosti elementárnej síry alebo tiosíranov môže začať rozklad už v začiatočných fázach várky, dokiaľ zásada varnej kyseliny nie je viazaná na kyselinu lignínsulfónovú alebo

kyselinu sírovú a pôsobí ako tlmíč. Týmto rozkladom sa v kyseline ďalej hromadia tiosíraný, prípadne dôjde k vylúčeniu ďalšej elementárnej síry a reakcia prebieha autokatalyticky dovtedy, kým sa postupom várky nenahromadia silné kyseliny (lignínsulfónová a sírová) a viazaním tlmíča nespomalia ďalší rozklad. Ako prebieha rozklad v tlmených roztokoch pri nižších teplotách, zodpovedajúcich začiatku sulfitovej várky, k tomu sa vrátíme v ďalšej práci.

Slabší účinok elementárnej síry v porovnaní s tiosíranmi možno vysvetliť tak, že ide o povrchový jav. Pri teplote 150 °C sa síra roztopí a zleje sa na čiastočku pomerne malého povrchu, ktorá môže len v malej miere reagovať s SO₂ v roztoku. Zrejme iné by boli podmienky, keby síra bola prítomná v jemne rozptýlenej, prípadne koloidnej forme.

Obsah pôvodne pridaných tiosíranov zahrievaním poklesne, a to tým viac, čím viac kyseliny sírovej pri zahrievaní vzniká. Vo veľmi silne kyslých roztokoch sa obsah S₂O₃ ustáli na výške niečo pod 0,1 %. V roztokoch s prísadou zásady je potrebné, aby vzniklo primerane viac kyseliny sírovej na to, aby obsah tiosíranov poklesol na takúto výšku. Aj s prísadou elementárnej síry vznikajúce tiosíraný sa chovajú tak isto. Ich rozkladom vzniká ekvivalentné množstvo elementárnej síry.

Súhrn

Zahrievali sa roztoky kysličníka siričitého s prísadou elementárnej síry alebo tiosíranov v zatavených sklenených rúrkach po dobu 3½ hod. na 150 °C. Zistilo sa, že obidve prísady urýchľujú rozklad kysličníka siričitého, a to tiosíraný viac než elementárna síra. Obidve prísady pôsobili silnejšie v roztokoch tlmenných prísadou NaOH než v netlmenných. Rozklad stúpala so stúpajúcou koncentráciou kysličníka siričitého v roztoku, ako aj so stúpajúcim množstvom pridanej síry.

Uvažuje sa o možnom spôsobe účinku týchto látok na sulfitovú várku, ak sú prítomné v použitej varnej kyseline.

О СУЛЬФИТНОЙ ВАРКЕ ВИСКОЗНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ (IX) О ДЕЙСТВИИ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРЫ И СЕРНОВАТИСТОКИСЛЫХ СОЛЕЙ НА РАЗЛОЖЕНИЕ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА

ИВАН СЛАВИК

Отдел дерева, целлюлозы и искусственных волокон Химического института Словацкой Академии Наук в Братиславе

Выводы

Нагревались растворы сернистого ангидрида с прищачей элементарной серы или серноватистокислых солей в запаянных стеклянных трубках в течении 3½ часов при 150 °C. Было обнаружено, что обе присады ускоряют разложение сернистого ангидрида, при чем серноватистокислые соли больше, чем элементарная сера. Обе присады действовали

сильнее в растворах приглушенных придачей NaOH, чем в растворах неприглушенных. Разложение возрастало с увеличивающейся концентрацией сернистого ангидрида в растворе а также и с возрастающим количеством приданной серы.

В случае присутствия этих веществ в варочной кислоте, является возможным сделать предположение, что эти вещества оказывают влияние на сульфитную варку.

Поступило в редакцию 8. 12. 1958 г.

ÜBER DIE SULFITKOCHUNG VON VISKOSEZELLSTOFF (IX) ÜBER DIE EINWIRKUNG VON ELEMENTAREM SCHWEFEL UND THIOSULFATEN AUF DIE ZERSETZUNG VON SCHWEFELDIOXYD

IVAN SLÁVIK

Abteilung für Holz, Cellulose und Kunstfasern des Chemischen Instituts
an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurden Lösungen von Schwefeldioxyd mit einem Zusatz von elementarem Schwefel oder Thiosulfaten in zugeschmolzenen Glasröhrchen während einer Dauer von $3\frac{1}{2}$ Stunden auf 150°C erhitzt. Dabei wurde festgestellt, dass beide Zusätze die Zersetzung von Schwefeldioxyd beschleunigen, u. zw. Thiosulfate mehr, als elementarer Schwefel. Beide Zusätze wirkten in durch einen Zusatz von NaOH gepufferten Lösungen stärker ein, als in ungepufferten. Diese Zersetzung stieg mit steigender Konzentration des Schwefeldioxyds in der Lösung an, ebenso auch mit steigender Menge des zugesetzten Schwefels.

Über die mögliche Art der Einwirkung dieser Stoffe auf die Sulfitkochung, wenn diese in der verwendeten Kochsäure anwesend sind, werden Erwägungen angestellt.

In die Redaktion eingelangt den 8. 12. 1958

LITERATÚRA

1. Samuelson O., Westlin A., Svensk Papperstidn. 50, č. 11 B, 149 (1947). —
2. Slávik I., Zellstoff und Papier 6, 329 (1957). —
3. Cibulka L., Diplomová práca, SVŠT, Bratislava 1956. —
4. Slávik I., Chem. zvesti 9, 624 (1955). —
5. Slávik I., Chem. zvesti 12, 703 (1958). —
6. Slávik I., Chem. zvesti 13, 47 (1959). —
7. Slávik I., Chem. zvesti 13, 186 (1959).

Došlo do redakcie 8. 12. 1958

Adresa autora:

Inž. Ivan Slávik, Bratislava, Lamačská 5.