

LITERATÚRA

1. Cheshire-Brown-Holmes, J. Intern. Soc. Leather Trad. Chem. 254 (1941).
2. Kubelka V. ml., Tech. hlídka kuželuž. 10 (1950).
3. Kubelka V., Kubečková E., Tech. hlídka koželuž. 302 (1949).
4. Okell R. L., J. Intern. Soc. Leather Trad. Chem. 56 (1945).
5. Burton D., Lee G., J. Intern. Soc. Leather Trad. Chem. 204 (1945).
6. Burton D., J. Soc. Leather Trad. Chem. 362 (1948); 10 (1951).
7. Tweddell G. N., May M., J. Soc. Leather Trad. Chem. 268 (1948).
8. Burton D., Harrison J. M., J. Soc. Leather Trad. Chem. 68 (1952).

Došlo do redakcie 14. II. 1955

ZRÁŽANIE HEMICELULÓZ Z ODPADOVÝCH LÚHOV PRI VÝROBE ALKALICELULÓZY ZLÚČENINAMI ŽELEZA*

FRANTIŠEK KOZMÁL

Katedra chemickej technológie dreva Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Úloha hemicelulóz pri výrobe umelých vlákien

Obsah hemicelulóz v technickej celulóze pri výrobe umelých vlákien viskóзовým spôsobom vždy vyžaduje veľkú pozornosť v praktickej prevádzke. Pri alkalizácii technickej celulózy väčšia časť hemicelulózy prechádza do roztoku. Táto časť obsahuje všetky organické nečistoty technickej celulózy, ktoré prešli z celulózy do namáčacieho lúhu, t. j. okrem skutočných hemicelulóz — prírodných polysacharidov: manózy, fruktózy, xylózy a iných — zahrnuje aj zmes produktov deštrukcie a okysličenia celulózy alebo tzv. betacelulózy a gamacelulózy. Tieto, pretože na rozdiel od celulózy majú menšiu dĺžku reťazca, sú rozpustnejšie v alkalických roztokoch. Avšak určité množstvo, až 1—5 %, ostáva v alkalicelulóze a ovplyvňuje celý technologický proces takto:

1. Zvýšený obsah hemicelulóz v mercerizačnom lúhu sťažuje rovnomerné máčanie.

2. Stúpaním koncentrácie hemicelulóz v alkalicelulóze sa proces predzrievania alkalicelulózy zhoršuje.

3. Sulfidácia je nerovnomerná, pretože hemicelulózy sú reaktívnejšie a skorej reagujú so sírouhlíkom ako ostatná alkalicelulóza, predčasne zmazľavejú a tým je sťažená difúzia CS_2 do stredu vložiek alkalicelulózy.

4. Hemicelulózy zapríčiňujú zvýšenú spotrebu sírouhlíka, ca 1 % CS_2 na 2 % hemicelulóz.

5. Hotové vlákno obsahujúce hemicelulózy má zhoršenú akosť, prejavujúcu sa v zhoršených fyzikálnych vlastnostiach a farbe.

* Prednesené na sjazde chemikov v Banskej Štiavnici v júli 1954.

Tieto poznatky poukazujú na veľkú dôležitosť odstraňovania hemicelulóz zo žltého lúhu, najmä ak sa spracúva buková celulóza.

Regenerácia žltého lúhu robí v poslednom čase v prevádzke pri spracovaní bukovej celulózy na umelé vlákna veľké ťažkosti. Tieto spočívajú najmä v tom, že žlté lúhy s bohatým obsahom hemicelulóz pri ich odlučovaní zle sa filtrujú pri doterajšom spôsobe regenerácie lúhov dialýzou.

Postupný a trvalý prechod výroby umelých vlákien na bázu listnatej celulózy, najmä bukovej, stále stúpajúca produktivita práce a hospodárnosť výroby podmienená bezstratovosťou materiálu a dobrou akosťou finálneho výrobku núti odborné kruhy hľadať spôsoby nielen ako zlepšiť filtračnú schopnosť ťažko filtrovateľných lúhov pomocou rôznych technicko-chemických operácií, najmä technickými zrážacími reakciami, ale aj doteraz nezužitkované hemicelulózy odlúčené zrážaním z odpadových lúhov premeniť na hodnotné výrobky.

Odlučovanie hemicelulóz zo žltých lúhov

1. Cestou chemickou — zrážaním.

Doterajšia prax ukazuje, že odlučovanie hemicelulóz zo žltých lúhov nie je ľahké. Zrážaním nie je možné odlúčiť všetky hemicelulózy častokrát bez toho, že by nezostali v lúhu stopy kovových zrážadiel, ktoré potom v ďalšom technologickom procese pôsobia ako viskózové jedy. (Železo urýchľuje odbúravanie molekuly celulózy pri predzrievaní alkaliceľulózy, keď katalyticky urýchľuje zrenie viskózy.) Podľa Salkowského [1] pentózan, najmä xylán, môžeme vyvrážať Fehlingovým roztokom; iní [2] tvrdia, že zrážanie hemicelulóz Fehlingovým roztokom nie je vždy úplné. Hess a Lüdtkke [3] izolovali maňan, alkalickými soľami medi ako komplexné mednato-alkalické soli. Schmidt a Graumann [4] izolovali z bukového dreva xylán tak, že 5 %-ným NaOH extrahovali lignínu zbavené bukové drevo a vo filtráte dvojnásobným množstvom alkoholu vyvrážali Na-xylán, z ktorého odstraňovali sodík ľadovou kyselinou octovou. Čistý xylán potom extrahovali alkoholom alebo éterom.

Angel a Norris [5] zrážali hemicelulózy síranom mednatým, Heuser a spol. izolovali pentózan z ich roztoku v lúhu soľným zrážaním alkoholom alebo okyslením, ako aj zrážaním soľami a komplexnými soľami, napr. Fehlingovým roztokom, ktorý dáva zrazeninu obsahujúcu pentózan, zásadu a hydroxyd mednatý. Z tejto zrazeniny sa odstránením oboch posledných zložiek 5 % kyselinou solnou dostane čistý pentózan. Hemicelulózy sa zrážajú aj soľami hlinitými, olovnatými, vápenatými a železitými. Iné soli, ako napr. zinočnaté a bizmutité, hoci sa podobne hydrolyzujú ako soli hlinité, nemajú zrážací účinok na hemicelulózy.

S hlinitanom sodným sa vylučujú hemicelulózy vo forme ťažko filtrovateľnej rôsolovitej zrazeniny. Majú kryštalickú štruktúru a v literatúre sú uvádzané

pod názvom alumo-hemicelulózy. Piklerová-Bajzová vo svojej diplomovej práci urobenej na Katedre chemickej technológie dreva Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave zrážala hemicelulózy zo žltého, hnedého, odpadového a dialyzačného lúhu síranom mednatým, octanom olovnatým a hlinitanom sodným s výsledkami uvedenými v tab. 1.

Tabuľka 1

druh odpadového lúhu	CuSO ₄			
	pred vyzráž.		po vyzráž.	
	konc. NaOH g/l	konc. hemicel. g/l	konc. hemicel. g/l	účín. činid. %
hnedý	136	24,7	4,9	80,1
žltý	216	13,6	2,03	85,1
odpadový	18,62	17,6	2,4	86,4
dialyzačný	93,5	4,4	0,78	82,3
priemer				83,5

Pb(CH ₃ COO) ₂				Al(ONa) ₃			
pred vyzráž.		po vyzráž.		pred vyzráž.		po vyzráž.	
konc. NaOH g/l	konc. hemicel. g/l	konc. hemicel. g/l	účín. činid. %	konc. NaOH g/l	konc. hemicel. g/l	konc. hemicel. g/l	účín. činid. %
136	24,7	5,85	76,5	136	24,7	11,38	53,9
216	13,6	3,27	76,0	216	13,6	6,24	54,2
18,62	17,6	1,4	92,1	18,62	17,6	13,4	23,9
93,5	4,4	1,02	76,9	93,5	4,4	2,8	36,3
			80,0				42,1

Z týchto pokusov vyplýva, že z troch spomínaných zrážacích činidiel najmenšiu účinnosť má hlinitan sodný s maximom pri koncentrácii NaOH 216 g/l na rozdiel od použitého síranu mednatého a octanu olovnatého, ktoré dosahujú maximum účinnosti pri koncentrácii NaOH 18,6 g/l.

2. Iné spôsoby odlučovania hemicelulóz.

Známy je spôsob odlučovania hemicelulóz ich adsorpciou aktívnym uhlím. Aktívnym uhlím sa zachytí z hnedého lúhu o koncentrácii hemicelulóz 23,23 g/l 79,0 % hemicelulóz (Piklerová-Bajzová [8]) pri počiatkovej koncentrácii NaOH 218,80 g/l.

Všetky chemické spôsoby — najmä zrážacie — na základe doterajších skúseností prebiehajú pomerne hladko a bez prívodu tepla; regenerácia medi zo zrážadiel obsahujúcich mednaté zlúčeniny je jednoduchá. Avšak jednak obava, že napr. stopy medi ako vizkózový jed by svojim katalytickým účinkom mohli doteraz nekontrolovateľným spôsobom ovplyvniť priebeh zrenia viskózy a vo forme sírnika sfarbovať vlákna, jednak cena medi, olova a hliníka, hodnotných to kovov používaných na oveľa dôležitejších úsekoch nášho priemyslu, technicky nedovoľujú použiť nijaký z uvedených spôsobov odlučovania hemicelulóz z odpadových lúhov.

Doteraz sa hemicelulózy odlučujú dialýzou. Tento spôsob, ako je známe, spočíva na pozorovaní, že elektrolyty majú schopnosť difundovať cez polopriepustnú blanu, zatiaľ čo koloidy a vysokomolekulové látky sa blanou zadržávajú. Je žiadúce, aby účinnosť dialýzy bola zvýšená, prípadne aby bol lúh iným spôsobom vyčistený natolko, že by sa dal po malom zvýšení koncentrácie priamo použiť na výrobu alkaliceľulózy.

V experimentálnej časti tejto práce poukazujem na nový spôsob odlučovania hemicelulóz. Novým zrážadlom hemicelulóz je železan sodný Na_2FeO_4 . Toto činidlo som volil:

1. z kalkulačných dôvodov,
2. z dôvodov materiálových,
3. najmä pre jeho priaznivú vlastnosť oproti iným doterajším činidlám, pretože množstvo železa, ktoré zostáva v lúhu po zrážaní hemicelulóz, nezvyšuje prakticky obsah železa v namáčacom lúhu.

V zlúčenine Na_2FeO_4 je železo pri zrážaní hemicelulóz v lúhu rozpustné, avšak veľmi ľahko sa rozkladá organickou látkou, pričom vzniká hydroxyd železitý, ktorý je nerozpustný v lúhu.

Pri zrážacích pokusoch s Na_2FeO_4 prekvapujúce bolo pozorovanie, že roztokom Na_2FeO_4 sa časť hemicelulóz vyzrážala, zrazenina bola nerozpustná v lúhu sodnom o akejkoľvek koncentrácii a dala sa odfiltrovať aj obyčajným papierovým filtrom; odtekajúci filtrát bol číry. Či sú hemicelulózy na hydroxyd železitý viazané chemicky alebo či sú to adičné zlúčeniny, som neurčil. Je to úlohou ďalšieho výskumu.

Výroba a vlastnosti roztoku železanu sodného

Železan sodný môžeme pripraviť dvojakým spôsobom:

1. Suchou cestou:

tavením dusičnanu sodného s kovovým železom [9].

2. Mokrou cestou:

a) podľa Moesera [10] alebo Ockermanna [10a],

b) podľa Grubeho a Gmelina [11, 12].

Pre prípravu železanu sodného volil som laboratórny spôsob podľa Moesera. Podľa tohto spôsobu som privádzaním chlóru do suspenzie hydroxydu železitého v 20 % NaOH dostal málo stály a sfarbený roztok. Na základe ďalších pokusov som zistil, že stálosť roztoku železanu stúpajúcou koncentráciou NaOH stúpa. Preto som volil až 40 % roztok NaOH a pri príprave železanu sodného som postupoval takto:

V 50 ml vody rozpustil som 1/10 mólu = 27 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Po pozvoľnom pridávaní líhu sodného zrazil sa $\text{Fe}(\text{OH})_3$ v jemne rozptýlenej forme; po vyzrážaní železa doplnil som roztok na celkový objem 1000 ml. Do tejto suspenzie sa privádzal plyný chlór tak dlho, až sa po jednej hodine $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zoxydoval a rozpustil. Pritom sa roztok sfarbil krvavočerveno a na stenách nádoby sa vylúčili kryštálky Na_2FeO_4 . Tento zjav sa nezhoduje s údajom z literatúry. Na povrchu roztoku vznikla veľmi stabilná pena, a keď kryštálky Na_2FeO_4 sa po dvoch dňoch prechovávaním roztoku v ladničke rozpustili, roztok sa ďalej už pozoruhodne nezmenil.

Keďže najmenej 3/4 prijatého chlóru sa spotrebovalo na vedľajšie reakcie, roztok železanu sodného obsahoval viac ako 3,2 % chlórnanu sodného pri 29,2 % voľného líhu sodného.

Aby sa zistilo, či aj chlórnan sodný nemá zrážací účinok na hemicelulózy, urobil sa pokus zrážať hemicelulózy materským roztokom s obsahom chlórnanu sodného pri bielení sulfitovej celulózy. Pretože výsledok bol negatívny, na rozdiel od zrážacieho účinku s CaOCl_2 zrážacia účinnosť železanu sodného vedľa chlórnanu sodného bola nepopierateľná.

Experimentálna časť

Pri pokusoch sa používali tieto činidlá:

1. Žltý lúh nefiltrovaný so 16,80 váh. % NaOH a 2,2 váh. % hemicelulóz.
2. Roztok železanu sodného s 29,2 % NaOH, ca 1,82 % Na_2FeO_4 , ca 3,2 % NaOCl a ca 6 % NaCl.
3. Silný lúh s obsahom 40 % NaOH.

Pri väčšine pokusov sa miešal silný lúh a voda so žltým lúhom a do zmesi sa po kvapkách za stáleho miešania pridával roztok Na_2FeO_4 , ktorý sa ihneď odfarbil a zrážané roztoky sa okamžite zakalili vylúčenou hemicelulózou. Zrazenina bola voluminózna a v pôvodnom stave mala až 70 % úhrnného objemu; sčasti bola na povrchu kvapaliny a sčasti klesla ku dnu. Vylúčená hemicelulóza po odcentrifugovaní sa praním čistou vodou nerozpúšťala. Číry, odcentrifugovaný lúh som skúšal na obsah NaOH, hemicelulóz a železa. Obsah železa v nijakom prípade neprekročil prípustnú hodnotu 20 mg v jednom litri líhu. Pri pokusoch bolo zaujímavé pozorovanie, že odcentrifugovaný lúh bol najčistejší pri zrážaní hemicelulóz v lúhoch s väčším množstvom NaOH než 19 %. Zrážacie činidlo som použil v množstve 10—20 ml na jeden liter lúhov a pri výpočte účinnosti z poklesti koncentrácie vyčereného líhu som vzal zreteľ na zväčšenie objemu.

Hodnotenie výsledkov

Hoci doterajšie výsledky pokusov ešte nestačia na konečné posúdenie nového spôsobu zrážania hemicelulóz v žltých lúhoch, predsa však určitým záverom a vyvodzovaniu treba venovať pozornosť. Už aj doterajšie výsledky poukazujú na tieto skutočnosti:

1. Zrážanie hemicelulóz roztokom železanu sodného skutočne nastáva a účinnosť činidla pri obsahu hemicelulóz 2—4 g/l líhu dosahuje svoje maximum 18 %. So stúpajúcou koncentráciou hemicelulóz v líhu účinnosť činidla stúpa a pri koncentrácii hemicelulóz 15 g/l líhu dosahuje až 90 %. Zrazeninu predstavuje pravdepodobne vysokomolekulová časť hemicelulóz. V ďalších pokusoch bude treba sledovať vplyv teploty na účinnosť činidla.

2. Žlté lúhy s roztokom Na_2FeO_4 dávali dobre filtrovateľné zrazeniny s čírym filtrátom.
3. Najlepšia zrážacia účinnosť Na_2FeO_4 bola pri koncentrácii 190—220 g/l NaOH v lúhu. Priebeh zrážania je rýchlejší, zrazenina je kompaktnějšía ako pri nižšej koncentrácii NaOH.

Je zrejme, že zrážacia účinnosť je ovplyvnená koncentráciou NaOH. So stúpajúcou koncentráciou NaOH stúpa zrážacia účinnosť železanu sodného preto, lebo vyššou koncentráciou NaOH sa rovnovážna konštanta posúva smerom k tvorbe železanu. Lúh sodný pri zrážaní potláča hydrolyzu Na_2FeO_4 , podobne ako bolo overené v spomenutej práci [8] pri zrážaní hlinitanom sodným v súhlase s disociačnou teóriou.

4. Odporúča sa zabrániť lokálnemu nadbytku roztoku Na_2FeO_4 .

5. Železanom sodným sa podľa získaných výsledkov môže vyrážat pri malej koncentrácii hemicelulózy relatívne len malé množstvo. Tieto hemicelulózy svojou povahou sú látky vysokomolekulové. Nízkomolekulová časť hemicelulózy, ktorá sa nezráža železanom sodným, tvorí sa až v obiehajúcom lúhu z vysokomolekulovej časti hemicelulózy alkalickou hydrolyzou.

Keby sa nám podarilo v obiehajúcom lúhu ďalekosiahlejšie odstrániť hemicelulózy, najmä časť vysokomolekulovú, vzniknutú pri máčaní celulózy priebehom alkalizácie, čo je technicky uskutočniteľné, bola by tvorba nízkomolekulových hemicelulózy nevyrážateľných železanom sodným spomalená. Malo by to tieto následky:

- a) lúh sodný by ostal dlhšie vo výrobnom cykle,
- b) dialyzačná stanica by preto mohla byť menšie dimenzovaná,
- c) životnosť dialyzačných membrán by sa predĺžila.

Získané výsledky by umožnili:

1. odlúčiť hemicelulózy z odpadových lúhov za účelom odľahčenia dialyzátorov, najmä pri spracovaní bukovej celulózy.

2. zlepšiť čerenie vo výrobe použitého lúhu,

3. použiť nový spôsob zrážania hemicelulózy aj na iných úsekoch okrem viskóзовého spôsobu výroby vlákien,

4. ďalej spracovať odlúčené hemicelulózy, ktoré sú ako odpad doteraz nezužitkované.

Ad 1. Experimentálne bolo dokázané, že v malom je filtrovateľnosť hemicelulózy dobrá; nebola však zistená filtrovateľnosť v prevádzkovom rozsahu. Pre veľký objem odlúčených hemicelulózy sa so samou sedimentáciou asi nevystačí. V takomto prípade prišli by do úvahy pre oddelovanie vylúčených hemicelulózy od lúhu centrifúgy a kalolisy.

Ad 2. Okrem možnosti vyvráždzať z odpadového lúhu čo najväčšie množstvo hemicelulózy sa odporúča použiť len toľko železanu sodného, aby sa lúhy rýchlejšie a lepšie vyčerili.

Ad 3. Odpadové lúhy s bohatým obsahom hemicelulózy získame aj pri zušľachtovaní celulózy studenou alebo horúcou alkalizáciou. Zráždzať hemicelulózy za účelom ich ďalšieho spracovania znamenalo by aj na tomto úseku zhospodárniť výrobu.

Ad 4. Priemyselným zužitkovaním odlúčených hemicelulózy dostalo by naše národné hospodárstvo veľmi dôležitú technickú surovinu. Čo sa týka jej použitia, nie je azda rozhodujúce, že nepoznáme doteraz v celom rozsahu štruktúru hemicelulózy, lebo už aj tie vlastnosti, ktoré sú nám známe, dovoľujú použiť hemicelulózu na rôzne veľmi cenné finálne výrobky.

Vyhliadky na zavedenie nového spôsobu zrážania hemicelulózy do výroby

V technickej praxi môžeme si roztok železanu sodného pripraviť len spôsobom elektrochemickým. Podľa Grubeho a Gmelina nasýtený, t. j. ca 1/10

molárny roztok Na_2FeO_4 pripravujeme anodickým rozpúšťaním železa v 40 % lúhu sodnom pri teplote 35 °C. Napätie prúdu ca 3 V a výťažok počítaný na jednosmerný + striedavý prúd je ca 14,5 %. Pri tejto spotrebe a výťažku prúdu pripadá na 1 kWh spotrebovaného prúdu ca 7,2 kg nasýteného roztoku železanu sodného, čomu odpovedá 144 kg odlúčených hemicelulóz.

Súčasné použitie jednosmerného a striedavého prúdu na prípravu železanu sodného je vždy potrebné preto, lebo pri elektrolýze jednosmerným prúdom nenastáva spravidla rozpúšťanie železa, ale na anóde sa železo pasivuje. Príčina a mechanizmus vzniku zle vodivej blanky na anóde zostávajú z najväčšej časti nevysvetlené. Katodický prúdový náraz vyvolaný striedavým prúdom ruší pasivitu anódy a umožňuje rozpúšťanie železa vo forme šesťmocnej. Aby vodík vylučujúci sa na katóde neredukoval vzniknutý železan, musí byť železná katóda obklúčená hlinenou bunkou. Prvou podmienkou pre zavedenie nového spôsobu do výroby je teda technické vyriešenie elektrolytickej prípravy roztoku železanu sodného.

Zariadenie pre ďalší postup, t. j. pre vlastné zrážanie v nádržiach s miešadlami a pre filtráciu hemicelulóz, ako sme už uviedli, je podobné ako pri mnohých iných technických procesoch a bolo by v praxi ľahko uskutočniteľné. Získaný číry lúh bol by po zosilnení priamo použiteľný na zostavenie namáčacieho lúhu a tým by odpadla dialýza. Dnes používané dialyzátory by bolo možné použiť len azda na čistenie sfiltrovaných hemicelulóz za účelom získania slabého lúhu na rozpúšťanie xantogénatu.

Rozhodujúca však bude hospodárnosť nového spôsobu a tu je potrebné, aby sme vyzdvihli, aké národohospodárske výhody by prinieslo získanie hemicelulóz z odpadových lúhov. Preto potrebujeme porovnať doterajšie hospodárenie, lepšie povedané mrhanie hemicelulóz, s navrhnutým spôsobom zužitkovania hemicelulóz, a to zostavením materiálových bilancií.

Doterajší chod hemicelulóz nám znázorňuje schéma 1. Všetky položky podľa tejto schémy nemôžeme pre bilanciu vyčísliť. Niektoré sa sledujú v bežnej kontrole výroby, napr. hemicelulózy v lúhoch: namáčacom, žltom, dialyzačnom a odpadovom. Iné položky si vypočítame z výrobných čísel a niektoré, málo dôležité, založené na odhadoch a pre naše bilancovanie nepatrné, zanedbáme. Bilancia bude zostavená s použitím skutočných výrobných dát jedného veľkého závodu na buničitú strižu za jedno výrobné obdobie.

Zo spotreby celulózy 673 800 kg počítanej ako absolútne suchej a z vyrobenej striže 589 900 kg tak isto počítanej ako absolútne suché vlákno vychádza úbytok 83 900 kg, ktorý z menšej časti pozostáva zo straty pri filtrácii viskózy v množstve odhadovanom na 3 % zo spracovanej celulózy a zo straty na vláknach striže pri spriadaní v množstve odhadovanom na 1 % zo spracovanej celulózy. K dispozícii máme tieto údaje:

spotreba celulózy a. s.	673 800 kg
výroba vlákna a. s.	598 900 kg
strata pri výrobe viskózy	20 214 kg
strata pri spriadaní	6 738 kg
množstvo namáčacieho lúhu	5 256 m ³
koncentrácia hemicelulóz v namáčacom lúhu	24,6 g/l
celkové množstvo žltého lúhu	4 250 m ³
koncentrácia hemicelulóz v žltom lúhu	39,3 g/l
množstvo žltého lúhu na dialýzu	956 m ³
dialyzačný lúh	2 862 m ³
koncentrácia hemicelulóz v dialyzačnom lúhu	1,9 g/l
množstvo odpadového lúhu	1 116 m ³
koncentrácia hemicelulóz v odpadovom lúhu	26,95 g/l
koncentrácia hemicelulóz v namáčacom lúhu	129 297 kg
koncentrácia hemicelulóz v žltom lúhu	167 025 kg
koncentrácia hemicelulóz v lúhu na dialýzu	37 925 kg
koncentrácia hemicelulóz v dialyzačnom lúhu	5 493 kg
koncentrácia hemicelulóz v odpadovom lúhu	30 084 kg
nepostihnutý rozdiel hemicelulóz pre nepresnosť merania pri dialýze	2 403 kg

Z týchto údajov vypočítame množstvo hemicelulóz, ktoré idú do roztoku v uvažovanom období, keď od úbytku 83 900 kg odpočítame uvedené straty pri filtrovaní viskózy 20 214 kg a pri spriadaní 6738 kg, v ktorých zanedbáme prípadne prítomnú hemicelulózu. Dostaneme tak celkové množstvo hemicelulóz 56 948 kg. Keďže sa dialýzou odstráni 30 084 kg hemicelulóz, rozdiel 26 864 kg odchádza s alkaliceulózou do viskózy a stráca sa pri spriadaní a praní vlákien.

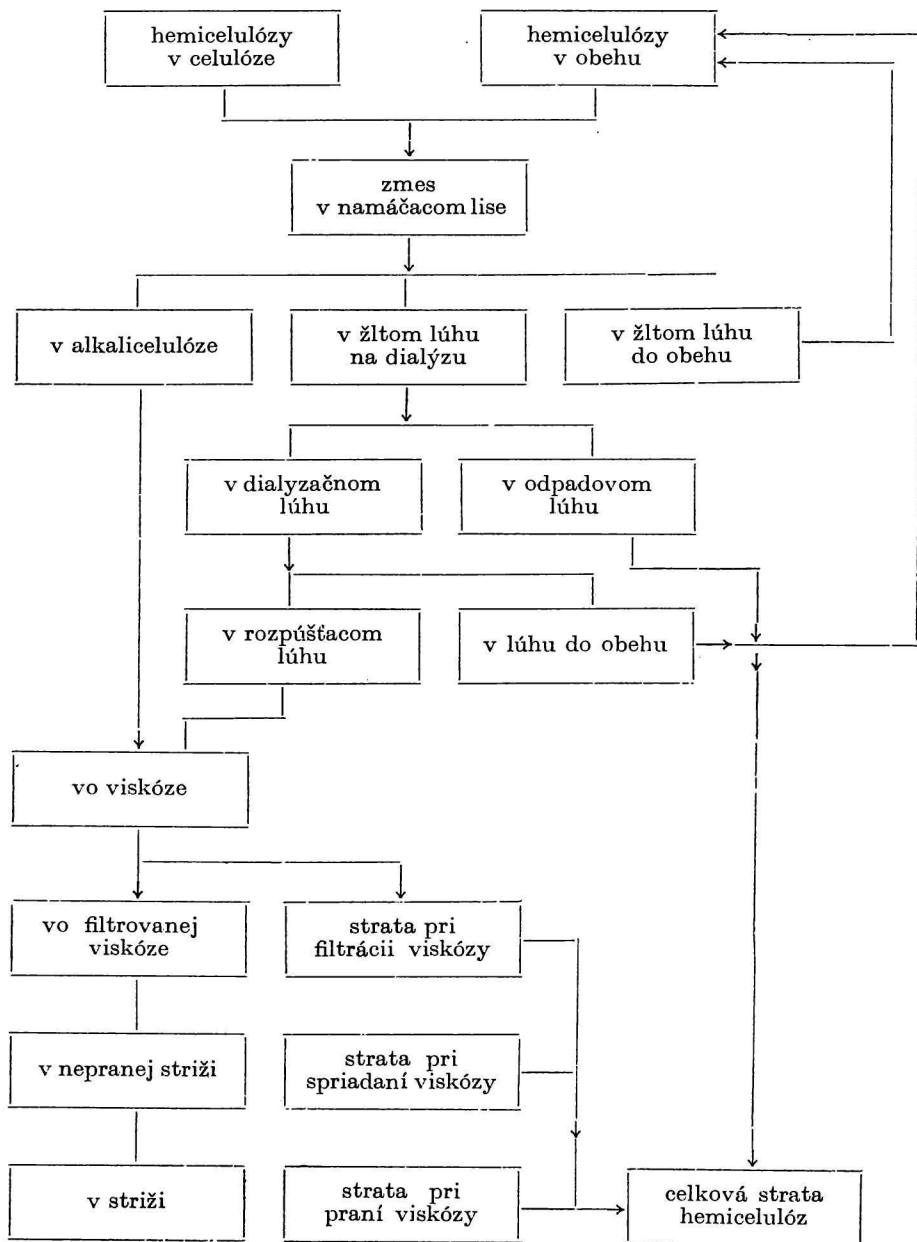
Výška tejto straty hemicelulóz je zarážajúca, keď uvážime, že produkty jej odbúrania v kyslom prostredí idú do spriadacieho kúpeľa a pracíh vôd, kde sú na škodu výrobnému procesu. Odpadový lúh z dialýzy rovnako ide do kanála a doteraz sa hľadá aspoň improvizovaný spôsob jeho zužitkovania.

Treba pamätať, že veľké množstvá hemicelulóz (129 297 kg) sú pri uvedenom spôsobe výroby v kolobehu, pretože veľká časť žltého lúhu a časť dialyzačného lúhu sa vracia na zostavenie namáčacieho lúhu.

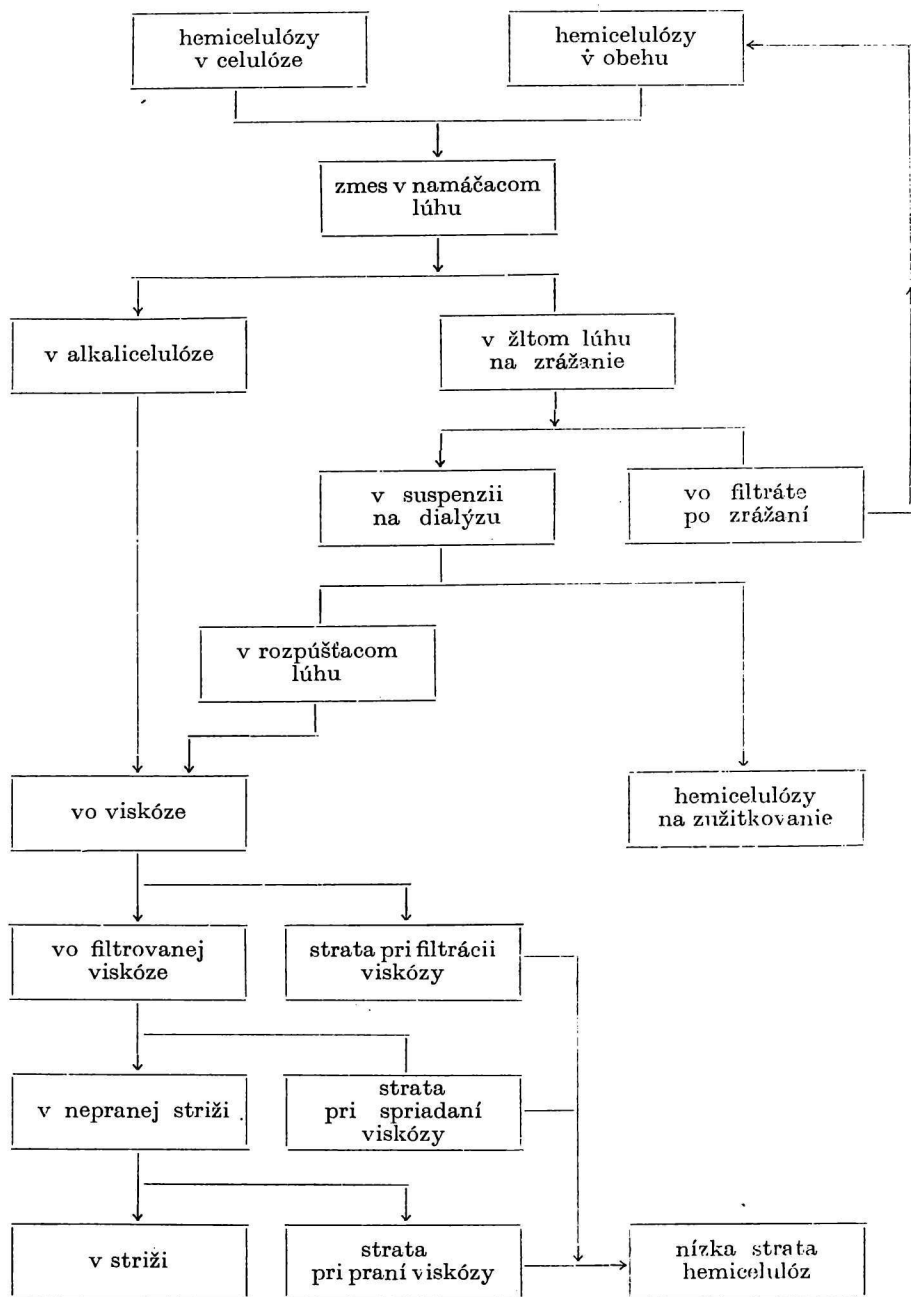
V konečnom zostavení bilancie hemicelulóz pri výrobe striže píšeme na stranu „má dať“:

hemicelulózy z celulózy idúce do roztoku	56 948
hemicelulózy v obehu	129 297
dovedna hemicelulóz	186 245

Schéma 1. Hemicelulózy pri doterajšom použití lúhov v priebehu výroby striže



Šchéma 2. Hemicelulózy pri zrážaní žltého lúhu v priebehu výroby striže



a na stranu „dal“:

hemiceľulózy v obehu	129 297
straty pri praní a odsírovaní vláken	26 864
odpad z dialýzy do kanála	30 084
	<hr/>
	186 245

Z bilancie hemiceľulóz pri doterajšej výrobe striže vyplýva, že obeh veľkého množstva hemiceľulóz — 27,8 % na množstvo použitej celulózy — zafažuje prevádzku a že v alkaliceľulóze ostáva značné množstvo hemiceľulóz, ktoré odchádzajú do pracej vody a s ňou do vodného toku na škodu vodného hospodárstva.

Podľa nového spôsobu zrážaním (pozri schému 2) by množstvo hemiceľulóz v obehu bolo neporovnateľne malým podielom v porovnaní s bývalým stavom. Za predpokladu, že by všetok žltý lúh bol zrážaný roztokom železanu sodného s účinnosťou 90 % na prítomné hemiceľulózy, dosiahlo by množstvo obiehajúcich hemiceľulóz jednu devätinu z celkového uvažovaného množstva 56 948 kg, teda 6327 kg. Bilancia na strane „má dať“ by potom bola:

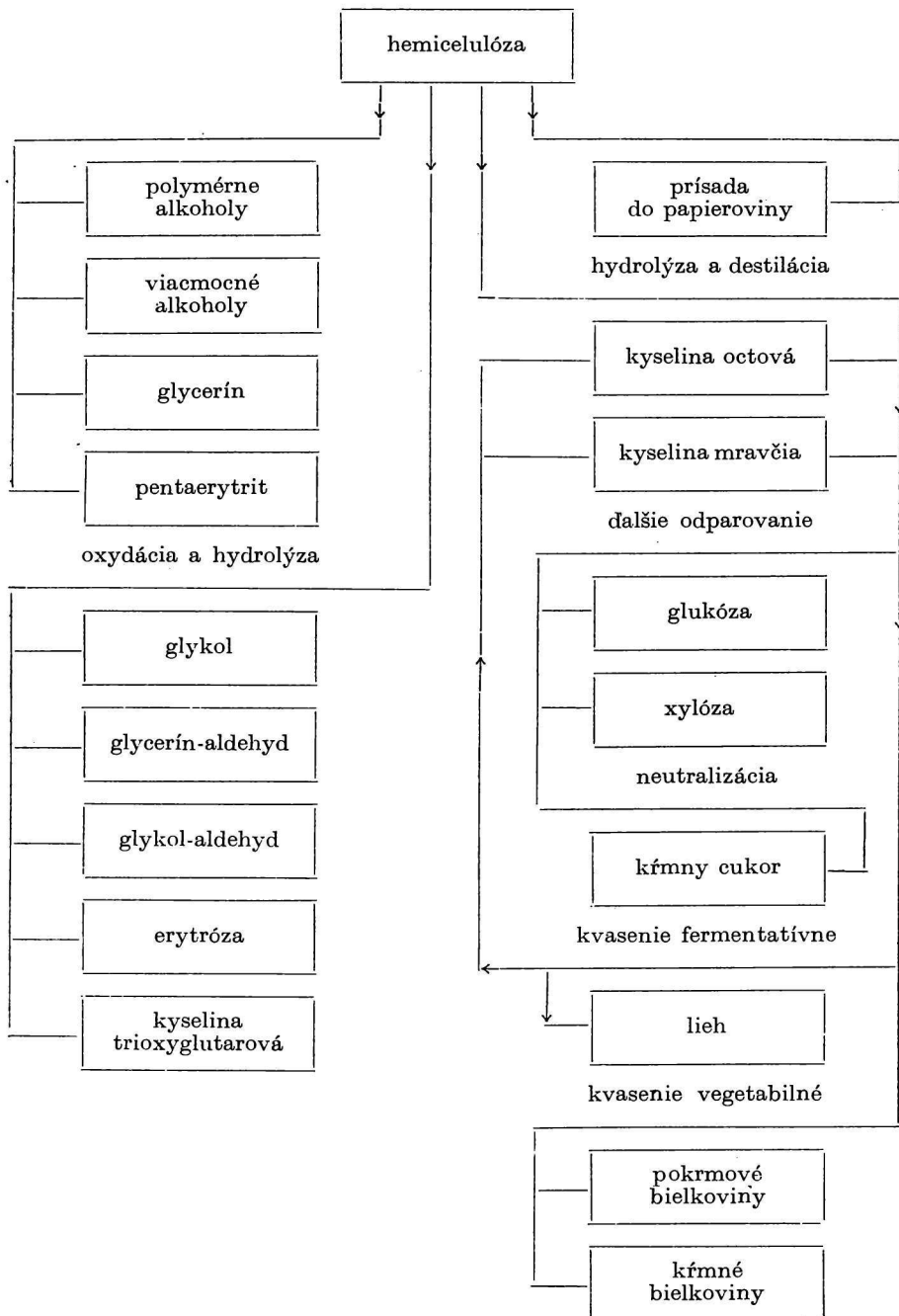
hemiceľulózy idúce do roztoku	56 948 kg
hemiceľulózy v obehu	6 327 kg
	<hr/>
dovedna hemiceľulóz	63 275 kg

Na strane „dal“ by bolo:

hemiceľulózy v obehu	6 327 kg
strata hemiceľulóz pri zužitkovaní lúhu sodného zadržovaného zrazeninou vo výške 14,5 % na dialyzované množstvo hemiceľulóz 56 948 kg	8 258 kg
zužiteľné množstvo hemiceľulóz	48 690 kg
	<hr/>
dovedna hemiceľulóz v procese výroby	63 275 kg

Na stratu pri dialýze zrazeniny rozriedenej vodou za účelom zužitkovania lúhu sodného sme vzali to isté percento ako pri doterajšej dialýze, pri ktorej ide z pôvodných 37 925 kg hemiceľulóz do dialyzačného lúhu 5 493 kg. Ako sme už spomenuli, možno očakávať menšiu stratu hemiceľulóz tým, že zrazený podiel hemiceľulóz je vysokomolekulový a teda lepšie zadržateľný polopriepustnou blanou, ako tým, že pri väčšom koncentračnom spáde sa rozpustnosť zrazeniny znižuje, takže je menej pravdepodobné, že sa rozpustné podiely dostanú do dialyzačného lúhu. Táto strata by prešla so zachráneným lúhom do viskózy a pri jej spracovaní do spriadacieho kúpeľa a pracích vôd. Avšak toto množstvo by bolo iba tretinou doterajšieho strácaného množstva a je vyhládka, že by sa dalo zmenšiť podľa toho, ako hospodárne by bolo získavanie lúhu sodného zo zrazeniny v súlade s jeho potrebou pre prípravu viskózy.

Schéma 3. Možnosti zužitkovania hemicelulózy



Hlavná časť hemicelulóz podľa odhadu je 48 690 kg, t. j. 7,2 % na spotrebovanú celulózu počítanú ako absolútne suchú a 85,51 % na všetko disponibilné množstvo hemicelulóz v sledovanom prevádzkovom období. Tieto hemicelulózy by odpadali v pomerne hustej suspenzii takmer neutrálnej reakcie, čo by bolo priaznivé pre ich chemické, prípadne biochemické zužitkovanie. Pre posúdenie možností, ako by sa takto izolované hemicelulózy dali spracovať, uvádzam schému 3, ktorá je zostavená zo známych hodnôt za použitia Šarkovovho prehľadu [14].

Z porovnaní doterajšieho spôsobu zaobchádzania s lúhmi pri výrobe viskóзовých vlákien a z nového spôsobu vychádza, že nový spôsob síce vyžaduje ako novú operáciu zrážanie roztokom obsahujúcim železan sodný a nasledujúcu filtráciu, ale prináša pokrok v tom, že vedľajší produkt — hemicelulózy — môže sa stať novou surovinou napr. pre výživu, čo je aktuálny problém dneška.

Okrem toho ak z dreva získame ďalší vedľajší produkt, zlepšujeme tým jeho využitie, ktoré aj tak je veľmi nízke, lebo doteraz sa z neho len jedna tretina dostala do konečného výrobku — umelých vlákien.

Aby sme dostali lepší obraz o novom spôsobe zrážania hemicelulóz, treba ešte vykonať ďalší výskum, a to najmä:

zistiť možnosť filtrovateľnosti zrazených hemicelulóz v prevádzkovom rozsahu,

určiť vplyv teploty na odlučovanie hemicelulóz z odpadových lúhov roztokom železanu sodného,

preskúmať podiel vysokomolekulových a nízkomolekulových hemicelulóz, hľadať možnosti zrážania aj nízkomolekulovej časti hemicelulóz, sledovať otázku, či sa železo viaže na karboxylové skupiny hemicelulóz chemicky alebo vôbec adične,

zistiť optimálnu spotrebu prúdu pri anodickom rozpúšťaní železa podľa spôsobu Grube-Gmelinovho,

hľadať prípadne lacnejšiu metódu na prípravu Na_2FeO_4 .

Súhrn

Na zrážanie hemicelulóz zo žltého lúhu za účelom jeho čistenia a tým zlepšenia prevádzky pri výrobe viskózy, ako aj zlepšenia kvality z nej vyrobených umelých vlákien použil sa železan sodný Na_2FeO_4 . Boli zistené optimálne podmienky zrážania so zreteľom na koncentráciu lúhu sodného a hemicelulóz. Činidlo nezanecháva vo vyčistenom lúhu zvyšok Fe nad prípustnú hranicu 20 mg/l. Zrazenina bola dobre filtrovateľná a jej chovanie pripúšťa spracovanie získaných hemicelulóz na vedľajšie produkty chemickými a biochemickými procesmi. Uvažuje sa o hospodárnej výrobe železanu sodného elektrolytickou oxydáciou v nadbytku lúhu priamo v závode.

ОСАЖДЕНИЕ ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗ ИЗ ОТХОДНЫХ ЩЕЛОКОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЩЕЛОЧНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ПОМОЩИ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА

ФРАНТИШЕК КОЗМАЛ

Кафедра химической технологии дерева
Словацкой высшей технической школы в Братиславе

Выводы

К осаждению гемицеллюлоз из желтого щелока с целью его очистки а тем и улучшения заводского производства вискозы и качества из нея приготовленных искусственных волокон, был исследован феррат натрия Na_2FeO_4 . Были найдены оптимальные условия осаждения в отношении концентрации щелока натрия и гемиселлюлоз. Реагенс не оставляет количество железа, превышающего положенные границы 20 мг/л в выщещенном щелоке. Осадок был хорошо фильтрующимся и его свойства позволяют переработку полученных гемицеллюлоз на второстепенные продукты химическими и биологическими процессами. Проведено обсуждение о экономическом способе выработ.ки феррата натрия электролитическим окислением в избытке щелока прямо в заводе.

DIE FÄLLUNG VON HEMICELLULOSEN AUS DEN ABFALLAUGEN DER ERZEUGUNG VON ALKALICELLULOSE MITTELS EISENVERBINDUNGEN

FRANTIŠEK KOZMÁL

Lehrstuhl für chemische Technologie des Holzes an der Slowakischen Technischen
Hochschule in Bratislava

Zusammenfassung

Zur Fällung der Hemicellulosen aus der Gelblauge zwecks ihrer Reinigung und zur Verbesserung des Betriebes der Erzeugung von Viskose und der Qualität der aus ihr erzeugten Kunstfasern wurde das Natriumferrat Na_2FeO_4 versuchsweise herangezogen. Es wurden die optimalen Bedingungen der Fällung in Bezug zur Konzentration der Natronauge und der Hemicellulosen festgestellt. Das Reagens hinterlässt keine Fe-Rückstände in der gereinigten Lauge über der zulässigen Grenze von 20 mg Fe/Liter. Die Ausfällung war gut filtrierbar und ihr Verhalten lässt eine Weiterverarbeitung der gewonnenen Hemicellulosen zu Nebenprodukten durch chemische und biochemische Prozesse zu. Die wirtschaftliche Erzeugung von Natriumferrat durch elektrolytische Oxydation im Überschuss von Lauge unmittelbar im Betriebe wird in Erwägung gezogen.

LITERATÚRA

1. Salkowski E., Z. phys. Chem. 34, 162; 35, 240 (1902); 117, 46, 50 (1921).
2. Wise L. E., Wood Chemistry, New York 1946, 266.
3. Hess K., Lüdtke M., Liebig Ann. 466, 18 (1928).
4. Schmidt E., Graumann E., Ber. 54, 1867 (1921).
5. Angell S.,

Norris F. W., *Biochem. J.* *30*, 2155 (1936). 6. Heuser E., *Lehrbuch der Cellulosechemie*, Berlin 1927, 131. 7. Heuser E., Braden M., *J. prakt. Chem.* *103*, 69 (1921); *104*, 259 (1922); Heuser E., Brötz F., *Papierfabrikant* *25*, 238 (1921). 8. Bajzová A., Diplomová práce, Bratislava 1954. 9. Votoček E., *Anorganická chemie*, Praha 1945, 902. 10. Moeser V., *J. prakt. Chem.* *56*, 428 (1897); Ockermann L. T., Schreyer J. M., *J. am. chem. Soc.* *73*, 5478 (1951). 11. Grube G., Gmelin W., *Z. Elektrochem.* *26*, 153 (1920); *ibid.* Haber F., Pick W., *7*, 215, 713 (1900). 12. Riesenfeld E. H., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Lipsko 1939, 574. 13. Bergius F., *Die Zellstoff-Faser* *4*, 54 (1935). 14. Šarkov V. I., *Uspechi Chim.* *22*, 325 (1953).

.