

## KARBONATIZÁCIA ROZTOKU SÍRNIKA A UHLIČITANU SODNÉHO

V. KUBELKA ml., J. HOJNOŠ

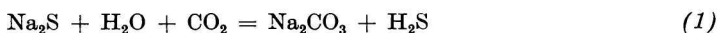
Výskumný ústav priemyslu celulózy v Bratislave

V práci H. I w a n o v a [6] sa opisuje regenerácia chemikálií z výluhov pri varení drevnej buničiny neutrálnym siričitanom sodným. Hlavná pozornosť sa venuje karbonatizačne-sulfitáčnemu postupu. Pri tomto postupe sa v prvom stupni pôsobením  $\text{CO}_2$  na roztok taveniny (zmes  $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ , ktorá vznikne redukčným spálením výluhov) premení  $\text{Na}_2\text{S}$  na  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , v druhom stupni účinkom  $\text{SO}_2$  vznikne  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Druhý stupeň — sulfitáčný — je v technickej praxi dobre známy proces výroby siričitanu. Prebieha bez ťažkostí, preto sa autor zaoberá najmä priebehom prvého stupňa — karbonatizáciou. Spomínaný autor získal rad výsledkov týkajúcich sa množstva  $\text{CO}_2$  potrebného na premenu sírnika, ďalej vplyvu teploty roztoku, vplyvu podmienok na tvorbu nežiadúceho tiosíranu pri konečnej sulfitácii roztoku a i.

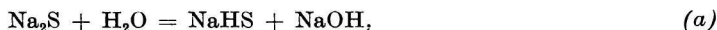
Autor sa však nevenoval otázkam vplyvu koncentrácie použitého  $\text{CO}_2$  v karbonatizačnom plyne a nesledoval priebeh zloženia roztoku počas karbonatizácie. Tak isto sa nesnažil vysvetliť karbonatizáciu zriedeným plynom, ktorá je po teoretickej stránke dosť nejasná. Ak totiž karbonatizáciu považujeme iba za chemickú reakciu medzi sírnikom sodným a kyselinou uhličitou, môžeme na základe disociačných konštánt  $\text{H}_2\text{S}$  vypočítať, že na úplné uvoľnenie  $\text{H}_2\text{S}$  z jeho solí je potrebné dosiahnuť v roztoku pH 4,5. Až pri tomto pH je totiž všetok  $\text{S}''$  v roztoku vo forme voľnej kyseliny  $\text{H}_2\text{S}$ . Namiesto výpočtu možno pH odčítať z distribučných kriviek na grafe 1 [1]. Naproti tomu za použitia 10 %-ného  $\text{CO}_2$  (v praxi sú to dymové plyny) sa pri 60 °C v karbonatizovanom roztoku ustáli konečná rovnováha 50 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 50$  %  $\text{NaHCO}_3$  [2], ktorá podľa distribučnej krivky odpovedá pH 10,3. Na základe týchto predpokladov nebolo by teda možné pomocou zriedeného plynu dosiahnuť kvantitatívne vypudenie iónu  $\text{S}''$  z roztoku, čo odporuje našim praktickým skúsenostiam [3]. Preto sme sa vo svojej práci pokúsili podrobnejšie preštudovať mechanizmus karbonatizácie, zmeny zloženia roztoku za jej priebehu a vplyv reakčných podmienok. Objasnením týchto faktorov bude daný základ pre zvolenie optimálnych prevádzkových podmienok karbonatizácie roztoku taveniny.

### *Chemizmus karbonatizácie*

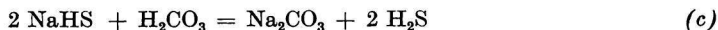
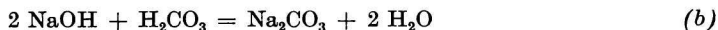
Účinkom  $\text{CO}_2$  na alkalický roztok sírnika prebieha reakcia



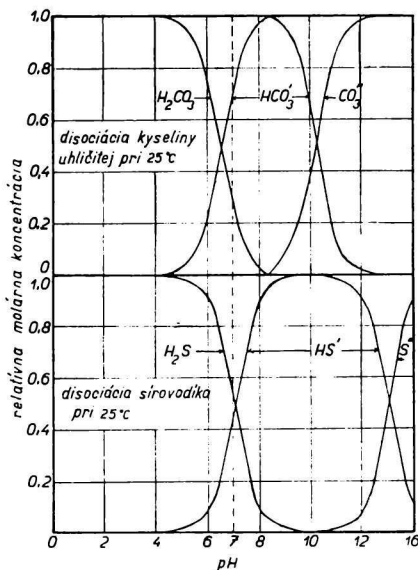
Rovnica je iba sumárna a v skutočnosti prebieha cez tieto medzistupne: sírnik vo vodnom roztoku podlieha hydrolýze:



účinkom  $\text{CO}_2$  prebiehajú potom reakcie:



Reakcia (c) má malú reakčnú rýchlosť pre malý rozdiel medzi disociačnou konštantou  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ( $K_1 = 3 \cdot 10^{-7}$ ) a  $\text{H}_2\text{S}$  ( $K_2 = 5,7 \cdot 10^{-8}$ ), takže priebeh súmárnej reakcie je regulovaný práve reakčnou rýchlosťou poslednej reakcie.



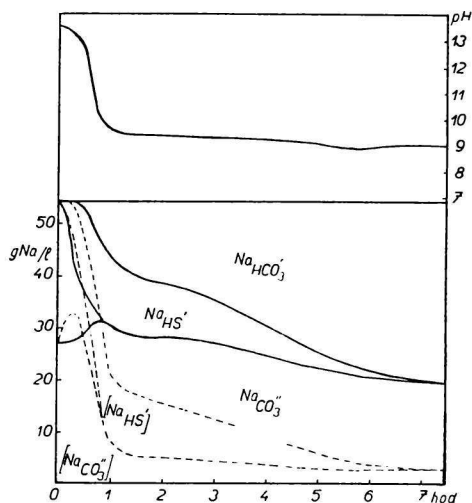
Graf 1. Distribučná krivka pre  $\text{H}_2\text{CO}_3$  a  $\text{H}_2\text{S}$ .

Za použitia dymových plynov, t. j. zriedeného  $\text{CO}_2$  bude rýchlosť reakcie (c) obzvlášť nízka, pretože malý parciálny tlak  $\text{CO}_2$  v plyne, ako sme už uviedli, odpovedá malej koncentrácii  $\text{H}_2\text{CO}_3$  a tým aj vysokému pH roztoku pri rovnovážnom stave.

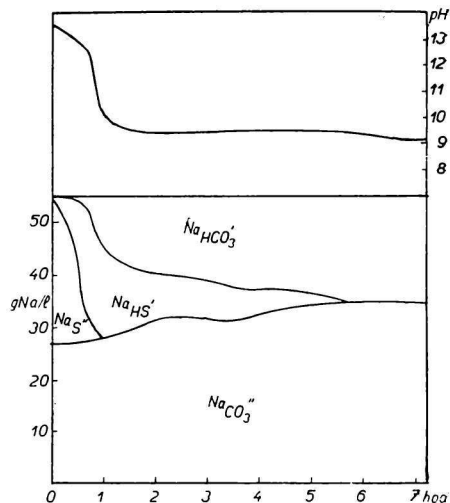
### Experimentálna časť

V laboratórnom meradle sme uskutočnili niekoľko karbonatizácií roztoku taveniny o zložení 45,7 g  $\text{Na}_2\text{S}/\text{l}$  a 62,2 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{l}$ . Karbonatizáciu sme vykonali 10 %-ným  $\text{CO}_2$  pri 25 °C (graf 2) a 60 °C (graf 3) a pre porovnanie koncentrovaným  $\text{CO}_2$  pri 25 °C (graf 4) a 60 °C (graf 5). Pre pokusy sme vždy použili 2 l roztoku. Rýchlosť privádzaného plynu bola asi 0,4 g  $\text{CO}_2/\text{min}$ . Každú štvrt hodinu sme odoberali vzorky na analýzu a na stanovenie pH. Obsah jednotlivých zložiek roztoku v závislosti od času a pH zachycuje graf 2—5 plošne po prepočítaní na Na.

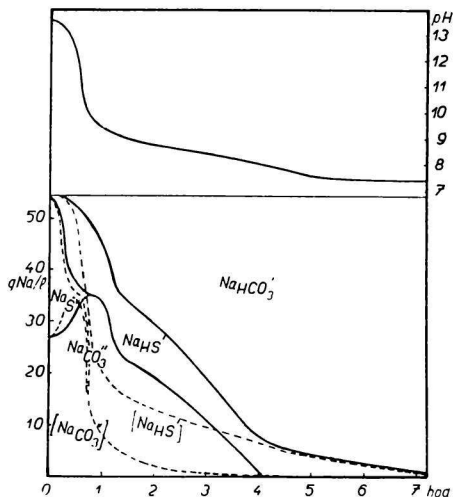
Symbole, napr.  $\text{NaCO}_3''$ ,  $\text{NaS}''$  znamenajú sodík viazaný v roztoku na uhličitan, sírnik a pod. Symbole v hranatých zátvorkách (pozri graf 2 a 4) znamenajú sodík uhličitanu a kyslého sírnika, vypočítaný na základe distribučných kriviek. Hodnoty sú priemerom troch meraní.



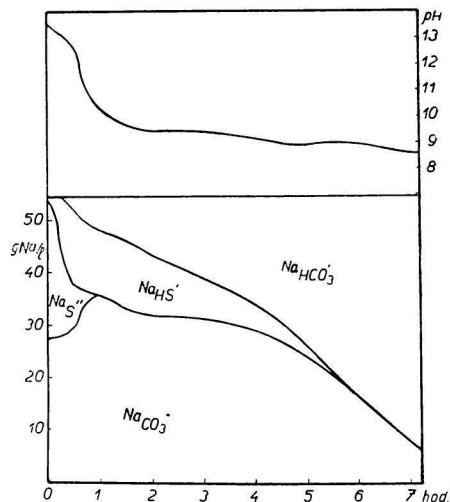
Graf 2. Karbonatizácia roztoku  $\text{Na}_2\text{S}$  —  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  10 %-ným  $\text{CO}_2$  pri  $25^\circ\text{C}$ .



Graf 3. Karbonatizácia roztoku  $\text{Na}_2\text{S}$  —  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  10 %-ným  $\text{CO}_2$  pri  $60^\circ\text{C}$ .



Graf 4. Karbonatizácia roztoku  $\text{Na}_2\text{S}$  —  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  koncentrovaným  $\text{CO}_2$  pri  $25^\circ\text{C}$ .



Graf 5. Karbonatizácia roztoku  $\text{Na}_2\text{S}$  —  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  koncentrovaným  $\text{CO}_2$  pri  $60^\circ\text{C}$ .

## Záver

Na základe dosiahnutých výsledkov môžeme si o priebehu karbonatizácie urobiť takúto predstavu:

1. V začiatočnom štádiu reaguje  $\text{CO}_2$  s  $\text{NaOH}$  vzniknutým hydrolyzou  $\text{Na}_2\text{S}$  podľa rovnice (a), čím sa jej rovnováha porušuje a  $\text{Na}_2\text{S}$  prejde pri pH 10 úplne na  $\text{NaHS}$ . V tomto rozmedzí je uvoľňovanie  $\text{H}_2\text{S}$  minimálne.

2. Len čo pH roztoku dosiahne hodnotu pod 10, reaguje  $\text{CO}_2$  s prítomným  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  za vzniku  $\text{NaHCO}_3$ . Pomer vzniknutého  $\text{NaHCO}_3$  a zvyšujúceho  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  je udaný parciálnym tlakom  $\text{CO}_2$  a teplotou roztoku.

3. Pod pH 10 klesá postupne aj obsah  $\text{NaHS}$ , a to rýchlejšie pri vyšších teplotách. Zmenšovanie jeho obsahu nemožno vysvetliť iba chemickou reakciou s  $\text{CO}_2$ , pretože na základe disociačných konštánt treba predpokladať najprv priebeh reakcie  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$  a len potom priebeh reakcie  $\text{NaHS} + \text{CO}_2$ .

Tento jav možno vysvetliť ustavičným porušovaním hydrolytickej rovnováhy.



Na jednej strane sa hydrolyticky uvoľnený  $\text{NaOH}$  neustále viaže dodávaným  $\text{CO}_2$  a na druhej strane sa vzniknutý  $\text{H}_2\text{S}$  vypudzuje prechodom veľkého množstva inertného plynu, resp. aj zvýšenou teplotou. To spôsobuje, že reakcia prebieha ustavične smerom doprava aj napriek tomu, že sa pH roztoku prakticky nemení.

4. Vplyv koncentrácie plynu na rýchlosť odstránenia  $\text{S}''$  sa pri pokusoch markantne neprejavil. Možno to vysvetliť takto:

Koncentrovaný  $\text{CO}_2$  vytvára roztok obsahujúci väčší podiel  $\text{NaHCO}_3$ , teda roztok o nižšom pH. Tým sa urýchľuje hydrolytický rozpad  $\text{NaHS}$ . Naproti tomu zriedený  $\text{CO}_2$  spôsobuje prechodom veľkého objemu inertného plynu zvýšenú desorpciu  $\text{H}_2\text{S}$ , čím sa účinok obidvoch druhov plynov za použitých pokusných podmienok vyrovnáva.

5. Vplyv zvýšenej teploty na urýchlené odstránenie iónu  $\text{S}''$  sa prejavil výrazne, čo možno prisúdiť najmä urýchleniu desorpcie  $\text{H}_2\text{S}$  z roztoku znížením jeho rozpustnosti.

6. Po úplnom odstránení  $\text{S}''$  z roztoku ustálilo sa zloženie roztoku na určitom pomere  $\text{NaHCO}_3$  a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Tento pomer je podmienený parciálnym tlakom  $\text{CO}_2$  nad roztokom, teplotou roztoku a celkovou molárnou koncentráciou solí. Konečné zloženie pokusných roztokov veľmi dobre odpovedá teoretickému zloženiu, vypočítanému na základe parciálneho tlaku  $\text{CO}_2$  v plyne a parciálneho tlaku  $\text{CO}_2$  nad roztokom  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$  za použitých podmienok.

Na grafe 2 a 4 je čiarkovane naznačené zloženie roztoku, vypočítané na základe rovnováhy medzi  $\text{Na}_2\text{S} - \text{NaHS}$  a  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$  pre každé pH podľa vzťahu

$$K_2 = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{CO}_3''}}{C_{\text{HCO}_3'}}$$

z čoho

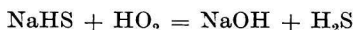
$$\frac{C_{\text{CO}_3''}}{C_{\text{HCO}_3'}} = \frac{K_2}{C_{\text{H}^+}} = K_2 \cdot 10^{\text{pH}}$$

Z grafu 1 a 3 je zrejmé, že tento spôsob výpočtu, ako sa už skôr dokázalo [4], nie je správny pri aplikácii na zmesné roztoky, pričom najväčšie odchýlky sa prejavujú v obsahoch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a  $\text{NaHCO}_3$ .

## Súhrn

Pokusne sa sledovala karbonatizácia roztoku  $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  plynným  $\text{CO}_2$  pri rôznej koncentrácii a teplote. Z dosiahnutých výsledkov vyplýva:

1. Odstránenie iónu  $\text{S}''$  je možné dosiahnuť aj pri vysokom pH, čo možno vysvetliť porušovaním rovnováhy hydrolytického rozpadu



fyzikálnym procesom (desorpcia  $H_2S$ ). Riadiacou zložkou rýchlosti celej karbonatizácie je teda rýchlosť desorpcie  $H_2S$  z roztoku.

2. Na rýchlosť odstraňovania iónu  $S''$  má najväčší vplyv teplota. Za vysokej teploty odstránenie  $S''$  prebieha podstatne rýchlejšie.

3. Vplyv koncentrácie použitého  $CO_2$  na rýchlosť odstránenia  $S''$  je nepatrný.

4. Množstvo a rýchlosť prechodu plynu tak isto ovplyvňuje reakčnú rýchlosť. (Výsledky týchto pokusov uvedieme v ďalšej časti.)

5. Zloženie výsledného skarbonatizovaného roztoku, t. j. pomer  $Na_2CO_3$  :  $NaHCO_3$  priamo závisí od koncentrácie použitého plynu, ako aj od teploty roztoku a v menšej miere aj od koncentrácie roztoku.

## КАРБОНАТИЗАЦИЯ РАСТВОРА СЕРНИСТОГО НАТРИЯ И УГЛЕКИСЛОГО НАТРИЯ

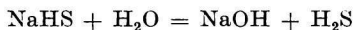
В. КУБЕЛКА мл., Я. ХОЙНОШ

Исследовательский институт целлюлозовой промышленности в Братиславе

### Выводы

Экспериментально была исследована карбонатизация раствора  $Na_2S + Na_2CO_3$  газообразным  $CO_2$  при различной концентрации и температуре. Полученные результаты показали, что:

1. Отстранения ионов  $S''$  можно достигнуть и при высшем рН, что можно объяснить нарушением равновесия гидролитического распада:



физическим процессом (десорбция  $H_2S$ ). Руководящей составной частью скорости целой карбонатизации является поэтому скорость десорбции  $H_2S$  в растворе.

2. На скорость отстранения ионов  $S''$  самое большое влияние имеет температура. При высшей температуре отстранение  $S''$  проходит значительно быстрее.

3. Влияние концентрации применяемого  $CO_2$  на скорость отстранения  $S''$  является незначительным.

4. Количество и скорость привода газа тоже оказывает влияние на скорость реакции. (Результаты этих исследований будут приведены в дальнейшей части.)

5. Сложение окончательного скarbonatизованного раствора, т. е. отношение  $Na_2CO_3:NaHCO_3$  находится в прямой зависимости на концентрации применяемого газа а также и на температуре раствора и в меньшей мере на его концентрации.

Поступило в редакцию 22. 3. 1957 г.

## CARBONATISIERUNG EINER LÖSUNG VON NATRIUMSULFID UND NATRIUMCARBONAT

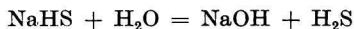
V. KUBELKA jun., J. HOJNOŠ

Forschungsinstitut für Celluloseindustrie in Bratislava

### Zusammenfassung

Es wurde versuchsweise die Carbonatisierung einer Lösung von  $Na_2S + Na_2CO_3$  durch gasförmiges  $CO_2$  bei verschiedener Konzentration und Temperatur verfolgt. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen folgendes:

1. Die Beseitigung des S<sup>2-</sup>-Ions lässt sich auch bei einem hohen pH-Wert erzielen, was erklärt werden kann durch eine Störung des Zerfallsgleichgewichts:



durch einen physikalischen Prozess (Desorption des H<sub>2</sub>S). Die leitende Komponente der gesamten Carbonatisation ist also die Desorptionsgeschwindigkeit des H<sub>2</sub>S aus der Lösung.

2. Auf die Geschwindigkeit der Beseitigung des S<sup>2-</sup>-Ions hat die Temperatur den grössten Einfluss. Bei hoher Temperatur verläuft die Beseitigung des S<sup>2-</sup>-Ions wesentlich rascher.

3. Der Einfluss der Konzentration des verwendeten CO<sub>2</sub> auf die Geschwindigkeit der Beseitigung des S<sup>2-</sup>-Ions ist ohne Bedeutung.

4. Menge und Geschwindigkeit der Gaszuführung beeinflusst ebenfalls die Reaktionsgeschwindigkeit. (Die Ergebnisse dieser Versuche werden in einem weiteren Teil angeführt.)

5. Die Zusammensetzung der resultierenden carbonatisierten Lösung, d. i. das Verhältnis Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : NaHCO<sub>3</sub> ist direkt abhängig von der Konzentration des verwendeten Gases und ebenso von der Temperatur der Lösung, in geringerem Masse auch von der Konzentration der Lösung.

In die Redaktion eingelangt den 22. 3. 1957

#### LITERATÚRA

1. Han S. T., Davis J. L., Kesler R. B., Couceiro R. S., *Tappi* 38, 527 (1955). —
2. Ramm V. M., *Absorbcionnyje procesy v chimičeskoj promyšlennosti*, Moskva 1951. —
3. Kubelka V. ml., neuverejnené pokusy. —
4. Kubelka V. ml., *Chem. zvesti (v tlači)*. —
5. Pozin M. E., *Ž. prikl. chim.* 20, 345—359 (1947). —
6. Iwanov H., *Zelstoff und Papier*, č. 9, 193—200 (1956).

Došlo do redakcie 22. 3. 1957