

O SULFITOVOM VARENÍ VISKÓZOVEJ CELULÓZY (XIV) VPLYV POLYTIONÁTOV NA ROZKLAD VARNÝCH ROZTOKOV A NA PRIEBEH VÁRKY

IVAN SLÁVIK

Ústav dreva, celulózy a chemických vlákien Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Zo sírnych zlúčenín, vyskytujúcich sa vo varných roztokoch v priebehu sulfitovej várky, dosiaľ sa veľmi málo pozornosti venovalo polytionátom. V literatúre sú údaje len o tom, ako sa mení ich obsah vo varnom roztoku počas várky [1], a o ich obsahu v sulfitových výluhoch rôzne tvrdých várok [2]. O tom, či sa môžu vyskytnúť aj vo varných kyselinách pripravovaných s regeneráciou odplynov, ako aj o tom, či môžu v takomto prípade ovplyvniť priebeh a výsledok sulfitovej várky, nie sú nijaké informácie.

Polytionáty vznikajú — vedľa pestrej zmesi iných sírnych zlúčenín — pri vzájomnom pôsobení sírovodíka a kyslíčnika siričitého, napríklad pri príprave tzv. Wackenroderovho roztoku. Ak teda podľa O. Samuelsona a A. Westlina [1] predpokladáme, že redukované formy sírnych zlúčenín vo varných kyselinách pochádzajú zo sírovodíka, ktorý na konci odplynovania prechádza do regeneračného systému, mali by vzájomným pôsobením sírovodíka a kyslíčnika siričitého vznikáť aj polytionáty. Avšak hoci predpokladáme, že s kyslíčnikom siričitým reaguje nielen sírovodík, ale aj síra v elementárnej forme, i vtedy možno očakávať, že reakcii síry s kyslíčnikom siričitým predchádza určitá „hydrolýza“ síry vodou [3] za vzniku sírnych iónov, takže by priebeh reakcie musel aj tu byť taký istý ako medzi kyslíčnikom siričitým a sírovodíkom.

Pokiaľ ide o druh polytionátov, vyskytuje sa vo výluhoch prevažne tetrationát s menším množstvom tritinationátu [2]. Čo do výšky obsahu dosahuje tetrationát podľa toho istého prameňa max. 0,19 g/l (vyjadrený ako síra), zatiaľ čo tritinationát takisto počítaný dosahuje max. 0,06 g/l. Výluhy z viskózo- vých várok obsahujú viac celkových polytionátov, avšak menej tritinationátu než výluhy z várok papiernickej celulózy.

Nás zaujímalo predovšetkým, či je možné zistiť prítomnosť polytionátov vo varných kyselinách pripravených s regeneráciou odplynov. Za účelom tohto zistenia sme preskúmali niekoľko varných kyselín zo závodu vyrábajúceho viskózovú celulózu, ako aj vlastných varných kyselín pripravených s odplynmi laboratórnych várok. Kyseliny sme neutralizovali uhličitanom bárnatým a vo filtráte sme určovali jednak tiosírany, jednak polytionáty, a to metódou s chloridom ortuťnatým i alkalickou metódou [4]. Vo všetkých prípadoch sme okrem tiosíranov zistili aj polytionáty, a to tiosírany v rozmedzí asi 0,25 až 0,50 g/l $S_2O_3^{2-}$, tetrationát v rozmedzí asi 1,0—1,90 g/l $S_4O_6^{2-}$. Posledné čísla

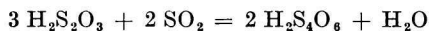
znamenajú 0,4—0,76 g/l síry, čo je podstatne viac ako citovaný údaj o obsahu polytionátov v sulfitových výluhoch.

Na objasnenie vzniku polytionátov vo varných kyselinách sme vykonali ešte tieto pokusy:

Do čerstvo pripraveného roztoku kysličníka siričitého vo vode sme pridali roztok tiosíranu sodného v množstve do 3 g/l $S_2O_3^{2-}$. Zistili sme, že po niekoľkých hodinách možno v roztoku dokázať značný podiel tetracionátu.

Ak sme naproti tomu do čerstvého roztoku tetracionátu (pripraveného titrovaním roztoku tiosíranu jódom) pridali vodný roztok kysličníka siričitého, mohli sme po niekoľkých hodinách dokázať v roztoku opäť prítomnosť tiosíranu. V oboch prípadoch sme kvalitatívne zistili aj prítomnosť malého množstva triticionátu.

Z týchto pozorovaní možno uzatvárať, že tiosírany a polytionáty v roztokoch obsahujúcich kysličník siričitý nie sú stabilnými formami, ale môžu prechádzať z jednej formy na druhú. Možno tu predpokladať takýto priebeh reakcií:



V prípade, že ide o rovnovážne reakcie, musela by sa za prítomnosti kysličníka siričitého posunovať rovnováha vo všetkých troch prípadoch smerom doprava. Toto sa zdá potvrdzovať naše zistenie, že v prevádzkových varných kyselinách je viac polytionátov než tiosíranov, ako aj zistenie S. O. Regesta a O. Samuelsona [2], že vo výluhoch z tvrdých várok, kde sa vyskytuje viac kysličníka siričitého, je zároveň aj viac triticionátu než vo výluhoch z mäkkých, viskózových várok.

V našej práci nám išlo predovšetkým o zistenie, ako sa prejaví vplyv polytionátov na stabilitu varnej kyseliny a tým aj na sulfitovú várku. Keď podľa uvedeného predpokladáme, že tiosírany a polytionáty sú vzájomne zameniteľné formy sírnych zlúčenín, mal by byť aj účinok polytionátov veľmi blízky účinku tiosíranov.

Experimentálna časť

Na získanie polytionátu, resp. konkrétne tetracionátu, pokiaľ možno neobsahujúceho iné anióny, volili sme tento postup:

Z roztoku octanu olovnatého sme roztokom tiosíranu sodného vyzrážali tiosíran olovnatý. Po dôkladnom premytí sme zrazeninu niekoľko hodín digerovali s jemne rozotretým jódom. Roztok tetracionátu olovnatého sme odfiltrovali od zrazeniny jodidu olovnatého a po zistení obsahu olova sme ho vyzrážali vypočítaným množstvom uhličitanu sodného. Po odfiltrovaní uhličitanu olovnatého sme získali roztok tetracionátu sodného, ktorý neobsahoval olovo, tiosírany, sírany, jodidy, avšak obsahoval malý nadbytok uhličitanu

sodného. Pri zahusťovaní takéhoto roztoku dochádzalo k zrejmemu rozkladu za vylučovania elementárnej síry a za vzniku tiosíranov a síranov. Tomuto by sa sice dalo v značnej miere zabrániť zahusťovaním v mierne kyslom roztoku, čím by sa však vnášali nežiadúce ďalšie elektrolyty. Preto sme roztok použili pre pokusy ako taký, len sme ho neutralizovali kyselinou solnou na pH asi 6,5. Dávkovanie sa robilo podľa analytický zisteného obsahu $S_4O_6^{2-}$.

Vplyv tetratiónu na rozklad roztokov kyslíčnika siričitého sme skúmali 3 1/2 hod. zahrievaním na 150 °C v zatavených sklenených rúrkach (po 35 ml roztoku), tak ako sme uviedli v predchádzajúcej práci [5]. Pokiaľ išlo o roztoky bez zásady, t. j. s voľnou kyselinou tetratiónovou, pridali sme množstvo kyseliny soľnej, ekvivalentné obsahu sodnej zásady v pridanom množstve tetratiónu sodného. Tam, kde vo výsledkoch pokusov udávame v roztoku obsah 0,8 % NaOH, doplnili sme obsah sodnej zásady v tetratióne na túto výšku hydroxydom sodným. Výsledky sú v tab. 1, kde uvádzame i výsledky pokusov s prísadou tiosíranov, ako aj vôbec bez prísady.

Tabuľka 1

Zahrievanie roztokov kyslíčnika siričitého v zatavených sklenených rúrkach po dobu 3 1/2 hod. na 150 °C s prísadou tetratiónu

Pokus č.	Pôvodný roztok			Po zahrievaní					
	g/dl	g/dl	g/dl	g/dl	g/dl	g/dl	g/dl	g/dl	% pokles
	SO ₂	NaOH	prísada	SO ₂	H ₂ SO ₄	S ₂ O ₃ ²⁻	S ₄ O ₆ ²⁻	síra	SO ₂
1	2,21	0	0,3 S ₄ O ₆ ²⁻	1,15	0,918	0,047	0,055	0,190	47,97
2	2,11	0	0,6 S ₄ O ₆ ²⁻	1,06	0,850	0,051	0,075	0,280	49,47
3	4,16	0	0,3 S ₄ O ₆ ²⁻	2,18	2,048	0,051	0,066	0,371	47,70
4	4,22	0	0,6 S ₄ O ₆ ²⁻	2,11	1,579	0,051	0,148	0,350	50,0
5	2,30	0,8	0,3 S ₄ O ₆ ²⁻	0,42	1,638	0,096	0,243	0,260	81,74
6	2,24	0,8	0,6 S ₄ O ₆ ²⁻	0,38	1,587	0,072	0,110	0,350	83,04
7	4,19	0,8	0,3 S ₄ O ₆ ²⁻	1,54	2,792	0,049	0,065	0,492	63,35
8	4,10	0,8	0,6 S ₄ O ₆ ²⁻	1,80	2,348	0,054	0,102	0,478	56,10
9	2,20	0	0,36 S ₂ O ₃ ²⁻	1,48	0,806	0,076	—	0,204	32,70
10	2,30	0,8	0,36 S ₂ O ₃ ²⁻	0,68	1,420	0,212	—	0,244	70,44
11	4,10	0	0,36 S ₂ O ₃ ²⁻	1,95	1,851	0,049	—	0,325	52,44
12	4,10	0,8	0,36 S ₂ O ₃ ²⁻	1,34	2,642	0,052	—	0,450	67,32
13	4,13	0	0	2,84	0,924	0,084	—	0,117	31,24
14	4,16	0,8	0	3,82	0,164	0,081	—	0	8,18

Výsledky potvrdzujú náš predpoklad, že urýchľujúci účinok tetratiónu je asi toho istého poriadku ako účinok tiosíranu. Aj v tom je účinok rovnaký, že je podstatne vyšší v roztokoch obsahujúcich disponibilnú zásadu než v roztokoch s prísadou voľnej kyseliny tetratiónovej. V posledných roztokoch účinok mierne stúpa so stúpajúcou prísadou tetratiónu, zatiaľ čo v roztokoch tlmených zásadou nie je účinok stúpajúcej prísady jednoznačný. Pridaný tetratión sa zahrievaním v značnej miere rozložil, jeho obsah však vo všetkých prípadoch zostal vyšší než obsah tiosíranu. V zahrievaných roztokoch sme kvalitatívne zistili vždy aj stopy tritiónu.

Účinok tetratiónu na sulfítovú várku sme skúmali varením smrekového dreva v 5 l laboratórnom autokláve s prísadou rôzneho množstva tetratiónu do varnej kyseliny. Aj tu sme upravovali obsah zásady v kyseline tak, ako sme vyššie uviedli. Výsledky sú v tab. 2.

Tabuľka 2
Sulfítové várky smrekového dreva s prísadou tetratiónu do varnej kyseliny

Pokus č.	Varná kyselina			Odvarená celulóza			Viskozita cp	Výluh pH
	g/dl	g/dl	g/dl	výťažok %	α -celulóza %	PCI č. podľa Künga		
	SO ₂	NaOH	prísada					
1	5,47	0,8	0	49,3	89,9	3,5	48,5	1,6
2	5,41	0,8	0,1 S ₄ O ₆ ²⁻	48,9	87,5	3,6	47,9	1,2
3	5,41	0,8	0,5 S ₄ O ₆ ²⁻	42,1	69,8	6,4	43,6	1,1
4	5,47	0,8	1,0 S ₄ O ₆ ²⁻	34,4	čierna várka		—	0,8

Už s prísadou 1 g/l S₄O₆²⁻ sa prejavil mierne urýchľujúci a zároveň aj škodlivý účinok prísady s vyššou aciditou, s mierne zníženým výťažkom a viskozitou, s mierne zhoršenou bieliteľnosťou, ale najmä so značne zníženým obsahom α -celulózy. Polytióny sa teda môžu mierne škodlivým účinkom prejavíť už aj v takých množstvách, aké sa vyskytujú v prevádzkových varných kyselinách. S prísadou 5 g/l bol takýto škodlivý účinok veľmi výrazný a celulóza javila známky značného hydrolytického odbúrania. S prísadou 10 g/l vznikli čierne várky, štiepky boli nerozvarené a výťažok bol pomerne nízky.

Záver

Z našich pokusov vyplýva, že tiosírany, tritióny a tetratióny možno za prítomnosti kyslíčnika siričitého v roztoku pokladať za vzájomne zameniteľné formy síry. V prevádzkových varných kyselinách je možné polytióny vždy dokázať vedľa tiosíranov a škodlivý účinok oboch je prakticky rovnaký. Pri posudzovaní stability, resp. lability prevádzkových varných kyselín treba teda brať do úvahy vždy aj obsah polytiónov.

Vznik tiosíranov a polytiónov treba z väčšej čiastky pripísať redukovaným formám síry prechádzajúcim na konci odplynovania varákov, a to sírovodíku,

prípadne elementárnej síre [1, 6]. Tieto dávajú po skondenzovaní odplynov vo vodnom roztoku s kyslíčnikom siričitým tiosíranu a polytionáty, ktoré sú neprchavé. Keď teda takýto kondenzát po vyhnaní kyslíčnika siričitého odstránime a nevrátíme ho do regeneračného systému, znížime tým nielen obsah prchavých organických látok, ale aj redukovaných foriem síry v novopripravovanej varnej kyseline.

Časť experimentálnej práce urobil Zdeněk Pluhař v rámci diplomovej práce na Katedre dreva SVŠT v Bratislave.

Súhrn

Skúmal sa účinok polytionátov na rozklad kyslíčnika siričitého vo vode pri zahrievaní na 150 °C po dobu 3 1/2 hod., ako aj na sulfitovú várku smrekového dreva. Zistilo sa, že tetratiónový sodný pripravený z tiosíranu olovnatého oxydáciou jódom a pôsobením uhličitanu sodného urýchľuje rozklad varnej kyseliny asi v podobnom zmysle a rozsahu ako tiosíran a takisto škodlivo vplýva aj na sulfitovú várku.

Dokázalo sa, že v systéme kyselina siričitá—tiosírová—tritiónová—tetratiónová vo vodnom roztoku posledné tri môžu prechádzať jedna v druhú, pravdepodobne po určitý rovnovážny stav.

О СУЛЬФИТНОЙ ВАРКЕ ВИСКОЗНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ (XIV) ВЛИЯНИЕ ПОЛИТИОНАТОВ НА РАЗЛОЖЕНИЕ ВАРОЧНЫХ РАСТВОРОВ И НА ХОД ВАРКИ

ИВАН СЛАВИК

Институт древесины, целлюлозы и химических волокон
Словацкой академии наук в Bratislave

Выводы

Было исследовано действие политионатов на разложение ангидрида сернистой кислоты в воде, при нагревании на 150° в течении 3 1/2 час. а также и на сульфитную варку елового дерева. Было установлено, что натриумтетратионат, приготовленный из серноватистокислого свинца окислением иодом и действием углекислого натрия, ускоряет разложение варочной кислоты приблизительно в подобном смысле и размере, как и тиосульфат а также действует неблагоприятно и на сульфитную варку.

Было доказано, что в системе: сернистая кислота—тиосерная—трисионовая—тетратионовая в водном растворе, три последние могут переходить одна в другую, повидимому в определенное состояние равновесия.

Поступило в редакцию 26. 7. 1960 г.

ÜBER DIE SULFITKOCHUNG VON VISKOSEZELLSTOFF (XIV) EINFLUSS VON POLYTHIONATEN AUF DIE ZERSETZUNG DER KOCHLÖSUNGEN UND AUF DEN VERLAUF DER KOCHUNG

IVAN SLÁVIK

Institut für Holz, Cellulose und Chemiefasern an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurde die Wirkung von Polythionaten auf die Zersetzung von Schwefeldioxydlösungen in Wasser, beim Erhitzen auf 150 °C während einer Dauer von 3 1/2 Std., sowie auch auf die Sulfitkochung von Fichtenholz untersucht. Es wurde festgestellt, dass Natriumtetrathionat, hergestellt aus Blei(II)-thiosulfat durch Oxydation mittels Jod und durch Einwirkung von Natriumcarbonat, die Zersetzung der Kochsäure etwa in ähnlichem Sinn und Umfang beschleunigt, wie Thiosulfat, und ebenso schädlich auch auf die Sulfitkochung einwirkt.

Es konnte nachgewiesen werden, dass im System schwefelige Säure—Thioschwefelsäure—Trithionsäure—Tetrathionsäure in wässriger Lösung die zuletztgenannten drei ineinander übergehen können, wahrscheinlich bis zu einem bestimmten Gleichgewichtszustand.

In die Redaktion eingelangt den 26. 7. 1960

LITERATÚRA

1. Samuelson O., Westlin A., Svensk Papperstidn. 50, č. 11 B, 149 (1947). — 2. Regestad S. O., Samuelson O., Svensk Papperstidn. 61, 735 (1958). — 3. *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. vydanie, zv. 9 A, 691, Berlin 1953. — 4. Kurténacker A., *Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels*, Stuttgart 1938, 143, 145. — 5. Slávik I., Chem. zvesti 12, 703 (1958). — 6. Slávik I., Zellstoff u. Papier 6, 329 (1957).

Do redakcie došlo 26. 7. 1960

Adresa autora:

Inž. Ivan Slávik, Bratislava, Lamačská 5.