

11 + 676 1. 02. 2. 6

O SULFITOVOM VARENÍ VISKÓZOVEJ CELULÓZY (II) NÍZKY OBSAH VÁPNA A KONDENZÁCIA LIGNÍNU

IVAN SLÁVIK

*Laboratorium pre výskum celulózy pri Ústave chemickej i chológie organických látok
Slovenskej akadémie vied v Bratislave*

V prvej časti tejto práce [1] sme uviedli, ako vplývajú rôzne faktory sulfítového varenia na rýchlosť impregnácie, sulfonácie a rozpúšťania drevnej hmoty. Z výsledkov sme vyvodili dôsledok, že na varenie celulózy určenej pre chemické spracovanie zo smrekového dreva je výhodnejšie použiť varnú kyselinu s nižším obsahom zásady, napr. CaO, ako sa v praxi obvyčajne používa, lebo sa zrýchli impregnácia, sulfonácia, ako aj rozpúšťanie drevnej hmoty. Pritom sme zistili, že pomer rozpustených polysacharidov a lignínu sa prakticky nezmení, ak sa obsah CaO zníži z +1 % na 0,3—0,5% pri celkovom obsahu SO₂ v medziach asi 3—5%.

Pri takomto nízkom obsahu vápna vo varnej kyseline treba počítat s nebezpečenstvom kondenzácie lignínu, ktorá sa môže prejaviť buď vo zvýšenom odpade hrčoviny, alebo v celkovej čiernej várke. Rozenberger [2] tvrdí, že v počiatočných fázach varenia je dôležitý vyšší obsah zásady aby táto kondenzácia nenastala. Hart a Strapp [3] tvrdia, že na dobré varenie treba najmenej 5° viazaného SO₂ čiže aspoň 4,37% CaO na váhu dreva. Pod dobrým varením tu treba rozumieť várku, pri ktorej sa neobjaví kondenzácia lignínu ani v jednej z uvedených foriem. Na druhej strane sú tu práce, ktoré pripisujú vznik hrčoviny alebo čiernu várku nie malému obsahu zásady, ale primiešaninám vo varnej kyseline, ako napr. kyseline mravčej, redukujúcim cukrom alebo katalyticky pôsobiacim prvkom [4, 5].

Keďže pokusy opísané v prvej časti tejto práce neboli vedené až po úplné ukončenie várky, ale len po dosiahnutie stupňa sulfonácie potrebného na rozpustenie lignínu, bolo treba overiť výsledky na várkach vedených až do konca. Tu sme sa predovšetkým zamerali na zistenie, či nízky obsah vápna vo varnej kyseline, ktorý je podľa mienky uvedených autorov nedostatočný, povedie ku zhoršenému vareniu aj v tom prípade, keď varná kyselina nebude obsahovať nijaké škodlivé primiešaniny. K tomu sme pripravili varnú kyselinu z chemicky čistého uhličitanu vápenatého a z plynného kyslíčnika siričitého, odoberaného z komerčného tekutého SO₂ v bombe.

Impregnovali sme pri teplote 110—115—120° C; išli sme teda až na hranicu, ktorá sa pokladá za maximálne prípustnú pre túto fázu varenia. Okrem toho sme pri niektorých pokusoch naplnili pokusný autokláv drevom a kyselinou už v predvečer várky a nechali cez noc za studena stáť. Doba pri teplote impregnácie bola 2—3 hodiny. Po skončení tejto doby sme teplotu pomaly zvý-

šili na 135° C, a keď sa po 1—2 hodinách prejavilo rýchle tmavnutie výluhu, nezvyšili sme teplotu, ale dovarili sme pri 135° C. Ak výluh prejavoval len malé tmavnutie, zvýšili sme teplotu a dovárali sme pri 140—145° C.

Koncentráciu CaO vo varnej kyseline sme volili jednak obvyklú, t. j. okolo 1%, jednak sme ju znížili na 0,5—0,6%, t. j. pod hranicu 4,37% na váhu absolútne suchého dreva.

Výsledok várky sme posudzovali podľa množstva zvyšku na triediči s výrezmi 0,3 mm širokými, ďalej podľa bieliteľnosti (Küngovho čísla) a obsahu lignínu po odvarení na viskozitu asi 20—40 cp, meranú sklenenou guľôčkou, a konečne podľa farby nebielenej látky. Výsledky sú v tab. 1.

Tab. 1. Várky s čistou varnou kyselinou

várka č.	kyselina		% CaO na drevo	impregnácia			koneč. tep- lota	doba várky	výťažok		p visk.	Kün- govo číslo	lignín %	farba
	% SO ₂	% CaO		cez noc	tep- lota	do- ba			celk. o/o	hrče o/o				
15	4,92	1,17	8,4		110° C	2 h	140° C	11 h	47,04	1,70	,2	24,50	0,80	svetlá
28	5,56	1,08	7,3		115° C	2 h	145° C	9 1/4 h	45,66	1,01	29,9	12,07	0,80	svetlá
1	5,24	0,62	3,56		115° C	3 h	145° C	9 h	44,87	1,75	38,2	42,7	2,16	svetlá
18	5,75	0,58	3,9		115° C	3 h	145° C	9 3/4 h	45,78	1,38	37,8	24,14	1,30	svetlá
26	5,08	0,60	4,1		120° C	3 h	145° C	9 1/2 h	43,57	3,57	28,7	40,47	1,75	svetlá
24	5,33	0,54	4,2		120° C	3 h	145° C	9 1/4 h	45,50	2,44	34,1	23,43	0,97	svetlá

Z výsledkov vidieť, že zníženie množstva CaO pod hranicu 4,37% na váhu a. s. dreva samo osebe nemusí mať za následok zhoršenie výsledku várky, pokiaľ ide o odpad hrčoviny a bieliteľnosť, ani vtedy, ak s teplotou impregnácie ideme na 115° C. Zvýšenie teploty impregnácie na 120° C má za následok zvýšenie množstva hrčoviny, neprejaví sa však zjavne na bieliteľnosti. Nasiaknutím štiepok varnou kyselinou za studena cez noc sa zníži množstvo hrčoviny a zlepší sa bieliteľnosť. Výťažok pri odvarení na rovnakú viskozitu je s nižším CaO oniečo nižší. Skrátenie doby várky pri rovnakej konečnej teplote s nižším vápnom sme nepozorovali.

Vyhriatie na teplotu impregnácie trvalo vo všetkých prípadoch 1 3/4 až 2 hodiny, teda pomerne krátku dobu. Napriek tomu kondenzácia lignínu nenastala ani vtedy, keď sme autokláv naplnili štiepkami až bezprostredne pred várkou. Môžeme teda tvrdiť, že kondenzácia lignínu, prejavujúca sa vyšším odpadom hrčoviny alebo horšou bieliteľnosťou a tmavšou farbou celulózy, nenastáva ani pri nízkom obsahu vápna vo varnej kyseline, resp. pri malom množstve CaO v pomere k drevu, keď varná kyselina neobsahuje škodlivé primieshaniny. Ani iné podmienky nepriaznivé pre impregnáciu, ktoré sa pri týchto

várkach vyskytovali, t. j. pomerne suché drevo (asi 20% vlhkosti), nepoužitie parenia alebo evakuácie a rýchle vyhrievanie na teplotu impregnácie, nemali za následok odpad hrčoviny alebo horšiu bieliteľnosť v rozsahu, ktorý by nezodpovedal viskozite, na ktorú bola látka odvarená, pokiaľ teplota impregnácie nepresahovala 115° C. Príčinou kondenzácie vyskytujúcej sa v praxi musí byť teda niečo iné. Sú to zrejme škodlivé primiešaniny vo varnej kyseline, ktoré zvyšujú sklon ku kondenzácii.

Ako škodlivé primiešaniny sú najdlhšiu dobu známe prvky pôsobiace katalyticky, napr. elementárna síra, selén, zinok atď. V rámci tejto práce sme sa ich vplyvom nezaoberali, lebo sa dá predpokladať, že vo výrobnej praxi býva dostatočne postarané o ich odstránenie z plynov a že sa do varnej kyseliny nedostávajú. Naproti tomu prevádzková varná kyselina vždy obsahuje organické látky pochádzajúce z predchádzajúcich várok. Tak sa môžu s odplynni dostať do varnej kyseliny prechavé organické kyseliny, ako mravčia a octová, prípadne aj iné prechavé organické látky (p-cymén, furfural), ďalej s odťahovanou varnou kyselinou alebo s kyselinou, ktorá náhodne prešla, resp. s výluhom z várky môžu sa do novopripravovanej kyseliny dostať redukujúce cukry, kyselina lignosulfónová a iné neprchavé zložky výluhu. Pritom sa môže zvýšiť aj obsah kyseliny sírovej, ktorá pri každej várke vzniká.

O škodlivosti alebo účinku týchto látok na várku sa v poslednom čase objavilo v literatúre niekoľko prác. Sú tu však aj staršie poznatky, ktoré vrhajú určité svetlo do tejto otázky. O škodlivosti pridávania výluhu do varnej kyseliny, resp. o možnosti takéhoto pridávania píše Hägglund [6] a iní [7]. Podľa týchto prác má pridanie výluhu do varnej kyseliny vždy za následok zhoršenie výsledku a len podstatným znížením teploty možno tomuto škodlivému účinku čeliť. Z jednotlivých zložiek výluhu je známy škodlivý vplyv kyseliny mravej z prác L. Stockmana a E. Hägglunda [8]. O vplyve kyseliny octovej sú tu práce C. G. Schwalbeho [19] a O. Routalu a J. Sevóna [10], podľa ktorých kyselina octová, podobne ako aj iné organické kyseliny a kyselina fosforečná pôsobia na várku vyslovene priaznivo. Redukujúce cukry podľa staršej práce Hägglundovej [11] pôsobia nepriaznivo, naproti tomu p-cymén nemá škodlivý účinok (Hägglund [4]). U nás sa zaoberal Staník [12] vplyvom organických látok z výluhu na priebeh várky v súvislosti s možnosťou vylúčiť kyselinu lignosulfónovú v nerozpustnej forme a použiť filtrát obsahujúci siričitany na prípravu varnej kyseliny. Odvárал na výťažky a viskozity zodpovedajúce papiernickým celulózam a zistil, že nielen kyselina mravčia a rozkladné produkty cukrov, ale aj kyselina octová a lignosulfónová mali nepriaznivý vplyv na várku.

My sme skúmali vplyv týchto primiešanín pri odvarení na spôsob viskozovej

celulózy a použili sme množstvá, ktoré by sa mohli v praxi vyskytnúť. Obsah CaO vo varnej kyseline sme volili nízky. Autokláv sme naplnili vždy v predvečer várky a impregnovali sme pri teplote 105—110—115° C po 2—3 hod. Pri vyhrievaní sme postupovali tak ako pri várkach v tab. 1. Okrem prísady kyseliny mravčej, octovej a redukujúcich cukrov, ktoré pozostávali z 80% glukózy a 20% xylózy, vyskúšali sme aj prísadu varnej kyseliny odtiahnutej pri 115° C, prísadu výluhu z viskózovej várky a prísadu kyseliny lignosulfónovej tak isto z výluhu viskózovej várky zbavenej cukrov a organických kyselín dvojnásobným prezrážaním vápnom, odfiltrovaním zrazeniny, rozložením kyselinou sírovou a konečne zahustením do sirupovitej konzistencie na odstránenie síranu vápenatého. Konečne sme preskúšali aj vplyv kondenzátov z odplynenia predehádzajúcej várky, a to jednak len po tlak 2—2,5 atm (kondenzáty z vysokotlakových odplynov), jednak až po úplné uvoľnenie tlaku (kondenzáty zodpovedajúce kondenzátom získaným v prevádzkovej praxi z recipientov). Kondenzáty pochádzali z várky s rovnakým množstvom dreva a varnej kyseliny ako pokusná várka. Výsledky sú uvedené v tab. 2.

Účinok kyseliny octovej sa prejavil vo veľmi nízkom odpade hrčoviny, v nízkom obsahu lignínu a tomu primeranej dobrej bieliteľnosti a v svetlej farbe látky. Výťažok je pomerne nízky, čo sa však pri opakovaní takejto várky nepotvrdilo. Kyselina lignosulfónová v použitom množstve nemala prakticky nijaký účinok, pretože výsledok je veľmi podobný výsledku várky č. 18, varenej takým istým spôsobom, avšak s čistou varnou kyselinou. Odplyny po tlak asi 2 atm ukazovali priaznivý výsledok, pokiaľ ide o odpad hrčoviny a bieliteľnosť. Farba látky bola však oniečo tmavšia.

Všetky ostatné prísady sa prejavili v škodlivom zmysle, t. j. vo zvýšenom odpade hrčoviny, vo zvýšenom obsahu lignínu a v zhoršenej bieliteľnosti pri odvarení na obvyklú viskozitu. Ak posudzujeme škodlivosť podľa posledných vlastností, najškodlivejšou sa javí prísada kyseliny mravčej, potom redukujúcich cukrov, kondenzátu do tlaku \emptyset so silnejšou varnou kyselinou, ďalej odtiahnutej varnej kyseliny, výluhu a nakoniec kondenzátu do tlaku \emptyset so slabšou varnou kyselinou. V poslednom prípade sa zhoršenie v porovnaní s inými várkami odvarenými na podobnú viskozitu (napr. v porovnaní s várkou č. 22) prejavilo len vo veľmi malej miere, čo poukazuje jednak na to, že rozhodujúcou nie je absolútna výška obsahu CaO, ale % voľného kyslíčnika siričitého, jednak na správnosť Stoeckmanovho [8] tvrdenia, podľa ktorého kyselina mravčia je menej škodlivá pri vyššom obsahu vápna, v našom prípade teda pri nižšom obsahu voľného SO₂. Posudzovanie podľa odpadu hrčoviny dáva trochu iný obraz, čo však je v niektorých prípadoch skreslené odvarením na odlišnú viskozitu (napr. várka č. 2). Tak isto nie je možné vzhľadom na rozdielne visko-

zity usudzovať na nejakú zákonitosť, pokiaľ ide o výťažok na drevo, po varení so škodlivými alebo neškodnými prísadami.

Tab. 2. Várky s prísadami do varnej kyseliny

várka	kyselina		prísada druh a množstvo	impregn.		doba várky	výťažok		visk. cp	Kün- govo číslo	lignín %	farba
	% SO ₂	% CaO		tep- lofa	koneč. tep- lofa		celk. o	hrče o				
	5,09	0,67	odtiah. var. kys. 20%	105	C 3 h 135° C	8 1/2 h	45,25	10,16	34,9		4,10	tmavá
19	4,80	0,63	výluh 10%	115	C 3 h 135° C	8 3/4 h	44,60	2,41	19,5	44,02	2,10	tmavá
	6,08	0,56	konden- zát do 2 atm	110	C 3 h 142° C	9 3/4 h	43,39	0,4	29,9	17,75	0,85	niečo tmav- šia
29	3,96	0,58	konden- zát do atm	105	C 2 h 145° C	10 1/2 h	44,60	1,14	22,0	26,27	1,10	niečo tmav- šia
	5,12	0,56	konden- zát do atm	115	C 3 h 135° C	8 1/4 h	46,30	5,48	20,6	95,14	4,15	tmavá
21	4,78	0,63	kyselina mravčia 1 g/l	115	C 3 h 135° C	8 1/4 h	46,20	4,77	27,0	101,53	5,70	tmavá
	5,15	0,56	kyselina octová 1 g/l	115	C 3 h 145° C	8 3/4 h	42,21	0,78	21,2	23,43	0,76	svetlá
		0,54	reduk. cukry 8,8 g/l	115	C 3 h 145° C	9 1/4 h	43,73	5,14	21,6	41,89	4,49	tmavá
20	4,92	0,66	kys. lig- nosulf. z 10% výluhu	115	C 3 h 145° C	8 3/4 h	44,48	1,34	31,2	24,85	1,65	svetlá

Veľmi výrazne sa prejavil účinok „škodlivých“ prísad vo vplyve na rýchlosť várky. Vo všetkých prípadoch škodlivej prísady — s výnimkou redukujúcich cukrov — pokračovala várka pri 135° C tak rýchlo, že nebolo treba zvyšovať teplotu, aby sa mohla dodržať predpokladaná doba (9—10 hodín) pre celú várku. Výluh na konci várky po odplynení vykazoval značne vyššiu aciditu ako bez prísady. Zatiaľ čo s čistou varnou kyselinou bolo pH výluhu asi 1,9—2,1, po prísade kyseliny mravej a výluhu vykazovalo hodnotu len 1,1. S prísadou kyseliny octovej, kde sa neprejavilo zrýchlenie várky ani kondenzácia

lignínu, mal výluh nápadne nízke pH (1,25). Bližšie sme sa týmto zjavom zatial nezaoberali, len kvalitatívne sme zistili, že výluhy s nižším pH obsahujú viac kyseliny sírovej, čo sa dalo očakávať.

Prísada týchto škodlivých látok od začiatku várky teda zapríčinila urýchlený rozklad varnej kyseliny, spojený s vyšším nerozvareným zvyškom, s vyšším obsahom lignínu pri rovnakej viskozite a s tmavšou farbou. Tieto látky sú však stálymi spločinami sulfitovej várky, takže ku koncu várky sú vždy prítomné v značnom množstve, bez toho, že by sa to na kvalite várok nejak prejavilo. Pôsobia teda len vtedy škodlivo, keď sú prítomné vo varnej kyseline od začiatku várky. Prv než by sme sa boli pokúsili nájsť pre tento zjav nejaké vysvetlenie, preskúšali sme, či sa škodlivý vplyv prejaví aj vtedy, keď sa obsah týchto škodlivých látok v porovnaní s normálnym zvýši až v poslednej fáze varenia.

Pokusy v tomto smere sme robili tým spôsobom, že sme várku prerušili po dosiahnutí rozvláknilosti, t. j. pri výťažku asi 55% na a. s. drevo, tlak sme uvoľnili odplynením, varnú kyselinu zliali a štiepky po odvážení rozdelili na viac častok, pričom sme dbali, aby štiepky pokiaľ možno udržali svoj pôvodný tvar, čiže aby sa pritom čo najmenej rozvláknil. Varnú kyselinu sme po vychladnutí rozdelili na primeraný počet podielov a v každom sme upravili obsah kysličníka siričitého na určitú výšku.

Na predvarenie na výťažok asi 55% sme vo všetkých prípadoch použili varnú kyselinu pripravenú z chemicky čistých látok. Z prísad do poslednej fázy várky sme volili len kyselinu mravčiu ako najškodlivejšiu, okrem toho sme preskúšali vplyv kyseliny sírovej a octovej. Tieto látky sme pridali do príslušného podielu varnej kyseliny pred dovarením, a to v pomerne vysokom množstve, aby sa prípadný vplyv prejavil čo najvýraznejšie. Dovárali sme pri 145 a 150° C v rúrových autoklávoch, a to vždy v spoločnom olejovom kúpeli súčasne pokusné várky bez prísady a s uvedenými prísadami, avšak s rovnakým obsahom SO₂. Väčšinou sme z každého pokusu nasadili aspoň 2 autoklávy a priebeh dovarenia sme sledovali po rôzne dlhej dobe. V dovarenej látke sme sledovali priebeh rozpúšťania lignínu a polysacharidového podielu, zvyšok hrčoviny a farbu nebielenej látky. Okrem toho sme zisťovali aj chemické konštanty, o čom však podrobnosti uvediem na inom mieste. Výsledky várok sú v tab. 3 až 7.

Vplyv prísad sa prejavil predovšetkým v rýchlosti rozpúšťania drevnej hmoty. Kyselina mravčia podstatne urýchlila celkové rozpúšťanie pri 145° C, kým pri 150° C je tento vplyv menej zreteľný. Kyselina sírová prejavila pri obidvoch teplotách menší alebo aj nijaký zrýchľovací vplyv, zatiaľ čo kyselina octová pri 150° C mala vyslovene spomaľujúci účinok.

Nerozvláknený zvyšok — hrčovina — klesal úmerne s celkovým výťažkom,

Tab. 3. Dovarenie pri 145° C

Predvarenie s kyselinou: 5,70% SO₂, 0,70% CaO
Dovarenie s kyselinou:

2,0% SO ₂ , bez prísady						2,0% SO ₂ , 2 g/l kyseliny mravčej					2,0% SO ₂ , 1,5 g/l kyseliny sírovej						
hod. dovar.	% výťažok	z toho hrče	% lignínu	rozpustené na drevo		hod. dovar.	% výťažok	z toho hrče	% lignínu	rozpustené na drevo		hod. dovar.	% výťažok	z toho hrče	% lignínu	rozpustené na drevo	
				% lignínu	% iné					% lignínu	% iné					% lignínu	% iné
0	53,69	6,93	5,50			0	53,69	6,93	5,50	—	—	0	53,69	6,93	5,50		
1	46,02	2,33	2,63	1,74	5,93	1	40,51	1,78	2,63	1,89	11,29	1	45,48	2,0	3,50	1,36	6,85
2	38,25	1,48	2,0	2,19	13,25	2	33,44	1,20	2,63	2,07	20,25	2	36,72	1,45	2,10	2,18	14,75

Tab. 4. Dovarenie pri 145° C

Predvare s kyselinou: 5,92% SO₂, 0,70% CaO
Dovarenie s kyselinou:

1,1% SO ₂ bez prísady						1,1% SO ₂ , 2 g/l kyseliny mravčej					1,1% SO ₂ , 1,5 g/l kyseliny sírovej						
hod. dovar.	% výťažok	z toho hrče	% lignínu	rozpustené na drevo		hod. dovar.	% výťažok	z toho hrče	% lignínu	rozpustené na drevo		hod. dovar.	% výťažok	z toho hrče	% lignínu	rozpustené na drevo	
				% lignínu	% iné					% lignínu	% iné					% lignínu	% iné
0	57,06	19,02	3,90			0	57,06	19,02	3,90	—	—	0	57,06	19,02	3,90		
1	47,94	5,08	4,10	0,26	8,86	1	47,37	7,16	3,90	0,38	9,31	1	—	—	—	—	—
2	42,71	3,50	3,50	0,73	13,62	2	33,96	3,96	2,63	1,33	21,77	2	44,30	5,30	2,63	1,02	11,74

Tab. 5. Dovarenie pri 145° C

Predvarenie s kyselinou: 5,02% SO₂, 0,75% CaO
Dovarenie s kyselinou:

0,4% SO ₂ , bez prísady						0,4% SO ₂ , 2 g/l kyseliny mravčej					0,4% SO ₂ , 1,5 g/l kyseliny sírovej						
hod. dovar.	% výťažok	z toho hrče	% lignínu	rozpustené na drevo		hod. dovar.	% výťažok	z toho hrče	% lignínu	rozpustené na drevo		hod. dovar.	% výťažok	z toho hrče	% lignínu	rozpustené na drevo	
				% lignínu	% iné					% lignínu	% iné					% lignínu	% iné
0	54,71	10,17	7,20			0	54,71	10,17	7,20			0	54,71	10,17	7,20		
1	52,95	6,75	5,50	1,03	0,73	1	50,89	13,39	3,90	1,96	1,86	1	49,21	5,48	3,90	2,02	3,43
3	47,75	7,04	3,50	2,27	4,69	2	43,67	4,89	3,50	2,41	8,63	3	43,10	3,82	3,90	2,26	9,35

Tab. 6. Dovarenie pri 150° C

Predvarenie s kyselinou: 4,42% SO ₂ , 0,78% CaO											
Dovarenie s kyselinou:											
1,0% SO ₂ , bez prísady						1,0% SO ₂ , 2 g/l kyseliny mravčej					
hod. dovar.	% výťažok	z toho hrče	% lignínu	rozpustené na drevo		hod. dovar.	% výťažok	z toho hrče	% lignínu	rozpustené na drevo	
				% lignínu	% iné					% lignínu	% iné
0	56,42	5,69	6,60			0	56,42	5,69	6,60		
1	44,42	1,49	1,50	3,05	8,95						
2	43,08	1,34	1,30	3,16	10,18						
3	36,43	0,79	1,10	3,52	16,68		35,31	1,37	1,10	3,33	17,78

Tab. 6a. Dovarenie pri 150° C

Predvarenie s kyselinou: 4,42% SO ₂ , 0,78% CaO											
Dovarenie s kyselinou:											
1,0% SO ₂ , 2 g/l kyseliny octovej						1,0% SO ₂ , 1 g/l kyseliny sírovej					
hod. dovar.	% výťažok	z toho hrče	% lignínu	rozpustené na drevo		hod. dovar.	% výťažok	z toho hrče	% lignínu	rozpustené na drevo	
				% lignínu	% iné					% lignínu	% iné
0	56,42	5,69	6,60			0	56,42	5,69	6,60		
1	—										
2											
3	40,84	0,58	1,10	3,27	12,31		35,98	0,84	0,6	3,50	16,94

avšak s prísadou kyseliny mravčej bol v pomere k výťažku vo všetkých prípadoch vyšší. Kyselina sírová opäť nemala zrejmy vplyv na množstvo hrčoviny v porovnaní s dovarením bez prísady, kým kyselina octová dala v pomere k výťažku veľmi nízky odpad hrčoviny.

Podobný obraz ukazuje aj obsah lignínu po dovarení. Všeobecne klesal tým viac, čím bol výťažok na drevo nižší, pričom prísada kyseliny mravčej mala za následok zvýšenie obsahu lignínu v pomere k výťažku oproti dovareniu bez prísady. Kyselina sírová neprejavila tu nijaký určitý účinok, zatiaľ čo kyselina octová dala v pomere k výťažku nízky obsah lignínu. Ak z celkovej straty na váhe, ďalej z obsahu lignínu pred dovarením a po dovarení vypočítame, koľko prešlo do roztoku lignínu a „iných látok“, t. j. polysacharidov, počítané na drevnú surovinu, vidíme, že vplyv prísad na rozpúšťanie týchto dvoch hlavných zložiek drevnej hmoty je vlastne dosť malý, za predpokladu

Tab. Farba látky a pH výľuhu po dovarení pri 145 a 150° C

várka č.	36 A-D		36 B-E		36 C-F		37 A-D		37 B-E		37 C-F		38 A-D	
dovar s obs. SO ₂	2,0		2,0		2,0		1,1		1,1		1,1		0,4	
prísada			2 g/l kys. mravčej		1,5 g/l H ₂ SO ₄				2 g/l kys. mravčej		1,5 g/l H ₂ SO ₄			
	farba látky	pH	farba látky	pH	farba látky	pH	farba látky	pH	farba látky	pH	farba látky	pH	farba látky	pH
po hod. dovar.														
1	svetlá	1,9	tmavšia	1,9	svetlá	2,2	svetlá	1,9	tmavšia	1,9	svetlá	2,2	svetlá	3,1
2	svetlá	2,6	tmav.	1,1	svetlá	1,1	svetlá	2,6	tmavšia	1,1	svetlá	1,1	—	—
4													svetlá	3,1

várka č.	38 B-E		38 C-F		40 A-B-C		40 D		40 E		40 F	
dovar s obs. SO ₂	0,4		0,4		1,0		1,0		1,0		1,0	
prísada	2 g/l kys. mravčej		1,5 g/l H ₂ SO ₄				2 g/l kys. mravčej		2 g/l kys. octovej		1 g/l H ₂ SO ₄	
	farba	pH	farba	pH	farba	pH	farba	pH	farba	pH	farba	pH
po hod. dovar.												
1	svetlá	2,2	svetlá	2,2	svetlá	2,8						
2					svetlá	2,8						
3					svetlá	1,9	tmavá	1,1	svetlá	3,4	svetlá	1,9
4	svetlá	2,2	svetlá	2,2								

odvarenia na približne rovnaký výťažok. V konečnej fáze varenia rozpúšťanie polysacharidového podielu veľmi značne prevláda nad rozpúšťaním lignínu a malé zmeny v pomere týchto rýchlostí sa prejavujú len nepatrne. Zo série pokusov č. 40, s dovarením pri 150° C by sa predsa dalo uzatvárať, že prísada kyseliny mravčej oniečo zvyšuje rozpúšťaciu rýchlosť polysacharidov v porovnaní s rozpúšťaním lignínu, kým prísada kyseliny octovej naopak spomaľuje rozpúšťanie polysacharidov v porovnaní s lignínom.

Farba odvarenej látky bola vo všetkých prípadoch, okrem s prísadou kyseliny mravčej, normálne svetlá, a to aj s prísadou kyseliny sírovej, kde pH varnej kyseliny pri dovarení na 1,1 kleslo na tú istú výšku ako s prísadou kyseliny

mravčej. Ani zvýšením teploty na 150° C sa farba nezhoršila. Kyselina mravčia sa prejavila tmavšou farbou dovarenej látky, keď obsah SO₂ vo varnej kyseline bol vyšší, a to pri 145° C v miere pomerne malej, kým pri 150° C už veľmi zreteľne. Pri 145° C, avšak s nízkym obsahom SO₂ (0,4%) kyselina mravčia nemala nijaký škodlivý vplyv, čo sa prejavilo jednak v normálnej svetlej farbe látky, jednak v pomerne vysokom pH výluhu a tak isto aj v rýchlosti rozpúšťania a v obsahu lignínu, ktorý bol prakticky rovnaký ako po dovarení bez prísady alebo s prísadou kyseliny sírovej.

Celkove sa ukazuje, že v konečnej fáze varenia je škodlivý vplyv kyseliny mravčej omnoho slabší, ako keď je prítomná hneď od začiatku varenia. Pri určitých podmienkach, napr. pri nižšom celkovom obsahu SO₂ vo varnej kyseline neprejaví sa nepriaznivo ani taká vysoká prísada ako použité 2 g/l nad množstvo normálne prítomné. Len pri vysokej teplote, napr. 150° C a s pomerne vysokým obsahom kyslíčnika siričitého môže dôjsť k značnému stmavnutiu látky čiže k čiernej várke, avšak bez podstatnejšieho vplyvu na odpad hrčoviny alebo na celkový výťažok.

Kyselina sírová sa ani v jednom prípade neprejavila výslovne škodlivá, t. j. nemala za následok stmavnutie látky, vyšší obsah lignínu pri určitom výťažku alebo vyšší odpad hrčoviny. Nemôže byť teda sama prítomnosť kyseliny sírovej na konci varenia príčinou čiernej várky, aspoň nie v množstve, aké sme použili a ktoré znamená zvýšenie obsahu H₂SO₄ v porovnaní s množstvom normálne prítomným na konci várky asi na dvojnásobok.

Pre výrobnú prax môžu mať uvedené zistenia asi tento význam:

Pri nízkej teplote varenia, napr. nižšie 145° C, ako to býva pri výrobe papiernickej celulózy, neprejaví sa škodlivo ani dost' značné množstvá organických látok, pochádzajúcich z predchádzajúcich várok, ako napr. kyseliny mravčej prechádzajúcej s odplynni alebo redukujúcich cukrov, ktoré sa môžu dostať do varnej kyseliny s odťahovanou varnou kyselinou. Toto čo do kvality celulózy potvrdzujú aj pomerne priaznivé skúsenosti závodov, ktoré pravidelne odťahujú určitú časť varnej kyseliny pri teplote 115—120° C a vracajú do varnej kyseliny pri výrobe papiernickej celulózy. Ani vznik nadnormálneho množstva kyseliny sírovej pri várke, zapríčinený rozkladom varnej kyseliny, sám osebe sa nemusí prejavíť nepriaznivo, a to ani pri vyššej teplote, aká sa používa pri výrobe viskózovej celulózy.

Naproti tomu pri teplotách 145—150° C ktoré sa bežne používajú pri viskózových várkach, môže kyselina mravčia a redukujúce cukry pôsobiť nepriaznivo. Kolísanie ich množstva môže zapríčiniť rôzne rýchly priebeh várky, takže niekedy prebehne várka veľmi rýchle a skončí sa prv, než by teplota dosiahla predpokladanú výšku okolo 145° C. inokedy zasa pri nízkom obsahu týchto

látok prebieha veľmi pomaly a vyžiada si zvýšenie teploty nad 145°C . Ich prítomnosť vôbec môže zapríčiniť vyšší odpad hrčoviny, tmavšiu farbu látky a horšiu bieliteľnosť pri odvarení na výťažok a viskozitu, obvyklé pri viskózovom varení.

Dôležitá je pritom okolnosť, že vysokotlakové odplyny, t. j. uvoľnené počínajúc plným tlakom varenia po tlak asi 2—2,5 atm, sa nijako škodlivo neprejavujú, čo znamená, že neobsahujú podstatné množstvá kyseliny mravčej alebo iných prehavých látok pôsobiacich škodlivo. Škodlivý vplyv sa prejaví až pridaním kondenzátov z úplného uvoľnenia tlaku, ako sa to normálne robí v rozprašovačoch (recipientoch). Prítom sa škodlivý vplyv zmenší, ak obsah celkového kysličníka siričitého klesne.

V tejto súvislosti sme ešte neobjasnili otázku, či rozhodujúcim je tu sám obsah celkového SO_2 alebo pomer celkového SO_2 k viazanému kysličníku siričitému čiže k obsahu zásady. Tak isto sme zatiaľ nezistovali, či by to mohli byť okrem kyseliny mravčej niektoré iné prehavé organické látky, ktoré sa prejavujú škodlivým vplyvom. Týmito otázkami sa budeme zaoberať pri inej príležitosti. V pokračovaní tejto práce opíšeme výsledky pri zisťovaní chemických zmien v celulóze v súvislosti s rôznymi podmienkami varenia.

Záver

V prvej časti tejto práce sme zistili, že na varenie viskózovej celulózy sulfitovým spôsobom zo smrekového dreva je výhodnejšie použiť kyselinu s nižším obsahom vápna. Keďže pritom treba počítať so zvýšeným nebezpečenstvom kondenzácie lignínu, pokladali sme za dôležité zistiť, či kondenzáciu spôsobuje znížený obsah zásady sám osebe, alebo sú tu iné príčiny, ktoré pôsobia nezávisle alebo v spojení s nižším obsahom zásady túto kondenzáciu zapríčiňujú.

Keď sme pri varení viskózovej celulózy znížili obsah CaO na 0,5—0,6%, čo zodpovedalo v pomere k váhe dreva menej ako 5% viazaného kysličníka siričitého, a použili sme pritom chemicky čisté suroviny, nenastala kondenzácia lignínu ani vo forme vyššieho odpadu hrčoviny ani vo forme počínajúcej čiernej várky, prejavujúcej sa tmavšou farbou nebielenej látky a zhoršenou bieliteľnosťou. Prítom sme mohli zvýšiť teplotu impregnácie až na 115°C bez toho, že by sa bol prejavil akýkoľvek nepriaznivý vplyv. Zníženie zásady nie je teda príčinou kondenzácie lignínu samo osebe.

Hľadali sme preto príčinu kondenzácie v škodlivých primiešaniach pochádzajúcich zo samého sulfitového varenia a zistili sme, že kyselina mravčia súhlasne s údajmi v literatúre silne zvyšuje sklon ku kondenzácii podobne ako redukujúce cukry. Kyselina lignosulfónová sa ukázala neškodnou a kyselina octová mala vyslovene priaznivý vplyv v zmysle určitého zabraňovania kon-

denzácii. Kondenzáty z predehádzajúcej várky pridané do varnej kyseliny pôsobili rôzne podľa toho, či pochádzali z nízkotlakových alebo vysokotlakových odplynov. Prvé pôsobili vyslovene škodlivo, kým druhé boli bez účinku. Odfahovaná varná kyselina a výluh z viskózovej várky sa prejavili nepriaznivo. Kyselina mravčia značne urýchlila priebeh várky, tak isto ako aj nízkotlakový kondenzát, nie však redukujúce cukry. Acidita výluhu s prísadou kyseliny mravej, octovej a výluhu bola značne vyššia ako s čistou varnou kyselinou.

V ďalšom sme skúmali, prečo tieto látky nepôsobia nepriaznivo pri každej várke, keďže vznikajú pri každom sulfitovom varení a sú na konci várky vždy prítomné. Na to sme prerušili várku pri výťažku asi 55% na drevo a na dovarenie sme do varnej kyseliny pridávali kyselinu mravčiu, octovú a sírovú v množstvách 2,0, 2,0 a 1,5 g/l. Obsah SO_2 sme pred dovarením upravili na rôznu výšku.

Kyselina mravčia spôsobila urýchlený pokles viskozity a výťažku, zvýšený zvyšok nerozvarného dreva (hrčoviny), zvýšený obsah lignínu v nebielenej látke a tmavšiu farbu, avšak tento vplyv bol pri 145°C ešte nepatrný a prejavil sa zreteľne len pri teplote dovárania 150°C . Acidita výluhu po dovarení bola vyššia ako s varnou kyselinou bez prísady. Všetky tieto zjavy sa prejavili len vtedy, keď obsah SO_2 pri dovarení bol 2,0 a 1,1%. Ak sme ho však znížili na 0,4%, neprejavil sa ani jeden z uvedených účinkov kyseliny mravej.

Prísada kyseliny octovej sa prejavila v spomalenom poklese viskozity a výťažku, v nižšom odpade hrčoviny, v zníženom obsahu lignínu a v svetlejšej farbe nebielenej látky. Acidita výluhu zostala nižšia ako bez prísady.

Prísada kyseliny sírovej v porovnaní s dovarením bez prísady sa nijako škodlivo neprejavila.

Z týchto výsledkov sa vyvodzuje dôsledok, že škodlivé primiešaniny pochádzajúce zo samej sulfitovej várky sa prejavujú len vtedy, keď sú prítomné od začiatku várky. Vo fáze dovárania sa ich vplyv neprejaví v značnej miere, ani keď ich množstvo podstatne stúpne oproti normálne prítomnému, pokiaľ teplota varenia nie je príliš vysoká. Z toho vyplýva, že pri varení papiernickej celulózy, pri teplote najviac do 140°C sa nemusia vôbec prejavíť, avšak pri varení viskózovovej celulózy, kde konečná teplota býva až nad 145°C , môžu už mať škodlivý vplyv, najmä vtedy, keď boli čiastočne prítomné už v použitej varnej kyseline.

Súhrn

Skúmal sa vplyv zníženia koncentrácie zásady pri sulfitovom varení smrekového dreva na kondenzáciu lignínu v dreve pozorovaním obsahu hrčoviny,

znakov čiernej várky, ako aj vlastností získanej celulózy. Zníženie obsahu zásady nemá nepriaznivý vplyv, ale škodlivo pôsobia niektoré primiešaniny dostávajúce sa do varnej kyseliny odplynovaním z výluhu predchádzajúcich várok. Najviac pôsobí kyselina mravčia a redukuje cukry, kým prečistená kyselina lignosulfónová sa ukázala neškodnou a kyselina octová pôsobila zreteľne priaznivo.

Vplyv primiešanií sa sledoval aj v konečnej fáze várky po jej prerušení a úprave varnej kyseliny primiešaninami. Nepriaznivý vplyv sa prejaví len vtedy, keď obsah SO_2 je vyšší ako 0,4%. Celkom sa účinok škodlivých primiešanií prejavuje, keď sú prítomné už v prvých fázach várky, a to viac pri várke viskózovej celulózy, keď konečná teplota dosiahne 140—145° C

О СУЛЬФИТНОМ СПОСОБЕ ВАРКИ ВИСКОЗОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ (II).

Низкое содержание извести и конденсация лигнина

ИВАН СЛАВИК

Словацкая Академия Наук, Институт химической технологии органических соединений, научно-исследовательская лаборатория целлюлозы, Братислава

Выводы

Исследовано влияние понижения концентрации щелочи при сульфитной варке целлюлозы из еловых деревьев, на конденсацию лигнина в дереве. При этом использовано определение количества суков, признаков черной варки и свойств получаемой целлюлозы. Понижение содержания щелочи не оказывает неблагоприятное влияние, но вредными оказались некоторые примеси, которые попадают в варочную кислоту в течение варки или при обезгаживании щелока, получаемого из предыдущих варок. Более всего действует муравьиная кислота и редуцирующие сахара, между тем, как очищенная лигносульфо кислота оказалась безвредной и уксусная кислота действует благоприятно.

Влияние примесей исследовано в заключительной фазе варки, после ее прекращения и обработки варочной кислоты путём прибавления примесей. Неприятное влияние проявляется только тогда, если содержание SO_2 выше чем 0,4%. Действие вредных примесей становится заметным, если они присутствуют уже в первых фазах варки, именно более при варке вискозовой целлюлозы, если окончательная температура достигает значения 140—145°

Получено в редакции 13-го мая 1954 г.

ÜBER DIE SULFITKOCHUNG DER VIKOSECELLULOSE (II). NIEDRIGER KALKGEHALT UND KONDENSATION DES LIGNINS

IVAN SLÁVIK

Laboratorium für Celluloseforschung am Institut für Chemische Technologie organischer Stoffe der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurde der Einfluss der Erniedrigung der Basenkonzentration bei der Sulfitkochen von Fichtenholz auf die Kondensation des Lignins im Holz geprüft, und zwar sowohl durch Beobachtung des Gehaltes an sogen. Ästestoff, durch Beobachtung der Zeichen der

Schwarzkochung, als auch der Eigenschaften der gewonnenen Cellulose. Die Erniedrigung des Basengehaltes hat keinen ungünstigen Einfluss, dagegen wirken einige Begleitstoffe schädlich, die sich in der Kochsäure im Verlaufe der Kochung einfinden oder die aus der Ablauge durch Entgasung aus der Ablauge der vorhergegangenen Kochungen stammen. Am meisten wirkt ein die Ameisensäure und die reduzierende Zuckerarten, wogegen sich gereinigte Ligninsulfosäure als unschädlich erwies und Essigsäure geradezu eine deutlich günstige Wirkung aufwies.

Der Einfluss der Begleitstoffe wurde auch in der Schlussphase der Kochung nach ihrer Unterbrechung und Zusatz von Begleitstoffen zur Kochsäure verfolgt. Ein ungünstiger Einfluss kommt nur dann zum Ausdruck, wenn der SO_2 -Gehalt mehr als 0,4% beträgt. Im grossen und ganzen macht sich die Wirkung schädlicher Begleitstoffe nur dann bemerkbar, wenn sie schon in den ersten Phasen der Kochung anwesend sind, und zwar mehr bei der Kochung der Viskosecellulose, wenn die Endtemperatur 140—145° C erreicht.

In die Redaktion eingelaufen den 13. V 1954

LITERATÚRA

1. Slávik I., Chem. zvesti 6, 367 (1954).
2. Rozenberger N. A., Bumažnaja promyšlenost 28, č. 1, 13; č. 2, 14; č. 3, 14 (1953).
3. Hart J. S., Strapp R. K., Pulp Paper Mag. Can. 52, 148 (1951).
4. Hägglund E., Zellstoff u. Papier 14, 490 (1934).
5. Hägglund E. a spol., Zellstoff u. Papier 15, 482 (1935).
6. Hägglund E., Das Papier 7, 41 (1953).
7. Gamm W., Zellstoff u. Papier 2, 99 (1952).
8. Stockman L., Svensk Papperstidn. 54, 621 (1951).
9. Hägglund E., Stockman L., Paper Mill News 75, č. 12, 44 (1952).
10. Schwalbe C. G., Papierfabrikant, jubilejné číslo 1927, 83.
11. Routala O., Sevón J., Cellulosechemie 10, 97 (1929).
12. Hägglund E., Papierfabrikant 26, 657 (1928).
13. Staník V., Papír a celulosa 9, 66 (1954).

Došlo do redakcie 13. V 1954