

O SULFITOVOM VARENÍ VISKÓZOVEJ CELULÓZY (X) O PÔSOBNÍ FURFURALU NA ROZKLAD VARNEJ KYSELINY PRI SULFITOVEJ VÁRKE

IVAN SLÁVIK

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

Pri sulfitovej várke drevných surovín vzniká z prítomných pentózanov cez pentózy určité množstvo furfuralu. Časť tohto furfuralu zostáva do konca várky nezmenená a pri konečnom odplynovaní prchá s vodnou parou, čím sa dostáva v regenerácii do novopripravovanej varnej kyseliny. V prevádzkových varných kyselinách dosahuje jeho množstvo obyčajne asi do 0,5 g/l [1] a tento obsah nijako ďalej nestúpa, čo poukazuje na jeho rozklad v priebehu varenia. Aké množstvá furfuralu pribudnú k tomuto množstvu v priebehu várky a aké môže byť maximálne množstvo, prítomné vo varnej kyseline ku koncu várky, nie je známe.

Ak sa pridá do varnej kyseliny pred várkou 1,5 g/l furfuralu, spôsobuje táto prísada jednak urýchlenie sulfitovej várky, jednak zhoršenie výsledku, prejavujúce sa vyšším odpadom hrčoviny, horšou bieliteľnosťou a tmavšou farbou odvarenej celulózy [1]. Furfural teda zvyšuje sklon ku kondenzácii lignínu pri sulfitovej várke.

Na začiatku várky je prítomný furfural vystavený účinku kyseliny s vyšším obsahom kyslíčnika siričitého a s pomerne vysokým obsahom tlmiča, zásady. Ku koncu várky, keď aj obsah furfuralu musí byť podstatne vyšší než na začiatku, je furfural vystavený účinku kyseliny s nižším obsahom SO_2 , avšak s vyššou aciditou, lebo prítomná zásada sa postupom várky viaže na kyselinu lignín-sulfónovú a na kyselinu sírovú, ktorá vzniká rozkladom kyslíčnika siričitého. Aby bolo možné vysvetliť pôsobenie furfuralu na priebeh a výsledok sulfitovej várky, treba predovšetkým objasniť jeho vzájomné pôsobenie s roztokmi kyslíčnika siričitého pri podmienkach zodpovedajúcich týmto fázam sulfitovej várky. Dosiaľ nie je z literatúry o tomto vzájomnom pôsobení nič známe.

Experimentálna časť

Toto vzájomné pôsobenie roztokov kyslíčnika siričitého a furfuralu pri vyšších teplotách sme sa pokúsili objasniť tak, že sme zahrievali tlmené i netlmené roztoky SO_2 s prísadou čerstvo predestilovaného furfuralu v zatavených sklenených rúrkach alebo v kadičke vloženej do autoklávu po 3 ½ hod. na 150 °C, tak ako sme to opísali v našej predchádzajúcej práci [2]. Roztoky po zahrievaní sme analyzovali tak isto spôsobom opísaným v tejto práci, s odchýlkou jedine pri určovaní prítomných polytionátov.

V uvedenej práci sme obsah polytionátov vypočítavali tak, že sme v roztoku neutralizovanom uhličitanom bárnatým určili síru vo forme SO_2 , $\text{S}_2\text{O}_3''$, síranov, načo sme

celkovú prítomnú síru zoxydovali alkalickým peroxydom vodíka na sírany. Pri roztokoch zahrievaných s prísadou furfuralu sme nemohli takto postupovať, lebo tu — ako uvedieme v ďalšom — vznikli kondenzačné produkty furfuralu s povahou sulfónových kyselín, ktoré pri alkalickkej oxydácii odštiepovali v značnom množstve síru vo forme síranov. Použili sme preto titračnú metódu s chloridom ortuťnatým [3], pri ktorej sa z tiosíranov i z polytionátov uvoľňuje množstvo kyseliny, ktoré je priamo úmerné obsahu uvoľniteľnej síry. Keďže na dosiahnutie dostatočnej presnosti je tu potrebné viac roztoku, mohli sme toto stanovenie vykonať len tam, kde sme mali viac roztoku k dispozícii, t. j. po zahrievaní v kadičke alebo vo viacerých zatavených rúrkach súčasne.

K analytike roztokov obsahujúcich fural treba ešte dodať, že jodometricky sa tu stanoví menej SO_2 , než sme do roztoku pridali, lebo časť sa viaže na furfural labilne, aldehydicky. Ani titráciou aldehydicky viazaného SO_2 podľa E. Adlera [4] sme nezistili celé pridané množstvo kyslíčnika siričitého, preto uvádzame vo výsledkoch len priamu titráciu s jódom.

Množstvo nerozloženého furfuralu po zahrievaní sme určili tak isto, len keď sme mali viac roztoku k dispozícii, a to v jednom prípade (pokus 4). Z pôvodne pridaných 10 g/l furfuralu sme zistili po zahrievaní 1,74 g/l. Výsledky pokusov sú v tab. 1.

V roztokoch tlmených prísadou 0,8—1,0 % NaOH furfural len málo urýchlil rozklad kyslíčnika siričitého, takže vzniklo len omálo viac kyseliny sírovej a tiosíranov ako bez prísady. Elementárna síra sa tu vôbec nevylúčila. S klesajúcou prísadou zásady sa stupňuje urýchlňovací vplyv furfuralu a v netlmenom roztoku je už veľmi výrazný. Od prísady 0,2 % NaOH dolu sa už vylučovala aj elementárna síra. So stúpajúcim urýchlňovacím vplyvom furfuralu stupňovalo sa i zafarbenie roztokov, takže s najnižšími prísadami NaOH sme už získali roztoky tmavohnedé až čierne, podobnej farby ako veľmi tmavý sulfitový výluh.

Pomer uvoľniteľnej síry (t. j. súčtu síry elementárnej a uvoľniteľnej z tiosíranov a polytionátov) ku vzniknutej kyseline sírovej bol pri nízkom stupni rozkladu, t. j. v silnejšie tlmených roztokoch blízky teoretickému (1 : 6,1). Pri vyššom stupni rozkladu javí táto hodnota tendenciu vyslovene k zvýšenému obsahu kyseliny sírovej, než by zodpovedalo síre v prípade samooxydácie. Toto sa zdá poukazovať na určitý oxydačný účinok furfuralu na kyslíčnik siričitý.

Pri takomto oxydačnom účinku by museli vznikať redukčné splodiny furfuralu, ako napr. furfurylalkohol, alebo by musela tmavá kondenzačná splodina znamenať oproti furfuralu látku menej oxydovanú. Furfurylalkohol sa nám však zatiaľ nepodarilo analyticky dokázať.

Tmavá kondenzačná splodina ukazuje nielen zafarbením, ale aj inými vlastnosťami mnohú podobnosť s kyselinou lignínsulfónovou. Nadbytkom vápna sa značná časť vyvráža, filtrát však zostane tmavšie zafarbený než zo sulfitového výluhu. S aromatickými amínmi, napr. s α -naftylamínom vylúči sa po určitej dobe tmavá zrazenina a filtrát zostane jasnohnedý. Zahrievaním s koncentrovanou kyselinou soľnou vylúči sa tmavá zrazenina. Tento zárok sme museli použiť pri stanovení síranov v netlmených alebo málo tlmených roztokoch po zahrievaní, tak ako sa predpisuje pre stanovenie síranov v sulfitových výluhoch [5].

Pri odparovaní tmavých roztokov s pomerne vysokým obsahom voľnej kyseliny sírovej prebiehala kondenzácia ďalej a vylúčila sa hrubá čierna zrazenina. Takúto nerozpustnú látku sme pripravili zo zahrievaných roztokov bez prísady NaOH tak, že sme ich postupne odparovali a pred vylúčením čiernej zrazeniny sme odfiltrovali vylúčenú síru vzniknutú rozkladom tiosíranov a polytionátov. Ďalším odparovaním vzniknutú tmavú zrazeninu sme zahrievali so zriedenou kyselinou soľnou na odstránenie prípadných

Tabuľka 1

Pokus č.	Kyselina			Zahrie- vané	Po zahrievaní							
	% SO ₂	% NaOH	g/l fural		% SO ₂	% H ₂ SO ₄	% S ₂ O ₃	% síra	% pokles SO ₂	Uvoľni- teľná síra %	S : H ₂ SO ₄	Farba roztoku
1	2,30	0	10,0	v rúrke	1,60	0,845	0,134	0,083	30,5	—	1 : 6,98	čierna
2	3,52	0	10,0	v rúrke	1,73	1,760	0,246	0,160	50,9	—	1 : 7,65	čierna
3	4,35	0	10,0	v troch rúrkach	2,18	1,575	0,024	0,188	50,0	0,023	1 : 7,52	čierna
4	4,44	0	10,0	v ka- dičke	2,06	2,030	0,140	0,215	53,6	0,056	1 : 7,49	čierna
5	3,01	0,2	10,0	v rúrke	1,48	1,566	0,115	0,189	50,8	—	1 : 7,05	čierna
6	3,01	0,6	10,0	v rúrke	1,86	0,518	0,196	0	38,2	—	1 : 9,25	jasno- hnedá
7	2,95	0,8	10,0	v rúrke	2,21	0,230	0,129	0	25,0	—	1 : 6,23	bez- farebná
8	2,88	1,0	10,0	v rúrke	2,56	0,126	0,084	0	11,1	—	1 : 5,48	bez- farebná
9	2,94	0	0	v rúrke	2,08	0,805	0,087	0,097	29,3	—	1 : 6,59	—
10	3,04	0,8	0	v rúrke	2,80	0,154	0,078	0	5,3	—	1 : 6,69	—

Pod uvoľniteľnou sírou treba rozumieť súčet síry pochádzajúcej z tiosíranov a z polytionátov.

stôp popola a po vysušení sme ju ešte extrahovali chloridom uhličitým na dokonalé odstránenie elementárnej síry. Takýto preparát mal elementárne zloženie:

C	51,28 %
H	3,84 %
S	10,62 %
O	34,26 % (z rozdielu)

Síra je v tejto zlúčenine prítomná s najväčšou pravdepodobnosťou vo forme sulfo-skupiny, na čo poukazuje rozpustnosť bárnatej soli vo vode. Odpočítaním SO_3H od uvedeného zloženia dostaneme zvyšok, v ktorom pomer jednotlivých prvkov bude:

C	70,12 %
H	4,88 %
O	25,0 % (z rozdielu)

Oproti furfuralu, ktorého obsah kyslíka je 33,3 %, znamená teda kondenzačná splo-dina skutočne menej oxydovanú zlúčeninu, takže oxydačný účinok furfuralu na kyslíčnik siričitý je pravdepodobný.

Diskusia

Furfural znamená iný typ látky pôsobiacej na rozklad roztokov kyslíčnika siričitého než glukóza, kyselina mravčia alebo kyselina tiosírová, resp. tiosí-rany. Pri týchto látkach ide vo všeobecnosti o redukujúci vplyv, aj keď v prí-pade tiosíranov nie je zatiaľ jasné, či je redukujúci účinok podstatou ich pôso-benia. Spoločné je pri pôsobení týchto látok, že urýchľujú rozklad kyslíčnika siričitého najmä v tlmených roztokoch obsahujúcich ióny HSO_3^- , kým v ne-tlmených roztokoch pôsobia urýchľujúcim účinkom omnoho menej.

Naproti tomu furfural veľmi málo pôsobí práve v tlmených roztokoch a jeho urýchľujúci vplyv sa výrazne prejavuje len v roztokoch netlmených alebo tak málo tlmených, že vznikajúca kyselina sírová stačí viazať prítomnú zásadu, takže ku koncu pokusu už budú také isté podmienky ako v roztoku vôbec netlmenom. Tento rozdiel súvisí s okolnosťou, že furfural nepôsobí ako re-dukovadlo, ba práve naopak, zdá sa pôsobiť ako oxydovadlo. Práve uvedené redukujúce látky, tým že pôsobia aj v tlmených roztokoch, urýchľujú pri pod-mienkach várky rozklad varnej kyseliny a ľahko vytvárajú podmienky pre kondenzáciu lignínu, zatiaľ čo furfural bude výraznejšie pôsobiť až vtedy, keď zásada varnej kyseliny už bude viazaná na silnejšie kyseliny.

Takéto podmienky budú práve na konci várky a aj obsah furfuralu vo varnej kyseline bude tu najvyšší, lebo k množstvu prípadne vnesenému s pôvodnou varnou kyselinou pribudne množstvo vznikajúce hydrolýzou pentózanov a ďalším rozkladom pentóz. Tu sa môže vplyv furfuralu prejaviť tak, že jeho kondenzácia na tmavé produkty prispeje k tmavému zafarbeniu výluhu, ktoré dlhým zahrievaním pri vysokej acidite môžu ďalej kondenzovať na látky ne-rozpustné vo vode, vylúčiť sa na vláknach a tým zhoršiť ich vzhľad i bielitel-

nosť. Týmto by sa dal vysvetliť známy jav, že dlhým varením pri vysokej teplote sa získajú vlákna tmavo zafarbené a veľmi ťažko bieliteľné. Menší účinok bude mať furfural na rozvarenie drevnej suroviny, avšak aj tu je možný prípad, že pri nedostatočnej impregnácii, kde obsah SO_2 prenikne do štiepok rýchlejšie než zásada, vznikne lokálne vo vnútri štiepok z pentózanov furfural spôsobujúci pri ďalšom zahrievaní vznik kondenzačných produktov, ktoré potom znemožňujú rozvarenie.

Rozkladom furfuralu na tmavé kondenzačné produkty možno vysvetliť aj jav, prečo sa v prevádzkových varných kyselinách nenahromadí furfural nad určitú pomerne nízku koncentráciu. Prevažná časť furfuralu vzniknutého pri várke ihneď skondenzuje a s odplynmi odchádza do regenerácie len pomerne malé množstvo.

Z našej práce ďalej vyplýva, že látky spôsobujúce tmavé zafarbenie sulfitového výluhu a pokladané všeobecne za lignínsulfónany môžu sčasti pozostávať aj z kondenzačných produktov, a to jednak cukrov [2], jednak furfuralu. Ako vplývajú pri takejto kondenzácii navzájom cukry, furfural, prípadne aj lignín, zatiaľ sme neskúmali.

Súhrn

Sledoval sa vplyv furfuralu na rozklad kysličníka siričitého pri zahrievaní priebehom 3 1/2 hod. na 150 °C v tlmených a netlmených roztokoch. Zistilo sa, že v tlmených roztokoch furfural len veľmi málo urýchľuje rozklad kysličníka siričitého, kým v netlmených roztokoch ho urýchľuje veľmi značne a sám sa pri tom rozkladá za vzniku tmavých kondenzačných produktov. Podľa pomeru vzniknutej síry (vo forme elementárnej a uvoľniteľnej z tiosíranov a polytionátov) ku vzniknutej kyseline sírovej, ako aj podľa elementárneho zloženia tmavej kondenzačnej splodiny predpokladá sa oxydačný účinok furfuralu na kysličník siričitý. Pri sulfitovej várke bude furfural pôsobiť najmä v konečnom štádiu, preto je aj menej škodlivý než látky redukujúcej povahy, urýchľujúce rozklad SO_2 aj v tlmených roztokoch. Tým, že sa furfural na konci várky rozkladá, nemôže sa v prevádzkových varných kyselinách nahromadiť vo väčšom množstve. Látky spôsobujúce tmavé zafarbenie sulfitového výluhu môžu čiastočne pozostávať aj z kondenzačných produktov furfuralu.

О СУЛЬФИТНОЙ ВАРКЕ ВИСКОЗНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ (X) О ДЕЙСТВИИ ФУРФУРАЛА НА РАЗЛОЖЕНИЕ ВАРОЧНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ СУЛЬФИТНОЙ ВАРКЕ

ИВАН СЛАВИК

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

Выводы

Было исследовано влияние фурфурала на разложение сернистого газа при нагревании в течении $3\frac{1}{2}$ часов при 150°C в регулированных и нерегулированных растворах. Было обнаружено, что в регулированных растворах фурфурал весьма незначительно ускоряет разложение сернистого газа, тогда как в нерегулированных растворах его действие является весьма значительным и сам он при этом разлагается, при чем получают продукты темного цвета. На основании отношения получившейся серы (в форме элементарной и уводящейся из тиосульфатов и политионатов) к возникшей серной кислоте а также и на основании элементарного сложения продуктов конденсации темного цвета, можно предполагать, что проходит окисляющее действие фурфурала на сернистый газ. При сульфитной варке фурфурал будет действовать главным образом в конечной фазе, поэтому он является и менее вредным, чем вещества восстанавливающих свойств, ускоряющие разложение SO_2 и в регулированных растворах. Вследствии того, что фурфурал разлагается в конце варки, он не может накапливаться в большом количестве. Вещества, способствующие темному окрашиванию сульфитного щелока, могут частично состоять из конденсированных продуктов фурфурала.

Поступило в редакцию 28. 12. 1958 г.

ÜBER DIE SULFITKOCHUNG VON VISKOSEZELLSTOFF (X) ÜBER DIE EINWIRKUNG VON FURFUROL AUF DIE ZERSETZUNG DER KOCHSÄURE BEI DER SULFITKOCHUNG

IVAN SLÁVIK

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

Zusammenfassung

Es wurde der Einfluss von Furfurol auf die Zersetzung von Schwefeldioxyd beim Erhitzen während $3\frac{1}{2}$ Stunden auf 150°C in gepufferten und ungepufferten Lösungen untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass Furfurol in gepufferten Lösungen die Zersetzung des Schwefeldioxyds nur sehr wenig beschleunigt, hingegen in ungepufferten Lösungen sehr bedeutend, und sich dabei selbst unter Bildung dunkler Kondensationsprodukte zersetzt. Nach dem Verhältnis des entstandenen Schwefels (in elementarer Form und freiwerdend aus Thiosulfaten und Polythionaten) zur gebildeten Schwefelsäure, ebenso auch nach der Elementarzusammensetzung des dunklen Kondensationsproduktes, wird eine oxydierende Wirkung des Furfurols auf Schwefeldioxyd angenommen. Bei der Sulfitkochung wird Furfurol hauptsächlich im Endstadium einwirken,

deshalb ist es auch weniger schädlich, als Stoffe reduzierenden Charakters, welche den Zerfall des SO_2 auch in gepufferten Lösungen beschleunigen. Da sich Furfurol am Ende der Kochung zersetzt, kann es sich in den Betriebskochsäuren nicht in grösserer Menge ansammeln. Jene Stoffe, welche eine dunkle Verfärbung der Sulfitlauge verursachen, können teilweise auch aus Kondensationsprodukten des Furfurols bestehen.

In die Redaktion eingelangt den 28. 12. 1958

LITERATÚRA

1. Slávik I., Chem. zvesti 9, 624 (1955). — 2. Slávik I., Chem. zvesti 12, 703 (1958). — 3. Kurtenacker A., *Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels*, Stuttgart 1938. — 4. Adler E., Svensk Papperstidn. 50, 261 (1947); Svensk Papperstidn. 50, č. 11B, 9 (1947). — 5. Tappi-standard T 629 m-48.

Došlo do redakcie 28. 12. 1958

Adresa autora:

Inž. Ivan Slávik, Bratislava, Lamačská 5.