ROZPUSTNOSŤ KYSLIČNÍKA SIRIČITÉHO VO VODNÝCH ROZTOKOCH KYSLÉHO SIRIČITANU SODNÉHO

VÁCLAV KUBELKA

Výskumný ústav priemyslu celulózy v Bratislave

Technológia výroby celulózy podlieha v posledných 10—15 rokoch značným zmenám. Jednou z veľkých zmien je stále častejšie používanie jednosýtnych varných roztokov so sodným alebo amónnym katiónom pri kyslom varení celulózy namiesto dosiaľ používaného vápenatého katiónu.

Tieto nové technológie prinášajú veľké hospodárske výhody a najmä použitie kyslého siričitanu sodného je neobyčajne sľubné, pretože malými zmenami vo výrobnom postupe umožňuje výrobu takého širokého sortimentu papierenských i chemických celulóz a polocelulóz ako nijaký z dosiaľ používaných postupov. Veľkou výhodou kyslého siričitanu sodného je aj možnosť regenerácie sodných solí z výluhov a súčasné zneškodnenie odpadových výluhov.

Napriek týmto výhodám a napriek tomu, že praktickej aplikácii varných postupov s kyslým siričitanom sodným sa venuje veľký počet pracovníkov na celom svete, po teoretickej stránke je k dispozícii najmenej podkladov.

Jednou z dôležitých hodnôt je znalosť rozpustnosti kysličníka siričitého vo vodných roztokoch sódy. Zatiaľ čo rozpustnosť SO_2 vo vode je dobre známa [1] — rovnako ako rozpustnosť SO_2 v roztokoch kyslého siričitanu vápenatého [2, 3], v roztokoch amoniaku [3, 5] alebo v roztokoch kyslého siričitanu horečnatého [4] — postrádame tieto údaje pre roztoky sódy, resp. kyslého siričitanu sodného.

Preto sme sa vo svojej práci pokúsili stanoviť tieto rozpustnosti za takých podmienok, ktoré sa v praxi vyskytujú pri výrobe celulózy, resp. polocelulózy. Ide teda o stanovenie rozpustnosti SO_2 v roztokoch kyslého siričitanu sodného o koncentrácii 0,2—2,0 N v závislosti od parciálneho tlaku SO_2 a od teploty.

Experimentálna časť

Pre pokusy sme použili metódu, ktorú navrhli R. Domanský a F. Rendoš [5]. Prístroj sme trochu upravili, aby ho bolo možné použiť i pre prácu za vyšších teplôt.

Celý prístroj sa vložil do sklenej zvonku izolovanej nádoby, ktorá sa pomocou Wobserovho ultratermostatu udržovala na požadovanej teplote. Na miešanie roztoku sme použili magnetickú miešačku, čo umožnilo pohodlne pracovať i za vákua. Kysličník siričitý sa privádzal rúrkou, hadovite stočenou a vloženou do temperovaného kúpeľa, aby prichádzajúci plyn bol ohriaty na rovnakú teplotu ako roztok. Prívodová rúrka pre SO_2 sa zaviedla až pod hladinu roztoku, čo urýchľovalo dosiahnutie rovnovážneho stavu. Odpadový plyn prechádzal najskôr spätným vodným chladičom, aby sa skondenzovala vodná para a roztok sa priebehom pokusu nezahusťoval.

Pracovný postup

Roztok sódy o požadovanej normalite sa vopred mimo aparatúry nasýtil SO_2 do približne požadovaného stupňa. Potom sa vložil do aparatúry a 4 hodiny za požadovaného tlaku, resp. podtlaku sa miernym prúdom zavádzal kysličník siričitý. Po tejto dobe sme absorpčnú banku uzavreli a pozorovali vákuometer. Keď nedochádzalo k znižovaniu tlaku v nádobke, odobrali sme vzorku na rozbor. Vzorkovanie roztoku sa robilo pomocou kapiláry zasahujúcej pod hladinu roztoku. Pri každom odoberaní vzorky sa tlak v aparatúre zvyšoval prídavkom dusíka. Vzorka sa odoberala do 40 % roztoku NaOH a vážila sa. To isté sa opakovalo po ďalších hodinách, t. j. koncom 5., 6. a 7. hod., takže z každého pokusu sa robili 4 rozbory. V prípade, že výsledky rozborov vzájomne nesúhlasili, celé stanovenie sme opakovali.

Analytické metódy

Vo vzorke sa stanovil SO_2 titračne 0,1 N jódom podľa T. P. Treadwella [6]; v každej vzorke sa celkový obsah sodíka stanovoval plameňovým fotometrom.

Výsledky

Vhodnosť aparatúry a reprodukovateľnosť výsledkov sme si overili stanovením rozpustnosti SO_2 v destilovanej vode pri 20 °C. Výsledky uvádzame v tab. 1.

Tabuľka 1

SO_2	g SO_2/100 g vody
700	9,69
703	9,72
698	9,70
402	5,63
398	5,60
403	5,62

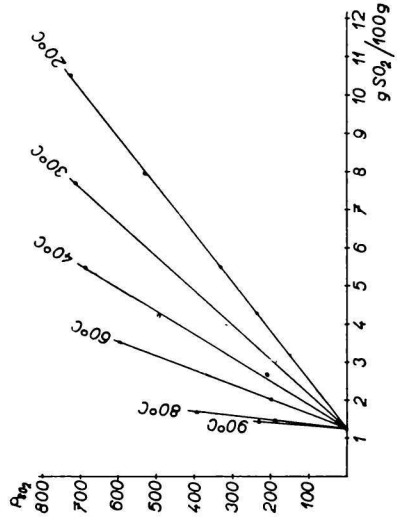
Ako je zrejmé, výsledky veľmi dobre súhlasia s hodnotami získanými R. Domanským, ako aj s hodnotami uvádzanými v literatúre a sú dobre reprodukovateľné.

V ďalších pokusoch sme stanovili rozpustnosť SO_2 v 0,2; 0,3; 0,5; 1,0 a 2,0 N roztokoch Na_2CO_3 pri teplotách 20, 30, 40, 60, 80 a 90 °C. Výsledky týchto stanovení sú znázornené na grafe 1 až 5.

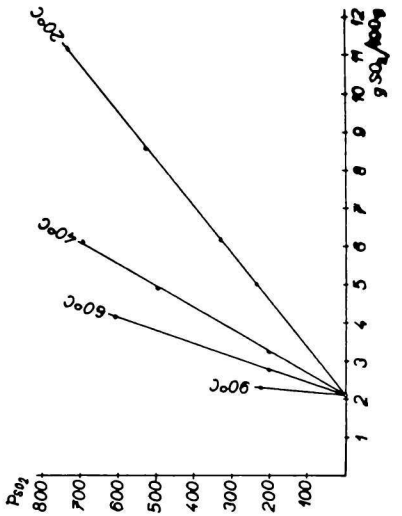
Priebeh kriviek naznačuje, že ani za zvýšených teplôt nedochádza k rozkladu kyslého siričitanu sodného a tým k znižovaniu obsahu viazaného SO_2. To isté zistil v rozmedzí nižších teplôt aj R. Domanský pre roztoky kyslého siričitanu amónneho.

Pre porovnanie uvádzame rozpustnosti SO_2 pri celkovom tlaku 760 mm Hg a teplotách 20—90 °C v tab. 2.

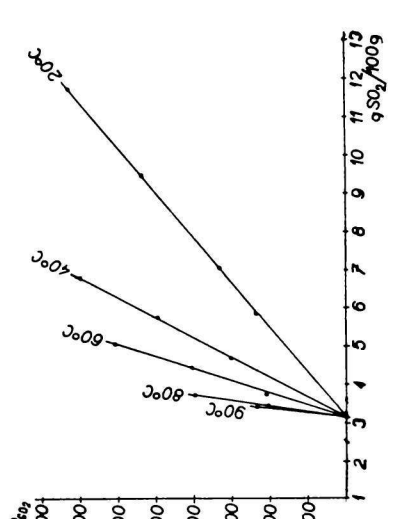
R. Domanský a F. Rendoš vo svojej práci zistili určitú anomáliu v rozpustnosti SO_2 (t. j. obsahu voľného SO_2) v rôzne koncentrovaných roztokoch amoniaku. Krivka znázorňujúca obsah voľného SO_2 v závislosti od koncentrácie amoniaku prechádzala minimom a pri koncentráciách nad 1 % NH_3 opäť stúpala. Tento jav sme pri našich pokusoch pri nízkych teplotách nepozorovali. Pri teplotách 60 °C je však obsah voľného SO_2 v roztoku 2 N vyšší než v roztoku 1,0 N. Pri teplote 90 °C potom obsah voľného SO_2 stúpa v závislosti od stúpajúcej normality roztoku už od koncentrácie 0,2 N.



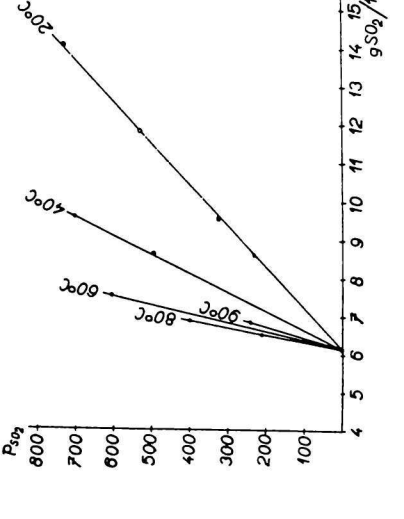
Obr. 1. Rozpustnosť SO_2 v 0,2 N roztoku $NaHSO_3$.



Obr. 2. Rozpustnosť SO_2 v 0,3 N roztoku $NaHSO_3$.



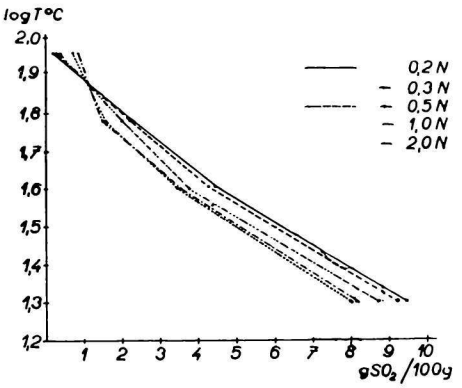
Obr. 3. Rozpustnosť SO_2 v 0,5 N roztoku $NaHSO_3$.



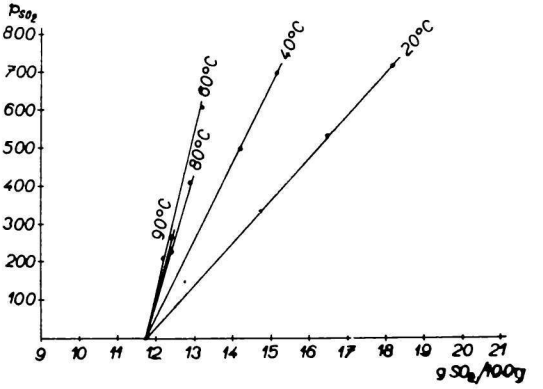
Obr. 4. Rozpustnosť SO_2 v 1,0 N roztoku $NaHSO_3$.

Je to obdobou javu, ktorý zistili R. Domanský a F. Rendoš. Minimum rozpustnosti sa so stúpajúcou teplotou posunuje smerom k nižším koncentráciám a stáva sa preto za vyššej teploty zjavnejším.

Závislosť obsahu voľného SO_2 za normálneho tlaku od teploty je znázornená na grafe 6. Ako vidieť, v rozmedzí 20—60 °C existuje medzi obsahom voľného SO_2 a teplotou



Obr. 5. Rozpustnosť SO_2 v 2,0 N roztoku $NaHSO_3$.



Obr. 6. Rozpustnosť SO_2 v závislosti od teploty.

Tabuľka 2

Rozpustnosť SO_2 za rôznych teplôt v g/100 g pri tlaku 760 mm Hg

Normalita N		20 °C	30 °C	40 °C	60 °C	80 °C	90 °C
0,2	celk. SO_2	10,71	7,80	5,69	3,53	1,68	1,44
	viaz. SO_2	1,26	1,26	1,26	1,26	1,26	1,26
	voľ. SO_2	9,45	6,54	4,43	2,27	0,42	0,18
0,3	celk. SO_2	11,31		6,38	4,17		2,33
	viaz. SO_2	2,10		2,10	2,10		2,10
	voľ. SO_2	9,21		4,28	2,07		0,23
0,5	celk. SO_2	11,85		6,89	5,14		3,43
	viaz. SO_2	3,13		3,13	3,13		3,13
	voľ. SO_2	8,72		3,76	2,01		0,30
1,0	celk. SO_2	14,27		9,66	7,62		6,98
	viaz. SO_2	6,12		6,12	6,12		6,12
	voľ. SO_2	8,15		3,54	1,50		0,86
2,0	celk. SO_2	18,70		15,20	13,27		12,43
	viaz. SO_2	11,72		11,72	11,72		11,72
	voľ. SO_2	7,98		3,48	1,55		0,71

približne logaritmická závislosť. Pri vyšších teplotách a vyšších koncentráciách sa však výsledky silne odchyľujú od priamky smerom k vyšším hodnotám voľného SO_2. Toto súhlasí s uvedenými výsledkami R. Domanského, ktoré zistil v roztokoch čpavku.

Výsledky tejto práce budú slúžiť ako podklad pre výpočty absorpčných zariadení kyslární celulózových závodov, pracujúcich so sodnou zásadou.

Súhrn

Stanovila sa rozpustnosť SO_2 vo vodných roztokoch kyslého siričitanu sodného pri teplotách 20—90 °C a koncentrácii sodnej soli 0,2—2,0 N.

Rozpúšťanie SO_2 sa aj v tomto prípade riadi Henryho zákonom. Obsah voľného SO_2 v roztokoch klesá za nízkych teplôt so stúpajúcou koncentráciou sodnej soli. Za vyšších teplôt však krivka znázorňujúca rozpustnosť voľného SO_2 prechádza minimom, dokonca pri teplote 90 °C sa rozpustnosť voľného SO_2 so zvyšovaním koncentrácie sodnej soli zvyšuje. Táto anomália sa pozorovala už skoršie pri roztokoch kyslého siričitanu amónneho [5].

Na stanovenie sa po určitých úpravách použila metóda, ktorú navrhol R. Domanský Veľmi dobre sa osvedčila.

РАСТВОРИМОСТЬ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ГИДРОСУЛЬФИТА НАТРИЯ

ВАЦЛАВ КУБЕЛКА

Исследовательский институт целлюлозной промышленности в Братиславе

Выводы

Было проведено определение растворимости SO_2 в водных растворах гидросульфита натрия при температуре 20—90 °C и концентрации соли 0,2—2,0 N.

Растворимость SO_2 проходит и в этом случае по закону Генри. Содержание свободного SO_2 в растворах понижается при низких температурах с повышающейся концентрацией натриевой соли. При высших температурах однако кривая, изображающая растворимость свободного SO_2, проходит минимумом и даже при температуре 90 °C растворимость свободного SO_2 увеличивается с увеличивающейся концентрацией соли. Эта аномалия была наблюдаема еще раньше у растворов гидросульфита аммония [5].

К определению был применен по оформлении метод Р. Доманского который оказался вполне пригодным для работы.

Поступило в редакцию 18. 9. 1958 г.

LÖSLICHKEIT VON SCHWEFELDIOXYD IN WÄSSRIGEN LÖSUNGEN VON NATRIUMBISULFIT

VÁCLAV KUBELKA

Forschungsinstitut für Celluloseindustrie in Bratislava

Zusammenfassung

Der Autor führte die Bestimmung der Löslichkeit von SO_2 in wässrigen Lösungen von Natriumbisulfit bei Temperaturen von 20—90 °C und einer Salzkonzentration von 0,2—2,0 N durch.

Das Auflösen von SO_2 richtet sich auch in diesem Falle nach dem Henryschen Gesetze. Der Gehalt an freiem SO_2 in den Lösungen sinkt bei niedrigen Temperaturen mit steigender Konzentration des Natriumsalzes ab. Bei höheren Temperaturen jedoch durchläuft die Kurve, welche die Löslichkeit des freien SO_2 veranschaulicht, ein Minimum, schliesslich aber steigt bei einer Temperatur von 90 °C die Löslichkeit des freien SO_2 mit der Konzentrationserhöhung des Natriumsalzes an. Diese Anomalie wurde bereits früher bei Lösungen von Ammoniumbisulfit [5] beobachtet.

Zur Vornahme dieser Bestimmung wurde, nach Anbringung bestimmter Abänderungen, eine von R. Domanský vorgeschlagene Methode angewendet, welche sich sehr gut bewährte.

In die Redaktion eingelangt den 18. 9. 1958

LITERATÚRA

1. Seidell A., *Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds*, New York 1940, 1457. — 2. Svatoň M., *Příprava varné kyseliny pro výrobu sulfitové celulosy*, Praha 1952, 149. — 3. TAPPI Data Sheets 148 a-e, Tech. Assoc. Pulp Paper Eng. (1948). — 4. TAPPI Data Sheets 164—171, Tech. Assoc. Pulp Paper Eng. (1956). — 5. Domanský R., Rendoš F., Chem. zvesti *11*, 413 (1957). — 6. Treadwell T. P., *Lehrbuch der analytischen Chemie II*, Wien 1941, 597.

Došlo do redakcie 18. 9. 1958

Adresa autora:
Dr. inž. Václav Kubelka, Bratislava, Lamačská 5, Výskumný ústav priemyslu celulózy.