

O SULFITOVOM VARENÍ VISKÓZOVEJ CELULÓZY (XI) ČASOVÝ PRIEBEH ROZKLADU VARNEJ KYSELINY S PRÍSADOU GLUKÓZY

IVAN SLÁVIK

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

V predchádzajúcich prácach sme opísali vzájomné pôsobenie kysličníka siričitého a rozličných látok vyskytujúcich sa v roztoku pri sulfitovej várke pri zahrievaní na 150 °C po dobu 3 ½ hod. [1]. Keďže pri sulfitovej várke sa môže vyskytnúť rôzne dlhá doba zahrievania na maximálnu teplotu várky, pokladali sme za potrebné prešetriť aj časový priebeh rozkladných reakcií.

Časový priebeh rozkladu roztokov kysličníka siričitého s prísadou cukrov skúmal E. Häggglund [2], avšak len v tlmených roztokoch a pri teplote omnoho nižšej. Nesledoval pri tom vzájomné oxydačno-redukčné pôsobenie kysličníka siričitého a cukrov kvantitatívne, zisťoval iba pokles obsahu SO₂ a cukrov v roztoku. H. W. Wood [3] sledoval vzájomné pôsobenie kyslého siričitanu amónneho a kyseliny mravčej pri dlhodobom zahrievaní vo vodnom kúpeli a zisťoval vznik tiosíranov a polytionátov. Túto prácu však nijako nemožno vzťahovať na podmienky vyskytujúce sa pri sulfitovej várke. Iné práce v takom smere, aký sme si vytýčili, v literatúre sa nenachádzajú.

Ku koncu sulfitovej várky, keď sa používa teplota blízka našej pokusnej teplote 150 °C, je už väčší podiel prítomnej zásady viazaný na silné kyseliny — kyselinu sírovú a kyselinu lignínsulfónovú. Ak chceme teda sledovať javy, ktoré tu môžu prebiehať medzi kysličníkom siričitým a cukrami, musíme voľiť roztok o vyššej acidite, netlmený prísadou zásady. Obsah cukrov býva v tomto štádiu várky vo varnej kyseline už značne vysoký, treba teda voľiť pomerne vysokú prísadu cukrov.

Experimentálna časť

Roztoky kysličníka siričitého s prísadou 10 g/l glukózy zahrievali sme priamo v autokláve z kyselinovzdornej ocele, s elektrickým vyhrievaním a s automatickou reguláciou teploty. Prípravu roztokov, ako aj plnenie do autoklávu sme robili pod atmosférou dusíka, aby sa vylúčil vplyv vzdušného kyslíka. Vyhriali sme na teplotu 150 °C; vzorky roztoku sme odoberali cez vzorkovací ventil a cez chladič ihneď po vyhriatí a ďalej každú hodinu, prípadne aj po ½ hod.

Preskúšali sme takto najprv roztok netlmený zásadou, so stredným obsahom kysličníka siričitého, aký býva pravdepodobný v štádiu dovárania. V ďalšom pokuse sme na porovnanie preskúšali aj roztok tlmený zásadou, a to s obsahom voľného SO₂ asi rovnakým, ako bol jeho celý obsah pri prvom pokuse. Pri treťom pokuse sme opäť zahrievali tlmený roztok, avšak s nižším celkovým obsahom SO₂, tak aby nevzniklo príliš mnoho kyseliny sírovej a roztok zostal tlmený až do konca pokusu.

Odobrané skúšky sme analyzovali podobným spôsobom, ako sme opísali v predchádzajúcich prácach [1]. Určovali sme kyslíčnik siričitý, sírany, tiosírany a elementárnu síru. Polytionáty sme určovali len na konci pokusu; v skúškach odobraných medzi zahrievaním sme ich zanedbali. Tak isto sme zanedbali aj prítomný aldehydický (labilne) viazaný kyslíčnik siričitý, ktorý pri zahrievaní s prísadou glukózy vždy vznikal, ba aj prípadné sulfónované cukry, ktoré možno v roztokoch zahrievaných s prísadou zásady predpokladať. K týmto otázkam sa vrátíme v ďalších prácach. Vo výsledkoch tejto práce však nie sú zachytené všetky formy vznikajúcich sírnych zlúčenín.

Tam, kde sa v priebehu zahrievania začala vylučovať elementárna síra, čo sa prejavilo zákalom roztoku, nemohli sme v odobraných malých vzorkách kyseliny určovať jej množstvo, lebo bolo pravdepodobné, že sa síra v autokláve usadzovala na dne a odobrané vzorky nezodpovedali priemeru. Síru sme síce v malých vzorkách stanovili, avšak len za tým účelom, aby sme ju mohli pripočítať k celkovej síre, ktorú sme na konci pokusu určovali odfiltrovaním, vysušením a extrakciou chloridom uhličitým v Soxhletovom prístroji. Pomer síry a kyseliny sírovej sme v priebehu zahrievania určovali len tam, kde sa ešte neobjavil zákal elementárnej síry. Ináč sme ho vypočítali až na konci pokusu.

Po skončení zahrievania sme odplynili do zriedeného sodného líhu a titrovaním sme stanovili množstvo nerozloženého SO_2 .

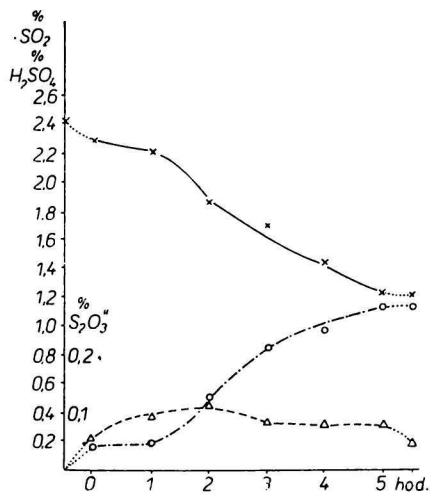
Výsledky sú uvedené v tab. 1—3 a znázornené na grafoch 1—3.

Tabuľka 1

Časový priebeh rozkladu pri 150°C . Kyselina s 2,40 % SO_2 , bez NaOH, 10 g/l glukózy

Doba pri 150°C	Zahrievaný roztok								
	% SO_2	% H_2SO_4	% $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	% S	% S z $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	% pokles SO_2	g/l reduk. cukry	S : H_2SO_4	Farba roztoku
0	2,27	0,159	0,056	0	—	5,4	10,0	1 : 9,94	bezfarebný
1	2,20	0,177	0,092	0	—	8,3	—	1 : 7,58	bezfarebný
2	1,85	0,512	0,115	zákal	—	22,9	7,50	—	jasnožltý
3	1,69	0,853	0,079	zákal	—	29,6	—	—	žltý
4	1,44	0,967	0,079	zákal	—	40,0	—	—	jasnohnedý
5	1,22	1,144	0,079	zákal	—	49,1	—	—	hnedý
Po odplynení	1,22	1,150	0,050	0,110	0,069	49,1	5,83	1 : 6,11	hnedý

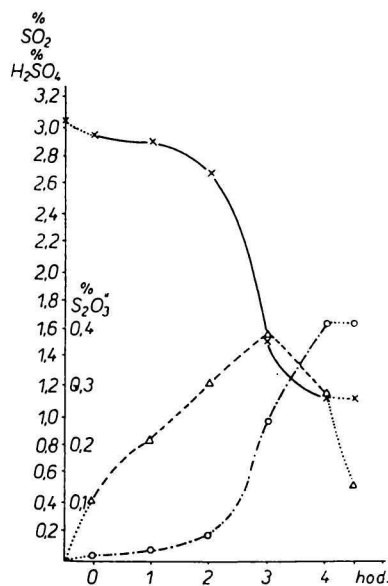
V tab. 1 sú výsledky zahrievania kyseliny bez tlmenia zásadou po dobu 5 hod. Pokles obsahu SO_2 , ako aj vznik kyseliny sírovej je do 1. hod. pomalý a nevylúčila sa tu ešte elementárna síra. Potom do 2. hod. nasleduje náhly spád obsahu SO_2 a vznik väčšieho množstva H_2SO_4 za súčasného objavenia sa zákalu elementárnej síry. Ďalší rozklad až do 5. hod. prebieha pomerne rovnomerne. V stúpaní množstva kyseliny sírovej však badať do 3. hod. malé spomalenie. Tiosírany stúpili po maximum za 2 hod., potom poklesli a udržali sa do konca na rovnakej výške. Odplynením nastali už len malé zmeny, okrem znač-



Obr. 1. Časový priebeh rozkladu netlmeného roztoku SO_2 pri 150 °C s prísadou 10 g/l glukózy.

×—×—×—×— % SO_2
 o—o—o—o— % H_2SO_4
 Δ—Δ—Δ—Δ— % $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

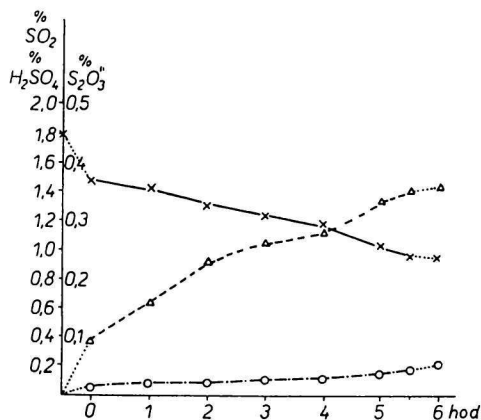
Do 0 hod.: vyhrievanie na 150 °C,
5—5 1/2 hod.: odplynovanie.



Obr. 2. Časový priebeh rozkladu roztoku SO_2 , tlmeneho 0,8 % NaOH, pri 150 °C, s prísadou 10 g/l glukózy.

×—×—×—×— % SO_2
 o—o—o—o— % H_2SO_4
 Δ—Δ—Δ—Δ— % $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Do 0 hod.: vyhrievanie na 150 °C,
4—4 1/2 hod.: odplynovanie.



Obr. 3. Časový priebeh rozkladu roztoku SO_2 , tlmeneho 0,8 % NaOH, pri 150 °C, s prísadou 10 g/l glukózy.

×—×—×—×— % SO_2
 o—o—o—o— % H_2SO_4
 Δ—Δ—Δ—Δ— % $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
 Do 0 hod.: vyhrievanie na 150 °C,
5 1/2—6 hod.: odplynovanie.

ného poklesu tiosíranov. Pomer síry ku kyseline sírovej je na začiatku — pri malom stupni rozkladu — nepresný, na konci pokusu sa rovná teoretickému číslu pre prípad samooxydácie. Farba roztoku prechádzala v priebehu zahrievania cez jasnožltú, jasnohnedú až po hnedú. Obsah redukujúcich cukrov bol ihneď po vyhriatí na 150 °C ešte nezmenený, potom rovnomerne a pomerne pomaly klesal.

Tabuľka 2

Časový priebeh rozkladu pri 150 °C. Kyselina s 3,04 % celk. SO_2 a s 0,8 % NaOH, 10 g/l glukózy

Doba pri 150 °C	Zahrievaný roztok								
	% SO_2	% H_2SO_4	% $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	% S	% S z $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	% pokles SO_2	g/l reduk. cukry	S : H_2SO_4	Farba roztoku
0	2,94	0,038	0,101	0	—	3,3	10,0	1 : 1,30	bezfarebný
1	2,88	0,071	0,214	0	—	5,2	6,84	1 : 1,20	bezfarebný
2	2,66	0,189	0,314	0	—	12,5	4,15	1 : 1,90	bezfarebný
3	1,51	0,974	0,392	zákal	—	50,3	3,14	—	jasnožltý
4	1,12	1,408	0,336	zákal	—	63,1	—	—	jasnohnedý
Po odplynení	1,12	1,410	0,131	0,221	0,015	63,1	3,06	1 : 5,20	jasnohnedý

V tab. 2 sú zachytené výsledky zahrievania kyseliny s prísadou 0,8 % NaOH po dobu 4 hod.

Až do 2. hod. prebiehal tu rozklad pomaly. Potom však došlo k veľmi náhlemu zrýchleniu rozkladu za vzniku veľkého množstva kyseliny sírovej a vylúčenia elementárnej síry. Do 4. hod. sa rozklad o niečo spomalil. Tiosírany stúpali takmer lineárne až do 3. hod. a dosiahli značnú výšku. Potom do 4. hod. málo poklesli. Pri odplynení nastala podstatná zmena len v obsahu tiosíranov, ktoré sa tu vo veľkej miere rozložili. Pomer síry ku kyseline sírovej je na začiatku vyjadrený nízkymi číslami. Prejavil sa tu teda redukčný vplyv glukózy. Na konci zahrievania sa pomer značne zvýšil, zostal však ešte vždy niečo pod teoretickou hodnotou. Farba roztoku zostala nezmenená až do 2. hod. Potom do 3. hod. sa prejavilo slabo žlté sfarbenie a do konca zahrievania roztok ešte stmavel. Nedosiahol však také hnedé zafarbenie ako v prvom pokuse. Redukujúce cukry klesali rýchlejšie a poklesli na nižšiu hodnotu.

V tab. 3 uvádzame výsledky zahrievania tlmenej kyseliny, s nízkym počiatočným obsahom SO_2 , po dobu 5½ hod.

Po celú dobu zahrievania sa tu nevylúčila elementárna síra, zato však obsah tiosíranov stále stúpala a dosiahol pomerne vysokú hodnotu. Množstvo kyseliny sírovej až do konca pokusu zostalo nízke. Pomer síry ku kyseline sírovej poukazuje na redukujúci vplyv glukózy až do konca pokusu. Farba roztoku zostala až do konca pokusu nezmenená. Redukujúce cukry klesali rýchle a na konci dosiahli veľmi nízku hodnotu.

Tabuľka 3

Časový priebeh rozkladu pri 150 °C. Kyselina s 1,80 % celk. SO₂ a s 0,8 % NaOH, 10 g/l glukózy

Doba pri 150 °C	Zahrievaný roztok								
	% SO ₂	% H ₂ SO	% S ₂ O ₃ ²⁻	% S	% S z S ₄ O ₆ ²⁻	% pokles SO ₂	g/l reduk. cukry	S : H ₂ SO	Farba roztoku
0	1,47	0,051	0,090	0	—	18,3	9,84	1 : 1,96	bezfarebný
1	1,41	0,070	0,157	0	—	21,7	6,88	1 : 1,58	bezfarebný
2	1,31	0,081	0,230	0	—	27,2	4,59	1 : 1,23	bezfarebný
3	1,22	0,082	0,265	0	—	32,2	—	1 : 1,08	bezfarebný
4	1,18	0,119	0,280	0	—	34,4	2,29	1 : 1,49	bezfarebný
5	1,02	0,154	0,336	0	—	43,7	—	1 : 1,60	bezfarebný
5½	0,96	0,184	0,350	0	—	46,6	2,29	1 : 1,84	bezfarebný
Po odply- není	0,96	0,205	0,354	0	0,038	46,6	2,29	1 : 2,02	bezfarebný

Diskusia

Konečným výsledkom týchto pokusov sme sa už zaoberali v práci [1a, tab. 4]. Tu doplníme naše pozorovania len rozborom vplyvu doby zahrievania.

Rozklad roztokov kysličníka siričitého za prítomnosti glukózy pri 150 °C javí vyslovene autokatalytický priebeh, pričom indukčná perióda je rôzne dlhá podľa toho, či je roztok netlmený alebo tlmený prísadou zásady, a v poslednom prípade aj podľa výšky obsahu celkového SO₂. Netlmený roztok s celkovým obsahom 2,40 % SO₂ vykazuje indukčnú periódu medzi 1. a 2. hod., zatiaľ čo roztok s 3,04 % celkového SO₂ a s 0,8 % NaOH má indukčnú periódu medzi 2. a 3. hod. Napokon tlmený roztok s tým istým obsahom NaOH, avšak len s 1,80 % SO₂ má indukčnú periódu dlhšiu ako 5½ hod., takže tu v priebehu pokusu vôbec nedošlo k autokatalytickej fáze rozkladu.

Zlom v rýchlosti reakcie je podstatne strnší v tlmenom roztoku než v netlmenom, takže v tlmenom roztoku i napriek dlhšej indukčnej perióde došlo k vyššiemu stupňu rozkladu za kratšiu dobu než v netlmenom roztoku. V obidvoch prípadoch súvisí autokatalytické zrýchlenie rozkladu s maximom obsahu tiosíranov. Toto maximum je však v netlmenom roztoku len 0,115 %, kým v tlmenom dosahuje až 0,392 %. V obidvoch prípadoch sa pri dosiahnutí maxima obsahu tiosíranov objavil zákal elementárnej síry, takže časť vznikajúcich tiosíranov sa už predtým musela rozložiť.

Odplynením sa prítomné tiosíraný rozkladali, avšak iba vtedy, keď pôvodný roztok bol netlmený; ak bol tlmený, dochádzalo k rozkladu len v tom prípade, keď vzniklo viac kyseliny sírovej, než odpovedá ekvivalentu pridanej zásady.

K otázke urýchľovacieho vplyvu tiosíranov možno na základe uvedených výsledkov povedať asi toto:

Okolnosť, že autokatalytické zrýchlenie rozkladu sa prejavuje pri maximálnom obsahu tiosíranov v roztoku, svedčí o vzájomnej súvislosti oboch, pričom však nie je možné bezpečne tvrdiť, či sú tiosíraný príčinou zrýchleného rozkladu alebo jeho následkom. Rovnako nie je zatiaľ možno zodpovedať otázku, či vznik väčšieho množstva kyseliny sírovej je podmienkou urýchľujúceho účinku tiosíranov alebo tak isto len jeho výsledkom. Keďže acidita roztoku závisí nielen od množstva vzniknutej kyseliny sírovej, ale aj od prítomného množstva kyslíčnika siričitého, zdá sa z uvedených 3 pokusov vyplývať, že acidita spôsobená spoločným účinkom voľného SO_2 a kyseliny sírovej je predsa podmienkou, aby vôbec došlo k autokatalytickej zrýchlenej fáze rozkladu za prítomnosti dostatočného množstva tiosíranov. Tieto javy sa v niektorej našej ďalšej práci pokúsime vysvetliť na základe teórie o reťazovej povahe rozkladnej reakcie za účasti voľných radikálov.

Pokiaľ ide o význam týchto pozorovaní pre praktické sulfitové varenie, možno povedať, že pri teplotách okolo 150°C , aké sa vyskytujú pri varení viskózovej celulózy, budú používané doby zahrievania na takéto teploty dostatočné na to, aby došlo k rýchlemu rozkladu varnej kyseliny, a to aj v tom prípade, keď kyselina po vyhriatí na konečnú teplotu bude obsahovať ešte dosť disponibilnej zásady. Len pri nízkom obsahu SO_2 , t. j. pri nízkom tlaku varenia a pri pomerne vysokom obsahu zásady by doba potrebná na začatie zrýchlenej fázy rozkladu bola príliš dlhá, čo zrejme súvisí s dlhým trvaním várky pri takýchto podmienkach.

Všetky tie javy, ktoré podľa našej predchádzajúcej práce [1a] prebiehajú medzi kyslíčnikom siričitým a cukrami, môžu teda prebiehať pri podmienkach dovárky viskózovej celulózy a v časovom rozpätí, ktoré tu býva k dispozícii.

Súhrn

Sledoval sa časový priebeh rozkladu roztokov kyslíčnika siričitého s prísadou glukózy pri 150°C , a to jednak netlmeného roztoku, jednak dvoch roztokov tlmených prísadou NaOH s rôznym obsahom SO_2 . V netlmenom, ako aj v tlmenom roztoku s vyšším obsahom celkového SO_2 došlo v krátkom čase k značnému autokatalytickému zrýchleniu rozkladu, čo sa prejavilo poklesom obsahu SO_2 , vznikom veľkého množstva kyseliny sírovej, tiosíranov a elementárnej síry. V tlmenom roztoku s nižším obsahom SO_2 nedošlo v priebehu pokusu k takémuto zrýchleniu. Obsah tiosíranov bol v tlmených roztokoch podstatne vyšší než v netlmených.

Diskutuje sa o otázke súvislosti zrýchlenia rozkladu s obsahom tiosíranov v roztoku, ako aj s aciditou, pochádzajúcou jednak z množstva prítomného kyslíčnika siričitého, jednak zo vznikajúcej kyseliny sírovej.

Konštatuje sa, že doby obvyklé vo fáze dovárky viskózovej celulózy sú dostatočné na to, aby došlo k zrýchlenému rozkladu varnej kyseliny.

О СУЛЬФИТНОЙ ВАРКЕ ВИСКОЗНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ (XI) СКОРОСТЬ РАЗЛОЖЕНИЯ ВАРОЧНОЙ КИСЛОТЫ С ПРИДАЧЕЙ ГЛЮКОЗЫ

ИВАН СЛАВИК

Отдел древесины, целлюлозы и искусственных волокон Химического института
Словацкой академии наук в Братиславе

Выводы

Была исследована скорость разложения растворов сернистого ангидрида с придачей глюкозы при 150 °C а то неприглушенного а также двух растворов приглушенных придачей NaOH с разным содержанием SO₂. В неприглушенном растворе а также в приглушенном с высшим содержанием общего SO₂ было обнаружено в течении короткого времени значительное автокаталитическое ускорение, что проявилось понижением содержания SO₂, возникновением большого количества серной кислоты, тиосульфатов и элементарной серы. В приглушенном растворе с меньшим содержанием SO₂ не было обнаружено в течении опыта такого ускорения. Содержание тиосульфатов в приглушенных растворах было значительно высшим, чем в неприглушенном.

Обсуждается вопрос зависимости ускорения разложения на содержании тиосульфатов в растворе а также и на кислотности, возникающей как из присутствующего сернистого ангидрида так и из получающейся серной кислоты.

Констатируется, что обычное время фазы доварки вискозовой целлюлозы является достаточным для того, чтобы произошло ускоренное разложение варочной кислоты.

Поступило в редакцию 21. 4. 1959 г.

ÜBER DIE SULFITKOCHUNG VON VISKOSEZELLSTOFF (XI) ZEITVERLAUF DER ZERSETZUNG DER KOCHSÄURE, MIT EINEM ZUSATZ VON GLUCOSE

IVAN SLÁVIK

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

Zusammenfassung

Der Autor untersuchte den Zeitverlauf der Zersetzung der Lösungen von Schwefeldioxyd mit einem Zusatz von Glucose bei 150 °C, u. zw. einerseits einer ungepufferten Lösung, andererseits zweier mit einem Zusatz von NaOH gepufferten Lösungen, mit einem verschiedenen SO₂-Gehalt. In der ungepufferten Lösung, ebenso auch in der gepufferten, mit einem höheren Gehalt an Gesamt-SO₂, kam es in kurzer Zeit zu einer

beträchtlichen autokatalytischen Beschleunigung der Zersetzung, was sich durch ein Sinken des SO_2 -Gehalts, durch Bildung von viel Schwefelsäure, Thiosulfaten und elementarem Schwefel äusserte. In der gepufferten Lösung mit einem niedrigen SO_2 -Gehalt kam es im Verlaufe des Versuchs zu keiner derartigen Beschleunigung. Der Gehalt an Thiosulfaten war in gepufferten Lösungen ein wesentlich höherer, als in der ungepufferten Lösung.

Es wird die Frage des Zusammenhangs der Beschleunigung der Zersetzung mit dem Gehalt an Thiosulfaten in der Lösung diskutiert, ebenso mit der Azidität, welche einerseits aus der Menge des vorhandenen Schwefeldioxyds, andernteils aus der entstehenden Schwefelsäure stammt.

Es wird konstatiert, dass die Zeiten, wie sie in der Phase der Fertigkochung des Viskozeptestoffs üblich sind, dazu ausreichend sind, dass es zu einer Beschleunigung der Zersetzung der Kochsäure kommt.

In die Redaktion eingelangt den 21. 4. 1959

LITERATÚRA

1. Slávik I., Chem. zvesti; (a) 12, 703 (1958); (b) 13, 47 (1959); (c) 13, 186 (1959); (d) 13, 556 (1959); (e) 13, 621 (1959). — 2. Hägglund E., Ber. 62, 84, 437 (1929). — 3. Wood H. W., Chem. Ind. 36, 1149 (1955).

Do redakcie došlo 21. 4. 1959

Adresa autora:

Inž. Ivan Slávik, Bratislava, Lamačská 5.