

11. Ivančenko D., *Některé kontrolní laboratorní metody, používané Brněnskou stanicí Výzkumného cukrovarnického ústavu*, Cukrovarnictví 1942 v přednáškách, Praha 1943.
12. Ofner R., *Listý cukrovar*. 50, 270, 278 (1931—1932).
13. Vondrák J., *Listy cukrovar*. 40, 543 (1921—1922).
14. Dědek J., Ivančenko D., *Anal. Ferment.* III, 105 (1937).
- Peters J., van Slyke D., *Quantitative clinical Chemistry II*, London 1932.
15. Bartoš V., *Řepa a její zušlechťení*, Cukrovarnická knihovna 1904. *Chemická technologie II*, Praha 1924, 1.

Došlo do redakcie 19. V. 1955

O SULFITOVOM VARENÍ VISKÓZOVEJ CELULÓZY (IV)

IVAN SLÁVIK

Laboratórium pre výskum celulózy pri Chemickom ústave Slovenskej akadémie vied
v Bratislave

V druhej časti tejto práce [1] sme sa zaoberali príčinami kondenzácie lignínu pri sulfitovom varení viskózovej celulózy, pričom sme zistili, že nízky obsah zásady vo varnej kyseline nemusí byť sám osebe príčinou kondenzácie. Ako sa ukázalo, príčinou boli niektoré organické primiešaniny vo varnej kyseline, z ktorých sme preskúšali vplyv kyseliny mravej, kyseliny octovej, redukujúcich cukrov, kyseliny lignínsulfónovej, ako aj vplyv rozličných tekutých produktov pochádzajúcich zo sulfitového varenia samého, napr. kondenzátov z odplynenia, a to pri vyššom tlaku alebo pri úplnom uvoľnení tlaku na konci várky. Ďalej sme preskúmali vplyv odtiahnutej varnej kyseliny a napokon vplyv výluhu z viskózovej várky. Všetky uvedené látky okrem kyseliny octovej za určitých podmienok varenia zapríčiňovali kondenzáciu lignínu, pričom vplyv kyseliny mravej bol najsilnejší, kým vplyv kyseliny lignínsulfónovej zbavenej redukujúcich cukrov a organických kyselín bol najslabší. Takýto škodlivý vplyv sa prejavil vtedy, keď spomínané látky boli vo varnej kyseline prítomné od začiatku várky.

Touto prácou sme nemohli pokladať za vyčerpané všetky možné vplyvy, ktoré môžu v praxi zhoršovať sulfitové varenie viskózovej celulózy. Výslovne škodlivý vplyv kondenzátov z odplynenia, ktorý sme v našej predchádzajúcej práci zistili, viedol nás k tomu, aby sme preskúšali možný vplyv iných prechádzajúcich látok, ktoré sa s odplynmi môžu dostávať späť do varnej kyseliny. Neobmedzili sme sa len na skúmanie vplyvu organických látok, ale museli sme venovať pozornosť aj ostatným zložkám varnej kyseliny, ako aj podmienkam vlastného varenia.

V takomto zmysle je v literatúre o tomto predmete len málo údajov.

O vplyve jednotlivých organických primiešanín najviac správ nachádzame v prácach E. Häggglunda a spolupracovníkov [2, 3]. Sykol [4] odporúča pridávať tekuté splodiny várky do varnej kyseliny na urýchlenie spádu viskozity. Sem patria aj práce zaoberajúce sa možnosťou použiť výluh ako prísada do varnej kyseliny [5], kde sa pri vyššej teplote varenia tak isto vyskytuje kondenzácia. O vplyve tiosíranov na várku niet v literatúre zmienky. Hovorí sa len o vzniku tiosíranov rozkladom siričitanov priebehom várky [6]. Vplyvom zmesi organických látok a katalyticky pôsobiaceho selénu sa zaoberá len práca Häggglundova a spolupracovníkov [7].

Pre objasnenie vplyvov, ktoré v praxi môžu viesť ku kondenzácii a tým k zhoršeniu várky, museli sme objasniť predovšetkým vplyv všetkých organických látok, ktoré sa môžu vo varnej kyseline vyskytnúť. Okrem kyseliny octovej a kyseliny mravčej, ktorých vplyvom sme sa už zaoberali, môžu byť prítomné ďalšie prechavé látky: olej, t. j. terpény a *p*-cymén, furfural, metanol s malým množstvom etanolu a acetónu.

Škodlivý vplyv terpenov je známy z Häggglundovej práce [3]. Práca E. Pavlíka [8] poukazuje na to, že v priebehu jednej várky sa len malá časť terpenov zoxidyje na *p*-cymén, kým prevažné množstvo odchádza s odplynmi v nezmenenej forme. Toto môže mať značný význam pre otázku kondenzácie, lebo takýmto spôsobom sa terpentínový olej môže vždy znova dostávať do varnej kyseliny, prípadne sa v nej aj nahromadiť.

Furfural je stálou zložkou odplynov a tým aj varnej kyseliny. Avšak o jeho vplyve na várku sa literatúra nezmieňuje. Tak isto sa nevie nič o množstvách a prípadnom vplyve metanolu vo varnej kyseline spolu s etanolom a acetónom, ktoré ho sprevádzajú.

Tiosíraný, ako aj polytionáty sú stálou zložkou varnej kyseliny pripravenej prevádzkovo. Avšak ich pôvod nie je jasný. Je zrejmé, že tieto neprchavé kyseliny nemôžu do novopripravovanej varnej kyseliny prechádzať s odplynmi, ale ich pôvod treba hľadať inde.

Vyšší obsah zásady vo varnej kyseline, ako je všeobecne známe, stabilizuje varnú kyselinu, t. j. zabraňuje jej rozkladu aj za prítomnosti katalyticky pôsobiacich látok [9]. Ale ani tu nie je do podrobnosti objasnené, ako pôsobí rôzny obsah zásady pri rôznom celkovom obsahu SO_2 vo varnej kyseline za prítomnosti rôzneho množstva a druhu škodlivých látok. Práve tak je všeobecne známe, že spomalené vyhrievanie je priaznivejšie pre kvalitu várky, t. j. že zabraňuje kondenzácii. Nie je však známa súvislosť medzi tvarom varnej krivky a medzi pôsobením množstva a druhu škodlivých látok pri rôznom obsahu SO_2 a zásady vo varnej kyseline.

V tejto našej práci sme sa pokúsili podrobnejšie prepracovať uvedené otázky.

Experimentálna časť

Pre objasnenie daných otázok sme postupovali takto:

Varné kyseliny zo všetkých závodov vyrábajúcich viskózovú celulózu sme podrobili analýze, pričom sme zistovali kyselinu mravčiu, kyselinu octovú, redukujúce látky, furfural, terpény, *p*-cymén, tiosíraný a stopy prvkov, ktoré by mohli pôsobiť katalyticky. Ďalej sme skúmali vplyv jednotlivých primiešanín na várku, a to takých, ktorých vplyvom sme sa v predchádzajúcej práci ešte nezaoberali. Účinok zmesi škodlivých látok na várku sme preskúšali v takom množstve a zložení, aké sme zistili pri analýze prevádzkových varných kyselin.

Menili sme pomer celkového SO_2 a CaO vo varnej kyseline a skúmali sme, ako sa prejaví vplyv jednotlivých škodlivých látok alebo ich zmesí. Ďalej sme menili rýchlosť vyhrievania a dobu prestávok medzi vyhrievaním za prítomnosti škodlivých látok vo varnej kyseline a pri jej rôznom zložení, pričom sme skúmali, ako sa prejaví kondenzácia.

Tab. 1. Analýzy varných kyselín a kondenzátov

vzorka	pôvod	kyselina octová g/l	kyselina mravčia g/l	redukujúce látky ako glukóza g/l	furfural		terpény a p-cymén g/l	celkový olej na varnú kyselinu g/l	metanol inkl. acetón a etanol		S ₂ O ₂ " mg/100 ml
					g/l	prepočítaný na redukujúce látky g/l			v kondenzáte g/l	vo varnej kyseline g/l	
varná kyselina 42468	závod Žilina	0,37	0,24	0,91							
42469	závod Žilina	0,43	0,24	0,78							
42471	závod Žilina	0,96	0,27	0,78							
42473—76	závod Žilina	0,63	0,11	0,78	0,40	0,36					
42530	závod Žilina										44,8
42532	závod Žilina	0,37	0,05	0,58							46,4
42533	závod Žilina										47,0
42534	závod Žilina										51,6
42807	závod Žilina	0,16	0,06	0,90							
42808	závod Žilina	0,34	0,05	0,87							
42809	závod Žilina	0,16	0,28	1,54							
42810	závod Žilina	0,35	0,05	1,41							
varná kyselina 100	závod Ružomberok	0,32	0,05	0,21	0,21	0,19					112,0
101	závod Vratimov	0,29	0,25								
101	závod Vratimov	0,041	0,029	0,70	0,44	0,40					244,0
102	závod Vratimov	0,24	0,073								
beztlakový kondenzát	závod Žilina						0,244*	0,0170			
varná kyselina	závod Žilina							0,0293			
vysokotlakový kondenzát	vlastný pokus č. 12	0,47	0,035	6,09			0,187	0,0047			

nízkotlakový kondenzát	vlastný pokus č. 12	0,41	0,074	5,56			0,146	0,011			
vysokotlakový kondenzát	vlastný pokus č. 17**	0,52	0,094	3,07	5,22	4,71	0,207	0,0105			
nízkotlakový kondenzát	vlastný pokus č. 17**	0,62	1,00	4,27	4,93	4,45	0,055	0,0038			
celkový kondenzát	vlastný pokus č. 18				4,43		0,176	0,020			
celkový kondenzát	vlastný pokus č. 25								2,30	0,25	

* z toho terpentýny 0,234 g/l, p-cymén 0,01 g/l

** poslední várka ze série 4 várek s kondenzátom

Tab. 2. Várky s jednotlivými primiešaninami

pokus č.	varná kyselina		prísada		varná krivka č.	doba várky hod.	výťažok na drevo		nebielená celulóza					
	SO ₂ %	CaO %	druh	g/l			celkový %	z toho hrčovinový %	viskozita cp	α-celulóza %	strata máčacím %	Kün-govo číslo	lignín %	belosť %
14	5,00	1,00			II	8,15	44,2	3,2	16,7	90,02	6,52	22,1	1,52	51,8
1	5,37	0,97	furfural	0,6	II	8,00	45,8	0,89	35,0	89,30	9,40	23,5	1,70	
34	4,93	0,93	furfural	1,5	II	7,40	44,1	4,56	16,5	91,56	7,96	35,0	3,72	43,2
10	5,00	0,75	terpentín	0,5	II	7,00	46,5	12,5	10,4	90,40	6,72	72,1	6,40	26,5
12	5,00	0,75	terpentín	0,25	III	8,00	43,2	5,26	11,9	90,05	7,44	47,0	4,89	39,1
13	5,00	1,00	terpentín	0,25	III	10,00	44,9	3,4	23,2	88,67	8,25	21,1	3,34	44,3
29	4,92	0,95	metanol, etanol, acetón 7,2 : 1,5 : 1	5,0	II	9,15	41,9	2,4	17,4	91,01	7,86	30,0	3,06	45,3
28	5,00	1,00	S ₂ O ₃ "	0,5	II	9,10	47,0	4,1	34,7	88,88	8,34	25,0	1,70	43,2

Kedže sa organické škodlivé látky dostávajú do varnej kyseliny s kondenzátmi odplynov, analyzovali sme aj tieto kondenzáty, a to jednak z pokusných laboratórnych várok, jednak priamo z jedného závodu. Pri skúšaní laboratórnych kondenzátov sme zisťovali, v ktorej fáze odplynovania prechádza hlavné množstvo jednotlivých prechavých látok.

Pri týchto analýzach varných kyselín a kondenzátov sme často narazili na nedostatky známych analytických metód, a preto sme ich museli pre náš účel upravovať.

Kyselinu octovú a kyselinu mravčiu sme určovali destiláciou s preháňaním vodnou parou, titrovaním celkového obsahu kyselín a vážkovým stanovením kyseliny mravčej zahrievaním s chloridom ortuťnatým. Podľa kontrolných skúšok s roztokmi obsahujúcimi známe množstvo kyseliny mravčej dal tento spôsob najspolahlivejšie výsledky. Z výsledkov sme odpočítali známe stopy SO_2 .

Redukujúce látky sme určovali metódou Fehling-Bertrandovou a prepočítali na glukózu. Stanovili sme redukčnú schopnosť čistého furfuralu a porovnávali sme redukčnú schopnosť varnej kyseliny s redukčnou schopnosťou odpovedajúcou prítomnému furfuralu. V jednom prípade sme vykonali aj určenie cukrov rozdeľovacou chromatografiou na papieri. Zistili sme, že varná kyselina obsahovala len nepatrné stopy xylozy, glukózy a manózy. Preto sme sa ďalej prípadným vplyvom redukujúcich cukrov vo varnej kyseline nezaoberali.

Furfural sme určovali metódou TAPPI [10], avšak bez predbežného destilovania priamo vo varných kyselinách alebo v kondenzátoch.

Terpény spolu s *p*-cyménom sme stanovili trojnásobným vytrepaním skúšaného roztoku éterom, premytím spojených éterových vrstiev koncentrovaným roztokom chloridu vápenatého na odstránenie organických kyselín, ďalej odparením éteru pri nízkej teplote a sušením zvyšku v exsikatore s CaCl_2 . Terpény a *p*-cymén sme podľa Malevskej, Alexejevovej a Sitnikovej [11] oddeľovali pôsobením kyseliny sírovej (šp. v. 1,690), pričom terpény prechádzajú do roztoku vo forme tmavých kondenzačných produktov, zatiaľ čo *p*-cymén sa nezmení a môže sa vodnou parou prehnať. Po takomto vydestilovaní sme *p*-cymén z destilátu tak isto oddelili vytrepaním éterom.

Uvedenú metódu nemožno pokladať za dostatočne spoľahlivú, pokiaľ ide o zistenie celkového množstva oleja. Avšak pre stanovenie pomeru terpenov a *p*-cyménu sa zdá spoľahlivejšou.

Metanol spolu s etanolom a acetónom sme určovali trojnásobným destilovaním tekutiny po silnom zalkalizovaní a filtrovaní destilátu cez aktívne uhlie. Zo špecifickej váhy tretieho destilátu sme vypočítali obsah metanolu.

Obsah tiosíranov vo varných kyselinách sme stanovili podľa Samuelsona a Westlina [12]. Polytionáty sme kvantitatívne neurčovali.

Z katalytických prvkov sme stanovili vo varných kyselinách zo závodov selén, arzén, zinok a železo, avšak len kvalitatívne. Železo bolo v malých množstvách prítomné vo všetkých skúšaných varných kyselinách. Rovnako bolo možné vždy dokázať nepatrné stopy arzénu, kým zinok sme nenašli ani v jednom prípade a selén bol prítomný len v jednej varnej kyseline, keď závod spaľoval síru obsahujúcu selén. Výsledky analýz sú v tab. 1.

Vplyv jednotlivých látok sme skúšali ich pridaním do varnej kyseliny pripravenej z chemicky čistých surovín v množstve, ktoré sme volili podľa predvídateľného účinku tak, aby približne odpovedalo množstvu prakticky nájdenému vo varných kyselinách. V prípade terpentínového oleja sme zistené výsledky nepokladali za dostatočne spoľahlivé, preto sme možné množstvo vypočítali z literárnych údajov o obsahu oleja v smrekovom dreve [13] za predpokladu, že pri jednej várke sa polovica prítomného terpentínu premení

Tab. 3. Várky so zmesou primiešanín

pokus č.	varná kyselina		prísada		varná krivka č.	doba várky hod.	výťažok na drevo		nebielená celulóza					belosť %
	SO ₂ %	CaO %	druh	g/l			celko- vý %	z toho hrčovi- ny %	visko- zita cp	α-celu- lóza %	strata mäča- ním %	Kün- govo číslo	lignín %	
18	5,00	0,75	kys. octová kys. mravčia terpentín	0,20 0,05 0,25	II	5,40	44,9	13,6	7,4	85,78	8,08	93,0	6,8	22,7
19	5,00	0,75	kys. octová kys. mravčia terpentín	0,20 0,05 0,25	III	7,45	44,4	4,1	11,1	88,4	6,61	85,6	10,73	26,8
20	5,00	1,00	kys. octová kys. mravčia furfural	0,20 0,05 0,60	II	8,15	42,4	3,7	18,8	89,74	8,32	17,0	1,15	43,6
21	5,00	1,00	kys. octová kys. mravčia furfural	0,20 0,05 0,30	II	8,15	39,2	1,7	18,2	90,24	6,79	15,0	1,37	46,0
30	5,00	1,08	kys. octová kys. mravčia furfural terpentín	0,20 0,05 0,30 0,10	II	8,00	40,6	0,31	18,1	89,56	7,90	25,7	1,39	46,4
31	3,4	0,90	kys. octová kys. mravčia furfural terpentín	0,20 0,05 0,30 0,10	II	8,30	46,9	0,88	27,9	89,74	8,15	26,4	2,46	46,8
13	5,30	0,98	kys. octová kys. mravčia furfural terpentín S ₂ O ₃ ''	0,20 0,05 0,30 0,10 0,50	II	7,30	45,7	5,15	9,4	90,65	8,15	43,5	2,93	40,9

na *p*-cymén a zvyšok s odplynmi úplne prejde do regenerácie. Výsledky uvádzame v tab. 2.

Rovnako sme vykonali pokusy na zistenie vplyvu zmesi škodlivých látok, pričom množstvo jednotlivých zložiek sme určili podľa výsledkov analýz varných kyselín. Výsledky uvádzame v tab. 3.

Keďže sa pri pokusoch potvrdil silný škodlivý vplyv terpénov, chceli sme sa presvedčiť, či aj v kondenzátoch nie sú to práve terpény, ktoré pôsobia škodlivo. Preto sme zachytili kondenzáty z troch laboratórnych várok, zmiešali, rozdelili na tri rovnaké časti a použili ich na prípravu varnej kyseliny pre tri ďalšie várky. Prvú tretinu sme použili bez akejkoľvek úpravy, z druhej sme odstránili olej tak, že sme pridali aktívne uhlie, mierne ohriali a za občasného miešania nechali pol hodiny stáť. Potom sme filtrovali a filtrát, ktorý po neutralizácii malej skúšky už nejavil zápach terpentínu, sme použili na prípravu druhej varnej kyseliny. Z tretej tretiny sme furfural odstránili tak, že sme olej vyextrahovali trojnásobným vytrepáním éterom, do vodnej vrstvy sme pridali nadbytok vápna a zahrievali až do stmavnutia roztoku kondenzačnými produktmi furfuralu. Potom sme filtrovali, do filtrátu späť pridali éterový extrakt olejov a éter odohnali zahriatím. Roztok sme použili na prípravu tretej varnej kyseliny. Výsledky várok s týmito varnými kyselinami zachycuje tab. 4.

Vplyv rôznej varnej krivky sme skúšali varením podľa týchto troch kriviek:

Krivka 1: vyhriatie na 115 °C priebehom $1\frac{3}{4}$ —2 hodín, jednohodinová prestávka, vyhriatie na 135 °C priebehom 40—50 minút, jednohodinová prestávka, vyhriatie na 145 °C priebehom 20—30 minút, dovarenie pri 145 °C.

Krivka 2: vyhriatie na 115 °C priebehom $1\frac{3}{4}$ —2 hodín, jednohodinová prestávka, vyhriatie na 125 °C priebehom 20—30 minút, polhodinová prestávka, vyhriatie na 135 °C priebehom 20—30 minút, polhodinová prestávka, vyhriatie na 145 °C priebehom 20—30 minút, dovarenie pri 145 °C.

Krivka 3: vyhriatie na 105 °C priebehom $1\frac{1}{2}$ — $1\frac{3}{4}$ hodiny, dvojhodinová prestávka, vyhriatie na 125 °C priebehom 30—40 minút, polhodinová prestávka, vyhriatie na 135 °C priebehom 20—30 minút, polhodinová prestávka, vyhriatie na 145 °C priebehom 20—30 minút, dovarenie pri 145 °C.

Varilo sa v laboratórnom autokláve o obsahu 5 litrov, bez nútenej cirkulácie varnej kyseliny. Vyhrievanie bolo elektrické s automatickou reguláciou teploty. Rýchlosť vyhrievania bolo možné meniť iba zaradením prestávok vo vyhrievaní. Pomer dreva k varnej kyseline bol vo všetkých prípadoch asi 1 : 5,2 s malými výkyvmi v dôsledku menlivej sušiny dreva. Maximálny tlak varenia bol 6 atm, s odplynením najviac do 5,5 atm. Všetky várky sa odstavovali na rovnako tmavú farbu výluhu. Autokláv sme naplnili drevom a kyselinou vždy v predvečer várky, aby sme vylúčili vplyv prípadnej nedokonalnej impregnácie.

Výsledky varenia podľa týchto troch varných kriviek sú zahrnuté v tabuľkách várok (tab. 2 až 5).

Vplyv rôzneho obsahu zásady v pomere k obsahu celkového SO_2 sme skúšali na takých istých várkach, s prísadou kyseliny mravčej ako škodlivej prímiešaniny. Výsledky sú v tab. 5.

Ďalšie spracovanie odvarenej celulózy pozostávalo z premytia, rozvláknenia, triedenia na triediči s výrezmi 0,3 mm, z odvodnenia, vysušenia alikvotnej čiastky odvodnenej látky, ako aj celého zvyšku na triediči za účelom stanovenia výťažku. Vysušenú, vytriedenú látku sme analyzovali obvyklými metódami, pričom sme zisťovali viskozitu, α -celulózu, stratu máčaním, Kűngovo číslo a lignín.

Tab. 4. Várky s rôzne upraveným kondenzátom

pokus č.	varná kyselina		prísada		varná krivka č.	doba várky hod.	výťažok na drevo		nebielená celulóza					
	SO ₂ %	CaO %	druh	g/l			celko- vý %	z toho hrčo- viny %	visko- zita cp	α-celu- lóza %	strata máča- ním %	Kün- govo číslo	lignín %	belosť %
23	5,60	0,75	kondenzát bez úpravy	z rovnako veľkej várky	II	9,15	47,2	7,6	23,04	89,82	7,74	48,3	4,60	42,1
24	5,20	0,75	kondenzát bez terpenov		II	9,30	42,0	8,9	13,9	89,76	7,69	29,8	3,60	40,1
26	5,20	0,75	kondenzát bez furfuralu		II	9,00	46,3	7,1	16,2	89,15	7,95	37,0	5,11	37,3

Tab. 5. Várky s rôznym obsahom voľného SO₂

pokus č.	varná kyselina		% voľ- ného SO ₂ na cel- kový	prísada		varná krivka č.	doba várky hod.	výťažok na drevo		nebielená celulóza					
	SO ₂ %	CaO %		druh	g/l			celko- vý %	z toho hrčo- viny %	visko- zita cp	α-celu- lóza %	strata máča- ním %	Kün- govo číslo	lignín %	belosť %
3	5,10	0,50	88,9	kyselina mravčia	0,5	I	6,30	49,0	—	17,3	89,7	—	165		
5	5,40	1,08	77,2	kyselina mravčia	0,5	I	7,00	49,0	8,55	48,4	89,86	9,11	73,0	6,9	35,3
7	3,50	0,75	75,6	kyselina mravčia	0,5	I	8,00	46,3	15,3	9,2	88,93	7,91	51,0	5,4	—
8	5,50	1,10	64,2	kyselina mravčia	0,5	I	8,30	43,3	11,2	9,6	89,3	7,13	32,8	3,9	44,9

Diskusia

Obsah kyseliny octovej a kyseliny mravčej vo varných kyselinách z prevádzky závodov bol v niektorých prípadoch značný. Vzájomný pomer obidvoch kyselín bol v niektorých prípadoch iný, ako sa udáva pre ich obsah v sulfítovom výluhu v tom zmysle, že kyseliny mravčej bolo pomerne viac. Ak sme kondenzáty znovu použili na prípravu varnej kyseliny v sérii 4 várok, našli sme v kondenzáte z poslednej várky, získanom odplynením z 2,5 atm po úplné uvoľnenie tlaku, čiže v nízkotlakovom kondenzáte už veľmi vysoký obsah kyseliny mravčej, čo svedčí o tom, že pri stálom používaní kondenzátov na prípravu varnej kyseliny sa môže kyselina mravčia nahromadiť.

Furfuralu sme vo všetkých prípadoch zistili pomerne vysoké množstvá, pričom množstvá v kondenzátoch výškove odpovedajú množstvám nájdeným vo varných kyselinách. V spomenutej sérii 4 várok nebolo možné pozorovať hromadenie furfuralu.

Terpénov a *p*-cyménu sme našli veľmi malé množstvá a pri opätovnom vracaní kondenzátov sme nepozorovali ich hromadenie. Pomer terpénov k *p*-cyménu potvrdil náš predpoklad, že prechádzajúci olej bude pozostávať prevažne z terpénov a len v malej miere z *p*-cyménu. V jednom prípade sme zisťovali, v ktorej fáze odplynovania sa dostáva viac oleja do regenerácie. Za tým účelom sme pri jednej várke odplynili slabšie, pri druhej silnejšie a skúšali sme získané kondenzáty. Z výsledkov, ktoré uvádzame v tab. 6, vidieť,

Tab. 6. Vysokotlakový kondenzát

pokus č.	objem v % na objem varnej kyseliny	g/l oleja	olej v g/l na objem varnej kyseliny
12	2,50	0,187	0,0047
17	5,28	0,207	0,0106
nízkotlakový kondenzát			
12	7,50	0,146	0,0110
17	6,96	0,055	0,0038

že podľa spôsobu odplynenia môže viac oleja prechádzať i s vysokotlakovými i s nízkotlakovými, resp. beztlakovými odplynmi. Preto množstvo terpénov vo varnej kyseline môže kolísať aj vtedy, keď sa beztlakové kondenzáty oddeľujú a nepridávajú sa do novopripravovanej varnej kyseliny.

Metanol spolu s etanolom a acetónom sme pri jedinej vykonanej analýze našli len v pomerne malom množstve. Keďže pri pokuse s niekoľkonásobne vyššou prísadou týchto látok sa neukázal ich škodlivý vplyv, nezaoberali sme sa ďalej ich určovaním, ani sme nadalej ich vplyv na várku nesledovali.

Obsah tiosíranov vo varných kyselinách zo závodov značne kolíše, čo poukazuje na možný pôvod v sublimujúcej síre, ktorá sa dostáva do vežovej kyseliny a v koloidnom stave reaguje s kyslíčnikom siričitým za vzniku tiosíranov. Ich obsah vo varnej kyseline odpovedá dokonalosti čistenia plynov v jednotlivých závodoch.

Vplyv jednotlivých primiešanín na várku

Terpentínový olej v súhlase s literatúrou bol značne škodlivý, ak sme ho pridali väčšie množstvo a volili sme varnú krivku s rýchlejším vyhrievaním. Znížením prísady a spomalením vyhrievania sa kondenzácia stala slabšou, resp. sa vôbec neprejavila.

Ukázalo sa, že furfural, hoci ako aldehyd je ľahko oxidovateľný, bol málo škodlivý. Až množstvo štvornásobne vyššie, ako bol jeho priemerný obsah vo varných kyselinách, zapríčinilo zrejmu kondenzáciu.

Metanol, ako sme sa už zmienili, ani v množstve mnohonásobne väčšom v porovnaní so skutočne nájdeným sa neprejavil zreteľným zhoršením várky. Pomer metanolu, etanolu a acetónu sme volili taký, ako vyplýva z údajov Partanského a Bensona [14] pre obsah týchto látok v sulfítovom výluhu.

Tiosirany použité v najmenšom množstve nájdenom vo varných kyselinách sa samy osebe nijak škodlivo neprejavili.

Vplyv zmesi škodlivých primiešanín

V zmesiach sme použili rozličné kombinácie kyseliny octovej, kyseliny mravčej, furfuralu, terpentínového oleja a tiosíranov, ktoré sme pridávali vo forme tiosíranu sodného.

Furfural nielen sám osebe, ale aj v zmesi s kyselinou octovou a kyselinou mravčou bol neškodný, a to aj vo väčšom množstve, aké sa nachádza vo varných kyselinách. Terpentínový olej o koncentrácii 0,25 g/l, odpovedajúcej surovému smrekovému drevu, spolu s týmito kyselinami bol silne škodlivý. Ak sme jeho prísadu znížili na 0,1 g/l, čo odpovedá preschnutému smrekovému drevu, a použili ho v zmesi s obidvoma kyselinami a furfuralom, prejavilo sa síce skrátenie várky, avšak nijaké známky kondenzácie. Bieliteľnosť bola dobrá, odpad hrčoviny veľmi nízky, farba látky svetlá. Ak sme pri takejto várke použili slabšiu varnú kyselinu, zvýšil sa len odpad hrčoviny, inak výsledky boli súhlasné. Z toho vyplýva, že škodlivé primiešaniny môžu v určitom minimálnom množstve pôsobiť dokonca priaznivo tým, že urýchlia várku a spôsobia veľmi dobré rozvarenie.

Ak sme k týmto organickým látkam pridali ešte tiosíran v najmenšom množstve, nájdenom vo varných kyselinách, prejavilo sa zrejme zhoršenie várky stúpnutím odpadu hrčoviny, zhoršením bieliteľnosti a tmavšou farbou nebielenej celulózy.

Várky s rôzne upravenými kondenzátmi

Várka s varnou kyselinou neobsahujúcou terpény bola najlepšia, aj keď belosť bola niečo nižšia. Naproti tomu odstránenie furfuralu s ponechaním terpenov dáva stredné výsledky. Z uvádzaných výsledkov vyplýva, že terpény vo varnej kyseline môžu mať rozhodujúci vplyv na kvalitu várky.

Vplyv obsahu voľnej kyseliny siričitej

Pri týchto pokusoch sme obsah celkového SO_2 , ako aj CaO menili tak, aby sme dostali odstupňovaný pomer medzi celkovým a viazaným kyslíčnikom siričitým. Hoci sme pridali také množstvo kyseliny mravčej, ktoré už môže veľmi silne škodlivo pôsobiť, neprejavila sa pri vysokom obsahu CaO v pomere k SO_2 prakticky nijaká kondenzácia, avšak zrejme sa stupňovala so stúpajúcim pomerným množstvom voľného SO_2 . Zníženie celkového obsahu SO_2 sa prejavilo zvýšeným odpadom hrčoviny. Tieto výsledky ukazujú, že zvýšením obsahu zásady vo varnej kyseline možno v určitej miere zabrániť kondenzácii, čo však pri slabšej varnej kyseline môže mať za následok horšie rozvarenie.

Vlastnosti nebielenej celulózy

Zmienime sa len o súvislosti viskozity a bieliteľnosti. Všetky pokusné várky uvedené v tabuľkách sme odstavili na rovnakú farbu výluhu. Dalo by sa teda predpokladať, že viskozita bude rovnaká. Namiesto predpokladaných 20 cp dostali sme viskozity v rozsahu 7,4—78,0 cp, pričom várky s kondenzáciou lignínu dávali všeobecne väčšie výkyvy,

a to smerom hore i dolu. Ide tu zrejme o dva rozdielne zjavy: Pri jednom prebiehala várka normálne až takmer do konca, avšak na konci nastal rýchly rozklad varnej kyseliny so značným stúpnutím acidity a náhlym poklesom viskozity. Pri druhom nastal rozklad varnej kyseliny už v skoršom štádiu várky, keď odbúranie neprebehlo ešte dost ďaleko; nastalo náhle otmavnutie výluhu, bez toho, že by várka pokračovala normálne ďalej a viskozita primerane klesala. V dôsledku toho mení sa značne i pomer bieliteľnosti k viskozite.

S týmito zjavmi súvisí aj výťažok celulózy na drevo. Ak sa várka odstavuje pri rovnakej farbe výluhu, ako je to pri výrobe viskózovej celulózy, bude výťažok prirodzene tým vyšší, čím menej postúpi delignifikácia a odbúranie celulózy pri stmavnutí výluhu na potrebnú farbu. Ak teda várka prebieha normálne až takmer do konca a len na konci nastane kondenzácia, bude prirodzene výťažok nižší, ako keď kondenzácia prebehne už na začiatku várky a v dôsledku toho výluh otmavne, bez toho, že by delignifikácia dostatočne pokročila. Je pritom zřejmé, že aspoň časť vyššieho výťažku bude treba pripísať vyššiemu obsahu lignínu v celulózových vláknach.

Otázkou vplyvu kondenzácie na chemické konštanty sme sa zaoberali už v predchádzajúcej práci [15]. Nepodarilo sa nám však viesť do nej dostatočné svetlo. Ani z ďalších našich výsledkov, ktoré tu uvádzame, nevyplyva nijaké osvetlenie vplyvu kondenzácie na výšku α -celulózy a na stratu máčaním. Pri praktickom aplikovaní výsledkov tejto práce v jednom závode sa ukázalo, že zamedzením kondenzácie sa po vybielení dosiahne vyššia α -celulóza a nižšia strata máčaním.

Čo sa týka terpénov a *p*-cyménu, v literatúre sa všeobecne tvrdí, že olej varnej kyseliny pozostáva prevažne z *p*-cyménu, a možno práve pre tento názor sa škodlivý vplyv terpénov doteraz prehliadol. Uvedené tvrdenie obstojí len potiaľ, pokiaľ ide o zloženie oleja na varnej kyseline, nie však oleja obsiahnutého v kyseline. Terpény sa od *p*-cyménu líšia v podstate tým, že tvoria omnoho trvalejšie emulzie. Kým teda *p*-cymén pomerne rýchle vypláva na povrch, strhnúť so sebou len malý podiel terpénov, prevažná časť terpénov zostáva v emulzii, ktorá sa nerozloží ani za podstatne dlhšiu dobu, aká býva vo výrobnej praxi k dispozícii. Preto sa môže s varnou kyselinou dostať do várky ešte značné množstvo terpénov, i keď sa na povrchu varnej kyseliny vylúči vrstva oleja pozostávajúceho prevažne z *p*-cyménu.

Pokiaľ ide o praktické využitie výsledkov vo výrobe viskózovej celulózy, možno povedať, že treba množstvo organických látok vo varnej kyseline znížiť, resp. upraviť na takú výšku, ktorá sa prejaví práve len priaznivým zrýchlovacím účinkom, nie však kondenzáciou lignínu. Ich množstvo bude závisieť aj od množstva prítomných tiosíranov. Preto nemožno vopred určiť, koľko organických látok bude potrebné vo varnej kyseline ponechať, ale vždy bude treba potrebnú priaznivú prísadu organických látok, pridávaných s kondenzátmi, pokusne zistiť.

S ohľadom na škodlivé pôsobenie tiosíranov v zmesi s organickými látkami a na ich možný pôvod v sublimujúcej síre treba pri výrobe viskózovej celulózy pamätať na dokonalé čistenie siričitých plynov. Tým sa zároveň zabráni aj prechádzaniu iných škodlivých prvkov, najmä selénu.

Zvyšovanie obsahu zásady vo varnej kyseline za účelom zamedzenia kondenzácii nemožno odporúčať, lebo spôsobuje horšie rozvarenie, vyšší odpad

hrčoviny a spomaľuje várku. Tak isto nebude vždy možné pre zamedzenie kondenzácii predľžovať dobu vyhrievania, lebo to znamená zhoršenie využitia varákov a pokles výroby. Zostáva teda len jedna cesta: voliť nižší obsah zásady v pomere k obsahu kysličníka siričitého a takú varnú krivku, ktorá dovoľí dobre využiť varáky, pričom sa však treba upravením množstva škodlivých látok vo varnej kyselíne postarať o zamedzenie kondenzácii.

Súhrn

Príčinou kondenzácie lignínu v priebehu sulfitovej várky dreva na celulózu nie je nízky obsah zásady, ale primiešaniny, ktoré prechádzajú s kondenzátom odplynu a vracajú sa do varnej kyseliny. Vo varných kyselinách z niektorých závodov sa zistovali množstvá kyseliny mravčej, kyseliny octovej, furfuralu, terpénov, *p*-cyménu a tiosíranov, ktoré sa vyskytujú ako primiešaniny pochádzajúce z odplynu. Zostavili sa varné kyseliny obsahujúce tieto látky jednotlivo i zmiešané v rôznom pomere, aby sa zistil ich vplyv na vlastnosti celulózy uvarenej s týmito varnými kyselinami v pokusných várkach. Kyselina mravčia pôsobí škodlivo už od toho množstva, ktoré sa v praxi vyskytuje. Furfural škodí menej a nehromadí sa odplynovaním. Terpény sa málo menia na *p*-cymén. V dôsledku ľahkej emulgovateľnosti sa neodstraňujú z varnej kyseliny a škodia. *p*-Cymén sa ľahko oddeľuje. Metanol s etanolom a acetónom vzniká len v malom množstve a ani v umele pridanom nadbytku neškodí. Výskyt tiosíranov súvisí so stupňom čistenia siričitých plynov a ich malé množstvo sa neprejavuje škodlivo. Pôsobenie primiešanín sa sledovalo aj v súvislosti s varnou krivkou a s pomerným množstvom zásady vo varnej kyselíne. Pre zneškodnenie primiešanín neodporúča sa zvyšovať obsah zásady, lebo to vedie k zhoršeniu rozvarenia a k predĺženiu doby várky. Pri nízkom obsahu zásady treba zamedzovať kondenzácii lignínu upravením množstva škodlivých primiešanín.

О СУЛЬФИТНОЙ ВАРКЕ ВИСКОЗОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ (IV)

ИВАН СЛАВИК

Лаборатория исследования целлюлозы при химическом институте
Словацкой Академии Наук в Братиславе

Выводы

Причиной конденсации лигнина в течении сульфитной варки дерева на целлюлозу является не только малое содержание щелочи, но и примеси, вступающие с конденсатами отгазования и возвращаемые в кислоту для варки, как было указано во второй части этой работы. В кислотах для варек в некоторых заводах были определены количества кислот муравьиной, уксусной, фурфурала, терпенов, *n*-цимена и тиосернистокислых солей, которые поступают как примеси при отгазовывании. На основании этого были составлены кислоты для варки

С этими веществами в одиночку и в различных отношениях для выяснения их влияния на качество целлюлозы, сваренной с этими кислотами при опытных варках. Муравьиная кислота действует вредно, начиная уже с тех количеств, которые встречались в практике. Фурфурал не вредит и не нагромождается при отгазовывании. Терпены мало превращаются в цимен, нагромождаются вследствие легкой эмульгации и действуют вредно. Цимен отделяется и не вредит. Метанола с этанолом и ацетоном получается малое количество и даже искусственно приданный избыток этих веществ не является вредным. Появление тиосернистокислых солей находится в зависимости от состояния очистки сернистых газов и их малое количество не проявляется вредно. Действие примесей было исследовано также и в зависимости на диаграмме варки и со значительным количеством оснований в кислоте, предназначенной для варки. Не рекомендуется увеличивать содержание оснований для обезвреживания примесей, что ведет к продолжению варки, но при малом содержании оснований, препятствует конденсации лигнина, приспособлением количества вредных примесей.

Поступило в редакцию 30. I. 1955

ÜBER DIE SULFITKOCHUNG DER VISKOSEZELLULOSE (IV)

IVAN SLÁVIK

Laboratorium für Zelluloseforschung des Chemischen Institutes an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Die Ursache der Kondensation des Lignins im Verlaufe der Sulfitkochen des Holzes zur Zellstoffgewinnung ist nicht der niedrige Basengehalt, sondern sind die Beimischungen, die mit dem Kondensat der Abgase übergehen und in die Kochsäure zurückgeführt werden, wie bereits im II. Teil dieser Arbeit angeführt wurde. In den Kochsäuren einiger Betriebe wurden die Mengen an Ameisensäure, Essigsäure, Furfurol, Terpenen, *p*-Cymol und Thiosulfaten, die als Beimischungen im Abgas auftreten, bestimmt. Gemäss ihrer Menge wurden versuchsweise Kochsäuren mit diesen Stoffen zusammengestellt, bzw. einzeln und in verschiedenem Verhältnis zusammengeordnet, zwecks Feststellung ihres Einflusses auf die mit diesen Kochsäuren in Versuchskochungen abgekochten Zellstoffe. Ameisensäure wirkt schädlich schon von jenen Mengen angefangen, die in der Praxis vorkommen. Furfurol schädigt nicht und sammelt sich auch nicht durch die Abgasung an. Terpene verändern sich nur wenig in Cymol, sammeln sich aber infolge leichter Emulgierbarkeit an und wirken schädlich. Methanol mit Äthanol und Aceton entsteht in geringer Menge und ist auch in künstlich zugegebenem Überschusse unschädlich. Das Auftreten von Thiosulfaten hängt mit dem Reinigungsgrad der schwefeligen Gase zusammen und ihre geringe Menge wirkt nicht schädlich. Die Einwirkung von Beimischungen wurde auch im Zusammenhang mit der Kochkurve und mit der verhältnismässigen Basenmenge in der Kochsäure verfolgt.

Man empfiehlt nicht, zwecks Unschädlichmachung der Beimischungen den Basengehalt zu erhöhen, den dies hat eine Verlängerung der Kochdauer zur Folge, dagegen empfiehlt man bei niedrigem Basengehalt die Kondensation des Lignins durch Regulierung der Menge schädlicher Beimischungen zu verhüten.

In die Redaktion eingelangt den 30. I. 1955

LITERATÚRA

1. Slávik I., Chem. Zvesti 8, 438 (1954). 2. Hägglund E., Papierfabrikant 26, 657 (1928). 3. Hägglund E., Geijer E., Zellstoff und Papier 14, 490 (1934). 4. Sykol V. P., Bumaž. Prom. 25, č. 4, 6 (1950). 5. Hägglund E., Das Papier 7, 41 (1953). 6. Hägglund E., Papierfabrikant 29, 161 (1931). 7. Hägglund E., Bäckström C. H., Karanović M., Runquist L., Vincent O., Zellstoff und Papier 15, 482 (1935): 16, 12 (1936). 8. Pavlík E., Štátnicová práca na Katedre dreva SVŠT, Bratislava 1954. 9. Hägglund E., *Chemistry of Wood*, New York 1951, 424. 10. *Metóda TAPPI*, citovaná v knihe: Boríšek R., Šála J., Svatoň M., *Sulfitové výluchy a jejich zužitkování*, Praha 1953, 319.

11. Malevskaja S. S., Alexejeva E. V., Sitnikova N. A., Bumaž. Prom. 26, č. 3, 26 (1951). 12. Samuelson O., Westlin A., Svensk Papperstid. 50, č. 11 B, 149 (1947). 13. Hägglund E., *Holzchemie*, Leipzig 1929, 157—158. 14. Partansky A. M., Benson H. K., Paper Trade J., 102, č. 7, 29 (1936). 15. Slávik I., Chem. Zvesti 9, 129 (1955).

Došlo do redakcie 30. I. 1955