

Из заграничной литературы.

Теория и практика сульфитного процесса варки.

Доклад R. Sieber'a на собрании Союза финляндских промышленников целлюлозной и бумажной промышленности в Гельсингфорсе 22-го марта 1924 года. („Papier Fabrikant“, 1924, № 22).

Процесс варки целлюлозы по сульфитному способу, как он применяется в настоящее время, основывается исключительно на чисто практических данных. До сих пор уделялось мало внимания научным исследованиям самого процесса варки, и поэтому в этом вопросе практики всегда были впереди теоретиков.

Процесс удаления лигнина из дерева во время варки и в настоящее время далеко еще не ясен. Более изучены нами исходный и конечный продукты варки, т.-е. дерево и целлюлоза.

Состав елового дерева и получаемой из последнего жесткой массы можно наглядно представить в следующем виде (рис. 1).

Из этого рисунка видно, что при 28—29% лигнина в дереве находится от 49 до 50% целлюлозы, затем 10% пентозанов, представля-

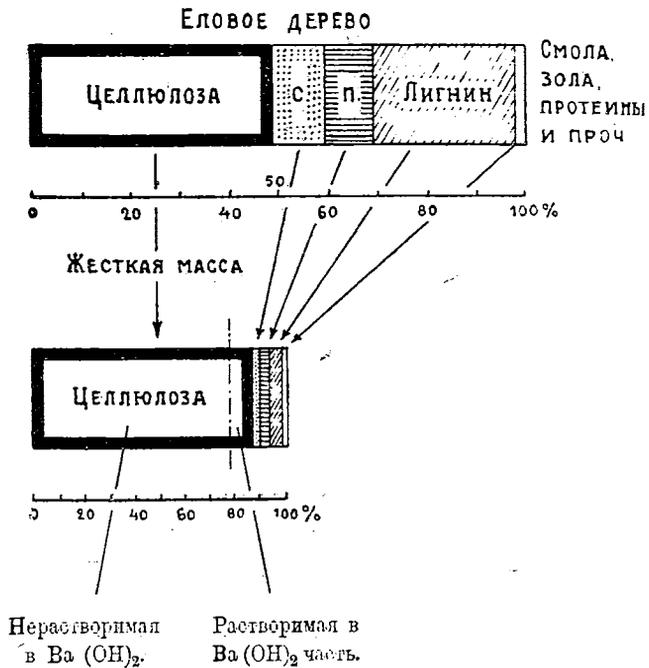


Рис. 1.

ющих собой не способный к брожению сахар с 5 атомами углерода в молекуле, далее около 10% способного к брожению сахара и, наконец, остаток, содержащий от 1 до 1½% смолы, золы и белковых веществ. Эти цифры в отношении целлюлозы и сахара, способного к брожению, несколько ниже цифр, даваемых Классоном. Возможно, что

это зависит от различного состава исходного материала. Однако, что касается содержания в еловом дереве способного к брожению сахара, то цифру, даваемую Классоном (12%), следует считать несколько высокой. Классон получил эту цифру частью, как результат исследования сульфитного отработанного щелока, частью путем анализа водного экстракта дерева, а именно путем определения сахара, главным образом методом восстановления или путем выделения в форме гидрозона, или помощью поляризации. Число же, даваемое автором, выведено на основании опытов сравнительного гидролиза (осахаривания) дерева и чистой целлюлозы, а также опытов по сбраживанию получаемых при этом растворов сахара.

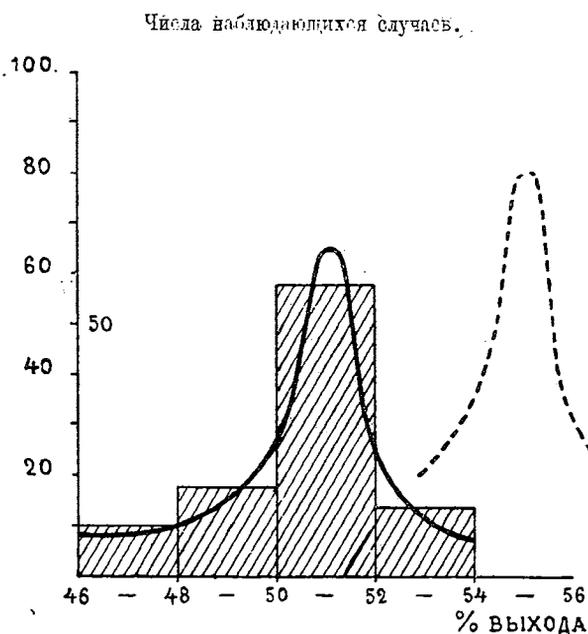


Рис. 2.

Что же происходит с вышеуказанными составными частями дерева при сульфитной варке целлюлозы? Этот вопрос интересует в сильной степени также и практиков, так как он тесно связан с другим вопросом, а именно с величиной выхода массы из данного количества дерева. Автором произведено более 50 определений выходов при производстве жесткой целлюлозы почти с одинаковой степенью освобождения от инкрустирующих веществ при варке непрямым паром. Эти результаты изображены в следующей диаграмме (рис. 2).

В этой диаграмме на ординате отложены числа наблюдавшихся случаев варки целлюлозы в % от общего числа наблюдений, а на абсциссе—выходы целлюлозы с интервалом в 2%.

Кривая в этой диаграмме показывает числа тех выходов, которых с некоторой вероятностью можно ожидать для массы указанного выше качества из дерева среднего качества. Выходы относятся к абсолютно-сырому дереву и абсолютно-сухой целлюлозе.

Из этой кривой видно, что выходы технической целлюлозы, в одном случае—от 46 до 48% и в другом—от 52 до 54% довольно редки, а выходы от 50 до 52%, или в среднем—51%, можно считать нормальными. Причиной отклонения от среднего выхода в первую очередь нужно считать неодинаковую плотность дерева. Для более жесткой массы также были произведены опыты, но в гораздо меньшем

в количестве, при чем дерево употреблялось почти одинакового среднего качества. Результат ряда опытов показан кривой, обозначенной пунктиром. Она достигает максимума между 54 и 56°/о.

В конечном результате первого ряда опытов, таким образом, получен выход целлюлозы, который только незначительно выше, чем издержание чистой целлюлозы в еловом дереве; было бы, однако, большой ошибкой сделать из этого заключение, что полученная целлюлоза представляет собой всю ту чистую целлюлозу, которая находится в дереве, только с некоторыми незначительными примесями. При детальном изучении различных средних проб найдено, что техническая целлюлоза содержит: 5,0°/о лигнина, 3,2°/о пентозанов, 1,5°/о способного к брожению сахара, 1°/о смолы, 0,7°/о золы и, наконец, остальное— около 89°/о хим. чистой целлюлозы. Таким образом, в технической целлюлозе кроме чистой целлюлозы остаются в небольших количествах все те составные части, которые мы встречаем в дереве.

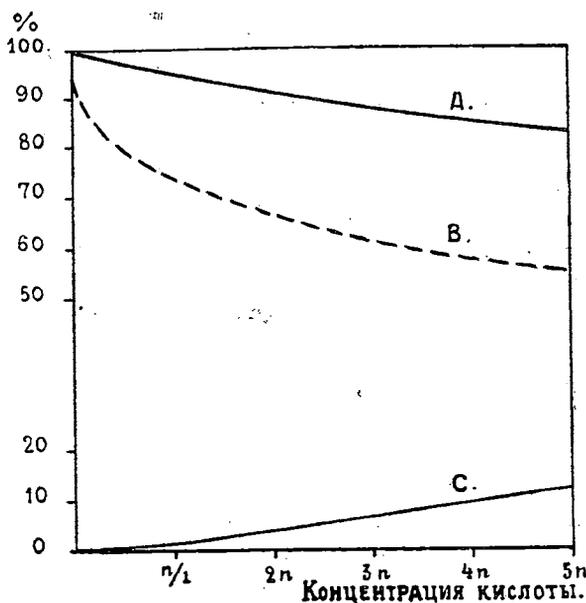
Выразив найденные количества этих отдельных составных частей в процентном отношении к дереву, как к исходному материалу, получим, согласно рис. 1, такие числа: лигнина—2,6°/о, пентозанов—1,6°/о, способного к брожению сахара—0,70°/о и собственно целлюлозы—45,0°/о. Другими словами, можно сказать, что лигнина и сахара, способного к брожению, при варке растворяется, или, иначе говоря, отходит вместе с отработанным щелоком около 96°/о, затем около 83°/о пентозанов и около 8½°/о собственно целлюлозы, т.е. не совсем уже незначительное количество. Соответствующее количество потери целлюлозы при варке упомянутой более жесткой целлюлозы, содержащей около 7°/о лигнина, составляет только около 6½°/о.

По отношению к отбеливающейся целлюлозе у автора имеется только небольшое количество наблюдений. Насколько можно судить по этим наблюдениям, средний выход технической целлюлозы в данном случае составляет около 46—47°/о.

Отбеливающиеся сорта целлюлозы отличаются по своему составу от жестких сортов, главным образом, в следующем: они содержат обычно от 1 до 2°/о лигнина, только от 2,6 до 3°/о пентозанов и, наконец, очень незначительное количество сахара. Содержание в них чистой целлюлозы, таким образом, составляет от 94 до 95°/о. При этом потеря целлюлозы во время варки считается от 11 до 12°/о. Еще более значительные потери наблюдаются в случаях получения переваренной целлюлозы; здесь выход технической целлюлозы падает до 40°/о и потеря собственно целлюлозы при этом в лучшем случае составляет 20°/о.

Указанные выше данные определенно выявляют следующие два положения. Прежде всего они показывают, что на основании только содержания целлюлозы в дереве еще нельзя судить о выходе последней. Это содержание играет, разумеется, важную роль, но кроме того решающее значение имеет степень освобождения целлюлозы от инкрустирующих веществ, частью вследствие различного количества этих остающихся веществ, частью вследствие большей или меньшей сте-

пени растворения целлюлозы во время варки. Кроме того, на основании вышеуказанных результатов можно сделать определенный вывод, что при сульфитном процессе варки, не касаясь совершенно вопроса об отработанных щелоках, мы не очень заботимся об экономии. Нужно при этом заметить, что в зависимости от степени перехода в раствор инкрустирующих веществ находится также большая или меньшая потеря волокон целлюлозы. Причины указанной выше потери целлюлозы при варке должны быть несколько более подробно изучены, так как возможно, что эту потерю можно обнаружить в отработанном сульфитном щелоке в форме сахара, способного к брожению, т.е. продукта, который имеет значение для получения сульфитного спирта.



А—Потеря веса.
В—Остаток целлюлозы, нерастворяющейся в $\text{Ba}(\text{OH})_2$.
С—Образующийся сахар.

Рис. 3.

щей кислотой различной концентрации и определяя с одной стороны получающуюся при этом потерю веса, с другой — количество сахара, образующегося при этом гидролизе в растворе, получают, например, при применении кипящей серной кислоты при действии в течение 4 часов, результаты, которые представлены кривыми, изображенными на рис. 3.

Верхняя кривая (А) показывает потерю веса, нижняя (С) — количество образующегося сахара, выраженное в % от основного продукта. Не трудно заметить, что при низких концентрациях кислоты, потеря веса, вообще, много выше количества образующегося сахара. В рассматриваемом примере, при употреблении полунормальной кислоты, количество образующегося сахара едва составляет 1%, потеря веса при этом уже составляет несколько %; при пяти нормальной кислоте потеря веса доходит до 18%, в то время как количество образующе-

При производившихся опытах, которые имели целью выяснить это положение, употреблялась химически чистая целлюлоза. Под этим разумеется целлюлоза, освобожденная от различных продуктов распада и производных целлюлозы, представляющих переход к сахарам.

Такого рода целлюлозу можно получить по способу проф. Швальбе основательной обработкой целлюлозы, не содержащей лигнина, раствором гидрата окиси бария. Подвергая полученную таким способом очищенную целлюлозу обработке кипя-

сахара немного более 10%. Таким образом, очевидно, что от действия слабой кислоты распад целлюлозы при настоящих условиях не приводит к образованию сахара.

При сульфитном процессе варки целлюлозы употребляется всегда относительно слабая кислота, а именно только та, которая присутствует в варочной кислоте сверх бисульфита. Концентрация ее едва превышает 0,7 нормальной.

В противоположность приведенным выше опытам кислота действует здесь под давлением. Но, в виду того, что сила действия кислоты постоянно и довольно быстро падает, возможность образования сахара исключена при процессе нормальной варки целлюлозы.

Лабораторные опыты прямой варки целлюлозы с сульфитной варочной кислотой под давлением, т. е. при значительно более благоприятных условиях в смысле образования сахара, чем при варке в большом фабричном масштабе, также показали, что принимаемые на практике потери собственно целлюлозы едва ли отвечают соответствующему образованию сахара, на что также должно быть обращено внимание.

Проф. Hägglund на основании произведенных им ранее опытов, пришел к вполне аналогичным результатам. Таким образом, нашей важнейшей задачей должно быть отыскание путей и средств для устранения, или хотя бы для уменьшения, казавшихся ранее неизбежными потерь целлюлозных волокон. Прежде чем подойти ближе к этому, рассмотрим сначала, какие качества могут быть в будущем предъявлены к нашему продукту.

Известно, что целлюлозу получают для двух различных целей— для производства бумаги или как материал для дальнейшей химической переработки, например, производства искусственного шелка, ацетатцеллюлозы, нитроцеллюлозы и т. п. Бумажники и занимающиеся химической переработкой целлюлозы предъявляют к ней совершенно различные требования.

Целлюлоза, идущая на химическую переработку с целью получения различных продуктов, должна содержать возможно больше химически чистой целлюлозы без продуктов распада и, кроме того, в большинстве случаев должна быть освобождена также от пентозанов. С другой стороны, для бумажника присутствие в целлюлозе пентозанов или гексозанов и дальнейших продуктов распада целлюлозы не имеет такого значения. Все выше указанные продукты, находящиеся в волокнах, навряд ли могут иметь какое либо вредное влияние при изготовлении бумаги. Присутствие же в целлюлозе одних только пентозанов несомненно не оказывает никакого вреда, что вытекает из применения на практике сульфитной и натронной целлюлозы, содержащей от 8 до 9% пентозанов. С другой стороны, присутствие в целлюлозе гексозанов и декстринов имеет, вероятно, некоторое влияние на свойство полумассы давать жирный или тощий размол.

Все эти сопровождающие продукты едва ли имеют влияние на гибкость и способность к свойлачиванию целлюлозных волокон, так

как известно, что отсутствие гибкости древесных волокон в отличие от целлюлозных зависит, главным образом, от лигнина. При удалении последнего, остающийся комплекс проявляет в основных чертах те же физические свойства, какие обычно обнаруживают волокна целлюлозы.

Все сказанное о целлюлозе, идущей для производства бумаги, естественно, может быть только приятным для целлюлозника, так как стремление последнего получить из сырья возможно больший выход не только не встречает в этом противодействие, но наоборот, поощряется.

Таким образом, в будущем необходимо поставить два различных ряда опытов. Одни из них должны быть направлены к тому, чтобы процесс производства целлюлозы, служащей для целей дальнейшей химической переработки, был проведен по возможности так, чтобы в результате осталась только хим. чистая целлюлоза; все же остальное должно быть удалено, при чем тут не менее важным является и то обстоятельство, чтобы остающаяся целлюлоза не была в измененном состоянии. При другом же ряде опытов, касающихся производства целлюлозы для бумаги, можно было бы удовлетвориться удалением остатков лигнина, при чем идеальным случаем при этом было бы достижение значительно больших выходов, чем получаются обычно в настоящее время.

При сульфитном способе различают два процесса. Один выражается в гидролизе, который узнается по распаду сложных сахаров до обыкновенного сахара, и сопровождается, к сожалению, также ослаблением собственно целлюлозы. Другой заключается в растворении лигнина. Как о лигнине, так и о зависимости между обоими указанными процессами мы знаем пока очень мало.

Во всяком случае, для производства целлюлозы, идущей для изготовления бумаги, важен только этот последний процесс, в то время как для других сортов целлюлозы, кроме того, необходимо заботиться также об ограничении гидролиза присутствующего сахара.

На основании всего вышеизложенного нельзя сказать, как далека от разрешения описываемая здесь задача. Путь улучшения и успеха, если вообще это возможно, должен заключаться в изучении способов более осторожной обработки нашего драгоценнейшего сырья. Лучшим средством для этого могло бы быть ведение освобождения дерева от инкрустирующих веществ при низкой температуре. Без сомнения, с этим связано значительное увеличение продолжительности варки. Это, конечно, несколько увеличит расходы, но увеличение выходов до тех норм, которых нам до сих пор не удавалось получить, несомненно, с избытком покроет эти расходы.

Вышесказанное относится к производству целлюлозы, идущей преимущественно на выработку бумаги. Что же касается вопроса о получении целлюлозы для дальнейшей химической переработки, то тут задача еще труднее, так как трудно сохранить собственно целлюлозу не затронутой, переводя прочие углеводы полностью в рас-

творимые формы. В самом деле, насколько чувствителен для целлюлозы даже очень слабый гидролиз, показывает рис. 3.

Если проварить целлюлозу с раствором едкого бария, то можно все продукты распада целлюлозы удалить и путем определения остатка установить, какую часть от первоначальной составляет остающаяся неизменной целлюлоза. Подобные определения были также проведены при описанных выше опытах действия кислоты на целлюлозу. Изображенная пунктиром кривая показывает, как при обработке кислотой указанных концентраций количество целлюлозы, не подвергшейся разложению, т.е. остаток, получающийся от действия едкого бария, составляющий вначале около 100%, постепенно понижается и, обратно, соответственно повышается количество растворимой в едком барите части.

Но даже прежде, чем потеря веса достигнет заметной величины, конечный продукт обработки уже содержит ощутительные количества продуктов распада целлюлозы.

Исследования обыкновенной сульфитной массы вполне отвечают вышесказанному, т.е. несомненно большая часть находящейся в ней целлюлозы содержит следы распада. В результате варки, в среднем от 11 до 13% всей целлюлозы так изменяется, что становится растворимыми в едком барие. По отношению к исходной целлюлозе количество целлюлозы, пригодной для дальнейшей химической переработки составляет обычно немного выше 80%. По отношению к дереву (готовому к варке) это число составляет около 40%, но нередко еще меньшую часть. Спрашивается, может ли сульфитный способ при указанных обстоятельствах иметь вообще в будущем большие перспективы, как способ для получения высокоценной массы, служащей для дальнейшей химической переработки. Этот вопрос очень важен, ибо не исключена возможность, что производство подобных продуктов составит предмет новой отрасли деревообрабатывающей промышленности. При этом приходят на ум современные способы хлорирования, при помощи которых легче выполнить указанные выше требования.

Принимая еще во внимание, что применение целлюлозы для целей дальнейшей химической переработки не зависит от волокнистого строения массы, а с другой стороны, что для проведения способа хлорирования именно более мелкий исходный материал представляется более удобным, может быть, для больших количеств древесных отходов, как например, опилок и проч., если только они могут быть получены в чистом виде, открывается значительно больше возможностей применения, чем до сих пор.

Вышеупомянутые цифры выходов целлюлозы (см. рис. 2) относятся к массе в том виде, в каком она выходит из котла. Для получения из этих чисел данных, указывающих непосредственную связь между деревом и готовым фабрикатом, необходимо внести целый ряд поправок, которые зависят от потерь, происходящих при выработке целлюлозы. Потери эти для наглядности изобразим диаграммой (рис. 4).

При потере крупных частиц на сортировках в 1%, при 3% остальных потерь на сучколовителях и песочницах и, наконец, приблизительно при 1½ до 2% потери собственно волокна, получается в среднем 48,5 частей абсолютно-сухой или от 53,5 до 54 частей целлюлозы с 10% содержания воды из 100 частей варочной щепы. Принимая, на основании многочисленных определений, средний вес 1 куб. метра воздушно-сухого дерева равным 453 кгр., для получения 1 тонны жесткой воздушно-сухой целлюлозы необходимо от 4,1 до 4,2 куб. метра абс.-сухой варочной щепы.

Принимая во внимание, что употребляемое дерево большей частью

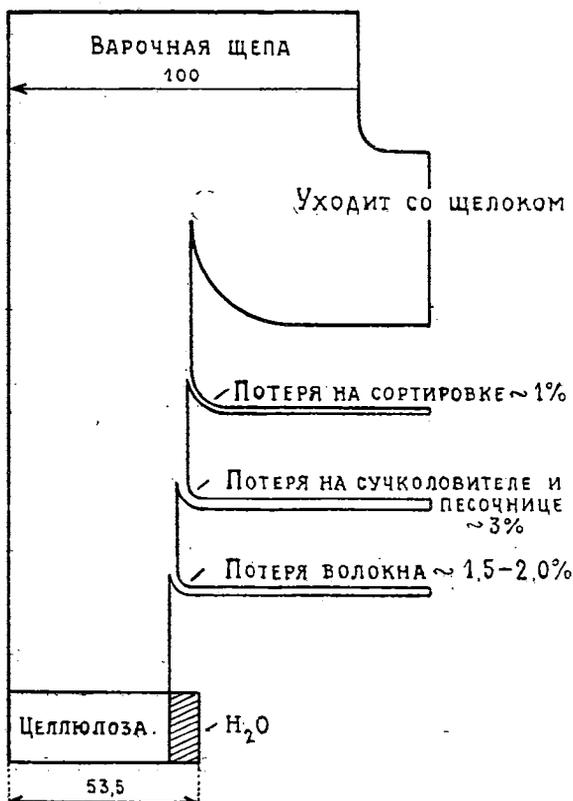


Рис. 4.

содержит воды от 30 до 40%, в этом случае требуется 4,5 куб. метра дерева. Пересчитывая на куб. футы, получаем приблизительно от 162 до 165, т.е. число, которое находится в полном соответствии с числом, установленным другими способами.

При производстве легко отбеливающейся массы, потери при ее очистке обычно незначительны. Из 100 частей абс.-сухой варочной щепы получается в этом случае в среднем от 44 до 45 частей абс.-сухой массы или приблизительно 49,5 частей массы с 10% влаги. При этом для производства 1 тонны такого рода материала требуется 5 куб. метров влажной варочной щепы.

В заключение уделим несколько слов также выходу целлюлозы из одного куб. метра котла. Этот выход зависит от влажности дерева, так как при высокой влажности в котел помещается большее количество дерева. Ряд наблюдений при варке непрямым паром дал следующие результаты. При содержании воды в среднем в 25% получают от 83 до 86 кгр. массы из 1 куб. метра; напротив, при 40—42% наблюдается выход в среднем от 89 до 90 кгр. Это отвечает повышению приблизительно на 6½%. При этом, конечно, разумеется в обоих случаях воздушно-сухой материал почти с одинаковой степенью освобождения от инкрустирующих веществ.

М. К.