

Контроль сульфитной варки.

Еще тридцать лет тому назад мне приходилось указывать на ненормальное положение, создаваемое отсутствием точной классификации сульфитной целлюлозы¹⁾. В то время, как тряпье, соответствующее качеству его волокна, мы сортируем на 20—30 различных сортов и применяем его соответственно этой сортировке для получения тех или иных свойств в вырабатываемой бумаге, при чем разделяем на сорта, иногда очень мало отличающиеся друг от друга, — в целлюлозе за все тридцать лет мы не ушли далее „жесткой“ и „мягкой“ целлюлозы. Но каждый из этих сортов, если мы предъявим серьезные требования к вырабатываемой из целлюлозы бумаге, должен быть разделен еще на несколько сортов и в каждом случае варка целлюлозы должна быть иная.

Даже в последней работе ТЭС'а при выработке ориентировочных норм для определения стоимости оборудования фабрики и себестоимости готовой целлюлозы вопрос о различных сортаментах целлюлозы, и в связи с этим о различной стоимости оборудования и готового продукта, не поднимался. А между тем это различие может быть значительным. Представление о таком, хотя бы упрощенном, разделении как „белая“ и „не для отбели“ уже вошло прочно в сознание конструкторов целлюлозных фабрик, и новые предприятия строятся с совершенно самостоятельными отделениями, тогда как на старых фабриках целлюлозы для отбели и для употребления их в небеленом виде и для пергамина — все варятся в одном и том же оборудовании.

Правда, существовали различные фабричные марки целлюлозы, например, Вальдгоф, Мангейм, выпускал до 16 различных марок, но все эти марки вовсе не соответствовали каким-либо определенным стандартным классам целлюлозы, а имели более торговое, чем научно-техническое обоснование, нередко возникая согласно пожеланиям какого-нибудь крупного заказчика. Выпускаемый под той или иной маркой товар часто вовсе не соответствовал по своим физическим и химическим свойствам указанному в рекламе назначению. Я мог бы демонстрировать образцы почтовой и писчей бумаги из рекламируемой фабрикой целлюлозы, сильно разрушившиеся через 10 лет и даже разрушающие нанесенные на эту бумагу чернила.

¹⁾ „Химическая сторона сульфит-целлюлозного производства“, стр. 83, 84.

Научно и технически обоснованной классификации целлюлозы и соответственно этому сколько-нибудь стандартизированной варки не существует. Только в самые последние годы намечается в работах Швальбе, Зибера и других химиков некоторый подход к этому вопросу.

Но как определять качество получаемой целлюлозы во время самой варки? А ведь это самый существенный момент, так как только последняя стадия варки является наиболее влияющей на физические и химические свойства целлюлозы. Лабораторное исследование целлюлозы требует громадного количества времени и потому не может служить для этой цели. Качественных реакций, происходящих во время варки изменений целлюлозы, мы пока не имеем. Остается одно наблюдение происходящих во время варки изменений щелока. Для этой цели имеются, как известно, два способа: Митчерлиховский—аммиачная проба и титрование щелока иодом, наиболее распространенный в настоящее время и особенно употребительный при Риттер-Кельнеровских варках.

При прибавлении к щелоку избытка аммиака получается осадок моносulfита, непрерывно уменьшающийся по мере продолжения варки. Употребляя градуированную внизу узкую и длинную пробирку и наливая в нее каждый раз одинаковое (до имеющейся метки) количество щелока, по количеству выпадающего осадка судят о количестве в щелоке свободной и связанной сернистой кислоты (так как моносulfит, как также было мною в свое время показано, является, в противоположность литературным указаниям, почти нерастворимым осадком).

Мне удалось показать, что выпадающий при этой реакции моносulfит образуется не только за счет имеющейся в щелоке не израсходованной SO_2 , но и вследствие разложения уже образовавшегося в котле органического SO_2 —содержащего соединения, так как производимое параллельно титрование щелока иодом показывает в 2, 3, 4 и даже 8 раз меньшее количество SO_2 , смотря по тому, как далеко продолжена варка. Приблизительно такое же содержание SO_2 , как при реакции аммиака, обнаруживает и кипячение щелока с фосфорной или соляной кислотой, которые, очевидно, производят такое же разложение этого нестойкого органического соединения. Ту же роль во время варки играют и образующиеся сульфоновые кислоты.

Вредное действие кислот на целлюлозу, особенно при высокой температуре и тем более при значительном давлении, известно. Отсюда понятно то громадное значение, какое имеет под конец варки это нестойкое соединение, предохраняя целлюлозу от вредного действия сульфоновых кислот.

Таким образом, под конец варки мы имеем непрерывно ослабевающее действие на целлюлозу свободной SO_2 (благодаря уменьшению ее содержания) и непрерывно ослабевающее защитное действие (от сульфоновых кислот) этого нестойкого соединения. И, судя по

более резкому изменению под конец варки цвета и запаха щелока, очень вероятно, что исчезновение защитного соединения имеет большее значение для сохранения целлюлозы, чем уменьшение содержания остающегося бисульфита.

Выработать какой-нибудь лучший метод скорого определения начавшихся во время варки изменений самой целлюлозы, или по крайней мере метод, который позволил бы по изменению состава щелока судить о начавшихся изменениях целлюлозы, является крайне необходимым.

Такая попытка осуществлена проф. E. Fleury в совсем молодой школе бумажного производства в Three Rivers, Quebec, в Америке. Метод основан на наблюдении за изменением цвета щелока во время варки при помощи цветного фотометра Hess-Joes'a. На съезде Общества Химической Промышленности в Монреале ¹⁾ Fleury указал на большую разницу целлюлоз, сваренных при одинаковых условиях, но при контроле варки помощью титрования щелоков, и, наоборот, на одинаковость свойств при фотометрическом контроле. По другому сообщению проф. Fleury из ста целлюлоз, сваренных на фабриках одинаковым образом, при контроле титрованием только две имели одинаковую характеристику в отношении цвета, крепости и способности к отбелке, тогда как сотня других варок при фотометрическом контроле дала 84 совершенно одинаковых целлюлоз с одними и теми же химическими и механическими свойствами.

Хотя при испытаниях на других фабриках метод не везде получил признание, но я полагаю, что разница в выводах получалась вследствие большого разнообразия условий, в которых производились варки.

Как колориметрический метод, он очевидно находится в сильной зависимости от разбавления кислоты во время варки. Температура, давление и влажность пара, с одной стороны, влажность щепы, количество взятой кислоты и степень изоляции котла, с другой, конечно значительно влияют на разбавление щелока и следовательно на его колориметрический эффект. Но при одинаковых условиях варки, в определенные годовые (сезонные) периоды, такой контроль мне представляется вполне возможным.

Очень сильна эта цветная перемена в конце варки. До известного момента (другие практики это подтвердят) усиление цвета идет в одном и том же красновато-коричневом тоне, но с некоторой точки начинается усиление черного цвета, особенно резко выступающего в некоторых исключительных случаях, (сопровождающихся иногда даже выделением свободной серы). Этот переход я связываю с уменьшением вышеуказанного нестойкого органического соединения, появляющегося благодаря все большему и большему количеству свободных сульфоновых кислот. Водный раствор лигно-сульфоновых кислот

¹⁾ „The Paper Industrie“, 1925, № 10.

имеет черноватый оттенок, тогда как раствор их известковых солей бурого цвета. Нестойкое соединение, содержащее несомненно карбо- нильную группу в соединении с бисульфитом, отдает известь своего бисульфита на нейтрализацию свободных сульфоновых кислот, но в силу действия масс эта реакция все более и более затрудняется, и сильные сульфоновые кислоты начинают действовать на целлюлозу и может-быть и на другие уже образовавшиеся соединения щелока.

Придавая громадное значение изучению физико-химических свойств того продукта, который мы пока обозначаем родовым, а не видовым названием жесткой или мягкой целлюлозы, я не могу не высказать пожелания, чтобы наши фабричные лаборатории²⁾ обратили серьезное внимание на изучение взаимоотношений между реакциями конечного щелока и свойствами полученной целлюлозы. Желательно, чтобы они испытали всесторонне и метод Fleury, как одну из первых попыток в этом направлении. Полагаю, что на первое время можно было бы пользоваться любым хорошим колориметром, пока не будет получен фотометр Hess-Joes'a (The Hess-Joes tint-photometer).

Полагаю, что недалеко то время, когда от системы производства „хоть хуже, да больше“ мы должны будем перейти к выработке нормального товара, который удовлетворил бы не только различные требования бумажного производства, но и более строгие требования производства сложных эфиров клетчатки.

К этому надо заранее приготовиться.

Проф. Л. Герсбав.

²⁾ Лаборатории высших школ, к сожалению, в виду отсутствия средств лишены в настоящее время возможности вести исследовательскую работу, а наши хозорганы не идут, как это практикуется в Германии, им навстречу в этом направлении.