

Константы целлюлозы.

На Государственной Бумажной Испытательной Станции в последнее время был произведен ряд определений тех составных частей и качеств целлюлозы, которые могут служить для суждения о пригодности таковой для той или другой цели. Эти работы состояли в изучении и уточнении как старых, так и новых методов указанных определений, при чем главное внимание было обращено на использование, где это было возможно без ущерба для точности и в особенности для сравнимости, более простых и скорых методов данных определений.

В дальнейшем эти работы должны быть еще более уточнены и согласованы со всеми работниками в этой области в районных и фабричных лабораториях. Конечной целью этих работ должно быть выявление рациональных методов производства и стандартизации качеств целлюлозы.

После многих предварительных опытов мы остановились на ниже указанных методах определений, и для проверки этих методов, а также для выявления изменений качеств целлюлозы в зависимости от изменений некоторых условий варки, были сделаны сравнительные определения констант целлюлозы в образцах из 3-х варок¹⁾, произведенных на Окуловской бумажной фабрике (см. табл. 1).

Баланс был во всех трех случаях сильно сучковатый, пораженный в значительной мере красной гнилью. Влажность баланса—около 20%.

Ход производства целлюлозы был следующий: вся щепка из рубительного патрона проходила через дезинтегратор, а затем через сортировочный барабан. Подача щепы в силос—при помощи эксгаустера. Работа варочного отделения велась с выдувкой в счежи. Из счеж, после промывки, масса выгружалась лопатами на систему транспортеров, которые подавали ее к сеператору. Дальнейший ход массы: сепаратор, сучколовитель, песочница, сортировки, сгуститель и пресспат.

Содержание абсолютно сухого волокна в целлюлозе после пресспата около 27%.

Пробы полученной целлюлозы брались с пресспата и затем высушивались на воздухе при несколько повышенной температуре (около 30°) в помещении котельной.

¹⁾ Эти пробные варки производились при участии студ. Инст. Нар. Хоз. им. Плеханова В. И. Абрамовича, согласно данному ему заданию по летней практике.

В этих образцах целлюлозы были произведены следующие определения:

1) процентное содержание лигнина, 2) бромное число, 3) процент поглощаемого активного хлора, 4) процентное соотношение волокон, вполне и менее освобожденных от инкрустирующих веществ, 5) медное число, 6) процентное содержание баритосопrotивляющейся целлюлозы, 7) процентное содержание пентозанов, 8) процентное содержание α -целлюлозы, 9) процентное содержание смол, растворимых в спирте и эфире и 10) процентное содержание золы.

Краткая характеристика методов определений ¹⁾.

Определение процентного содержания лигнина производилось по способу Willstätter'a, измененному Krull'ем. Испробованные нами как старые, так и новые способы (из последних, например способов Wenzl'я и Н. Schwalbe) ²⁾ не дали точных сравнимых результатов. Таким образом, в данном случае пришлось остановиться на способе, требующем больше времени, но наиболее надежном. Замечено, что предварительное смачивание целлюлозы в течение более продолжительного времени облегчает дальнейшее фильтрование, при чем получается прозрачный фильтрат, что несомненно влияет на точность определения. Примененный нами новый способ фильтрования через нафталин ³⁾ дал удовлетворительные результаты.

Определение бромного числа или хлорфактора производилось по методу А. Tingl'я ⁴⁾. Определение не требует много времени, дает точные и сравнимые результаты. Так называемый «хлорфактор», показывающий количество хлора, которое требуется для 100 частей целлюлозы, получается путем соответствующего обратного пересчета количества грамм целлюлозы, реагирующей с 1 куб. см. $\frac{1}{10}$ н раствора брома (бромное число). Этот фактор может служить для практического расчета количества необходимого хлора для отбелики, но при этом для каждой фабрики должен быть установлен определенный практический коэффициент, зависящий от качества отбелочной жидкости и от методов работы на данной фабрике.

Определение относительного количества поглощаемого активного хлора. Образцы целлюлозы отбеливались по Зиберу (за исключением температуры: 35° С вместо 20° С по Зиберу) избытком активного хлора одним и тем же белильным раствором, при одних и тех же условиях (концентрация массы, температура и продолжительность процесса отбелики). Избыток активного хлора определялся титрованием.

¹⁾ Определения производили сотрудники Станции: лигнин, медное число, пентозаны, смолы—З. И. Кардакова; бромное число—Б. Я. Кукис; поглощаемый активный хлор, барито-сопротивляющаяся целлюлоза, степень освобождения от инкрустирующих веществ колористическим методом—Н. П. Зотова; α -целлюлоза—Е. С. Семенова.

²⁾ «См. «Pap. Fabr.» 1924 г. № 11 и 1925 г. № 12.

³⁾ «См. «Pap. Fabr.» 1926 г. № 13.

⁴⁾ См. Н. Шевлягин. «Практика испытания бумаги», стр. 42—43.

Определение колористическим методом под микроскопом процентного содержания волокон, вполне освобожденных от инкрустирующих веществ, производилось по методу Н. Шевлягина ¹⁾, закрашиванием малахитовой зеленью и конго. Этот метод основан на том, что субстантивные краски, в нашем случае конго, лучше поглощаются освобожденной от инкрустирующих веществ целлюлозой, в то время как основные краски, малахитовая зелень, наоборот, лучше поглощаются более или менее одревенелыми волокнами целлюлозы. Таким образом, возможны различные видоизменения этого способа в зависимости от выбора тех или иных субстантивных и основных красок ²⁾. При данном способе вполне освобожденные от инкрустирующих веществ волокна закрашиваются в красный цвет, а более одревенелые волокна, в зависимости от степени одревенения, закрашиваются в зеленый или в переходные оливковые оттенки.

Все четыре вышеприведенных определения показывает степень одревенения волокон целлюлозы и могут служить для взаимной проверки, по крайней мере в отношении направления процесса освобождения целлюлозы от инкрустирующих веществ.

Определение медного числа производилось объемным анализом по методу J. Schandroch'a ³⁾, основанному на способе определения меди Häen-Low. Этот способ требует значительно меньше времени и более простую аппаратуру, чем основной способ Швальбе и дает сравнимые результаты ⁴⁾.

Определение барито-сопротивляющейся целлюлозы производилось по видоизмененному методу Schwalbe и Wenzl'я ⁵⁾. Способ—конвенционный (условный), дает сравнимые результаты.

Определение процентного содержания пентозанов производилось по конвенционному методу Tolens'a в исполнении Kouyl'я ⁶⁾.

Вычисление количества пентозанов производилось по таблицам Sieber и Schwalbe ⁷⁾.

Определение α -целлюлозы производилось по менее сложному 1-му методу германских лабораторий ⁸⁾, дающему результаты, близкие к получаемым по методу Ientgen'a, но отличающемуся от последнего большей точностью. Как все другие способы определения α -целлюлозы, принятый нами метод также является конвенционным. Получаемое по этому способу содержание α -целлюлозы выше, чем по методу Waentig'a и Германской Комиссии по испытанию волокнистых материалов и только немного ниже, чем по Ientgen'у.

¹⁾ «Journal of Ind. and Eng. Chem.» 1922 г. № 1.

²⁾ Так, К. Брейтвейт и А. Советова, указавшие на использование этого метода для распознавания мягкой и жесткой целлюлозы, рекомендуют употребление для этой цели диамант-зеленой, а не малахитовую зелень («Бум. Пром.» 1926 г. № 6).

³⁾ «Pap. Fabr.» 1925 г. № 4.

⁴⁾ Более подробно об этом методе будет сообщено дополнительно.

⁵⁾ «Zell. und Pap.» 1922 г. № 4 и Schwalbe und Sieber. — Chem. Betriebskontrolle der Pap. und Zell. Fabrikation, стр. 236.

⁶⁾ Там же, стр. 80.

⁷⁾ Там же, стр. 351.

⁸⁾ „Pap. Fabr.“. 1925 г. № 44.

Выписка из варочной книги целлюлозного завода.

Таблица 1.

№ варки	Дата	Содержание SO ₂ в кислоте.			Продолж. загрузки	Время пуска пара	Заварка до 105°	105°		115°		Стоянка при 115°	125°		Стоянка при 125°	135°		Стоянка при 135°	145°		Выдувка.		Продолжительность варки		
		Всей	Свободной	Связанной				Время	J ₂	Время	J ₂		Время	J ₂		Время	J ₂		Время	J ₂	Время	J ₂		Время	J ₂
1	1925 5/X	3,08%	1,69%	1,39%	0—20	17—30	3—00	20—30	50	20—50	47	1—50	22—40	35	3—05	1—45	16	2—15	4—00	12	4—50	4	8—20		
2	10/X	3,18%	1,70%	1,48%	0—30	15—45	3—55	19—40	54	20—00	47	2—20	22—20	33	4—15	2—45	20	3—10	5—45	7	7—30	3	11—50		
3	14/X	2,65%	1,3%	1,35%	0—25	15—35	3—55	19—30	50	20—10	42	4—20	0—30	24	5—00	5—30	11	4—00	9—30	6	10—00	3	14—30		

Таблица 2.

Номер и продолжительность варки	Содержание лигнина в %	Хлорфактор по бромному числу	Отношение процента поглощения активного хлора	Содержание розовых волокон, окрашенных конго в %	Медное число	Содержание баритосопровождающей целлюлозы в %	Содержание пентозанов в %	Содержание α целлюлозы в %	Содержание «эфирной» смолы в %	Содержание «спиртовой» смолы в %	Содержание золы в %
1 8 ч. 20 м.	3,77	2,92	100	35	2,02	86,87	5,46	88,3	0,72	0,43	0,60
2 11 ч. 50 м.	3,33	2,26	95	45	2,44	84,86	5,15	87,35	0,71	0,40	0,47
3 14 ч. 30 м.	3,15	2,08	93	55	2,45	85,78	5,89	88,42	0,68	0,42	0,45

Примечание. Проценты относятся к абсолютно-сухой целлюлозе. J₂—количество куб. см. 1/100 п раствора иода, израсходованного при титровании SO₂ в 1 куб. см. варочной кислоты.

Извлечения «эфирной» и «спиртовой» смолы производились при одних и тех же условиях по методу Зибера в аппарате Soxhlet'a, при чем при получении эфирной вытяжки применялась для нагревания электрическая лампа накаливания.

На основании результатов всех вышеприведенных определений (см. табл. 2) можно сделать следующие выводы:

- 1) Содержание лигнина уменьшается с продолжительностью варки.
- 2) Кроме непосредственного определения лигнина на уменьшение одревенелости волокон указывают: а) уменьшение хлорфактора, б) уменьшение количества поглощаемого активного хлора при отбелке и в) увеличение количества волокон, окрашиваемых конго в красный цвет.
- 3) Медное число увеличивается с продолжительностью варки и соответственно этому идет в направлении уменьшения баритосопrotивляемость целлюлозы, что указывает на увеличение количества продуктов распада целлюлозы.

Здесь следует отметить (см. табл.), что другой фактор, влияющий на качества данных целлюлоз—общее и свободное количество SO_2 в варочной кислоте—отражается в том, что разница в качестве этих целлюлоз гораздо более резко выражена между № 1 и № 2, чем между № 2 и № 3, очевидно потому, что увеличение продолжительности варки уравновешивается отчасти уменьшением содержания всей и свободной SO_2 при варке № 3, по сравнению с первыми двумя варками.

4) Уменьшение общего содержания SO_2 , повидимому, явилось также причиной увеличения количества пентозанов в целлюлозе № 3.

5) Изменение процентного содержания α -целлюлозы не дает определенной зависимости от продолжительности варки. Повидимому, тут крепость кислоты играет более важную роль, чем продолжительность варки. Однако, ввиду незначительных разниц в количестве α -целлюлозы, не представляется возможным сделать определенные выводы относительно влияния этих факторов.

6) Продолжительность варки относительно мало отражается на уменьшении смолы. Вывода относительно изменения отношения содержания «эфирной» к «спиртовой» смоле, в зависимости от продолжительности варки, ввиду неопределенности и незначительности этого изменения, сделать нельзя.

7) Количество золы с продолжительностью варки уменьшается, что особенно резко заметно между № 1 и № 2.

Из вышеизложенного видно, что даже эта первая попытка вывести зависимость констант целлюлозы от изменения одного только фактора в режиме производства, дала все-таки материал для более или менее определенных выводов. Несомненно, что дальнейшая постановка аналогичных фабричных опытов, при большем их уточнении, и при надлежащем определении указанных констант, а также механических свойств целлюлозы, даст возможность сделать еще более точные и подробные выводы, как для стандартизации качеств целлюлозы, так и для рационализации производства.

А. Химчин.