

Из заграничной литературы.

Контроль целлюлозного производства.

В журнале «Der Papier Fabrikant» (1925 г. № 20 и 21) опубликован доклад Р. Дикман'а о контроле целлюлозного производства. Не касаясь наиболее употребляемых методов, превосходное изложение которых имеется в известной книге Schwalbe и Sieber, автор более подробно останавливается на способах ведения контроля и на своих наблюдениях в производстве, дающих возможность быстрого установления и устранения возможных дефектов и указывает на большое значение для получения правильных цифр пользования только безукоризненными пробами: самый точный анализ не пригоден, если проба взята не безукоризненно.

Выпуская разбор методов контроля очистки питательной воды, парового и силового хозяйств, переходим непосредственно к производству.

Измерение древесины должно производиться только плотной массой вне зависимости от кладки. Потери ее при очистке определяются взвешиванием до и после таковой, определением влажности древесины и отходов и сравнением цифр, пересчитанных на абсолютно-сухой вес. Для достижения возможно меньших потерь при очистке, применяется ручной способ, но этот способ возможно применять только на фабриках малой производительности. Достижение этого же эффекта при машинной очистке возможно при условии строгого наблюдения за состоянием ножей корообдирок и их постановкой на диске, контролируемой шаблонами. Отклонения шаблона не должны превышать $\frac{1}{10}$ мм. При пользовании для вторичной очистки также машинами лучше иметь несколько установок, тогда ножи, как при первой и второй очистке, можно выпустить меньше. Если постановка ножей при очистке является основой хорошей работы, то постановка их на патроне еще более важна, так как от хорошей рубки и коры древесины зависит качество целлюлозы. Отсюда ясно, что ножи патрона должны быть хорошо отточены и установлены таким образом, чтобы они приходились по всей своей длине на одинаковом расстоянии от упорных планок, расположенных против ножей. Их необходимо иметь из твердой стали и не изношенными для более длительной работы ножей и получения равномерного измельчения древесины. Возможно установить как правило: чем ровнее изрублена древесина, тем лучше целлюлоза. Если сваренная древесина не равномерна, а патрон работает нормально, то это уже зависит от изношенности бил дезинтегратора или от дефектов в работе сортировки щепы.

Сжигая серу во вращающихся печах, легко достичь 15% SO_2 . При сжигании колчедана получить такой процент невозможно. При кусковом колчедане возможно иметь газ 7—8%, при пылеобразном 8—10%, а при Gasmass'e¹⁾ приблизительно 8% SO_2 . Очень важно поэтому иметь постоянно хороший надзор за концентрацией газа. Также необходимо контролировать посредством электрического термометра температуру отходящего газа. При сжигании крупного колчедана T° газа приблизительно 600°, при мелком в печи 700° и при выходе 600°, при Gasmass'e 900°. Не менее важно следить за температурой промывающей воды, в промывалках с оборотной водой (которая должна быть 65°) и температурой охлаждения газа и воды для турм. Для такого контроля, сопряженного с потерей времени, теперь существуют специальные регистраторы, как например: регистратор Гартмана и Брауна, пишущий различными цветами. Этим регистратором возможно на одном листе одновременно отмечать различные температуры разными красками; он является лучшим контрольным аппаратом и в кочегарке и лаборатории. Необходимо обращать внимание на неизбежное образование SO_3 , который образует гипс, вследствие чего теряется часть серы и получается лишний балласт.

Erwin Schmidt сделал доклад на с'езде инженеров и химиков бумажной промышленности об анализе отходящих газов, где говорил, что он испытал все применяемые методы исследования и нашел, что наилучший способ исследования газов—это метод Frank'a, с аппаратом Рейха с бутылками для промывания, сконструированными Fritz Sander'ом. Исследование по этому способу ведется следующим образом: отходящий газ высасывается через 3 промывных бутылки Sauder'a, из которых первая 25 куб. см и вторая 5 куб. см, с $\frac{1}{10}$ норм. раствором иода, а третья 25 куб. см с $\frac{1}{10}$ норм. раствором едкого натра. Кроме этого в каждую бутылку прибавляется 150 куб. см воды. Осторожно прососав 250 куб. см газа через бутылки, выливают содержимое всех трех в один стакан и титруют излишек иода раствором серноватисто-кислого натра. Образующиеся иодоводородная и серная кислоты определяются $\frac{1}{10}$ норм. раствором едкого натра. Так как после реакции кислотные эквиваленты удваиваются, то вычисление очень просто. И использованные куб. см $\frac{1}{10} N$ иодного раствора, умноженные на 1,095 (1 куб. см $\frac{1}{10} N$ иодного раствора=1,095 куб. см SO_2 при нормальных давлении и температуре), дают число куб. см SO_2 , содержащихся в 250 куб. см. отходящего газа. Если из израсходованных куб. см $\frac{1}{10} N$ раствора натра вычесть двойное число израсходованных куб. см раствора иода, то эта разность, умноженная на 1,095, даст число куб. см SO_3 , содержащегося в 250 куб. см отходящего газа. Объемный процент $SO_2 + SO_3$, деленный на умноженный на 100 объемный процент SO_2 даст действительно содержащийся в газе процент SO_3 . Не следует пользоваться методами более быстрыми и удобными, если они менее надежны в своих показаниях. Для более точного определения среднего содержания газа рекомендуется производить отбор его в разные промежутки времени.

¹⁾ Gasmasse—побочный продукт газового производства.

Sieberg недавно предложил отходящие газы, измерив их объем, абсорбировать $\frac{1}{10}$ N раствором едкого натра и не использованный раствор титровать $\frac{1}{10}$ N раствором кислоты. Согласно же наблюдений Schmidt'a, при употреблении щелочи могут произойти ошибки, поэтому более правильным Дикман считает предварительно употреблять иодный раствор, хотя это и обходится дороже.

Для постоянного контроля концентрации SO_2 также имеются в употреблении регистраторы. Эти аппараты правильно работают на иодном растворе, но при высокой стоимости иода обходятся дорого.

Рекомендуется вести контроль отходящих газов следующим способом: отсасывать газ в бутылки и установить среднюю концентрацию его по методу Frank'a, предложенному Schmidt'ом.

При работе на пылеобразном колчедане создаются большие затруднения вследствие значительного количества пыли в газе, которая осаждается в трубах и клапанах при обыкновенных пыльных камерах и промывалках с постоянной оборотной промывной водой, а не при электрических камерах Möller-Cottrell'я. В таких случаях при очищенной аппаратуре и равномерной вентиляции первое время концентрация газа нормальна, в дальнейшем образуются заторы от пыли, сгорание становится слабее и выделение газа уменьшается. Из опыта можно определить время засаривания труб и тогда необходимо усиливать тягу до тех пор, пока это средство перестанет быть действительным. Тогда аппаратура должна быть очищена, и работа продолжается при первоначальных условиях.

На эту тягу необходимо обратить внимание и ее легко установить помощью и-образной стеклянной трубки. Установив опытом нужную тягу, впоследствии приходится только придерживаться ее. Необходимо также обратить внимание на сопротивление турмы, где измерители тяги действуют как измерители давления. Чем выше давление в турмах, тем хуже тяга всей системы, следовательно своевременная очистка турм имеет большое значение. Путем тщательных наблюдений можно быстро установить нормальный ход всего процесса, но необходимо ежедневно знать концентрацию печных газов и содержание SO_2 в отходящих газах турмы. Высокое содержание SO_2 в отходящих газах указывает или, во-первых, на слишком большую скорость прохождения газа через турму, во-вторых, что орошаемый известковый столб недостаточно высок, в-третьих, что вода для орошения слишком теплая. При хорошей постановке работы можно достичь содержания SO_2 в отходящих газах не более 0,003%. Большой процент даст большую потерю серы, а потому анализ отходящих газов на SO_2 необходим для каждой турмы в отдельности. Качественно присутствие SO_2 можно установить посредством бумаги, смоченной иодо-крахмальным раствором. Пополнение высоты турмы известняком должно быть постоянно, и если известняк при работе регулярно не убывает в определенный срок на определенное количество 1—1,5 м, то из этого следует заключить, что образовался затор с пустым пространством. Большей частью эта ненормальность, иногда приносящая большой вред, устраняется немедленным осаждением столба известняка.

Кислоту, отходящую от турм, необходимо ежедневно измерять с определением ее крепости. Практически крепость определяется ареометром. Для исследования кислоты можно применять хлорамин, предложенный Noll'ем, значительно удешевляющий титрование как при турмах, так и при варке. Этим способом можно также определять количество оборотной SO_2 из котлов, если постоянным наблюдением установлено количество кислоты, поступающей из турм. Определяя увеличение в ней количества SO_2 , можно установить процентное содержание полученного обратно SO_2 .

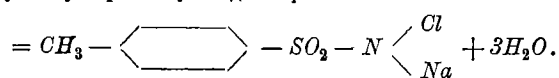
Хлорамин есть пара - толуол сульфо - хлорамид натрия¹⁾, который может кристаллизоваться из горячей воды; $1/10$ N раствор его сохраняют в коричневых бутылках. Раствор хлорамина во многих случаях заменяет раствор иода и дешевле его в 40 раз. Для получения нормального раствора хлорамина 15 г его растворяют в 1 литре воды и отфильтровывают. Титр хлорамина устанавливается $1/10$ N раствором мышьяковистой кислоты, при индикаторе иодистом калие в крахмальном растворе, при чем хлорамин вливается в мышьяковистую кислоту. Возможно пользоваться также и гипосульфитом²⁾. К излишку подкисленного раствора иодистого калия прибавляют определенное количество устанавливаемого раствора хлорамина, хлор которого выделяет эквивалентное количество иода. Этот иод титруется $1/10$ N раствором гипосульфита с индикатором — раствором крахмала.

Исследование это производится таким же способом, как и по известному методу Winkler — Höhn'a. Варочную кислоту титруют $1/10$ N раствором хлорамина, с индикатором иодистым калием в крахмальном растворе, до окрашивания, затем обесцвечивают раствором серноватистокислого натра и титруют $1/10$ N раствором едкого натра, с индикатором фенол-фталеином, до появления красной окраски.

Расчет получится несколько иной, так как реакция сернистой кислоты и хлорамина не дает соответствующего хлору количества соляной кислоты, а образуется хлористый натр. Здесь не вычитывается, как по Winkler-Höhn'у, из второго титрования первое, чтобы найти свободный SO_2 ; первое титрование хлорамином дает весь SO_2 ; второе — свободную кислоту, а по разности обоих титрований легко определить, обычным способом, связанную кислоту и известь.

Исследование колчедана лучше всего производить по методу Lunge. Определение же содержания серы в огарках по методу Lunge-Stierlin'a, как это установил Sieber, не совсем точно. Поэтому Дикман указывает на менее известный метод Dr. L. Sznyder'a.

¹⁾ Пара-толуол сульфо-хлорамид натрия =



См. также «Бум. Пром.» 1924 № 9, стр. 541.

²⁾ Гипосульфит — $Na_2S_2O_3$.

При этом употребляются следующие реактивы:

- 1) Смесь 1 части безводной соды и 4 частей окиси цинка в порошке,
- 2) $\frac{1}{5} N$ раствор хлористого бария (24,432 г. : 1000 куб. см),
- 3) $\frac{1}{5} N$ раствор соды.

Последний раствор устанавливается при $T^{\circ} \pm 80^{\circ} C$ титрованием хлористого бария, с фенолфталеином до исчезновения розовой окраски.

Анализ производится следующим образом: 2,5 г мелко измельченных огарков с 5 г смеси соды и окиси цинка прокаливаются в течение $\frac{1}{2}$ часа в открытом тигле, при перемешивании время от времени платиновой проволокой (тигли предпочтительнее употреблять 40 мм высотой, 50 мм верхний и 30 мм нижний диаметр). Когда масса остынет, к ней приливают кипящей воды, которая вместе с осадком смывается в 250 куб. см колбу, из которой отфильтровывают 200 куб. см в эрленмейерскую колбу, доводят до кипения, и прибавляют, по капле, разведенную соляную кислоту, при индикаторе фенолфталеине до обесцвечивания. Далее, при постоянном сильном перемешивании, прибавляется 30 куб. см $\frac{1}{5} N$ раствора хлористого бария; горячая еще жидкость вместе с осадком тотчас же титруется $\frac{1}{5} N$ раствором соды до окрашивания в красный цвет. При некоторой опытности реакция легко замечается, несмотря на осадок $BaSO_4$ и $BaCO_3$. При употреблении a куб. см $\frac{1}{5} N$ раствора соды процентное содержание S в огарках вычисляется по нижеследующей формуле: $S = 0,16 (30 - a)$. Результаты этого метода удовлетворительны.

Sieber рекомендует метод List'a, который состоит в том, что 0,5 г огарков разлагаются $Na_2 O_2$ (перекись натрия), и сера устанавливается аналитическим взвешиванием, но при следующих условиях: разложившиеся огарки осторожно растворяются в воде и тигель выполаскивается. К этой смеси по каплям прибавляется соляная кислота до тех пор, пока окись железа не растворится, превратившись в хлористое железо. Затем фильтруют и прибавляют к фильтрату 20 куб. см смеси раствора (20 г гидроксилamina хлоргидрата ¹⁾ и 100 г хлористого аммония на 1 литр). При нагревании окись железа переходит в закись железа.

В бесцветном растворе серную кислоту можно осадить хлористым барием ²⁾; о действии железа в этом растворе говорить не приходится.

Иногда бывает необходимо определение в огарках цинка. На заводах пользуются следующим способом: сначала качественно определяется содержание свинца, меди и т. д., для того чтобы установить ход анализа. Если имеются сульфаты, 2 г огарков растворяются в 25 куб. см соляной кислоты уд. веса 1,19 и для окисления прибавляется 5 куб. см азотной кислоты уд. веса 1,4. После этого берут еще 20 куб. см серной кислоты уд. веса 1,84, наполовину разведенные водой. Раствор выпаривается, доливается водой, кипятится и отфильтровывается от нерастворимых сульфатов. После продолжительного кипячения, благодаря прибавлению гипосульфита,

¹⁾ Гидроксиламин хлоргидрат — $NH_4 OCl$.

²⁾ Хлористый барий — $BaCl_2$.

выделяется медь, которая и отфильтровывается. Железо и марганец осаждаются аммиаком, фильтруются и промываются горячей водой. Осадок растворяется в соляной кислоте и осаждается вновь. К фильтрату прибавляется уксусная кислота и 10 куб. см муравьиной кислоты. Цинк осаждается сероводородом и определяется, в виде окиси цинка, после прокаливании взвешиванием. Если в огарках нет сульфатов и меди, то осаждают аммиаком.

При исследовании Gasmasse по методу Opfermann'a, описанному Fleischer'ом, рекомендуется быстроработающий экстрагирующий аппарат по Hagen'у.

При исследовании огарков Gasmasse недостаточно определить свободную серу, которую можно экстрагировать, надо проконтролировать общую массу серы. Так, при недостаточно высокой температуре, во время сгорания, в огарках может быть сернистое железо и сернистый кальций, благодаря чему теряется сера.

Несмотря на существование целлюлозного производства уже более 40 лет, науке и по сие время еще не удалось окончательно выяснить сложный процесс растворения инкрустирующих веществ дерева во время варки. До сих пор еще, при наблюдении процессов варки, пользуются эмпирическими признаками. Эти признаки уже не являются случайными и при некотором опыте и внимании по ним легко вести процесс варки так, как это требуется для отдельных сортов целлюлозы. Но вести варку по одному шаблону также невозможно, так как установки слишком различны, а это имеет влияние на ход работы.

Следующие 5 пунктов являются самыми важными при работе, а именно: 1) состав варочной кислоты; 2) правильное распределение пара; 3) соответствующее, не слишком высокое, давление пара; 4) постоянная температура; 5) однородность дерева, с учетом его влажности.

Если отдельные факторы, влияющие на процесс: состав варочной кислоты, распределение и давление пара, влажность древесины и контроль отходящего газа — постоянно определяются, то мы в состоянии заранее и точно предугадать ход варки в зависимости от требуемого качества массы. Отклонения бывают так незначительны, что с ними не приходится считаться. В доказательство этого Дикман приводит из контрольных книг 100 варок, следующих друг за другом, в которых время окончания варки не совпадало с предписанным временем всего лишь на $\frac{1}{2}$ часа. Далее он приводит диаграммы нескольких варок одинаковых котлов, из которых ясно видно различие процесса варки при контроле отходящего газа и без такового. Из этих сопоставлений видно, что качество массы выигрывает от контроля отходящего газа.

Контроль отходящего газа, являющийся в то же время контролем давления, должен проводиться так, чтобы образующееся излишнее давление устранялось время от времени в продолжение всего периода варки. Выпуск излишка газа должен производиться не постепенно, а в возможно краткий срок, для чего необходимо специальное лицо. Показателем давления служит электрический контрольный манометр с сигнальными звонками. Рекомен-

дуются ставить два манометра; один внизу, другой на верху котла, с учетом в показаниях высоты столба жидкости, например: внизу 5 атм., а наверху 4,5 атм. Таким образом, мастер может следить по этим манометрам за устранением излишка давления и предупреждается звонком в случае его повышения. Лучше всего за ходом варки следить титрованием по методу Knösel'я. Титруют раствором $\frac{1}{100}$ *N* иода, с крахмалом, при чем синяя окраска служит показателем реакции, так как иод действует и на органические вещества.

Sieber испробовал различные методы контроля и нашел, что контроль легче всего производить методом титрования, к тому же его можно изобразить и графически. Особенно важно определение SO_2 при 120° С, так как при этой температуре дальнейший процесс варки устанавливается в зависимости от требуемого качества массы.

В виде контроля, там где мастерам не представляется возможным проводить титрование, применяется также известный метод Mitscherlich'a. При этой пробе прибавляется к щелоку аммиак. Чем значительнее постоянный осадок, тем более имеется активной сернистой кислоты, потому что аммиак с несвязанными кислотами образует растворимые соединения, и тогда содержащийся в растворе моносulfит ¹⁾ выпадает. Пробы эти надо делать всегда одинаковым способом и прибавлять одинаковое количество аммиака. Приливать ли к щелоку аммиак или наоборот — безразлично. Если аммиака берут с избытком, то окраска пробы будет светлее.

Schwalbe и Bernheimer указывают, что, прежде чем производить этот контроль, необходимо, во избежание потерь SO_2 , пробу из котла охладить специальным холодильником. Этому ценному совету практики мало следуют, и большинство их определяют положение варки по запаху и цвету.

Иногда проба по Mitscherlich'у оказывается неудачной. Oeman предложил, поэтому, употреблять раствор аммиака с 3% хлористого кальция. Употребляя раствор Oeman'a, можно по количеству осадка определить еще свободную сернистую кислоту, которая не связана с органическими веществами, так как хлористый кальций связывает только свободную SO_2 .

Обе эти пробы, как Mitscherlich'a, так и Oeman'a, как подтвердил Haegglund, недостаточно правильны, ибо в аммиачной пробе находящийся в щелоке гипс также осаждается в виде $CaSO_3$, и при большом количестве извести в щелоке может произойти ошибка, поэтому пробой Oeman'a правильней пользоваться при окончании варки.

Sieber установил, что количественное отклонение, особенно под конец варки, сравнительно с подсчетом титрования, приблизительно более в два или три раза.

Из своего опыта Дикман указывает, что пробу Mitscherlich'a удобно применять при варке с одной турмовой кислотой (без отдувочной). При употреблении смешанного щелока и нежелании титровать, лучше применять

¹⁾ Моносulfит — $CaSO_3$.

пробу Oeman'a, так как можно легко привыкнуть к большому количеству осадка. Целесообразно при первых варках делать обе пробы (для навыка), по возможности при пробе Mitscherlich'a массу не переваривать. По опыту можно убедиться о количестве осадка при пробе Oeman'a при мягкой целлюлозе.

Контроль варки взятием проб самой массы из котла не привился, несмотря на то, что качество массы могло бы служить лучшим критерием. Дело в том, что, беря пробу в одном только месте, легко впасть в заблуждение, брать же пробу в нескольких местах невозможно.

В последнее время стал известен способ Fleury, который руководствуется при варке дерева окраской кислоты. Если в кислоте имеются в растворе органические вещества, среди которых отчасти находятся альдегидные соединения, последние при подогреве и щелочной реакции окрашиваются сначала в желтый, потом в коричневый цвет. При разбавлении этого щелочного подогретого раствора алкоголем, указанные изменения, до известной степени, делаются постоянными, ибо дальнейшее окисление произойти уже не может.

Проба по Fleury делается следующим образом: берется 50 куб. см горячей варочной кислоты, прибавляется 25 куб. см аммиака (1:5), затем 25 куб. см метилового или этилового спирта. Фильтрат образовавшегося осадка показывает оттенок, который зависит от количества содержащихся в растворе органических веществ. Эти оттенки Fleury измеряет особым прибором Hess-Iver для определения тонов. Срок окончания варки легко определить, установив опытом определенный оттенок при варке данной массы. Способ Fleury до сих пор еще не точно исследован, но можно предположить, что пригодность этого способа вскоре будет доказана.

Sembritzki указывает на необходимость проверки термометров. Как правило, надо ежемесячно, в определенный день, проверять, с занесением записей в книгу, как термометры, так и манометры.

С. Р.

ФАБРИКА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТКАНЕЙ

H. Güntter, Biberach-Riss (Германия)

СПЕЦИАЛЬНОСТЬ:

**МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ТКАНИ
ДЛЯ БУМАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА**

ЭГУТТЕРЫ с ВОДЯНЫМИ ЗНАКАМИ и БЕЗ ТАКОВЫХ.