

О замене кальция в сульфитно-целлюлозном производстве солями магния.

Доклад 3-му целлюлозному совещанию ЦБТ на Окуловской ф-ке 22—24 марта 1927 г.

Современная техника стремится к максимальному использованию предоставленного ей оборудования.

В оборудовании целлюлозного завода центральное место занимает варочный котел. Сокращение оборотов его—одна из важнейших задач.

Мы знаем, что в Америке почти исключительно перешли на «быструю варку» (Quick Cook), продолжающуюся около 8 часов, и мы убедились, что это, в известных условиях, возможно и у нас. Но имея всегда в виду и качество продукции, мы легко можем встретить некоторое затруднение. Для легко отбеливаемой целлюлозы требуется при такой ускоренной варке поднять температуру минимум до 150° С и не все «варочные кислоты» выдерживают такую температуру. Хотя мы и знаем некоторые причины этого, но необходимо еще углубить и расширить наши знания о процессе сульфитной варки, чтобы уметь направлять его в желаемую сторону.

Arthur Klein замечает, что быстрому развитию целлюлозного производства мы обязаны одними техническими, практическими достижениями и что 40-летний период нам не дал никаких новых понятий о химизме сульфитной варки. Он не без иронии говорит, что формулы целлюлозы, которые большей частью вскоре не были признаны своими же отцами, и бесконечные рассуждения и споры о составе лигнина нам не помогли, и в конце концов мы остались в понятии химизма варки на уровне времени Митчерлиха, но с другой стороны надо констатировать, что научные работы целого ряда ученых все же расширили наши знания некоторых сторон этого сложного процесса. Следует только вспомнить работы Cross и Bevan'a, Klason'a, Schwalbe, Sieber'a, Oeman'a, Haegglund'a. Особенное значение имеет работа Р. Клясона, который еще 18 лет тому назад раз'яснил нам причины некоторых неправильностей при варке; в последнее время Erik Haegglund своими широко задуманными опытами раскрыл некоторые тайны химизма варки.

Тем не менее мы должны оглянуться на эмпирически достигнутые успехи западных стран, которые опередили все лабораторные достижения, и стараться усвоить полученные результаты. Мы, например, недостаточно осведомлены относительно способа Alfthan-Serlachius'a, который, очевидно-

дал хорошие результаты при варке смолистого дерева, или о способе, который носит название „Keebra“ и служит главным образом для получения крафт-целлюлозы по сульфитному способу. Мы только знаем, что при этих процессах применяются отчасти или полностью другие основания вместо обыкновенного употребляемого кальция. Очевидно, это служит причиной того, что в последнее время в литературе часто рассматривается вопрос о возможных влияниях различных катионов при варке по сульфитному способу.

Так как при этом доминируют технико-экономические вопросы, то многие элементы сразу исключаются и речь может идти только о натрие, аммиаке, магнии и кальции. При этом первые два также слишком дороги, чтобы работать на них без регенерации. Willi Schacht указал, что при регенерации натрия из щелоков, полученных при варке с бисульфитом натрия, встречаются значительные препятствия,—то же самое наверное нужно сказать и про аммиак, и речь могла бы идти лишь о небольших примесях этих оснований к обыкновенным бисульфитным растворам, не требующим регенерации. Таким образом, в сущности выбор остается только между кальцием и магнием.

Мы знаем, что уже в детстве сульфитного способа магний играл некоторую роль. Экман при своих опытах остановился на магнезите и, по данным литературы, первый выпущенный им товар отличался от целлюлозы Митчерлиха, работавшего на известняке, большей мягкостью и белизной.

Тем не менее мы замечаем, что почти повсюду работа идет на кальции, и только в последнее время опять начали говорить о магнии. Причина тому по всей вероятности та, что в дальнейшем научились и на бисульфите кальция получать хороший товар, а магнезит дороже, так как месторождения его не так распространены.

Доломит, который, как известно, состоит только наполовину из углекислого магния, встречается реже известняка и часто не в необходимой для нас чистоте, т.-е. с большим содержанием железа и марганца. В особенности Германия бедна доломитом. В России этот минерал наверное более распространен, чем мы до сих пор знаем. Только в прошлом году были открыты большие залежи около эстонской границы (ст. Извара). Громадные залежи имеются также вблизи Сухонских фабрик по линии жел. дороги Вологда—Архангельск и около реки Северная Двина, недалеко от Архангельска. На эти последние залежи не обращено до сих пор никакого внимания, хотя мне уже 30 лет тому назад приходилось анализировать образцы этого доломита. Они оказались большой чистоты, с минимальным содержанием железа, что вновь подтвердилось, когда мы в этом году начали этими месторождениями интересоваться.

Вторая причина редкого применения доломита та, что в Митчерлиховских башнях он совсем не применим или только с большими затруднениями. Дело в том, что углекислый магний, встречающийся в природе в молекулярном соединении с кальцием, проявляет некоторую пассивность при растворении в сернистой кислоте и, освободившись от кальция, некоторое время течет по башне в виде шлама, вызывая закупоривание. Это

явление настолько серьезно, что Jensen должен был переменить конструкцию своих башен при содержании в известняке всего лишь 8—10% углекислого магния ¹⁾.

Если посмотреть на вопрос—кальций или магний—с чистохимической точки зрения, то для наших целей нужно ожидать значительных выгод от применения магния. Чрезвычайно легкая растворимость его серно-кислой соли исключает всякие загипсования и значительно уменьшает содержание золы в целлюлозе. Сернисто-кислый магний в 100—160 раз более растворим, чем соответствующая соль кальция, в связи с чем должна уменьшаться опасность выделения моносульфита во время варки. Кроме того, нужно полагать, что близость этого элемента по Менделеевской системе к щелочным металлам дает ему особый характер и в других отношениях. По крайней мере в литературе на это встречаются некоторые указания: Кирхнер в известной энциклопедии пишет, что разваривание дерева с магниезиальными сульфитными растворами идет быстрее. Виммер ²⁾ говорит, что раствор бисульфита магния легче растворяет смолу и дает менее смолистую целлюлозу. Kurt Berndt ³⁾ в своем литературном обзоре по этому вопросу сообщает, что на страницах «Pap. Zeit». 1915 г. высказывается такое мнение: «Между тем как излишнее содержание сульфита кальция является ненужным балластом, причиняя потери сернистой кислоты, сульфит магния, действуя также растворяюще на инкрустирующие вещества, дает более мягкую и белую целлюлозу». Д-р А. Клейн делает, в своем сообщении об установленных америк. Бюро Стандартов (Bureau of Standards, Washington) нормах для приемки известняка и извести для сульфитно-целлюлозных фабрик, замечание, что при употреблении доломита получится более белая и легче отбеливаемая масса ⁴⁾. Bjarne Johnsen ⁵⁾ говорит: «Бисульфит магния не так легко разлагается и в процессе варки SO₂ более постепенно освобождается, если употребляется кислота с высоким содержанием магния. Это позволяет вести процесс при более высокой температуре, что является необходимым при быстрой варке. Не подлежит сомнению, что масса, полученная при варке с высоким содержанием магния, имеет более гибкое и эластичное волокно, по сравнению с полученной при варке с чистым раствором бисульфита кальция».

Мне кажется, что эти последние выводы, которые всего интереснее, так как они добыты из американской практики, на ряду со стремлениями варить более смолистое дерево с прибавлением натрия, который отчасти может быть заменен магнием—являются главной причиной того интереса, который в последнее время уделяется варке с бисульфитом магния.

По понятным причинам о практических результатах мало что публикуется; тем более нужно приветствовать те сообщения в периодической

¹⁾ Witham, „Pulp and Paper Making“, 1920. и Bj. Johnsen. „The Manufacture of Sulphit Pulp“, 1922, стр. 33.

²⁾ «Pap. Fabr.». 1926, стр. 234.

³⁾ Там же.

⁴⁾ «Zell. und Pap.». 1926, № 10, стр. 439.

⁵⁾ «The Manufacture of Sulphit Pulp», стр. 34, § 56.

литературе, которые делают научные работники о своих лабораторных опытах в этом направлении.

Весьма замечательны начатые несколько лет тому назад исследования этого вопроса проф. Швальбе, который для Германии, не обладающей подходящими доломитами или магнезитами, хочет утилизировать получаемые побочно в большом количестве соли магния. Для этого он со своим сотрудником Kurt Berndt поставил в первую очередь опыты приготовления бисульфитного раствора из хлористых и серно-кислых солей магния ¹⁾. Я не буду на них останавливаться, так как они не имеют для нас прямого интереса; было, между прочим, замечено, что гидрат окиси магния легче превратить в сульфит и бисульфит, чем соответствующее соединение кальция. Далее проф. Швальбе исследует, как идет окисление растворов бисульфита кальция и магния на воздухе ²⁾. В результате оказалось, что окисление идет с одинаковой скоростью. В растворе с кальцием образуется на поверхности корка из гипса, а в магнезиальном растворе образовавшийся на поверхности сульфат магния только очень медленно диффундирует в ниже лежащие слои; таким образом скорость окисления в обоих случаях одинакова.

Затем было исследовано, как такие растворы относятся к нагреванию до температуры и давления, применяемых при сульфитной варке ³⁾. Опыты показали большое преимущество растворов бисульфита магния: бисульфит кальция при температуре 115° начал выделять моносульфит и, нагретый в течение 5—6 часов до температуры 145°, выделил почти 50% всего окисла в виде моносульфита, бисульфит же магния не дал никаких выделений. При эквивалентном отношении CaO и MgO в растворе (как он встречается в доломите) получился при равных условиях осадок моносульфита кальция в 10% (когда можно было ожидать по первому опыту 25%).

(К этому следует добавить, что, по моему мнению, при варке дерева в нормальных условиях такое выделение моносульфита не происходит).

Далее было исследовано, как идет пропитывание щепы этими растворами ⁴⁾.

В результате выяснилось, что пропитывание и адсорбция сернистой кислоты и оснований деревом не дают разницы для кальция и магния.

После этих опытов указанными исследователями были произведены сравнительные варки ⁵⁾. Главнейшие результаты этих исследований состоят в том, что удалось выяснить, что применение магния или примеси магния к кальцию дает большую уверенность в правильном ведении процесса варки, так как нет никаких опасений относительно выделения сульфита, Это и обуславливает возможность варить с кислотами богатыми основа-

¹⁾ Schwalbe und Kurt Berndt, «Pap. Fabr.», 1924, Festheft, стр. 67.

²⁾ «Pap. Fabr.» 1925, стр. 1.

³⁾ » » 1925, стр. 3.

⁴⁾ » » 1926, стр. 250.

⁵⁾ «Pap. Fabr.». 1926, стр. 561.

ниями, что для многих древесных материалов имеет большое преимущество, так как излишняя концентрация Н-ионов является причиной неудачных варок (Fehlkochungen). Кроме того было замечено, что с увеличением содержания магния уменьшается расход сернистой кислоты на варку.

Проф. Erik Haegglund ¹⁾ при своих исследованиях для раз'яснения химизма сульфитной варки также касался вопроса о магнии. Для него было важно выяснить, имеет ли его теория общий характер и получают ли отклонения при работе с различными катионами. Он применял кальций, магний и аммиак, а также, в несколько других условиях, и натрий. Эти опыты, которые подтверждают правильность его теории, не дают на первый взгляд указаний на различное действие на варку различных оснований. О некоторых менее важных различиях я еще буду говорить, здесь же хочу только заметить, что сам Haegglund, когда он говорит об опасности при отсутствии сульфита в конце варки в смысле получения темных или даже так называемых «черных варок» (Schwarzkochungen), замечает, что в этом отношении опасность повидимому больше при катионе кальция. С определенностью он указывает на лучшие качества бумаги, полученной в мельнице Lampen'a из целлюлозы магниальных варок, в смысле большей растяжимости и гибкости, т.е. большего сопротивления излому. В этом я вижу подтверждение научным опытом того замечания Bj. Johnsen'a ²⁾, которое я выше цитировал, где он указывает на такие же результаты добытые практическим путем.

Cross и Engelstandt ³⁾ путем лабораторных опытов нашли, что развар древесины совершается также хорошо и водянными растворами сернистой кислоты без всяких оснований, лишь бы было устранено присутствие серной кислоты. Но в дальнейшем они все же пришли к заключению, что присутствие небольших количеств катионов улучшает процесс варки, так как и катион имеет свое специфическое действие, реагируя с альдегидо— или кетонобразными карбонильными группами лигнина. Из тех оснований, о которых практически может быть речь, они предпочли аммиак, так как при сравнительных варках с кислотами с 5,0% SO₂ и 0,25% оснований в эквивалентных количествах они нашли следующее:

		кислота с содержанием аммиака	дала	1,3%	недовара,	к весу	дерева
”	”	натрия	”	5,2%	”	”	”
”	”	кальция	”	9,6%	”	”	”
”	”	магния	”	21,6%	”	”	”

К сожалению, других данных об этих опытах у меня нет, я их знаю только из реферата. Но и из приведенных цифр видно значительное влияние катионов, особенно у магния, вызывающего сильное замедление развара. На первый взгляд мы имеем здесь большие расхождения с результатами Kurt Berndt'a и Haegglund'a. Но сопоставление этих опытов

1) „Pap. Fabr. 1926, стр. 449 и 483.

2) «The Manufacture of Sulphit Pulp», 1922, стр. 35.

3) «Pap. Fabr.» 1926 стр. 693.

и дает нам некоторое освещение вопроса. Cross и Engelstandt производили свои опыты при 110° и в течение 24 часов. Haegglund варил 18 и 20 часов при температуре не выше 135° , которую он достигает после 15 часов. Kurt Berndt производил свои опыты в более крупном масштабе, при чем он вполне подражал практической варке. Максимальная температура была 140° , длительность варки 15—17½ часов.

При американской быстрой варке температура достигает 155 — 160° и это, по словам Vj. Johnsen, возможно при содержании магния в кислоте. Следовательно, мы видим, что при низкой температуре, хотя и при высокой концентрации Н-ионов магний задерживает развар древесины, при температуре 135° и медленной варке влияние Са и Mg на варку практически одинаково, при температуре 140° и при более близких к практике условиях уже замечается сохранение бисульфита в конце варки, а при температуре 155° оно уже явно видно на практике. Мы, очевидно, имеем здесь какое-то специфическое действие катиона Mg, которое состоит в том, что катион магния задерживает некоторую реакцию, увеличивающую кислотность варочного раствора.

Известно, что по тем или иным часто нам неизвестным причинам наступает во время варки реакция разложения сернистой кислоты. На значение этой реакции для сульфитной варки впервые ясно указывал П. Кляссон; она выражается формулой $3\text{H}_2\text{SO}_3 = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$. Попутно скажу, что Haegglund недавно имел возможность доказать, что реакция протекает действительно по этой формуле.

Вышеприведенные данные не исключают возможности, что действие магния состоит именно в том, что оно отчасти или даже полностью задерживает эту реакцию, так пагубно действующую на процесс варки, и этим самым препятствует образованию излишней кислотности.

Тут следует, однако, указать, что не всегда нарастание кислотности дает основание полагать, что варка протекает не нормально. Мы знаем, что при варке образуются уксусная, муравьиная и уголекислота ²⁾; эти кислоты не вредят варочному процессу, наоборот, есть предположение, что они его ускоряют.

Здесь может быть будет уместно сказать несколько слов о кислотности вообще. Известно, что три величины определяют характер кислотности какой-нибудь системы: одна из них—это та, которую мы узнаем титрацией, т.-е. нейтрализацией, вторая—это концентрация Н-ионов данной системы, а третья—это емкость буфера (Pufferungskapazität) или константность кислотности этой системы, обеспеченное каким-либо буфером. На процесс варки в особенности влияет кислотность, определяемая концентрацией Н-ионов, которую принято теперь выражать в Ph, т.-е. логарифмом обратной величины их. Определение Ph в варочной кислоте имело бы для нас большое значение. К сожалению, самое удобное определение посредством индикаторов затрудняется окрашенностью наших ще-

1) «Pap. Fabr.» 1926, стр. 778.

2) Бум. Пром.» 1925, № 10 стр. 615.

локов, так что точность, которая достигается этим способом, недостаточна для суждения о правильном ходе варки. Определение электропроводности, которое для практики было бы слишком академическим, вообще не пригодно, как в этом убедился Haegglund, а способ который он применил, т.-е. определение инвентирующей способности щелоков на сахар, может иметь значение только при научном исследовании.

Кислотность, которую мы определяем нейтрализацией, мы установим довольно точно и быстро, но она нам ничего не говорит о характере этой кислотности и мы, в особенности в конце варки, не можем даже установить, поскольку в ней участвует содержание бисульфита, а это имеет для нас громадное значение, так как отсутствие этого буфера повлечет за собой опасное для варки увеличение концентрации H-ионов.

Для прямого определения содержания сульфита в конце варки у нас нет удобного метода. Зибер¹⁾, как член Комиссии по обследованию аналитических методов сульфитного производства, тоже констатировал, что обыкновенными титрациями мы не получаем никакого представления о содержании сульфита. Отчасти предлагаемый им метод осаждения сульфита щелочами дает, как я убедился, не точные или даже неверные результаты. Поэтому на практике при контроле варки мы остались при своих старых методах, т.-е. определение сернистой кислоты и цвет щелока... Этот последний признак состояния варки проф. E. Fleury хотел использовать для более точных определений, но мне кажется, что его метод для нашей практики уже слишком сложен, и я думаю, что наши квалифицированные варщики по цвету щелока не менее точно определяют состояние варки.

Мне пришлось несколько подробнее остановиться на этих вопросах, имея в виду описание опытов, которые были проделаны на фабрике «Сокол».

При лабораторных опытах применялся метод, которым я пользовался ранее для определения влияния селена на варку²⁾, т.-е. в одном автоклаве варятся одновременно несколько проб, в отдельных сосудах под одним общим давлением, налитой в автоклаве кислоты, так что и парциальное давление сернистой кислоты для всех проб одинаковое. Этот метод не отличается такой точностью, как применяемый проф. Hägglund'ом, но зато он подходит ближе к нашей заводской работе, так как лишнее давление SO₂ сбавляется продувками и кончают варку с таким содержанием SO₂, как это имеет место на практике. Конечно, во время варки нельзя взять пробы ни кислоты, ни массы и приходится несколько набить руку, чтобы получить нормальные варки. Поэтому студент Архангельского индустриального института Белых, который делал эти варки как дипломную работу, имел целый ряд неудачных варок, которые он, к сожалению, ближе не исследовал. Одна из них, слишком жесткая, дала такой резкий результат в пользу магния, что считаю неудобным его здесь сообщить без проверки. Одна из нормальных варок, которую он ближе исследовал, дала следующие результаты: Щепка для опыта имела 24,5% влажности и содер-

¹⁾ „Pap. Fabr.“ 1925, стр. 213.

²⁾ „Труды 1-го Техн. Экон. Съезда Бум. Пром. 1922 г.“, стр. 307.

жала 1,3% смолы. «Варочные кислоты» приготавливались из чистых углекислых солей магния и кальция насыщением газом от серной печи. Они не содержали, таким образом, «сдувочной кислоты». Состав их был следующий:

SO ₂	Ca	Mg	Ca и Mg	Кислота, налитая в автоклав
Общая	3,232	3,232	3,232	2,912
Свободная	2,208	2,016	2,080	1,824
Связанная	1,024	1,216	1,152	1,088
Своб. к общей в %%	68,3	62,3	64,3	62,5

На 40 грамм щепы (= 30,2 абс. сух.) бралось 180 куб. см кислоты. Варка длилась 9 часов.

В течение 3 часов температура поднималась от 20 до 105°C,
 " " след. 3 " " " от 105 до 145°C,
 " " след. 3 " " поддерживалась на 146°C.

Полученная масса тщательно отделялась от щелока, промывалась и сортировалась (руками). Результаты видны из следующей таблицы:

Катион кислоты	Выделен. на массе	Цвет целлюлозы	Вес массы		Вес целлюлозы		Вес недовара		Выход α-целлюлозы из целлюлозы
			в г	в % к дереву	в г	в % к дереву	в г	в % к дереву	
Ca	Гипс на массе	Желтов. серый	15,29	50,61	9,7	32,10	5,59	18,51	83,9
Ca + Mg	Нет	Белый	14,51	48,03	11,9	39,43	2,61	8,60	95,0
Mg	Нет	Очень белый	14,97	49,57	12,7	42,09	2,26	7,48	94,09

Выход массы из варки с кальцием на 1% и 2,5% больше, чем у варки MgO и у варки с CaO + MgO; причиной является ее большая жесткость, что доказывает содержание недовара (18,5% против 8,6 и 7,5). Таким образом, выход целлюлозы и в ней α-целлюлозы больше всего из варки с MgO. Цвет у целлюлозы от магниезальных варок более и отложение гипса на них незаметно. Проба отбелки, к сожалению, потерпела аварию, а определения лигнина не было сделано. Но и без этого видно, что варка с магнием всего мягче, на это указывает меньший недовар, большее содержание α-целлюлозы в целлюлозе и кроме того более концентрированный отработанный щелок, как это видно из следующей таблицы:

Катион	Объем отработанного щелока	SO ₂	Органич. кислоты (как SO ₂)	Общая кислотн. (как SO ₂)	Сухой остат. в 100 см	Цвет щелока
Ca	118	0,0544	0,3104	0,3648	8,850	Темный
Ca + Mg	120	0,0416	0,3610	0,4026	10,700	Буро-красн.
Mg	123	0,1536	0,2656	0,4192	11,000	Красно-желтый

Судя по этому опыту, варка с бисульфитом магния должна иметь громадное преимущество.

Если теперь спросить, почему в опытах Hägglund'a, исключая лучшее качество полученной из целлюлозы бумаги, таких явно заметных различий не было, то приходится это поставить в связи с обстоятельствами, о которых я уже упомянул. Не без влияния должно быть, что в опытах Hägglund'a избыток сернистой кислоты не выдувается и при окончании варки весь избыток, т.-е. приблизительно 50% первоначальной кислоты, находится в отработанном щелоке. Но главное—это его медленная заварка: в 8 часов он достигает 111°, тогда как в нашем опыте в 6 часов температура была уже 145° и вся варка кончилась в 9 часов, между тем как Hägglund варил 18 часов при высшей температуре в 135°; следовательно этот опыт подтверждает указание Bj. Johnsen'a о благоприятном действии магния при быстрой варке и высокой температуре.

При обыкновенных средних температурах это влияние на первый взгляд мало заметно, что и доказывают те варки в фабричном масштабе, которые были сделаны в течение месяца на фабрике «Сокол» на кислоте, приготовленной на доломите, полученном со ст. Извара.

По данным нашей лаборатории доломит имел следующий состав:

Окись кальция (CaO)	56,10%
„ магния (MgO)	33,10%
„ алюминия (Al ₂ O ₃)	2,06%
„ железа (Fe ₂ O ₃)	0,44%
Гидратной воды (H ₂ O)	3,40%
Углекислоты (CO ₂)	0,80%
Нерастворимые вещества (силикаты)	3,80%

Из анализа видно, что содержание магния по отношению к кальцию несколько ниже, чем в чистом доломите. Содержание кремнистых веществ значительно, а также содержание железа, которое для наших целей нежелательно. В этом отношении доломиты, залегающие в Сухонском районе, значительно лучшего качества.

При гашении оказалось, что гидратизация доломита идет значительно медленнее чистой окиси кальция. В полученном молоке нашли содержание магния уже ближе к чистому доломиту на 51,7 мол. % CaO,—48,3 мол. % MgO. При анализе приготовленной из него кислоты это отношение изме-

шло еще дальше в эту сторону: на 49,4 мол. % CaO приходится 50,6 мол. % MgO. Для объяснения этого явления еще нет достаточно данных.

При наблюдении за варками, которые были сделаны на этой кислоте, замечалось (это и нужно было ожидать после всего сказанного), что при обыкновенной скорости варки и температуре особых явно заметных изменений, которые говорили бы в пользу магния, нет или по крайней мере не выявляются на первый взгляд. Например, установить, уменьшилось ли содержание золы и смолы и получается ли из этой целлюлозы более эластичная бумага,—можно только многочисленными сравнительными опытами, при определении, по возможности, всех констант целлюлозы. Одно лишь обстоятельство выявилось совершенно точно: конечные щелока были значительно светлее обыкновенных щелоков, получаемых при варке на кальце. Светлый щелок служит нам критерием о правильном ходе варки, а сильное темнение доказывает нам о наступлении ненормальных реакций и заставляет в серьезных случаях немедленно прекратить варку. При варке на кислоте, полученной из доломита, в течение месяца, я наблюдал только три варки, щелок которых темнел, что составляет $1\frac{1}{2}\%$ от всех варок; это были варки, у которых в конце нельзя было определить температуру, вследствие засорения штуцера. К сожалению, этих щелоков не удалось анализировать.

В таблице (см. стр. 240) сгруппированы анализы конечных щелоков, которые, однако, дают мало характерного и могли бы быть показательны при сравнении с точно такими же варками на кальце. У них только выдается цвет щелока. Что он имеет отношение к содержанию магния в кислоте, видно на отработанных щелоках наших лабораторных варок: Ca—темный, Ca + Mg—буро-красный, Mg—красно-желтый цвет.

Чтобы еще раз проверить свои выводы, что магний явно оказывает свое действие на варку только при быстрой заварке и высокой температуре и некоторых ненормальных условиях, я сделал еще не сколько варок в автоклаве. Условия были следующие: кислота была приготовлена нашей лабораторией из чистых материалов и имела следующий состав:

	Ca	Mg	Ca + Mg
Общая SO ₂	3,48	3,52	3,50
Свободная SO ₂	2,37—68,3%	2,43—69,2%	2,40—63,6%
Связанная „ „	1,12	1,90	1,10

Щепа (выдержанная в лаборатории)—сухая, 10% влажности, мелкая. На 4 грамма щепы было взято 20 куб. см кислоты. Пробы стояли 3 часа при комнатной температуре. При опыте «А» температура была в течение 40 минут поднята до 145° и держалась при этой температуре 20 минут. Время варки—всего 1 час, ее пришлось прекратить, как так предохранительный клапан автоклава сильно пропускал. Но и тут уже обнаружилось различия в варках, как это видно из следующего:

«А» Качество кислоты	SO ₂ общая	SO ₂ свободная	SO ₂ связанная	Другие кислоты органич. как SO ₂	Основание счит., как CaO	Слабо связанная SO ₂	Всего SO ₂ (+ слабо связ.)	Выход массы в % к дереву
Ca кислота. . .	0,128	0,224	—	0,096	—	0,320	0,448	81,6
Mg „ . . .	0,688	0,512	0,176	—	0,154	0,384	1,072	72,2
Ca + Mg . . .	0,384	0,352	0,032	—	0,028	0,352	0,736	80,0

Мы видим, какое консервирующее, так сказать, действие имеет магний. При одном Ca уже бисульфита нет (или его по крайней мере нельзя доказать при наших обыкновенных титрациях); при эквивалентных количествах Ca + Mg сохранилось 1,35% бисульфита, при одном Mg—14,5%. В слабо-связанной кислоте эта разница меньше заметна, но она уже больше заметна в общей SO₂. Если сравнить всю SO₂ (общую плюс слабо-связанную), то получаем при Ca—12,8%, при эквив. Ca + Mg — 21,0% и при Mg — 30,5% от первоначальной.

А между тем из выхода массы, которая разумеется была еще совершенно неразварена, видно, что дерево в Mg—кислоте больше растворилось при меньшем расходе SO₂.

При опыте «В» условия были те же, что и в предыдущем опыте. Температура опять в течение часа поднималась до 145°, и варка была нарочно остановлена, чтобы сравнить результаты с предыдущими опытами. Бралось по 1 см щелока для анализа и пробы опять помещались в автоклав. При анализе получились следующие результаты.

«В» Качество кислоты	SO ₂ общая	SO ₂ свободная	SO ₂ связанная	SO ₂ слабосвязанная	Всего SO ₂ (+ слабо-связан.)	Цвет щелока
Ca	0,768	0,704	0,064	0,448	1,216	оранжевый
Mg	1,180	0,860	0,320	0,350	1,530	желтый
Ca + Mg . . .	1,220	0,930	0,290	0,320	1,540	желтый

Таким образом, при Ca получился остаток бисульфита в 5,4%, при Mg—26,3%, при Ca + Mg — 25,2%.

Если считать на всю SO₂ + слабо-связанную, то получим с Ca—35,0%, с Mg — 43,2%, с Ca + Mg — 44,0% остатка.

Если сравнить эти результаты с предыдущими и принять во внимание значительно большие остатки (не было продувки) SO₂, то мы видим, что растворы с Ca образуют и в этом случае значительно больше кислот, что видно по исчезновению бисульфита.

После этого варка продолжалась еще $1\frac{1}{2}$ часа, при чем температура была в 1 час поднята от 25 до 149° и в течение 30 минут от 140 до 156° . Результаты видны из следующей таблицы:

Катион	SO ₂ общая	SO ₂ (свободн. + орган. кислоты)	Органич. кислоты (как SO ₂)	Слабо-свя- занная SO ₂	Всего SO ₂ (плюс слабо- связанн.)	Выход целл. в % к дереву
Ca	0,048	0,384	0,336	0,128	0,176	46,6
Mg	0,192	0,320	0,128	0,288	0,480	45,3
Ca + Mg . . .	0,163	0,291	0,128	0,256	0,419	47,0

Здесь, очевидно, уже нет бисульфита и общее содержание SO₂ нужно рассматривать как свободную; от первоначальной SO₂ осталось в кислоте с Ca — 1,38% SO₂, в кислоте с Mg — 5,45% SO₂, в кислоте с Ca + Mg — 4,55% SO₂.

Если считать и слабо-связанную, то получим: с Ca — 5,06% SO₂, с Mg — 13,65% SO₂ и с Ca + Mg — 11,90% SO₂.

Кроме того мы видим, что образование органических кислот в присутствии одного кальция почти втрое больше, чем с Mg или Mg + Ca.

Этот опыт вполне подтверждает сделанное выше предположение, что Mg в варочной кислоте имеет специфическое действие на развар дерева, которое особенно ярко сказывается при быстрых варках и высоких температурах. Это действие выявляется в задерживании образующейся при варке кислотности.

С установлением этого факта кислотность варочного щелока приобретает выдающийся интерес, и ясно, что мы, определяя кислотность, можем следить за правильностью хода варки. Но, как известно, при обыкновенном анализе нейтрализации их мы не получаем представления о влияющей, здесь в особенности, концентрации Н-ионов.

В последнем щелоке опыта «В» М. В. Нагорским определено следующее:

щелок	Ca	— Ph 2,52	общ. кислота	0,384
„	с Mg	— Ph 5,70	„	0,320
„	Ca + Mg	— Ph 3,92	„	0,291

Мы видим, что концентрация Н-ионов сильно увеличена в щелоке с Ca, по сравнению со щелоком с Mg, и разница гораздо ярче выражена, чем это можно было ожидать по данным, полученным нейтрализационным анализом.

Поэтому является насущной потребностью найти удобный метод для определения Ph в щелоках. Он не только при опытах, но и в условиях практической работы принес бы нам большую пользу.

Чтобы проверить влияние магния, когда в кислоте имеются катализаторы, вызывающие разложение сернистой кислоты, были сделаны два

ориентировочных опыта. К чистым кислотам, служившим для только что описанного опыта, была прибавлена в одном случае — 0,4% пыли от колчеданной печи, осажденной в газопроводе перед скруббером, в другом случае — 0,25% тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Остальные условия были те же. Проба варилась одновременно и в опыте «В». Результаты сгруппированы в следующей таблице:

Кислота и примеси:	SO ₂ общая	SO ₂ свобод- ная	SO ₂ связан- ная	SO ₂ слабо- связан- ная	Всего SO ₂ (+слабо- связан.)	Цвет щелока
Ca кисл. + 0,4%	0,704	0,704	—	0,288	0,992	Желтый
Mg „ + 0,4%	1,120	0,96	0,16	0,288	1,408	„
Ca „ + 0,25%	0,830	0,67	0,16	0,416	1,246	„
Mg „ + 0,25%	1,250	0,96	0,20	0,320	1,570	„
Доварка после перерыва 1½ часа до 156°						Выход массы
Ca кисл. + 0,4%	0,032	0,608	0,576	0,064	0,096	44,2
Mg „ + 0,4%	0,064	0,640	0,576	0,08	0,144	43,4
Ca „ + 0,25%	0,016	0,416	0,400	0,08	0,096	55,0
Mg „ + 0,25%	0,032	0,672	0,640	0,096	0,128	41,6

В первой половине варки присутствие примеси не имело никакого вредного на варку влияния, но тем более резко оно сказывается во второй части варки. Здесь уже в отработанной кислоте консервирующее действие Mg не так заметно, но зато очень заметно оно в полученной массе. Варившаяся с колчеданной пылью целлюлоза окрашена в темно-серый цвет, между тем как Mg-кислота дала все же мягкую целлюлозу, поддающуюся отбелке. Целлюлоза из кислоты с Ca очень жесткая. Сильнее всего разница заметна у кислоты, содержащей тиосульфат. Здесь при магнием получилась целлюлоза хотя желтая, так сказать, передержанная, но довольно легко поддающаяся отбелке. С Ca получилась не целлюлоза, а обожженная кислотами щепка, которая в практике не годилась бы даже на бегуны.

После этих ориентировочных опытов я намерен сделать еще целый ряд, уменьшая постепенно количество катализатора, присоединяя сюда и другие, как селен, сера и т. п. В результате сообщенных опытов я имею право заключить, что при варках с магнием скорее наступит предел, когда уже присутствие катализатора не будет вредно влиять на варку, тогда как при кислотах в одном лишь Ca это влияние еще будет сильно заметно.

В заводской практике введение контроля варки посредством определения Ph и более полное определение всех констант полученной цел-

люлозы,—в особенности ее испытание посредством мельницы Lampen'a—должны в дальнейшем выявить те особенности, которые отличают варки с присутствием катиона магния.

Пока полученные результаты обследования этого вопроса можно резюмировать в следующих тезисах:

1) Преимущества, которые нужно ожидать от применения в производстве магния, как следствие химического характера этого элемента (как-то: весьма легкая растворимость его сульфата и относительно легкая растворимость его сульфита и возможность приготовления кислоты, богатой основаниями), имеют на практике большое значение.

2) При сульфитной варке древесины катион магния имеет специфическое действие на ход реакции, которое яснее всего сказывается в сохранении бисульфита.

3) Очевидно, последнее является причиной того, что присутствие в варочной кислоте сульфита магния позволяет быстро варить и поднять температуру до высоких пределов.

4) В некоторых случаях замена кальция только наполовину магнием, как это имеет место при употреблении доломита, уже производит полное действие варки с магнием.

О. Гиллер.

Maschinenfabrik zum
BRUDERHAUS

Reutlingen (Германия). ♦ Основ. в 1851 г.

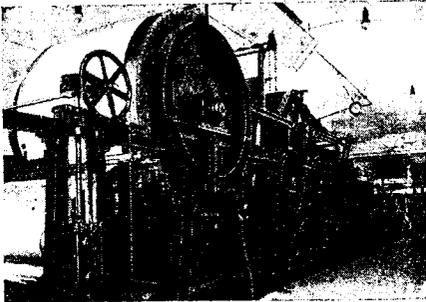


Специальность: Машины для производства бумаги, картона и целлюлозы.

Бумагоделательные машины.

Цилиндрические папочные машины.

РОЛЛЫ,
ДРОБИЛКИ,
КАЛАНДРЫ



Продольно-поперечные и диагонально-резальные машины.

Вальцовые и цилиндрические шлифовальные машины.

Целлюлозосортировочные и целлюлозообезвоживающие машины.

Валы всякого рода: из закаленной отливки, резины, бумаги и др.

Выписка товаров может последовать лишь на основании действующих в СССР правил о монополии внешней торговли.