

Д Е П

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ

Совершенное отсутствие литературы на русском языке по вопросам технологии клея и желатины находится в явном противоречии с теми масштабами, которыми идет развитие клееваренной и желатиновой промышленности в СССР.

Подготовка кадров соответствующих квалификаций, ведущаяся весьма усиленным темпом в связи с быстрым ростом этой отрасли индустрии, делает особенно ощутительным отсутствие необходимых руководств. Эта давно назревшая потребность побудила Госторгиздат издать настоящий труд, представляющий собой первую попытку дать систематическое изложение основ химии и технологии производства клея и желатины.

155024
Авторы вполне отдают себе отчет в трудности и ответственности взятой на себя задачи и сознают, что этот труд еще далек от совершенства. Кроме того, по причинам чисто технического порядка, в этом издании сильно сокращено изложение всех известных в настоящее время материалов по фото-желатине, опущены многочисленные патентные описания и описание технологии рыбьего клея и желатины и совершенно не включены материалы для проектирования (схематические технологические и тепловые расчеты и пр.). Весь материал по проектированию предполагается выпустить отдельным изданием, по возможности в ближайшее время.

Авторы обращаются с просьбой ко всем специалистам по клею и желатине, ко всем научно-техническим работникам и лицам, интересующимся и соприкасающимся с вопросами клея и желатины,—поделиться своими замечаниями по поводу тех или иных дефектов настоящего издания. Все подобного рода указания и замечания будут с благодарностью приняты во внимание и послужат материалом для внесения соответствующих поправок

Москва, декабрь 1930 г.

ОТ РЕДАКТОРА

Я не буду говорить о своевременности и необходимости издания настоящего труда; об этом не может быть двух мнений. Я хотел бы здесь указать на те причины, которые побудили меня взяться за его редактирование. Если настоящая книга и не ставит себе задачей всестороннее освещение затрагиваемых в ней производственных проблем с теоретически-коллоидной точки зрения, то все же она вся должна быть составлена под углом зрения коллоидной науки. К сожалению, этого нельзя сказать о многих книгах технического содержания, появляющихся в печати и трактующих о таких отделах производства, для которых коллоидная химия является главной научной основой. В большинстве случаев в них отсутствует строгая научная терминология, а иногда и правильная научная интерпретация того или иного явления. Беря на себя редактирование настоящего труда, я особенное внимание обратил на его первую общую часть, где теоретические основы коллоидной науки выступают особенно отчетливо. Само собою разумеется, что эта общая часть настолько богата научными проблемами, что могла бы сделаться отдельным самостоятельным трудом, но, учитывая непосредственные задачи, преследуемые настоящей книгой и ее сравнительно небольшой объем, я думаю, что отведенного для общей части места достаточно, чтобы дать всему содержанию книги современное научное обоснование.

Проф. Н. П. Пасков

ВВЕДЕНИЕ

Определение понятия „клей“

Клей представляет собой органическое коллоидальное вещество, обладающее сильной связывающей способностью, вследствие чего он применяется для соединения между собой поверхностей различных тел. Физические и химические свойства, а также и внешний вид клея бывают весьма различны. Получается он обычно при вываривании с водой различных и соответственным образом подготовленных материалов животного происхождения (шкуры, костей и т. п.).

На рынке встречается клей самой разнообразной формы и окраски. Эти признаки обычно служат, хотя и неправильно, мерилем для оценки качества клея. Клей бывает белого, желтого, коричневого и черного цветов, равно как и всех промежуточных оттенков; он бывает прозрачным, просвечивающим и непрозрачным.

В европейских странах клей обыкновенно изготавливается в виде плоских плиток размером $7,5 \times 15$ см („гельский“ клей), или листов в 65 кв. см („французский“ клей). В САСШ клей изготавливается преимущественно в порошкообразном виде, хотя на рынке обращается в значительных количествах и „ломанный“ клей в виде мелких тонких кусков и „вермишель“ в виде длинных волокон или лент. В СССР до настоящего времени обычно изготавливается плиточный клей. Размер плитки— $15 \times 7,5 \times 0,75$ см.

За последние годы в Европе, особенно в Германии, значительное распространение стали получать сорта „медкого“ клея, например: „жемчужный“ клей (Perlenleim), „чешуйчатый“ клей (Schuppenleim) и др. В зависимости от рода клейдающего материала, из которого изготавливается клей, различают три сорта животного клея:

1. Мездровый клей, получаемый из обрезков шкур, отходов кожевенного производства и боен.

2. Костяной клей—из костей животных.

3. Рыбий клей—из плавательного пузыря рыб, чешуи и рыбьих костей.

Все три вида клея отличаются как по своим свойствам, так и по технологическим методам изготовления.

Желатина также изготавливается из костей и шкуры животных, но сортировка, очистка и обработка сырья производится с особой тщательностью. Часто желатину определяют как очень чистый клей. Это определение не совсем точно. Желатину можно рассматривать как почти чистый глютин,—непосредственный продукт гидролиза коллагена; клей же представляет собой продукт, содержащий наряду с глютином значительное количество продуктов распада его, чем и определяется различие в химическом строении и коллоидной структуре между обоими веществами.

Желатина обычно изготавливается в виде тонких, гибких прозрачных листов, бесцветных или слегка желтоватых. Встречаются и другие формы желатины: порошкообразная, вермишель и др.

Применение желатины определяется ее основными свойствами. Являясь по составу почти чистым протеином (глютин) и обладая значительной желат-

тинирующей способностью и чистотой, желатина находит широкое применение в качестве пищевого продукта в соединении с другими питательными и вкусовыми веществами. Она применяется также для очистки и осветления различных жидкостей и для многих других целей.

Особое значение желатина имеет в качестве среды для светочувствительного слоя фотографических материалов (пластинка, бумага, пленка) и светофильтров. Требования, предъявляемые в этом случае к желатине, весьма разнообразны и строги. (Подробнее об этом см. ч. 6 гл. VI).

Возникновение клееваренной и желатиновой промышленности

Клей и его применение были известны уже в глубокой древности. Имеется много литературных указаний о применении клеящих веществ в древнем Египте, в Греции, Риме и т. д. Первые непосредственные данные о производстве клея относятся к Голландии (около 1690 г.). Вскоре после этого (1700 г.) клееварение перешло в Англию, где постепенно развилось в значительную отрасль индустрии. Первый патент (на производство рыбьего клея) взят в Англии в 1754 г. В патентной литературе 1814 г. упоминаются способы мацерации костей различными кислотами, а в 1822 г. введено применение пара под давлением для выварки клея. Сернистый ангидрид впервые нашел применение в 1838 г. Упаривание клеевых бульонов в разреженном пространстве было введено впервые в 1844 г. Первое упоминание о производстве желатины для целей питания имеется в патенте Купера (Cooper) в 1845 г.

До 60-х годов прошлого столетия клееварение, однако, не получало широкого развития, что, повидимому, объясняется усиленным развитием обжига костей для нужд свеклосахарной промышленности, с одной стороны, и относительно слабым развитием кожевенной промышленности, с другой. Толчком к развитию клееварения, — главным образом, костяного клея, — послужил предложенный Зельтзамом (Seltzham) способ рационального обезжиривания кости бензином в аппаратах его конструкции (1879 г.).

В России переработка кости также вначале шла по линии удовлетворения нужд свеклосахарной промышленности. Только в 80-х годах постепенно стало развиваться клееварение из кости на основе рационального использования последней. Производство же мездрового клея до последних лет не получило широкого развития, и большинство заводов мездрового клея так и осталось на уровне мелких кустарных подсобных предприятий при кожевенных заводах.

Состояние клееваренной и желатиновой промышленности

а) в СССР

После Октябрьской революции клееваренная и желатиновая промышленность Союза начинает приобретать все большее и большее значение. На месте старых дореволюционных кустарных производств теперь уже имеется целый ряд мощных клееваренных заводов. Вместе с тем необходимо констатировать наличие всех предпосылок и к дальнейшему быстрому развитию этой отрасли народного хозяйства.

Сырьевые ресурсы Союза, несмотря на значительный рост клееваренной промышленности, в настоящее время используются еще в незначительной степени. С другой стороны, потребность в продукции клееваренной и желатиновой промышленности со стороны быстро развивающегося народного хозяйства Союза с каждым днем возрастает. Чрезвычайно обширны, кроме того, экспортные возможности в отношении продукции клееваренной промышленности. Все вышеуказанные предпосылки и надели свое

отражение в пятилетнем плане развития народного хозяйства, которым предусмотрено значительное строительство в этой области.

Современное состояние клееваренной и желатиновой промышленности в СССР рисуется в следующем виде.

Костеобрабатывающие заводы. В настоящее время имеются следующие костеобрабатывающие заводы промышленного типа: 1) Московский завод „Клейтук“; 2) Ленинградский костеобрабатывающий завод; 3) Покровский завод; 4) Завод „Волга“ (ст. Волга в 25 км от Рыбинска); 5) Одесский завод; 6) Нижнеднепровский завод.

Из всех перечисленных заводов наиболее молодым является московский завод „Клейтук“ (построен в 1925 г.). По своему оборудованию и мощности он представляет собой крупное предприятие не только в масштабе Советского Союза, но и для западной Европы и Америки.

Остальные костеобрабатывающие заводы насчитывают по несколько десятков лет своего существования. Наиболее старым из них является Ленинградский костеобрабатывающий завод, выстроенный в 1874 г. и которому, таким образом, уже исполнилось 56 лет. Завод этот, будучи переоборудован и пополнен новыми установками, получил возможность довести свою мощность до значительных размеров (около 3.500 тонн клея в 1929/30 операц. году). В настоящее время он перестраивается в новый завод производительностью в 7.200 тонн клея.

Покровский костеобрабатывающий завод (основан в 1889 г.) сильно устарел и не отвечает современным требованиям клееварения. Этот завод по пятилетнему плану должен быть заменен новым, производительностью в 3.200 тонн клея (20.000 тонн костей). Остальные костеобрабатывающие заводы (завод „Волга“, Одесский и Нижнеднепровский) в настоящее время также реконструируются и в значительной степени должны увеличить свою производственную мощность.

Кроме вышеперечисленных заводов, имеется еще костеобрабатывающий завод на станции Тельма (50 км от Иркутска), который по своему оборудованию и производительности может быть отнесен к типу полупромышленных предприятий. Он имеет исключительно местное значение и вырабатывает 300 тонн клея в год. По имеющимся данным, этот завод будет подвергнут капитальному переоборудованию и доведен до годовой производительности в 1.000 тонн клея. В табл. 1 приведены данные производительности всех вышеуказанных костеобрабатывающих заводов. Продукция, выпущенная ими за 1928/29 г. оценивается приблизительно в 15 млн. руб.

Таблица 1

Заводы	Выработка клея в тоннах	
	в 1928/29 г.	в 1929/30 г. (программа)
1. Московский	4.572	5.000
2. Ленинградский	3.360	3.430
3. Покровский	1.920	1.920
4. Завод „Волга“	1.000	1.900
5. Одесский	2.000	2.400
6. Нижнеднепровский		
Итого	12.852	14.650

Заводы мездрового клея. До революции производство мездрового клея в России носило исключительно кустарный характер. В настоящее время заводы мездрового клея промышленного типа имеются в следующих пунктах: 1) в Ленинграде, при госкожзаводе имени Радищева, производительностью в 1.000 тонн клея в год; 2) в Одессе, утильзавод Укркожтреста, производительностью в 500 тонн клея в год; 3) в Минске (Белкожтрест), производительностью 200 тонн клея в год. Кроме этих заводов, в Москве имеется отделение мездрового клея при госкожзаводе „Труженик“, вырабатывающее около 500 тонн клея в год.

Целый ряд кустарных производств мездрового клея, разбросанных по всему Союзу, по пятилетнему плану должны быть заменены новыми, рационально оборудованными заводами. В настоящее время в Союзе вырабатывается всего около 3.000 тонн мездрового клея в год, на сумму около 3 млн. руб.

Желатиновые заводы. Специальных желатиновых заводов в настоящее время имеется два: в Ленинграде (старый, заменяющийся в настоящее время новым) и в Москве (новый). Помимо этого, желатина вырабатывается также при трех заводах мездрового клея.

В табл. 2 приведена намеченная на 1929/30 г. выработка желатины в тоннах.

Таблица 2

Заводы	Сорта желатины			Всего
	Фотографическая	Пищевая	Технич.	
1. Московский желатиновый завод	55	75	185	315 ¹
2. Ленинградский желатиновый завод ЛЕНЖЕТА	30	80	55	165
3. Ленинградский кожзавод им. Радищева (ЛЕНКОЖТРЕСТ)	17	25	43	85
4. Одесский утильзавод Укркожтреста	—	10	20	30
5. Минский клеоваренный завод Белкожтреста	—	70	30	100
Итого	102	260	333	695

Всего вырабатывается желатины на сумму около 3 млн. рублей.

Таким образом, в 1929/30 г. намечалось к выработке: клея костяного 14.650 тонн, клея мездрового 3.000 тонн и желатины 695 тонн. Стоимость всей продукции клеоваренной и желатиновой промышленности приблизительно равна 21 млн. руб.

б) За границей

Точных сведений о состоянии клеоваренной и желатиновой промышленности за границей (особенно в Европе) не имеется. Однако известно, что костеобрабатывающие заводы 16 европейских стран объединены в один картель „Эпидос“ и вырабатывают около 120.000 тонн костяного клея в год.

¹ Данные соответствуют фактической выработке.

По отдельным странам известно следующее. До 1913 г. Франция располагала 60 заводами, на которых было занято 3.000 человек и вырабатывалось 15.000 тонн клея и желатины из костей и 3.000 тонн из мездры. Англия располагает 57 клееваренными и 21 желатиновым заводом. По данным журнала „Kunststoffe und Leim“ (№ 10 от 20/V 1930 г.), в Германии за 1929 г. выработано 15.000 тонн костяного клея, 18.000 тонн мездрового и 5.000 тонн желатины (всех сортов). Необходимо при этом отметить, что сырьевые базы большинства европейских стран очень ограничены, вследствие чего о значительном росте западно-европейской клееваренной и желатиновой промышленности не может быть и речи.

В таком же, примерно, положении находится и клееваренная промышленность САСШ, уже достигшая максимума своего развития (см. табл. 3). В 1914 г. американские заводы выпустили 35.000 тонн клея на сумму 40 млн. рублей. В 1918 г. стоимость продукции клееваренной промышленности САСШ выражалась цифрой в 50 млн. рублей. Всего в Америке имеется 62 клееваренных завода и 13 желатиновых.

Выработка клея в САСШ за последние годы выражалась (в тоннах) следующими цифрами (см. табл. 3).

Таблица 3

Выработка клея в САСШ

Вид клея	Годы		
	1926	1927	1928
Мездровый	26.500	27.700	26.300
Костяной	18.000	18.900	19.800
Всего	44.500	46.600	46.100

САСШ обладают весьма развитым желатиновым производством, как это видно из следующих данных (см. табл. 4).

Таблица 4

Выработка желатины в САСШ

Годы	Производство желатины в тоннах
1925	5.400
1926	6.800
1927	7.650
1928	7.650

Помимо этого, Америка еще импортирует из Европы 1.000—1.200 тонн желатины в год. Таким образом, САСШ являются крупным потребителем желатины, что объясняется, с одной стороны, применением его в больших количествах для пищевых целей, а с другой—высоко развитой фото-кино-промышленностью. Как видно из приведенных цифр, клееваренная промышленность САСШ в настоящее время занимает первое место в мире.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

Химия клея и желатины

Глава I

ПРОТЕИНЫ

Клей и желатина являются представителями широко распространенного класса азотсодержащих коллоидальных веществ, известных под названием протеинов. Вместе с углеводами и жирами протеины составляют основную массу всех веществ живой природы. Все три группы веществ играют настолько существенную роль в живой природе, что трудно себе представить развитие жизни на земле при отсутствии одной из этих групп. Но протеины в гораздо большей степени, чем две другие группы, непосредственно связаны с жизненными процессами. Каждая живая клетка содержит протеины, которые составляют важнейшую часть ее протоплазмы, а так как последняя представляет основу жизненных явлений, то жизнь растительных и животных тканей без протеинов совершенно невозможна. Это обстоятельство, наряду со сложностью химического строения протеинов, послужило причиной того, что изучение протеинов во всей широте стало основной задачей современной биологической и органической химии.

В природе синтез протеинов из неорганических соединений происходит исключительно в растительном организме. Необходимые для этого элементы растений берут из воздуха (углекислоту) и из почвы (воду и азотистые вещества).

Попадая вместе с пищей в животный организм, протеины подвергаются гидролизу протеолитическими ферментами—пепсином, трипсином и др.—до аминокислот. Попадая в кровь, аминокислоты доставляются клеткам, где часть аминокислот окисляется до конечного продукта—мочевины, удаляемой из организма с мочей. Другая часть аминокислот служит для синтеза протеинов в организме. В зависимости от условий и характера соединений аминокислот, образуются специфические протеины крови, мышц, нервов, кожи и т. п. Мочевина, выделяемая организмом, подвергается в почве воздействию бактерий и превращается сначала в аммиак, а затем в азотнокислые соли, которые в растениях вновь идут для синтеза протеинов, завершая таким образом круговой цикл азота в природе.

Протеины представляют группу азотистых органических соединений весьма сложного химического строения. В состав протеинов входит всего несколько элементов, содержание которых для различных протеинов колеблется в небольших пределах. Средний состав протеинов:

C . . .	50,0 — 55,0%
H . . .	6,5 — 7,5%
N . . .	15,0 — 19,0%
O . . .	20,0 — 23,5%
S . . .	0,3 — 2,5%

При наличии значительных различий между отдельными протеинами все они имеют ряд общих физических и химических свойств, позволяющих соединить эти вещества в одну большую группу.

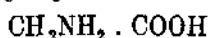
Протеины являются коллоидами. Они встречаются как в растворенном состоянии — в виде гидрозолей в жидкостях животного организма и в протоплазме, — так и в твердом — в опорных тканях. В виде микроскопических кристаллов они получаются очень редко, лишь как исключение, причем кристаллы чрезвычайно трудно отделить от посторонних примесей. В виду этого до последнего времени протеины считались веществами аморфными, и им приписывали огромный молекулярный вес — тем более, что он не может быть точно определен обычными физико-химическими приемами. Однако, рентгенографические исследования показали, что большинство протеинов, имеющих все внешние признаки аморфного тела, построено из ультрамикроскопических кристаллитов и истинно аморфное состояние является для них скорее исключением чем правилом.

По своему химическому характеру протеины являются веществами амфотерными: они соединяются как с кислотами, так и с основаниями.

Протеины легко подвергаются гидролитическому распаду под действием кипящих растворов щелочей и кислот или же растворов соответствующих энзимов. Гидролиз происходит постепенно, причем образуются вещества последовательно понижающейся сложности: протеозы, пептоны, полипептиды и, наконец, простые аминокислоты. В продуктах гидролиза часто встречаются амины и аммиак. При гидролизе различных протеинов были выделены и определены следующие аминокислоты:

А. Моноамино-монокарбоновые.

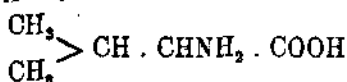
1. Глицин, $C_2H_5NO_2$, или амино-уксусная кислота



2. Аланин, $C_3H_7NO_2$, или α — амино-пропионовая кислота



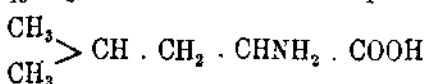
3. Валин, $C_6H_{11}NO_2$, или α — амино-изовалериановая кислота



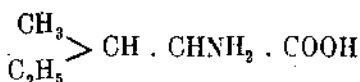
4. Каприл, $C_8H_{13}NO_2$, или α — амино-капроновая кислота



5. Лейцин, $C_6H_{13}NO_2$, или α — амино-изокапроновая кислота



6. Изолейцин, $C_6H_{13}NO_2$, или α — амино- β — метил- β — этил-пропионовая кислота



7. Фенилаланин, $C_9H_{11}NO_2$, или β — фенил- α — амино-пропионовая кислота



8. Тирозин, $C_9H_{11}NO_3$, или β -параоксифенил- α -амино-пропионовая кислота
 $C_6H_4 \cdot OH \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$

9. Серин, $C_3H_7NO_3$, или β -оксн- α -амино-пропионовая кислота
 $CH_2 \cdot OH \cdot CHNH_2 \cdot COOH$

10. Цистин, $C_6H_{12}N_2O_4$, или ди- [β -тио- α -амино-пропионовая кислота]
 $S \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$
 $S \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$

В. Моноамино-дикарбоновые.

11. Аспарагиновая кислота, $C_4H_7NO_4$, или аминок-янтариная кислота
 $CH_2 \cdot COOH \cdot CHNH_2 \cdot COOH$

12. Глутаминовая кислота, $C_5H_9NO_4$, или α -амино-глутаровая кислота
 $CH_2 \cdot COOH \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$

В. Диамино-монокарбоновые.

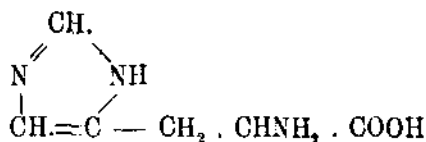
13. Аргинин, $C_6H_{14}N_4O_2$, или α -амино- δ -гуанидин-валериановая кислота
 $NH = C \begin{cases} NH_2 \\ NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOH \end{cases}$

14. Лизин, $C_6H_{14}N_2O_2$, или α - ϵ -диамино-капроновая кислота
 $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$

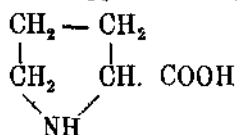
Г. Гетероциклические соединения.

15. Казеиновая кислота, $C_{12}H_{26}N_2O_5$, или диамино-триоксидодекановая кислота

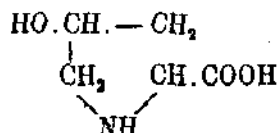
16. Гистидин, $C_6H_9N_3O_2$, или β -имидазол- α -амино-пропионовая кислота



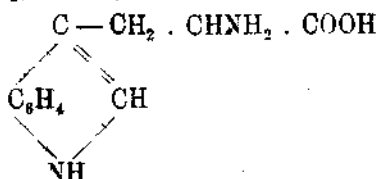
17. Пролин, $C_5H_9NO_2$, или α -пирролидин-карбоновая кислота



18. Оксипролин, $C_5H_9NO_3$, или γ -окси- α -пирролидин-карбоновая кислота



19. Триптофан, $C_{11}H_{11}N_2O_2$, или β -индол- α -амино-пропионовая кислота



Протеозы, полученные из различных протеинов, сильно отличаются по своим свойствам, что вытекает из их различного происхождения и различной степени сложности сочетания составляющих аминокислот. По этой причине применяется номенклатура обозначений для протеоз, соответственно названию протеина, из которого получен данный продукт (альбумозы, желатозы, казеозы, глобулозы, эластозы и т. д.).

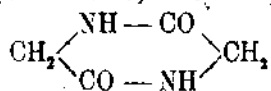
При определенных условиях аминокислоты могут соединяться друг с другом, так что аминогруппа одной кислоты соединяется с карбоксильной группой другой кислоты; при этом выделяется молекула воды:

$R_1 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{COOH} + \text{H} \cdot \text{NH} \cdot R_2 \cdot \text{COOH} \rightarrow R_1 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot R_2 \cdot \text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$.
(Комбинации двух или более аминокислот называются пептидами с обозначением количества вошедших в комплекс радикалов, например дипептиды, трипептиды и т. д.).

Е. Фишеру (E. Fischer) удалось синтезировать октадекапептид, содержащий 15 глициновых и 3 лейциновых радикала с молекулярным весом — 1.213. Этот полипептид давал характерные протеиновые реакции, и он был бы причислен к группе протеинов, если бы был найден в природе.

Абдергальден и Фодор (Abderhalden и Fodor) синтезировали полипептид с 15 глициновыми и 4 лейциновыми радикалами, с молекулярным весом 1.326. Близкое сходство сложных полипептидов с природными протеинами и с их первичными продуктами распада — протеозами и пептонами — и тот факт, что конечными продуктами гидролиза всех протеинов всегда являются аминокислоты, привели к установлению взгляда на протеины как на вещества, подобные полипептидам по строению.

Перечисленные выше аминокислоты могут дать невероятное количество всевозможных сочетаний при образовании протеинов, не говоря уже о возможных изомерных формах одного и того же протеина. Несмотря, однако, на близкое сходство синтетических полипептидов с природными протеинами и их производными, теория полипептидного строения протеиновой молекулы в последнее время стала вызывать сомнения, особенно после того как теория аналогичного, в виде прямолинейных цепей, строения некоторых высших углеводов (крахмал, клетчатка) была отвергнута на основании рентгенографических исследований. Взамен полипептидного строения протеиновой молекулы выдвигается теория циклического строения небольших элементарных молекул, ассоциированных в большие агрегаты. В подтверждение подобного взгляда приводится факт нахождения иногда в продуктах распада протеинов циклических ангидридов аминокислот — дикетопиперазинов. Простейший дикетопиперазин (из глицина) имеет строение:



Отсутствие достаточного материала по этому вопросу и относительная ненадежность вычисления молекулярного веса подобных элементарных циклических молекул на основании рентгеноскопии (особенно для высокомолекулярных веществ) не позволяет пока еще судить о степени устарелости „пептидной“ теории и о жизнеспособности новой.

Классификация протеинов на основе химического строения очень затруднительна, если не невозможна. Обычные критерии химической чистоты и индивидуальности, как дистилляция и превращение в пар или кристаллическое состояние, оказываются в этом случае (за редкими исключениями) несостоятельными. В результате получилось такое положение, что недостаток ясных представлений в этой области химии компенсируется обилием названий, по большей части аналитических терминов, даваемых произвольно выделяемым продуктам процессов неполного разделения и очищения.

Поэтому в настоящее время классификации носят следы двусмысленности и отражают колебания между различиями, основанными на биологических и физиологических свойствах (как например, растительные и животные протеины), и частичными различиями, основанными на физикохимическом характере (как альбумины и глобулины, альбуминоиды и альбумоиды).

Наиболее простой следует считать классификацию протеинов на три больших группы:

1. Собственно протеины, которые дают все характерные для протеинов реакции и при своем распаде образуют самые разнообразные аминокислоты. К этой группе относятся альбумины и глобулины.

2. Протеиды или сложные протеины—соединения протеинов с другими веществами. Главнейшими из них являются:

хромопротеиды—соединения с красящими веществами (гемоглобин красных кровяных шариков),

глюкопротеиды—соединения с сахаристыми веществами (муцины),

нуклеопротеиды—соединения с нуклеиновой кислотой (нуклеин),

фосфопротеиды—соединения с фосфорной кислотой (казеин).

3. Альбуминоиды, которые характеризуются отсутствием некоторых типичных для протеинов реакций и при своем распаде обычно дают очень много каких-нибудь одних аминокислот.

Следующая опытная схема дальнейшего подразделения альбуминоидов, основанная главным образом на относительной легкости гидролиза, была предложена Дж. Александером (Alexander)¹.

Наименование групп.

Характеристика.

A. Коллагены, или альбуминоиды, образующие студни:

Более или менее быстро растворяются в кипящей воде.

Растворы при остывании желатинируются. Содержат немного серы или вовсе не содержат ее.

1) Оссеин, коллаген (желатина) из костей и хрящ.

2) Хондроен (и хондрин) из прочных хрящей.

3) Рыбий клей из плавательных пузырей рыб.

4) Серин (серицин)—шелковичная камень из шелка.

B. Фиброиды:

Кипящая вода не оказывает на них действия, равно как и очень слабые растворы кипящих щелочей и разведенные кислоты. Более крепкие щелочи растворяют их. Не содержат серы.

1) Эластин из связок.

2) Фиброин из шелка, паутины и т. п.

B. Хитиноиды, содержащиеся в наружном покрове беспозвоночных:

Не содержат серы. Кипящая вода и щелочи не оказывают на них действия.

1) Конхиолин из раковин моллюсков.

2) Спонгин из губок.

Г. Кератины:

Кипящая вода не оказывает на них действия. Растворяются при кипячении с разбавленными едкими щелочами. Содержат серу.

1) Кератин из копыт, рогов, перьев, волос, шерсти, ногтей и т. п.

2) Нейрокератин из мозга.

¹ J. Alexander, Allen's Commercial Organic Analysis.

Для распознавания протеинов служат некоторые перечисленные выше их свойства. Кроме того, протеины дают несколько характерных реакций, главнейшими из которых являются следующие:

1. Биуретовая реакция Розе и Видемана (Rose u. Wiedemann). При прибавлении к щелочному раствору протеина водного раствора CuSO_4 образуется фиолетовое окрашивание разных оттенков. Эта реакция обычно положительна для желатин. Синий (до фиолетового) цвет указывает на натуральный альбумин, а розовый — на продукт первичной диссоциации.

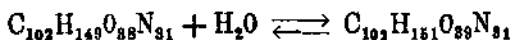
2. Ксантопротеиновая реакция. При нагревании с крепкой азотной кислотой образуется желтое окрашивание. Желтый цвет усиливается от NH_4OH и Na_2CO_3 до оранжевого или красновато-коричневого. Окраска, повидимому, связана с образованием нитропроизводных ароматических радикалов в протеине.

3. Миллонова реакция. Реактив Миллона (раствор азотнокислой окиси ртути в азотной кислоте) дает на холоду или при нагревании розоватую (в случае растворенного протеина) и темно-красную (в случае твердого протеина) окраску.

В процессе производства желатин и клея все посторонние, неклеящие протеины в неизменном состоянии или в виде продуктов их гидролиза неизбежно смешиваются с желатиной (глутинном), причем количество их зависит от условий температуры, давления, концентрации водородных ионов и т. п. Поэтому кратко описание отдельных протеинов — как клейдающих, так и не клейдающих — и их главнейших свойств окажется небесполезным для всякого, кому приходится иметь дело с желатиной или клеем.

Коллаген и глутин. Основную массу костей и соединительных тканей позвоночных составляет смесь протеинов, наиболее важным из которых является коллаген. Органическая часть костей, сухожилий, связок и кожи преимущественно состоит из коллагена (оссеина). Коллагены, получаемые из различных тканей, несколько отличаются по составу, вследствие чего многие склонны рассматривать коллаген не как определенное химическое соединение, а как смесь, состав которой колеблется в известных пределах.

При нагревании коллагена в воде до $80-90^\circ\text{C}$ он постепенно превращается в глутин. Этот переход значительно ускоряется при нагревании воды до температуры кипения или близкой к температуре кипения (под давлением) или при применении разбавленных кислот. Но это ускорение связано с одновременным ускорением гидролиза глутина по мере его образования. Эту реакцию Гофмейстер (Hofmeister)¹ рассматривает как гидролиз, при котором коллаген присоединяет молекулу воды с образованием глутина,



По этой схеме коллаген является ангидридом глутина. Гофмейстер рассматривает этот переход как обратимый процесс, так как при нагревании глутина до 130°C он получил продукт со свойствами, отличными от глутина; например, в воде он набухал в меньшей степени и в раствор переходил с большим трудом. Александер² считает сомнительным возможность регенерации коллагена из глутина. Явление изменения свойств глутина он объясняет сближением частиц после удаления воды с образованием необратимого геля. Эммет и Джэйс (Emmet u. Gies)³ также считают неправильным объяснение Гофмейстера. Они нашли, что высушенный глутин действительно менее

¹ F. Hofmeister, Z. physiol. Chem. 2, 299, 1878.

² J. Alexander, Allen's Commercial Organic Analysis, vol. 8, 586, 1913.

³ A. Emmet and N. Gies, J. Biol. Chem. 3, XXXII, 1907.

растворим в воде, но он в противоположность коллагену легко подвергается действию трипсина. Кроме того, при гидролизе коллагена в глутин они обнаружили выделение аммиака, что также подтверждает необратимость реакции. Образование глутина они связывают с интрамолекулярной перегруппировкой.

Подобно коллагенам, полученным из различных тканей, глутины, полученные из различных коллагенов, также отличаются по химическому составу (см. табл. 5).

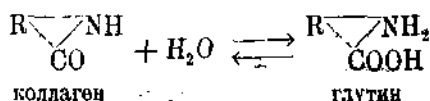
Таблица 5

Наименование вещества	C	H	N	S	O
Коллаген	50,75	6,47	17,86	—	24,92
Глутин (из костей)	50,00	6,50	17,50	—	26,00
Глутин (из связок)	50,49	6,71	17,90	0,57	24,33
Глутин (из сухожилий)	50,11	6,56	17,81	0,26	25,26
Глутин (из рыбьего пузыря)	48,69	6,76	17,68	—	—
Желатина (продажная)	49,38	6,80	17,97	0,70	25,13
Желатина (безольная)	50,52	6,81	17,53	—	25,15

Хотя содержание серы в глутине очень невелико, но на основании работ Садикова и Мэрнера (Mörner) можно заключить, что она является необходимой составной частью молекулы глутина.

Коллаген может быть получен обработкой костей сперва разбавленной соляной кислотой для удаления минеральных солей, а затем разбавленной щелочью для удаления посторонних органических веществ. Он может быть получен также из сухожилий или из кориума шкуры при обработке известковой водой или разбавленной щелочью и тщательной последующей промывке в воде. Коллаген представляет собой бесцветное вещество, которое набухает в холодной воде, разбавленной кислоте и разбавленной щелочи, в которых он на холоду не растворяется, равно как и в органических растворителях. При повышении температуры воды, кислоты или щелочи коллаген превращается в глутин. Он растворяется в крепких щелочах, но нерастворим в углекислых щелочах. Он легко растворяется солянокислым пепсином, но трипсин на него не действует, если только коллаген не подвергался предварительной обработке водой при 70° Ц, или кислотой с последующим нагреванием.

Плиммер (Plimmer)¹ считает, что те протеины, которые не поддаются действию трипсина после обработки пепсином, сходны по своей структуре, так как содержат ангидридное кольцо. По мнению Вильсона (Wilson)² вывод Плимера подтверждает предположение Гофмейстера об ангидридном строении коллагена:



¹ Plimmer, R. Chemical Constitution of the Proteids, 1927.

² Вильсон, Д. А. Химия кожевенного производства, 1927.

Плавательный пузырь рыб состоит из почти чистого коллагена, являясь наиболее легко растворимой модификацией последнего. Продукты распада коллагена вполне идентичны с продуктами распада глутина.

Муцины и мукоиды. Муцины образуют важную составную часть связок, соединительной ткани и сухожилий. Они относятся к группе сложных протеинов, так называемых гликопротеидов, характеризующихся наличием в их молекуле, наряду с протеиновой, также и углеводной группы. Мукоиды, вообще, очень сходны с муцинами, но обладают некоторыми различиями, благодаря которым они выделяются под особым названием. Настоящие муцины нерастворимы в чистой воде, но в слабо щелочном растворе образуют слизистый и тягучий раствор, из которого осаждаются при подкислении уксусной кислотой. Осадок нерастворим в избытке кислоты.

Мукоиды не образуют слизистых растворов, а осадок от уксусной кислоты растворим в избытке последней. Химического объяснения подобному различию до сих пор не найдено. Мукоиды показывают большее содержание серы, и они, повидимому, находятся в виде кальциевых солей, в то время как муцины преимущественно бывают в виде калиевых солей.

Часто высказывалось предположение, что муцины образуют межволоконное вещество шкуры, но, вообще, существование склеивающего вещества между волокнами, отличного по составу от коллагена, до сих пор точно не установлено.

Не все муцины одинаково поддаются воздействию различных реагентов, однако во многом их свойства вполне общи для всех видов. Во влажном состоянии они образуют липкие, тягучие комки, в сухом—белый или сероватый порошок.

Состав муцинов и мукоидов отличается малым содержанием углерода и азота и большим содержанием кислорода, что, разумеется, зависит от присутствия углеводов, богатых кислородом. Они дают фиолетовую биуретовую реакцию, подобно обыкновенным альбуминам, а также ксантопротеиновую реакцию и реакцию с сернистым свинцом. Они не коагулируются при нагревании, но лишаются своих природных качеств (денатурируются) под действием кислот и щелочей, а также алкоголя и других осаждающих веществ. Это денатурирование необратимо, как и в случае простых альбуминов.

Хотя, как видно, между муцинами и мукоидами нет существенных различий с точки зрения физиологической химии, тем не менее Конгейм (Cohnheim) предпочитает сохранить название муцинов для веществ, выделяемых эпителием, а название мукоидов—для подобных же веществ, происшедших из соединительной ткани.

Хондроген и хондрин. Прежде предполагали, что хрящ состоит из некоторого однородного вещества—хондрогена, образующего при кипячении с водой хондрин, подобно тому как глутин получается из коллагена. При кипячении хондрина образует вещество с сильными восстановительными способностями¹. Мороховец и Крукенберг (Morochowetz u Krukenberg) нашли, что хондрин представляет собой смесь глутина и муцина. По исследованиям Мэрриера² в хряще можно различать следующие составные части: 1) хондромукоид, 2) хондронтин-серниую кислоту—продукт диссоциации хондромукоида, 3) коллаген, 4) альбуминоид (только в старых тканях).

Ткань старого хряща состоит из альбуминоида плюс коллаген, между тем как включенные в нее или распределенные в ней „ядра хондрина“ состоят из коллагена плюс мукоид. Обе составные части различно обрабатываются. При действии разбавленных кислот при 40° Ц хрящ дает смесь глутина и хондро-серной кислоты. При кипячении под давлением получается смесь

¹ Mann, G. Chemistry of Proteids, p. 542.

² Mögner, P. F. Z. physiol. Chem. 32, 311, 1897.

глутина, мукоиды и хондро-серной кислоты. Смесь эта и представляет собой хондрии прежних наблюдателей. В отличие от глутина, она осаждается танином при всяких условиях опыта.

Хондромукоид дает обычные реакции муцинов и мукоидов; он растворим в щелочах, образуя при этом густую вязкую жидкость. Из раствора он снова осаждается кислотами. По своему составу хондромукоиды соответствуют муцинам, отличаясь, как и они, высоким содержанием серы (2,4%). Они гидролизуются кислотами и щелочами (последними скорее) переходя в альбуминаты, альбумозы, пептоны, восстанавливающие углеводы и хондро-серную кислоту. Последняя, называемая иногда хондроитин-серной кислотой, представляет коллоид неопределенного состава. При непродолжительном кипячении с кислотами серная кислота отщепляется, а остаток, свободный от серы, называется хондроитином. Он представляет собой камедеподобное вещество, гидролизующееся кислотами в полисахарид хондрозин.

Кератин. Кератины находятся в ногтях, волосах, рогах копыт, перьях, шерсти, панцирях черепахи, китовом усе и т. п. Кератин, находящийся в мозговой и мышечной ткани, известен под названием нейрокератина. Характерным признаком кератина является необычно высокое содержание цистина и, следовательно, серы. Элементарный состав кератина различного происхождения показан в таблице 6¹.

Таблица 6

	C	H	N	S	O
Человеческий волос	50,65	6,36	17,14	5,00	20,95
Шерсть	50,65	7,03	17,71	4,61	20,00
Ногти	51,00	6,94	17,51	2,80	21,75
Рога (коровы)	51,03	6,80	16,24	3,42	22,51
Копыта (лошади)	51,41	6,96	17,46	4,23	19,94
Перья	52,46	6,94	17,74	—	22,56
Панцирь черепахи	54,89	6,56	16,77	2,92	19,56
Китовый ус	51,86	6,87	15,70	3,60	21,97
Яичная скорлупа	53,92	7,33	15,06	1,44	—
Нейрокератин	56,99	7,53	13,15	1,87	20,46

Содержание серы значительно колеблется при относительно высоком содержании вообще. Повидимому, сера в кератинах находится в слабо связанном состоянии. Она может быть удалена действием на кератин щелочей или воды при высокой температуре, особенно под давлением. С щелочами сера образует сульфиды, а с водой—сероводород и меркаптаны. Вопреки представлению о непрочной связи серы, Мэрнер считает, что практически вся сера находится в кератине в виде цистина. Содержание других, кроме цистина, аминокислот в кератинах также сильно колеблется в зависимости от происхождения кератина. Так например, содержание глутаминовой кислоты в кератине из бараньего рога доходит до 17,2%, а в гусиных перьях серы имеется только 2,3%.

¹ R. H. Bogue, The Chemistry and Technology of glue and gelatin, 1922.

Кератины противостоят обычным растворителям: они нерастворимы в спирте и эфире и остаются без изменения при кипячении при атмосферном давлении. При повышенном давлении при 150°C и выше кератин разрушается, выделяя сероводород или меркаптан, и образует раствор, который, в отличие от гуттина, не желатинируется при охлаждении, а при выпаривании досуха остаток становится нерастворимым. Кератины гигроскопичны, но не набухают в воде. При добавлении щелочей не заметно никакого действия, пока концентрация последних сильно не возрастет. В 20 % растворе щелочи кератин набухает и при кипячении растворяется. При нейтрализации такого раствора кислотой выпадает белый хлопьевидный осадок и выделяется сероводород.

Кислоты вообще растворяют кератин более или менее полно, причем на холоду кератин набухает, переходя в раствор при кипячении. Наиболее сильное действие оказывает серная кислота. Соляная кислота действует на большинство кератинов, но на волосы не действует даже дымящая соляная кислота. Кератин дает Миллонову и ксантопротеиновую реакции.

Все виды кератина совершенно бесполезны для производства клея и желатины и подлежат поэтому по возможности полному удалению в процессе производства. Кератины находят применение при производстве желтой кровяной соли, для удобрения почвы и в других областях.

Эластин. Соединительные ткани высших животных содержат значительное количество эластина. Шейное сухожилие быка (*ligamentum nuchae*) содержит до 74,6 % эластина на сухой вес. Другие виды соединительных тканей содержат значительно меньше эластина. Эластин является простым протеином и принадлежит к классу альбуминоидов. Чистый эластин получается из *ligamentum nuchae* отделением других протеинов. Эластин в сухом виде представляет желтовато-белый порошок. Он не растворяется в кипящей воде, холодных растворах кислот и щелочей, но легко растворяется в концентрированных растворах минеральных кислот при нагревании. Крепкие едкие щелочи растворяют эластин при нагревании только с трудом. Эластин дает Миллонову и ксантопротеиновую реакцию. При выработке клея и желатины много эластина остается в отбросах после вываривания материала в воде, так как эластин не претерпевает почти никаких изменений в течение всего процесса производства.

Меланины. Меланины — темные, коричневые, красновато-бурые или черные пигменты, находящиеся в волосах, эпидермисе темнокрашенных животных. Как общее правило, меланины нерастворимы в воде и разбавленных кислотах, но более или менее легко растворяются в разбавленных щелочах или в растворах углекислых щелочей. Они не растворяются в спирте, эфире, бензине и в растворах нейтральных солей. Из раствора в щелочи они могут осаждаться кислотами, уксуснокислым свинцом, сернистокислым магнием или едким барием.

Сравнительная характеристика. При сравнении отличительных свойств всех описанных выше протеинов можно обнаружить и выделить некоторые свойства как более или менее типические для данного протеина. Гуттин легко растворяется в горячей воде (после набухания в холодной) и при охлаждении образует упругий студень даже в разбавленных растворах. Все остальные протеины этим свойством не обладают. Кроме того, гуттин — единственный представитель ряда, растворяющийся в разбавленных кислотах, и в раствору которого добавление кислот недостаточно для образования осадка. Из цветных реакций одна только биуретовая реакция дает с гуттином резкий и несомненный положительный результат.

Кератин и эластин характеризуются значительной устойчивостью и трудностью перехода в раствор. Пепсин не действует на кератин, но постепенно растворяет эластин. Цветные реакции обоих веществ одинаковы. Физические

свойства исходного материала, однако, весьма различны: например, волосы, рог и т. п., с одной стороны, и желтые волокна соединительной ткани — с другой.

Муцин и хондрин легко различаются по содержанию углеводов, которые обуславливают положительную реакцию Молиша (Molisch)¹ по их легкой растворимости в разбавленных щелочах и по скорости осаждения из этих растворов разбавленными кислотами. Хондрин, рассматриваемый как смесь муцина и коллагена, дает большинство характерных реакций этих двух протеинов. От муцина хондрин отличается осаждаемостью танином. Меланин является единственным пигментом протеинового ряда. По растворимости он напоминает муцин. Он дает все цветные реакции, кроме Миллоновой.

Большинство характеристических свойств этой группы протеинов дано в табл. 7. (см. стр. 22).

Глава II

ЖЕЛАТИНА (глютин)

Желатина представляет почти бесцветное, прозрачное, аморфное вещество, гибкое и рогоподобное в нормально-сухом состоянии, с содержанием, однако, до 18% влаги. Натуральный цвет желатины слегка желтоватый. Осажденная из раствора спиртом или солями, желатина имеет чистый белый цвет и почти не содержит влаги. Желатина не имеет вкуса и запаха, нелетуча и не плавится без разложения. Она нерастворима в большинстве органических растворителей; так например, она совершенно нерастворима в абсолютном спиртоле, эфире, хлороформе, бензоле, сероуглероде, углеводородах и маслах.

При нагревании желатина размягчается, вспучивается и постепенно обугливается, распространяя запах жженных перьев и выделяя аммиак, аммиак, $C_2H_{11}NH_2$, и большое количество пиридиновых оснований. Желатина сгорает сильно коптящим пламенем, образуя твердый, пористый остаток трудно сжигаемого угля. При прокаливании последнего остается белая зола в количестве около 1,5% от первоначального веса желатины.

Наиболее характерным свойством желатины (и клея) является ее отношение к воде. Желатина в холодной воде почти не растворяется, но набухает в ней, поглощая 5—15-кратное количество воды и образуя мягкий упругий студень. Последний полностью переходит в раствор при нагревании. Если концентрация раствора мала, раствор при охлаждении остается жидким, но если содержание желатины больше 1%, раствор при охлаждении желатинируется. Предел концентрации желатинового раствора для образования студня при 0° Ц—около 0,6%. 5% студень сохраняет свою форму даже в жаркие летние дни.

Молекулярный вес желатины до сих пор точно не установлен. Обычные физико-химические приемы определения молекулярного веса, как повышение точки кипения и понижение точки замерзания растворителя и др., в применении к желатине, повидимому, оказываются несостоятельными, так как дают чрезвычайно разноречивые результаты. Полученные многочисленными исследователями величины молекулярного веса желатины колеблются в пределах от 800 до 31.000. По новейшим исследованиям, в связи с теорией циклического строения протеинов, молекулярный вес желатины принимают значительно меньшим (200—400)².

¹ Несколько капель α — нафталя в спиртоле, после чего добавляют крепкой H_2SO_4 . Фиолетовая окраска, переходящая в желтую под действием эфира или раствора поташа. Реакция зависит от действия крепкой H_2SO_4 , превращающей углеводную группу в фурфурол. Этим определяется углеводная группа. (ср. G. Mann, The Chemistry of proteins, p. 563).

² O. Gerngross, Liesegang's Kolloidchemische Technologie, Abt. „Gerberei“, 1927.

С Р А В Н И Т Е Л Ь Н А Я

Название протеина Род испытания	Глутин	Кератин
1. Физические свойства.		
Цвет.	Слегка серый	Желтовато-бурый
Набухание	Сильное	Слабое
Крепость студня	Большая	Нет
2. Растворимость.		
В холодной воде	Нерастворим	Нерастворим
В горячей воде	Растворим	"
В спирте и эфире	Нерастворим	"
В разбавленных кислотах	Растворим	"
В разбавленных щелочах	"	"
3. Реакции.		
С трипсином	Положительная	Сомнительная
С пепсином	"	Отрицательная
С уксусной кислотой	Отрицательная	Осадок
С разбавленными минеральными кислотами	"	"
Кипячение с кислотами	Гидролизруется	Растворяется
Крепкие кислоты	"	"
" щелочи	"	Разрушается
Танин	Осадок	—
Уксусно-кислый свинец	Отрицательная	—
4. Протеиновые реакции.		
Биуретовая	Положительная	Положительная
Миллонова	Слабо-положит.	"
Ксантопротеиновая	"	"
Adamkiewicz'a	Отрицательная	Отрицательная
Molisch'a	"	"
Сульфидная	"	Положительная
5. Главнейшие продукты распада.		
	Глицин	Лейцин
	Аргинин	Цистин

ХАРАКТЕРИСТИКА.

Таблица 7

Эластин	Муцина	Хондрия	Мелания
Желтовато-белый	Бело-серый	Серый	Черный или коричне- вый
Нет	Нет	Слабое	Нет
"	"	Слабая	"
Нерастворим	Нерастворим	Нерастворим	Нерастворим
"	"	"	"
"	"	"	"
"	Большой частью нерастворим	"	"
"	Растворим	Растворим	Растворим
Положительная	Положительная	Положительная	—
"	"	"	—
Осадок	Осадок, нераствори- мый в избытке кислоты	Осадок, нераствори- мый в избытке кислоты	Осадок
"	Осадок, нераствори- мый в избытке кислоты	Осадок, нераствори- мый в избытке кислоты	"
Растворяется	Образуется синтонин	Образует синтонин	Гидролизруется
"	Гидролизруется	Гидролизруется	"
"	"	Разрушается	"
"	Отрицательная	Осадок	"
"	Осадок	"	Осадок
Положительная	Положительная (ро- зов. окраска)	Положительная	Положительная
"	Положительная	"	Отрицательная
"	"	"	Положительная
Отрицательная	Отрицательная	Отрицательная	"
"	Положительная	Положительная	"
Положительная	"	"	"
Глицин	Лейцин	Лейцин	—
Лейцин	Фенилаланин	Глицин	—

При нагревании в воде при нейтральной реакции желатина претерпевает уже некоторое изменение, которое ускоряется в кислой или щелочной среде. Влияние реакции среды на степень распада желатины показано на рис. 1, где на оси абсцисс отложены значения pH, а на оси ординат содержание в растворе продуктов распада (по азоту)¹.

Коллоидные и химические реакции желатины.

Алкоголь осаждает желатину лишь при известных условиях, равно как танин и фосфорно-молибденовая кислота. Некоторые соли, как например, сульфаты аммония, цинка и магния, количественно осаждают желатину при добавлении до состояния насыщения и при достаточно низкой температуре. Это свойство солей послужило причиной их широкого применения для отделения желатины (и других протеинов) от продуктов их распада, так как при изменении степени насыщенности растворов солей можно добиться фракционированного осаждения протеина и продуктов его распада. Обычно принято считать, что неизмененный протеин нерастворим в полунасыщенном растворе этих сульфатов, протеозы нерастворимы в насыщенном растворе, а пептоны и аминокислоты растворимы при любой концентрации солей. Двухромовокислый калий образует с желатиной вещество, которое от действия света становится нерастворимым в воде. Хлор в избытке осаждает желатину; также

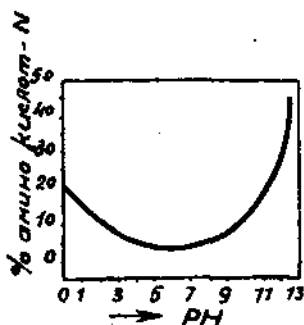


Рис. 1 Влияние pH на распад желатина при нагреве

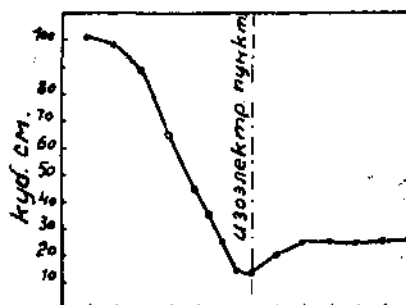


Рис. 2 Влияние pH на набухание желатины.

действуют бром и иод. Формальдегид дает с желатиной продукт конденсации, нерастворимый в воде. Пикриновая кислота в избытке осаждает желатину.

Желатина в отличие от многих других протеинов не осаждается ни минеральными кислотами ни уксусной кислотой. Она также не осаждается квасцами, уксуснокислым свинцом, хлорным железом и азотнокислым серебром. Она, однако, может быть осаждена хлористым оловом, хромовой кислотой, хлорной или азотнокислой ртутью, подкислым кадмием и основным уксуснокислым свинцом.

Трипсин действует на желатину очень медленно, образуя только альбумозы и пептоны. Пепсин действует почти аналогично трипсину, образуя преимущественно промежуточные продукты распада. Протеолитические ферменты печени действуют более интенсивно, образуя пептоны, диаминокислоты и моноаминокислоты.

Желатина дает резкую биуретовую реакцию. Реактив Миллона дает слабо-розовое окрашивание; ксантопротеиновая реакция также дает слабый положительный результат. Миллонова реакция указывает на присутствие тирозина, а ксантопротеиновая реакция — на триптофан, а так как эти обе аминокислоты в желатине отсутствуют, то положительный результат в данном случае, очевидно, вызывается загрязненностью желатины.

¹ R. H. Vogue, Journ. Ind. and Eng. Chem. 15, 1154, 1923.

Желатина принадлежит к группе лиофильных коллоидов и является самым типичным представителем этой группы, чем и обуславливаются ее важнейшие технические свойства.

Набухание желатин. В холодной воде желатина практически не растворяется, но набухает, поглощая воду в количестве в 5—15 раз превышающем ее собственный вес. Набухание не является простым поглощением воды в поры, подобно губке, так как при набухании происходит сжатие объема, — объем набухшего геля меньше суммы объемов первоначально взятой сухой желатины и поглощенной воды. Это сжатие может быть довольно значительным. Гатчек (Hatschek) ¹ обнаружил сжатие, достигающее 2% первоначального объема. Для получения такого же эффекта механическим сжатием воды понадобилось бы давление до 400 атмосфер. Так как сжатие жидкости всегда сопровождается выделением теплоты, то набухание, а priori, должно быть экзотермическим процессом, что и наблюдается в действительности ².

Поглощение воды желатиной в начале идет очень быстро, затем постепенно замедляется. Через известный промежуток времени устанавливается равновесие набухания, соответствующее максимуму. Концентрация водородных ионов имеет огромное влияние на степень набухания желатины. На рис. 2 приведена кривая набухания желатины в зависимости от pH ³.

Вольфганг Оствальд (W. Ostwald) считает набухание исключительно функцией pH. По Фишеру, помимо концентрации H-ионов, на набухание влияют вообще присутствующие ионы. По данным Фишера, кислоты, повышающие набухание, располагаются в следующем порядке:



Желатина так чувствительна к присутствию кислоты, что в „электролитической“ воде она набухает меньше, чем в обыкновенной дистиллированной, содержащей CO_2 ⁴. В разбавленных основаниях желатина набухает меньше, чем в кислотах. По Фишеру это является результатом понижающего набухание действия солей, образуемых основанием с желатиной, которая вообще имеет кислую природу.

Нейтральные соли обладают способностью в различной степени понижать набухание желатины в кислоте или основании. Влияние солей в этом смысле является, вероятно, результатом совместного действия их анионов и катионов. Следующая таблица показывает относительную эффективность солей в сторону понижения набухания желатины в кислотах или основаниях:

Катионы: Fe (закисный) > Cu (закисный) > Sr > Ba > Ca > Mg > NH_4 > Na > K.

Анионы: цитраты > тартраты > фосфаты > сульфаты > ацетаты < J > > CNS > NO_3 > Br > Cl ⁵.

Вязкость желатин. Как лиофильный коллоид, желатина характеризуется большим внутренним трением, или вязкостью, которая сильно меняется от температурных колебаний. Измерение вязкости имеет большое значение, так как очень тонкие изменения в коллоидной структуре желатины сопровождаются изменением величины вязкости.

¹ E. Hatschek, An Introduction to the Physics and Chemistry of Colloids London 1913.

² Wiedemann und Lüdeking, Ann. Physik. Chem. 25, 145, 1885.

³ E. Sauer, Liesegang's kolloidchemische Technologie, Abt. Leim und Gelatine 1927.

⁴ „Электролитическая“ вода имеет pH = 7,0, а обыкновенная дистиллированная имеет pH = 5,5.

⁵ Alexander, Glue and Gelatin, 1923.

Грахам (Graham) называет вискозиметр „коллоидоскопом“, что в значительной мере нашло свое оправдание в том значении, которое метод измерения вязкости коллоидных растворов сыграл в коллоидной химии. Вязкость желатинового раствора сильно меняется с концентрацией и температурой. На рис. 3 показаны кривые зависимости вязкости от концентрации, а на рис. 4 зависимость вязкости от температуры.

Желатина как ам- Желатина, подобно всем протеинам, обладает свойством фетерный коллоид. приобретает положительный заряд при добавлении кислоты и отрицательный при добавлении щелочи. Этот эффект обнаруживается уже при ничтожных количествах соответствующих электролитов¹.

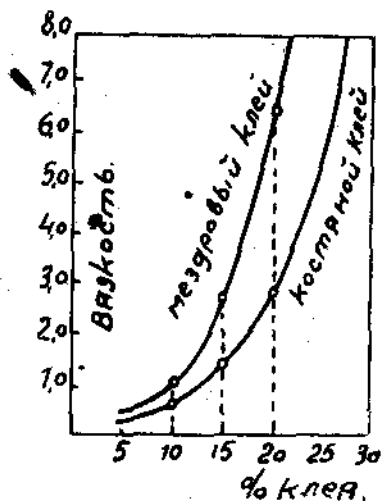


Рис. 3. Влияние концентрации на вязкость клея.

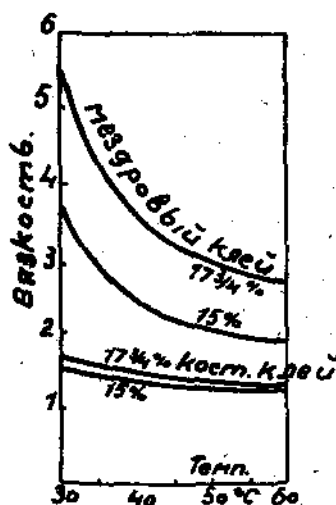
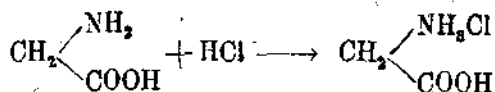


Рис. 4. Влияние температуры на вязкость клея.

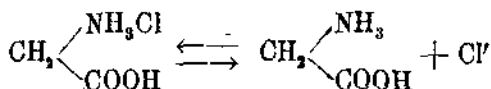
Объяснение этого явления может быть найдено в конституции желатинны, как комплекса аминокислот, благодаря чему каждая отдельная молекула содержит наряду с амино-группой также и карбоксильную группу. При добавлении кислоты, например соляной, образуется аммонийная соль, причем реакцию образования этой соли можно себе представить в следующем виде²:



Аналогично идет образование соли с основанием:



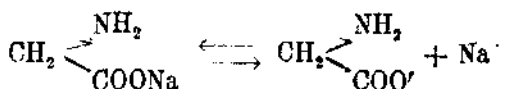
Аммонийная соль частично диссоциирует:



¹ W. Pauli, Arch. f. ges. Physiol. 71, 333, 1898; 78, 315, 1898. Цитировано по E. Sauer'sy.

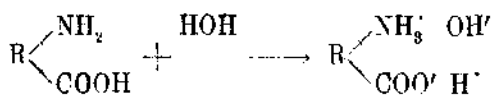
² W. Pauli und H. Wandowsky, Zeitschr. f. Biochem. 18, 340, 371, 1909.

так что протениновая молекула остается положительно заряженной. Точно так же, при обработке NaOH, образуется отрицательно заряженная частица:



По Лёбу (J. Loeb)¹ желатина вступает в соединение с кислотой только при условии, если значение pH выше определенной критической величины, которую он установил в 4,7 для желатины. В этом случае желатина ведет себя как основание, образуя с кислотой соль. В случае же, если pH лежит ниже указанной критической величины (4,7), желатина реагирует подобно кислоте и образует соль с основанием. При pH=4,7, т. е. при критическом значении, желатина не реагирует ни с кислотой, ни с основанием. Это критическое значение pH известно под названием „изоэлектрического пункта“.

Другое толкование изоэлектрического пункта состоит в следующем: молекула протеина в совершенно нейтральной среде также подвергается электролитической диссоциации по схеме:



но диссоциация карбоксильных групп более сильна, чем аминных; поэтому протеин в совершенно нейтральной воде заряжен отрицательно. Прибавление HCl влечет за собою сначала уменьшение отрицательного заряда протеина в силу понижения диссоциации карбоксильных групп введенными ионами водорода и повышение диссоциационной способности аминных групп, благодаря введенным ионам хлора. Очевидно мы неминуемо должны достичь такого пункта, когда аминные и карбоксильные диссоциации сравняются. Такая молекула протеина будет внутренне электронейтрализована, и, кроме того, общее количество ионизованных молекул протеина будет в этот момент равно минимуму. Этот пункт и называют изоэлектрическим пунктом. Дальнейшее прибавление HCl, увеличивая диссоциацию аминных групп, будет заряжать протеин положительно.

Изоэлектрический пункт приобретает огромный теоретический и практический интерес, в связи с тем, что во всех характеристических кривых желативы свойства последней дают максимум значений, как в положительном, так и в отрицательном смысле именно при изоэлектрическом пункте, т. е. последний представляет собой поворотный пункт на кривой.

По R. Chiari изоэлектрический пункт желатины лежит при pH=4,6. O. Gerngross (O. Gerngross)² определял изоэлектрический пункт в костяном клее, предварительно очищенном электроосмосом, и установил, что он соответствует pH=5,05. Различными исследователями изоэлектрический пункт продажной желатины установлен между pH=4,5—5,1, причем, чем чище образец, тем более высокое значение получается для изоэлектрического пункта³.

Для желатины, изготовленной из оссеина, Гернгросс нашел изоэлектрический пункт при pH=5,1, а для желатины из шкуры — при pH=5,5. Колебания в значении pH изоэлектрических пунктов, повидимому, обязаны отклонениям в химической конституции материала. Шеппард (S. E. Sheppard), Сунт (S. S. Sweet) и Бенедикт (F. G. Benedict) впервые указали на исключительное значение качественного состава золь в желатине на положение

¹ J. Loeb, Die Eiweisskörper, Berlin, 1924, 16.

² O. Gerngross, Kunststoffe und Leim-Industrie, 24,346, 1927.

³ W. Ostwald, A. Kuhn und G. Böhm, Kolloidchem. Beih. 20,402, 1925.

изоэлектрического пункта. Так например, 0,1% Al_2O_3 в золе понижает рН изо-пункта с 4,83 до 4,2. В изоэлектрическом пункте все свойства желатины показывают минимум значений, повышаясь по обе стороны от этого пункта. На рис. 5 показаны кривые зависимости вязкости и набухания от величины рН, с изоэлектрическим пунктом при рН = 5,07¹.

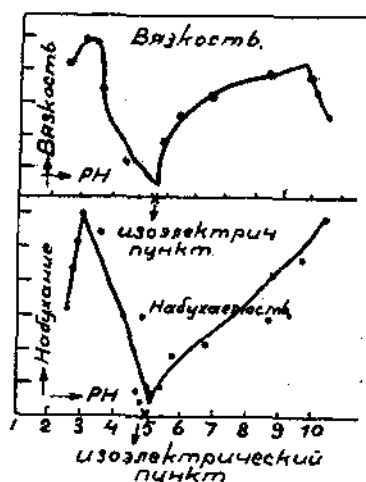


Рис. № 5. Зависимость вязкости и набухаемости желатины от величины рН (по Gerngross'у).

Достаточно концентрированный раствор желатины при охлаждении до температуры около 10°C образует прочный студень, который при нагревании вновь растворяется. Этот переход вполне обратим, если только при нагревании ее не превзойдена температура в 60°C. При нагревании раствора выше 80°C, в особенности, если раствор поддерживать длительное время при высокой температуре, он частично теряет свою вязкость, и, в зависимости от продолжительности дигерирования, может совершенно потерять способность к желатинированию при охлаждении². Это изменение рассматривается как род гидролиза, хотя химическое строение желатины изменяется при этом мало заметным образом. Нагревание с кислотами или щелочами совершенно разрушает желатину с образованием желатоз, пептонов, аминокислот и т. д. Аналогичный эффект вызывают некоторые бактерии.

¹ O. Gerngross, Liesegang's Kolloidchemische Technologie, Abt. „Gerberei“, 1927.

² См. также Gerngross und Brecht, Collegium, 1922, 262—281.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

С ы р ь е

Г л а в а I

ПРИРОДА КЛЕЙДАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Шкура.

Строение шкуры весьма сложно и обуславливается многообразием выполняемых ею функций. Основное назначение шкуры — покрывать тело животного для защиты и согревания; с помощью желез шкура выравнивает температуру тела с температурой внешней среды, она доставляет секреты для питания жиром рогового слоя и, наконец, через посредство чувствительной нервной системы способствует восприятию раздражений из окружающей среды.

Однако строение шкуры на различных участках тела, обуславливаясь их основной функцией, неодинаково. Кроме того, характер строения шкуры зависит от рода животного, его возраста, характера питания и климатических условий его жизни.

Анатомия шкуры.

Всякая животная шкура независимо от специфичности ее при различных условиях имеет следующее анатомическое строение:

1. Верхняя кожа или эпидермис. (Epidermis).
2. Дерма, или корium (Corium, Cutis).
3. Подкожная клетчатка (Subcutis).

Эпидермис анатомически и химически резко отличается от дермы, что способствует легкости изолирования последней (для производства клея и желатины эпидермис совершенно бесполезен и подлежит удалению в процессе производства). По новейшим исследованиям¹ в эпидермисе можно различить следующие слои (в порядке расположения от поверхности внутрь):

1. Роговой слой.
2. Зернистый слой.
3. Шиповидный слой.
4. Базальный слой.

Однако такое деление эпидермиса на слои не совсем правильно, так как эти слои находятся в состоянии постоянного перемещения: они непрерывно отделяются, продвигаются наружу, изменяясь при этом анатомически и химически, пока не отложатся на поверхности в виде роговой чешуи („перхоть“). Эпидермальные слои находятся, следовательно, в состоянии непрерывного процесса замещения и столь различны в начале и конце этого процесса, что их можно представить себе только в их взаимной связи. При этом превращении следует принять во внимание и следующее: нижний клеточный слой, базальный, содержит цилиндрические клетки (вследствие чего он иногда называется цилиндрическим слоем), тесно сжатые и близко друг

¹ K ü n t z e l, Die Histologie der tierischen Haut Dresden, 1925.

е другу расположенные. Чем ближе к поверхности, тем клетки становятся шире и, соответственно, более плоскими. По мере продвижения наружу, клеточные зоны уменьшаются в количестве. Здесь имеет место весьма сложный процесс, не поддающийся контролю, и представление о нем можно получить только на фиксированном материале. Первоначально возникающее представление, что продвижение наружу рядом лежащих клеток происходит одновременно и что они совместно проходят стадию ороговения ошибочно: каждая отдельная клетка доходит до стадии ороговения со скоростью, отличной от окружающих клеток. Процесс ороговения протекает, следовательно, не слоями, а отдельными клетками, что также подтверждает нецелесообразность разделения эпидермиса на отдельные слои.

Дерма состоит из двух слоев: 1) папиллярного, или сосочкового, и 2) ретикулярного.

Ретикулярный слой состоит почти исключительно из толстых пучков волокон соединительной ткани. Различают две модификации волокон: 1) белые волокна, коллагеновые и 2) желтые волокна, эластиновые. В ретикулярном слое белая модификация находится в подавляющем количестве, эластиновые же волокна, равно как и клеточные элементы и кровеносные сосуды, находятся в незначительных количествах.

Папиллярный слой состоит частью из коллагеновых волокон, частью из эластиновых; последние пронизывают в виде плотной сетки сплетение коллагеновых волокон. Кроме того, в этом слое находится система кровеносных капилляров, подходящих вплотную к эпидермису и охватывающих железы и волосяные сумки, тем самым обуславливая жизнедеятельность последних.

Между обоими слоями дермы нет существенной разницы в анатомическом смысле, если не считать наличия в папиллярном слое желез и волос. Размеры папиллярного слоя определяются той частью дермы, которая простирается от границы с эпидермисом до основания желез или волосяных сумок. Оба слоя состоят в основном из коллагеновых волокон. Границей между слоями являются указанные железы и сумки. Но так как по обе стороны этой „границы“ структура волокон несколько отлична, то приходится говорить о двух отдельных слоях.

В папиллярном слое волокна соединительной ткани гораздо тоньше чем в ретикулярном. Чем ближе к эпидермису, тем волокна все более утончаются; поэтому снаружи они образуют густое сплетение, в котором нельзя обнаружить отдельных волокон. Для невооруженного глаза это сплетение представляется в виде однородной мембраны. В старой литературе говорят поэтому о „гиалиновом слое“ — название, которое должно указывать на гомогенную стекловидную структуру этой мембраны.

Из двух родов волокон, составляющих соединительную ткань, коллагеновые толще и обильнее по количеству. На границе дермы с подкожной клетчаткой обычно находится густой слой эластиновых волокон. Большая часть дермы не содержит эластиновых волокон, они окружают обычно кровеносные сосуды и нервы, пронизывающие дерму.

Коллагеновое волокно построено из большого числа равномерно круглых и нитевидных образований, так называемых фибрилл, которые, в свою очередь, построены из первичных элементов — коллагеновых мицелл. Число фибрилл в коллагеновом волокне достигает иногда 10.000. Особо толстые волокна называют пучками. Тонкое пограничное сплетение замкнуто само в себе, т. е. нигде наружу не выступает свободный конец волокна, которым можно было бы развязать сеть. Порам этой сети соответствуют протоплазматические волокна, которые в нее внедряются со стороны эпидермиса. Благодаря этому получается особо плотное вклинивание между дермой и эпидермисом, что исключает возможность бокового сдвига их. Эластиновые волокна не принимают участия в этом вклинивании.

Отдельные волокна коллагена нитеобразно обмотаны чрезвычайно тонкой оболочкой рыхлой соединительной ткани. Относительно природы этой оболочки до сих пор ничего не известно. Существование оболочки можно обнаружить при набухании волокон: равномерно набухшее волокно в отдельных местах сильно стянуто и как бы перевязано.

Эластиновые волокна отличаются от коллагеновых следующими особенностями: они построены не из фибрилл, а представляют гомогенные волокна; не образуют пучков. В дерме они образуют плотное сильно разветвленное сплетение. Они находятся преимущественно в папиллярном слое. В ретикулярном слое их очень мало: они находятся главным образом вдоль кровеносных сосудов. На границе дермы и подкожной клетчатки находится еще одна узкая зона эластиновых волокон. Эластиновые волокна пронизывают кожу в виде плотной сети, обвивая коллагеновые волокна и тем самым сообщая последним устойчивость и сопротивляемость внешнему давлению и толчкам; они, следовательно, образуют род скелета внутри упругой коллагеновой массы.

Волосные сумки прочно укреплены эластиновыми волокнами, так что при вырывании волоса соединительная ткань не повреждается; только внутренняя часть сумочки удаляется вместе с волосом. Волосы являются эпидермальным образованием, нижняя часть которого вклинивается в дерму (волосная сумка). Строение сумки довольно сложно, так как она образуется из эпидермиса и из дермы. На дне в сумку проникает отросток, идущий из дермы (сосочек, папилла) и снабженный нервами и кровеносными сосудами.

Подкожная клетчатка — жировая ткань — представляет собой соединительную ткань, густо усеянную жировыми отложениями, особенно в области живота. Соединительная ткань подкожной клетчатки состоит из коллагеновых и эластиновых волокон. При производстве кожи этот слой не представляет никакой ценности и является поэтому отбросом, который, однако, в силу наличия коллагеновых волокон, представляет собой клейкий материал («мездра»).

Физические свойства кожи. Температурные колебания, которые претерпевает кожа в процессе обработки, играют чрезвычайно важную роль, так как они обуславливают значительные изменения в структуре кожи. Наиболее существенным является влияние низких температур на набухание кожи, а также обратный эффект, вызываемый более высокими температурами. Если привести кожу в соприкосновение с водой средней комнатной температуры ($14-16^{\circ}\text{C}$), то не будет заметно ни набухания, ни опадания. При охлаждении же воды до $6-10^{\circ}\text{C}$ наступает заметное набухание, которое почти исчезает при последующем нагревании воды до $18-25^{\circ}\text{C}$.

Эти явления набухания обнаруживаются значительно резче в случае замены чистой воды разбавленными кислотами, щелочами или растворами солей. Ввиду важности явления набухания для процесса производства клея и желатины целесообразно несколько подробнее остановиться на этом вопросе.

Все, что говорилось о набухании желатины, всецело относится и к набуханию кожи. В старых работах различали несколько типов набухания: капиллярное, эндосмотическое и молекулярное; это разделение не выдерживает критики уже по одному тому, что ему недостает ни теоретических, ни экспериментальных оснований. Несмотря на весьма большие успехи последнего времени в области изучения процессов набухания, механизм этих процессов и сейчас остается еще во многих пунктах невыясненным. Несомненно, однако, одно, — что тип капиллярного набухания, т. е. набухания, обусловленного проникновением жидкости в открытые поры тела, не существует или, вернее, такое проникновение жидкости не должно назы-

ваться набуханием, потому что оно, во-первых, не влечет за собою увеличения объема набухающего тела и, во-вторых, сопровождается сравнительно весьма незначительным тепловым эффектом «смачивания», а для настоящего набухания именно и характерны эти два признака: сильное увеличение объема набухающего тела несмотря на общее суммарное сжатие и значительный тепловой эффект.

Наиболее выдающиеся работы по набуханию произведены и производятся в настоящее время Катцем (I. Katz)¹. Он склонен рассматривать набухание как растворение жидкости в набухающем субстрате. Им же установлены и основные законы набухания, которые вкратце мы можем формулировать таким образом:

1) *Изотермы зависимости упругости пара от концентрации для всех набухающих тел имеют одну и ту же форму кривой, характерную также и для концентрированных растворов.*

2) *Тепловой эффект набухания всегда сильно положителен, и зависимость от степени набухания выражается прямоугольной гиперболой.*

3) *Такую же гиперболическую форму имеет кривая, выражающая зависимость между тепловым эффектом набухания и суммарным сжатием системы.*

4) *Набухание всегда избирательно (желатина набухает в воде, но не в бензоле; каучук — наоборот).*

В последнее время Катц совместно с Марком (Mark)² расширил свои наблюдения, применив к ним метод рентгенографирования. Дело в том, что термодинамические исследования процессов набухания не могли еще дать ответа на вопрос, как распределяется жидкость в набухом веществе: междумицеллярно, или внутримолекулярно. На этот вопрос до некоторой степени отвечают рентгенографические работы Катца. В случае внутримолекулярного распределения жидкости, необходимо должно измениться строение решетки элементарных кристаллитов. В большинстве случаев набухания такого изменения кристаллической решетки не было констатировано, поэтому нужно считать более вероятным, что жидкость, проникающая в набухшее тело, распределяется в нем между отдельными мицеллами, не затрагивая самих кристаллитов.

Все сказанное относится к набуханию в чистых жидкостях; коль скоро вода содержит соли, а тем более кислоты или щелочи, картина набухания существенно меняется. Эти изменения прежде всего отражаются на степени набухания, а затем и на структуре самих кристаллитов: достаточно крепкие растворы в корне меняют рентгенографическую картину набухающего тела; здесь жидкость распределяется уже не междумицеллярно, а внутримолекулярно. Влияние электролитов, и особенно кислот и оснований, на набухание изучали Леб, Проктор и Вильсон, давшие собственную «теорию набухания», которая может назваться эндосмотической. Дело в том, что в виду своей амфотерности протенинное вещество способно давать солеобразные соединения как с кислотами, так и с щелочами. Эти солеобразные соединения являются комбинацией из обычного (подвижного) иона и коллоидного (неподвижного) иона. В такой системе, как показал еще раньше Доннан, нарушается симметрия распределения электролитов между областью, где находятся неподвижные (коллоидные) ионы, и свободной жидкостью, в силу чего такая система может функционировать как осмотическая ячейка, а значит «притягивать» к себе растворители, т. е. (в случае желатины или шкуры) набухать. Нужно заметить, однако, что весьма

¹ I. Katz, Die Quellung—„Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften“ № 3 u. 4, 1924—1925.

² I. Katz u. H. Mark, Königl. Akad. van Wetensch., Amsterdam, Wisken Natk. Afd. 33, 281, 294, 1924.

остроумные соображения Проктора и Вильсона нельзя назвать «теорией набухания», как хотят этого авторы, потому что они относятся лишь к случаям, когда набухание, ранее уже имевшееся, изменяет свою степень под влиянием тех или иных агентов; вышеуказанная «теория» лишь старается объяснить механизм этого влияния.

По ван-т-Гоффу (I. H. van't-Hoff) вода образует с набухшим телом, так называемый, твердый раствор. Так как абсорбцию можно рассматривать, как частный случай твердого раствора, то Вильгельми (Wilhelmy)¹ заключает, что абсорбированная на поверхности коллоида вода должна находиться в состоянии особой конденсации.

Кэрнер (Kärner)², изучая явления набухания термодинамически, вывел следующие положения:

1. При погружении тела в воду, оно воспринимает определенное количество воды, измеряемое максимумом набухания. Последний для шкуры молодого животного выше, чем для шкуры взрослого, и зависит от содержания воды в данной шкуре.

2. Максимум набухания зависит от химической природы тела и жидкости, от внутреннего молекулярного притяжения и упругости тела и от температуры и внутреннего трения жидкости.

3. Набухание не происходит равномерно по всей массе тела: наружные слои достигают максимума быстрее, чем внутренние.

4. Объем набухшего тела меньше суммы объемов тела до набухания и поглощенной жидкости. Здесь имеет место сжатие объема, подобно тому, как это происходит при смешении некоторых жидкостей.

5. Набухание, как правило, сопровождается выделением теплоты. Для шкуры животного вышеприведенные положения усложняются еще тем, что при набухании отдельных волокон шкуры межволоконные капилляры суживаются и в конце концов совсем пропадают; это сильно отражается на капиллярных явлениях и этим объясняется, например, сморщивание шкуры в относительно крепких растворах кислот. Помимо физического воздействия на шкуру, кислота вступает с последней в химическое взаимодействие с образованием соли; набухшая шкура представляет собой, таким образом, систему трех фаз: соль — свободная кислота — свободное вещество шкуры. Наибольшее количество кислоты, которое шкура в состоянии связать, составляет около 1 грамм-молекулы на каждый μ действующего сухого вещества шкуры.

Математическое выражение явления набухания дано проф. Поваринным³ в виде следующего уравнения (эта формула применима как для чистой воды так и для кислоты):

$$\log \frac{M}{M-Q} = nK 0,4343 \cdot \sqrt{t}$$

где: $K 0,4343 = 0,274$

t = время

$n = 1$ для одноосновной кислоты и $n = 2$ для двухосновной кислоты

Q = набухание

M = переменная величина, зависящая от концентрации и характера кислоты.

Аналогичный кислотам эффект набухания вызывают и разбавленные щелочи.

¹ Poggendorff's Annal. 119, 121, 122. Цитировано по Grasser'y.

² Beiträge I. S. 13. Цитировано по Grasser'y, 1899—1903.

³ Collegium, 533/34, 659, 1914.

Нейтральные соли обладают способностью в различной степени понижать степень набухания шкуры в кислотах или щелочах. По степени понижающего действия на набухание различные соли могут быть расположены в следующей последовательности (в порядке убывания действия) ¹

Na — сульфат	K — хлорид
Na — тартрат	NH ₄ — хлорид
Na — питрат	Na — хлорат
Na — ацетат	Na — витрат
Na — хлорид	Na — бромид

По Грассеру (Grasser) ² анионы солей не оказывают никакого действия на набухание. Тем не менее для некоторых групп солей можно установить известную аналогию в смысле понижающего набухание действия, за исключением хлорида кадмия, который оказывает минимальное действие на набухание. Иодиды, хлориды, бромиды, нитраты и фосфаты обуславливают максимальный, сульфаты — средний, и хлораты — наименьший понижающий эффект при набухании шкуры в разбавленной соляной кислоте.

Набухание является функцией концентрации водородных ионов. Максимум набухания лежит при pH = 2,4 и 12,5; минимум — при pH = 4,8 (изоэлектрическом пункте).

В состав шкуры входит ряд протеинов, химически родственных (см. гл. I), что характеризуется почти не меняющимся содержанием азота, которое, в среднем, можно принять равным 17,5 %. Это обстоятельство очень важно для систематического заводского контроля и изучения шкуры. Содержание жира в шкуре колеблется в очень широких пределах: 2—25 % от сухого веса шкуры. Шкуры быков и телят сравнительно бедны жиром; наоборот шкуры овец и свиней очень богаты жиром. Минеральные вещества в шкуре очень незначительны, составляя 0,2—0,5 % от сухого веса шкуры. Влажность шкуры в среднем — 60 %.

Кость. Кость и хрящ представляют собой видоизменение соединительной ткани.

Хрящ представляет собой сплошную однородную массу, плотную, полупрозрачную и очень упругую, в которой местами находятся небольшие полости, содержащие остатки клеток, из которых образовался хрящ. В более ранних стадиях развития животного организма весь скелет построен из хряща; лишь в дальнейшем, по мере роста животного, ткань хряща постепенно уплотняется и превращается в костную ткань. Этот процесс окостенения не распространяется совершенно на хрящ дыхательного горла (трахеи), и гортань остается без изменений в течение всей жизни животного.

В химическом отношении хрящ весьма близок к соединительной ткани. По Мэрнеру, хрящ состоит, в основном, из коллагена с значительной примесью мукоидов и альбуминоида (последний найден только в старых тканях).

Промежуточное вещество костной ткани состоит из соединительнотканых волокон, пропитанных минеральными солями и образующих одну твердую массу; эта твердая масса содержит в себе клетки со многими ветвящимися отростками. Эти клетки, представляющие остатки клеток, из которых образовалась кость, еще мало изучены. Известно только, что они не содержат ни коллагена, ни кератина ³. Самые полости, в которых находятся эти клетки, называются костными телцами. Кроме того, в кости имеются каналы (так называемые гаверсовы каналы), в которых помещаются кровеносные сосуды, питающие кость. Плотная костная ткань располагается вокруг этих

¹ Ср. часть I, глава II.

² G. Grasser, Collegium, 1920, 604—607, S. 353 H.

³ Smith Z. Biol. 19, 1883.

каналов в виде концентрических пластинок (см. рис. 6). Костные тельца соединены между собой и с гаверсовыми каналами посредством тоненьких канальцев, через которые проходят протоплазматические отростки, соединяющие между собой все клетки (см. рис. 7).

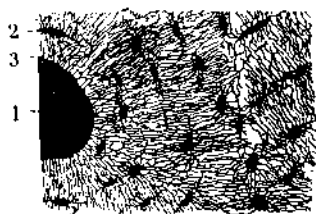


Рис. 6. Часть поперечного распила диафиза трубчатой кости. 1—гаверсов канал; 2—костное тельце; 3—канальцы, соединяющие костные тельца.

Увелич. в 400 раз.

Поверхность кости покрыта надкостницей — соединительнотканной пластинкой, внутренний слой которой состоит из клеток; в надкостнице имеются кровеносные сосуды и нервы, дающие отростки в самую кость. Поверхностный слой кости обыкновенно представляет плотную, с глянцевитой поверхностью костную ткань. Более глубокие части обыкновенно имеют губчатое строение, т. е. состоят из густой сети костных перекладин, пространство между которыми заполнено костным мозгом. Последний имеет мягкий, очень нежный соединительнотканый скелет, в промежутках которого находятся клетки, составляющие главную массу костного мозга.

Подобное строение имеют все плоские и короткие кости. В длинных трубчатых костях такое строение имеют только утолщенные концы их. Средняя же часть длинных костей имеет вид полых трубок, состоящей из плотной костной ткани, внутри же находится костный мозг, богатый жиром. Наличие последнего обуславливает желтый цвет мозга („желтый мозг“); костный же мозг утолщений и коротких костей имеет красный оттенок („красный мозг“), вследствие значительного количества красных кровяных шариков.

По химическому составу кость распадается на две группы веществ—органические и минеральные,—соотношение которых количественно неодинаково у различных животных и для разных возрастов одного и того же животного. Кроме того, большое значение имеет род кости, т. е. к какой части скелета она относится.

В табл. 8 дан состав различных частей скелета (по König'y):

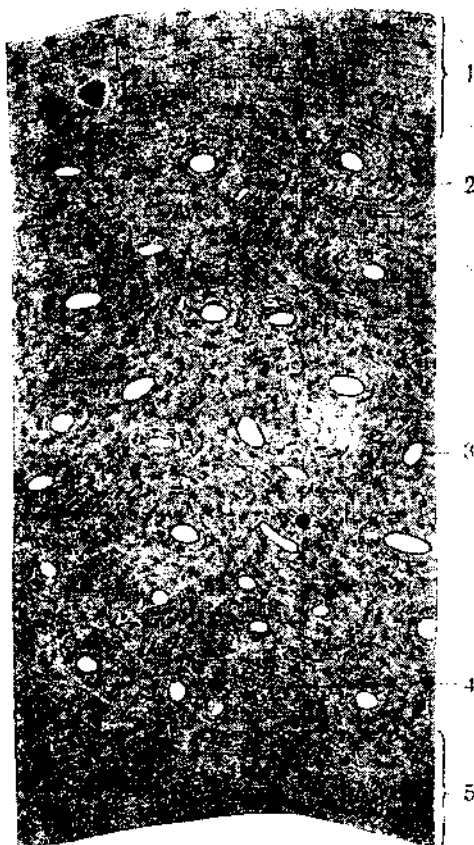


Рис. 7. Часть поперечного разреза диафиза трубчатой кости. Видны все системы пластинок. 1—наружные обхватывающие пластинки (обхватывают всю наружную поверхность кости; 2—гаверсовы пластинки (вокруг гаверсова канала); 3—гаверсов канал; 4) промежуточные пластинки; 5—внутренние обхватывающие пластинки (обхватывают всю внутреннюю поверхность трубчатой кости).

Увелич. в 56 раз.

Состав костей в %%

Таблица 8

Род кости	Жир	Клейдающие вещества	Минеральные вещества
Позвоночная кость	22,65	31,85	40,50
Тазовая „	22,34	29,58	48,08
Передняя голень „	18,38	27,17	45,45
Ребро	11,72	35,94	52,34
Трубчатая кость	9,88	29,68	60,44
Задняя голень „	2,90	37,08	61,32
Верцовая „	0,50	30,23	69,27

Влияние возраста животного на состав кости хорошо иллюстрируется табл. 9.

Влияние возраста на состав кости кролика в %%

Таблица 9

Возраст кролика	Содержание воды	Содержание жира	Органические вещества	Минеральные вещества
3 дня	65,67	0,57	13,59	15,56
14 дней	60,17	0,55	16,68	17,23
1 мес.	61,98	1,65	16,13	18,62
2 „	56,11	1,92	19,29	23,89
3 „	51,36	0,54	15,78	30,13
4 „	51,16	1,61	14,76	30,90
5 „	37,32	5,87	18,14	37,17
6 „	26,73	12,30	17,69	41,80
8 „	26,69	17,39	15,43	39,22
12 „	20,88	18,05	15,40	44,39
2 года	24,70	17,00	15,49	41,68
3—4 года	21,45	16,28	16,10	45,00

Костный мозг трубчатой кости имеет следующий состав:

Воды	3,5—5,8%
Азотистых веществ	1,3—5,0%
Жира	87,8—95,5%
Соли	1,7—2,8%

По данным Бибра (Bibra) губчатая часть кости содержит (максимум) на 4,5% органических веществ больше, чем плотная. Превышение содержания CaSO_4 в губчатой кости доходит до 11%, а $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — меньше до 15,5%.

Гейнтц (N. Heintz) приводит следующий сравнительный состав костей различных животных (табл. 10).

Таблица 10

Вещества	Человеческая кость	Баранья кость	Бычья кость
Органические	30,47%	26,54%	30,58%
Минеральные	69,53%	73,46%	69,42%
	100%	100%	100%

Органическая клейдающая часть кости, — оссеин, — не является определенным химическим веществом. Он представляет собой смесь родственных протеинов, основную массу которой составляет коллаген. Содержание муцина в кости доходит до 1%.

Химический состав оссеина по Фреми (Fremu) ¹:

Углерода	50,40%
Водорода	6,50%
Азота	17,30%
Кислорода	25,36%
Серы	0,44%

Неорганическая часть кости состоит преимущественно из фосфорнокислых и углекислых солей кальция. Другие соли находятся обычно в незначительных количествах. Состав неорганической части кости довольно постоянен, меняясь в незначительных пределах в зависимости от рода и возраста животного и от рода кости.

По Гейнтцу состав минеральной части кости для различных животных таков (табл. 11):

Таблица 11

В 100 частях кости содержится:

	Человеческая кость	Баранья кость	Бычья кость
Фосфорнокислой извести	60,13	62,70	58,30
Углекислой	6,36	7,00	7,07
Фосфорнокислой магнезии	1,23	1,59	2,09
Фтористого кальция	1,81	2,17	1,96
	69,53	73,46	69,42

¹ Fremu, Compt. rend., 39.

Г л а в а II

ТЕХНИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ СЫРЬЯ

Техническая классификация. В качестве сырья для производства клея и желатины служат: 1) кости животных, 2) клейдающие отходы кожевенного производства и боен.

Кость как сырье для производства клея. Кость животных как сырье для клееварения подразделяется на 5 основных сортов: 1) колбасную, 2) свежую столовую, 3) мусорную, или свалочную, 4) полевую, 5) ископаемую.

Колбасная кость. Колбасная кость поступает на костеобрабатывающий завод с колбасных и мясоконсервных фабрик. Эта кость свежая, невываренная и содержит много жира и влаги.

В некоторых местах (Украина) требуют, чтобы колбасная кость состояла из полного набора частей скелета, в том числе и головной кости (башкинины) и ног с копытами. В большинстве же случаев под колбасной костью понимают весь скелет, но без головы и ног.

Следует различать колбасную кость с голяшками (мослом), так называемую цельную колбасную кость, и без голяшек (рядовая колбасная кость). Содержание голяшек колеблется от 20 до 30%. Голяшки являются наиболее ценными, так как их мозг содержит до 90% жира, а сама кость является поделочной и применяется для выработки галантерейных изделий.

В силу этого колбасная рядовая кость расценивается ниже цельной кости и переходит во второй сорт (столовую кость). Иногда колбасную кость подразделяют на свежую колбасную кость (красную) и сухую (лежалую). Ценность сухой колбасной кости всецело зависит от тех условий, в которых она хранилась.

Свежая столовая кость. К этой категории, как видно из самого названия, принадлежит кость, поступающая на завод непосредственно (минуя мусорный ящик) из общественных столовых, больниц, казарм, домашних кухонь и т. д. Она отличается небольшими размерами, и жира и влаги в ней значительно меньше, чем в свежей колбасной кости. Обычно она содержит трубчатую кость в раздробленном состоянии („перещиб“) и расценивается ниже цельной колбасной кости.

Мусорная, или свалочная, кость. Под этой костью подразумевается кость, собираемая мусорщиками из мусорных ящиков и на свалках. До попадания в мусорный ящик свалочная кость представляла собой свежую столовую кость и ухудшение ее качества произошло благодаря специфическим условиям пребывания на свалке. Свалочная кость содержит относительно мало жира и загрязнена великими посторонними веществами (грязью, стеклом, фарфоровыми осколками, тряпьем, металлическим ломом и т. д.). Качество свалочной столовой кости всецело определяется степенью ее разложения и загрязнения.

Полевая кость. Собственно полевой костью называется сухая выветрившаяся кость, собираемая во внегородских поселениях (на полях, в оврагах, на опушке леса и т. д.). Нормально в полевую кость должна попадать только кость от павших животных, в первую очередь от лошадей, верблюдов и лишь частично от крупного рогатого скота.

Полевая кость, подвергаясь действию атмосферных влияний и солнечных лучей, теряет почти весь жир и высушивается. Качество ее зависит от целого ряда факторов. В полевой кости часто бывает примесь столовой кости, собираемой попутно по крестьянским дворам. Чем смесь богаче костью крупного рогатого скота, тем она дороже, так как конская кость дает клей темного цвета и низких качеств.

Ископаемая кость. Ископаемой, или могильной, костью называется кость, пробывшая долгое время (годами) в земле. Нередко среди ископаемой кости попадаются человеческие черепа. Ископаемая кость почти совершенно лишена органических веществ и употребляется исключительно для производства костяной муки.

Необходимо еще отметить следующие виды костяного сырья, применяющиеся, главным образом, для выработки желатины.

Роговой стержень. Стержень представляет собой внутреннюю часть бычьих и коровьих рогов. Он получается с фабрик, вырабатывающих роговые изделия. Стержень должен быть свежим, не долго лежавшим, без примеси шерсти и мяса.

Костяные отходы галантерейных фабрик. Сюда относятся отходы трубчатой кости (решетка, шлюшка, разные обломки и т. д.), получающиеся на пуговичных и галантерейных фабриках, а также в токарных мастерских, вырабатывающих костяные изделия.

Лобовина. Лобовиной называется лобная часть черепа, обычно содержащая значительное количество жира, воды и органических примесей (кровь и т. п.).

Колбасная, свежая столовая, свалочная столовая и полевая кость являются основными видами сырья, поступающего на клееваренный завод. Первые три сорта, в отличие от полевой кости, часто носят название жировой кости. По своему составу и ценности все перечисленные выше сорта кости значительно отличаются друг от друга. В отношении содержания жира и его качества свежая колбасная кость является наиболее ценной, за ней следует свежая столовая, затем свалочная столовая и, на последнем месте, полевая.

Содержание воды в костях также меняется с сортом кости, а именно: наиболее влажной костью являются свежая колбасная, затем следует свежая столовая, свалочная и полевая (см. табл. 12).

Таблица 12

Среднее содержание жира и воды в сырой кости¹

Сорт кости	Содержание жира в %%	Содержание воды в %%
Колбасная свежая	12 — 14	35—40
Столовая свежая	6 — 8	25—40
Столовая свалочная	5 — 6	16—20
Полевая	1,5— 2,5	8—12

По содержанию клейдающего вещества и качеству получаемого клея свежая колбасная и столовая кость друг от друга мало отличаются и представляют собой хорошее сырье для клееварения. На втором месте находится свалочная столовая кость и на последнем—полевая, дающая клей темного цвета.

Выхода клея колеблются в пределах 14—18% от веса сырой кости. Выхода жира на отдельных заводах, в зависимости от ассортимента сырья,

¹ Наблюдения лаборатории завода „Клейтук“.

колеблются в пределах 5—9%. Средний выход жира для всех заводов СССР может быть принят равным 6%.

Следует отметить, что клееваренные заводы перерабатывают обычно все сорта кости, пропорциональное соотношение которых для каждого завода различно. Заводы, расположенные в крупных центрах (Москва, Ленинград), обильно снабжаются местной колбасной и столовой костью, провинциальные же заводы, наоборот, перерабатывают много полевой кости.

К клейдающим отбросам кожевенного производства относятся: мездра, обрезки шкур животных и сыромятных кож (как уже было указано, мездрой называется тонкий подкожный слой, богатый жиром и мясом, снимаемый со шкуры перед ее дублением. Обыкновенно же все клейдающие отходы кожевенного производства объединяются под общим названием „клеевой мездры“), хромовая стружка (фальцшпина), обрезки пергамента, головная шкура, уши, хвосты и т. д.

По происхождению различают мездру крупного рогатого скота и мездру мелкого скота (овец и коз).

По методу мездрения шкур необходимо различать мездру, „машинную“ т. е. такую, которая снимается со шкур при помощи особых мездрильных машин, и „ручную“, снимаемую ручным путем. Как правило, ручная мездра содержит больше клейдающих веществ, дает продукт лучшего качества, а потому расценивается дороже машинной. В дальнейшем при описании отдельных видов мездры будем иметь в виду сырье влажное, поступающее на клееваренный завод непосредственно с кожзавода.

Машинная мездра крупного рогатого скота. Сырая машинная мездра, обтекшая после снятия со шкуры, содержит около 85% влаги. Выход клея из такого сырья составляет 5—6%.

Ручная мездра крупного рогатого скота. Ручная мездра крупного рогатого скота, обтекшая после снятия со шкуры, содержит 75—80% влаги. Выход клея составляет 8—10% от сырого веса или 32—40% от воздушно-сухого вещества. Ручная мездра дает прекрасный клей, а поэтому дорого расценивается.

Мездра мелкого скота. Как сырье для клееварения используется мездра опойковая машинная, мездра овец и коз. Это сырье по своим качествам является второстепенным, дает клей среднего качества.

Мездра и обрезки сыромятных кож и пергамента. Эти отходы получают с сыромятных кож и пергамента, содержат мало влаги, дают большие выходы (40—50% от веса сырья) высококачественного клея, а потому расцениваются очень дорого. Лошадиная мездра дает клей темного цвета и относительно низкого качества.

Хромовые стружки (фальцшпина). Хромовые стружки получают из дубленой хромовой кожи как мелкой, так и крупной. Содержит влаги 65—70%.

Способы получения клея из хромовой стружки в настоящее время у нас еще не разработаны в достаточной степени. Однако и теперь уже выхода клея достигают 15%. Обрезки свиной шкуры до сего времени в СССР не утилизировались, хотя это сырье дает большие выходы хорошего клея.

Бовинские клейдающие отходы. Сюда относятся уши, губы, ноздри, пупок, внешние половые органы и т. д. Это сырье содержит влаги 75—80%; по качеству клея и выходам оно приближается к средним видам мездры.

Следующие виды кожевенных отходов применяются для выработки желатины.

1) Опойковая и выростковая мездра (ручная), — содержит влаги 75—80%. Выхода желатины — 8—10% от веса сырья.

2) Опойсковые и выростковые головки (головная шкура) представляют собой отличное сырье для выработки желатины. Выход желатины — 8—12%.

3) Телячьи шкуры с изъянами, непригодные для выработки кожи. Это сырье дает большие выходы высококачественной желатины, но оно является случайным и расценивается очень дорого.

Глава III

ТРАНСПОРТ И ХРАНЕНИЕ СЫРЬЯ

Транспорт и хранение кости.

Кость доставляется на завод всеми видами транспорта. Водные пути сообщения обычно считаются наиболее дешевым видом транспорта, но в действительности для кости они почти не используются.

При перевозке кости по железным дорогам предъявляются весьма строгие санитарные требования:

- 1) Кости животных должны быть очищены от наружных частей.
- 2) Отгруженная кость должна быть снабжена свидетельством ветеринарного надзора с места погрузки.
- 3) На станции назначения прибывший груз, если он окажется подозрительным, должен быть подвергнут ветеринарно-санитарному осмотру.

Правильное хранение доставленной на завод кости представляет большие трудности. Кость обычно заготавливается на общих складах сбора утильсырья совместно с другими предметами: тряпкой, железом, бумагой, жестянками и т. д. Вполне естественно, что кость всегда сильно загрязнена этими предметами.

Кроме того, различные части скелета: трубчатая кость (молос, певка), копыта, рога идут на различные поделочные работы; лобовая кость служит хорошим сырьем для желатины и т. д. Поэтому доставленную кость, как сырье неоднородное, экономически целесообразно рассортировать.

Для осуществления этого мероприятия устраивают сортировочное отделение. В зависимости от взаимного расположения железнодорожной ветки и дробильного отделения сортировку делают или совместно с последним, или выделяют ее в самостоятельное помещение.

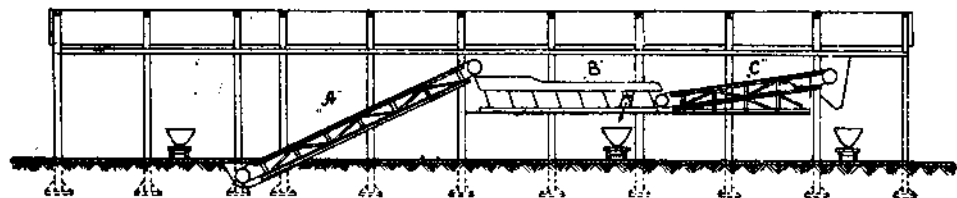


Рис. 8. Схема сортировочного отделения.

На рис. 8 представлена примерная схема сортировочного отделения. Оно оборудовано подъемной лентой „А“, трясучкой „В“ и сортировочной лентой „С“. Лента „А“ служит исключительно для подъема кости на трясучку „В“. Трясучка „В“ установлена для очистки кости от мелкого мусора, пыли, песка и т. д.

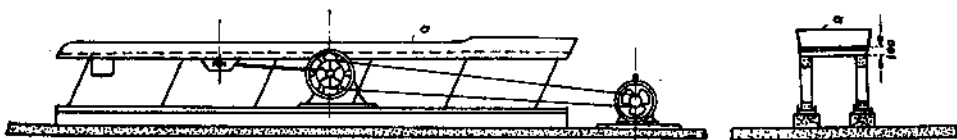


Рис. 9. Трясучка для очистки кости от мусора и пыли.

На рис. 9 даны конструктивные особенности этой машины. Основное корыто „а“, по которому движется кость, имеет двойное дно. Первое, сетчатое, из железа толщиной 2—3 мм с отверстиями от 5 до 8 мм, и второе—сплошное, из железа толщиной 2 мм. Расстояние между ними делается не менее 100 мм, и имеются специальные боковые отверстия для прочистки нижнего дна от грязи. Отсортированная пыль и грязь двигаются по сплошному дну к выходному отверстию, расположенному в конце корыта. Через указанное отверстие весь мусор непосредственно падает вниз в поставленную под ним вагонетку. Такое положение заставляет располагать машину на специальном помосте, высота которого превышает высоту вагонетки¹. С сетчатого дна трясушки кость поступает на сортировочное полотно.

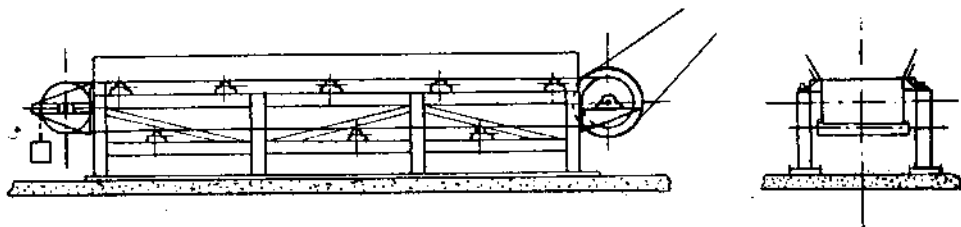


Рис. 10. Лента для сортировки кости.

На рис. 10 показано более подробно устройство обычной сортировочной ленты. Ширина полотна делается не менее 600 мм. Для удобства сортировки скорость полотна дают не более 8—9 м в мин. Все детали ленты по конструкции ничем не отличаются от обычных деталей лент, употребляемых для транспортировки сыпучих грузов¹.

В силу специфических условий сортировки кости (присутствие жира, влаги и грязи) употребление прорезиненных или пеньковых лент не гарантирует долговечности их работы, и часто приходится изношенные ленты заменять новыми. За последнее время за границей большое распространение получили стальные ленты. Вдоль сортировочной ленты с обеих сторон находятся работницы, которые выбирают посторонние предметы и различные установленные сорта кости. Каждый сорт кости обрасывается в особую вагонетку. Вся остальная масса кости с конца ленты также поступает в вагонетки, и необходимое количество ее направляется в производство, а остаток на склад.

Хранение под открытым небом сырой кости (содержащей много влаги) способствует быстрому ее загниванию, сопряженному с частичным разрушением и потерей клейдающих и жировых веществ. Кроме того, из такой кости клей и жир получаются более темного цвета. Степень указанного изменения органических веществ зависит от происхождения и влажности костей, а главным образом—от времени года и условий их хранения.

Колбасная кость, как наиболее жирная и содержащая много воды (до 40%) и мяса, представляет благоприятную почву для гниения. В меньшей степени указанное относится к столовой и полевой кости. Под влиянием дождя и снега кость обогащается снегом и водой, что удлиняет последующий процесс экстрагирования. Кроме того, при хранении кости под открытым небом исключается возможность содержать завод в нормальных санитарных условиях. Жир под действием атмосферных условий (дождя,

¹ Более подробные данные относительно деталей и расчета трясушки можно найти в книге: Га и Фиттенгель, Транспортные устройства для массовых грузов.

Для бесперебойной работы завода емкость складского хозяйства обычно рассчитывается на 1—2-месячный запас кости. Размеры складочных помещений зависят от ассортимента кости, так как вес 1 куб. м кости меняется для различных сортов, составляя для полевой кости 300—350 кг, для столовой 380—450 кг, для сырой колбасной (рубленые скелеты) 150—200 кг и для сухой колбасной 100—150 кг. В случае неизбежности хранения кости на дворе завода, необходимо отведенное под склад место замостить каким-либо прочным материалом (мелким булыжником, брусчаткой или асфальтом) во избежание смешивания кости с песком и грязью.

Мездра представляет собой чрезвычайно благоприятную среду для размножения бактерий и червей, а поэтому ее хранение и транспорт представляет гораздо большие трудности, чем для кости. Выше было указано, что мездра является отходом кожевенного производства, и обычно на крупных кожзаводах или в районе кожзаводов имеется клееваренный завод. При таких условиях свежеснятая со шкур мездра непосредственно поступает в производство, или в тот же день перевозится гужевым или автомобильным транспортом на клееваренный завод. В тех районах, где нет клееваренного завода и приходится мездру транспортировать по железной дороге, она первым делом подлежит консервированию. Как правило, свежая мездра не хранится более суток без консервирования, иначе она может очень сильно пострадать от гниения.

Способ и степень консервирования различны и зависят от рода сырья и метода переработки шкур. Обычно, прибегают к наиболее простому методу консервирования, не требующему сложного добавочного оборудования, который состоит в следующем. Снятую со шкур мездру немедленно загружают в чан с известковым молоком, где ее очень тщательно перемешивают и следят за тем, чтобы вся мездра была пропитана известковым раствором. После этого мездра вынимается на бетонную или деревянную площадку и складывается равными слоями (20—25 см) в штабеля, причем каждый слой заливают известковым молоком. Общая высота такого штабеля не должна превышать 800—1000 мм; при этих условиях мездра вполне хорошо сохраняется до момента отправки. При нагрузке рекомендуется мездру в вагоне также складывать слоями и дополнительно каждый слой заливать известковым молоком. Долго хранящаяся в штабелях мездра подлежит периодическому осмотру.

Необходимо заботиться о том, чтобы мездра во время консервирования и хранения не загрязнялась посторонними примесями (песком, грязью, шерстью и т. д.). Поэтому чаны и стеллажи следует устраивать в легких помещениях (сараях) со стенками, защищающими мездру от пыли, грязи и солнца.

Зимой, при морозах, свежая мездра не должна загружаться в вагон в сыром виде, так как она замерзает в виде сплошной глыбы, что затрудняет ее выгрузку. При транспортировке мездры в зимнее время до нагрузки в вагон следует ее обычным способом обработать известковым молоком и разложить на стеллажах на открытом воздухе небольшими кучками, весом не более 80 кг, или в ящики с разъемными стенками. После того как мездра в кучах или ящиках замерзает, получают небольшие замороженные глыбы мездры, которые и грузятся в вагон. При таких условиях мездру легко выгрузить на месте назначения.

Как было указано выше, свежая мездра содержит 75—85% влаги, что значительно удорожает ее транспорт. Поэтому уменьшение влажности мездры до ее транспортировки (особенно на далекие расстояния) весьма целесообразно. Обычным способом удаления влаги является сушка, которая практикуется на некоторых заводах и представляет сложную операцию, ибо

до настоящего времени нет экономически выгодного и технически разработанного способа сушки мездры. Сушка производится обычно только в летнее время, на воздухе, в легких сараях в незначительных количествах. Воздушно-сухая мездра содержит 18—22% влаги, представляет собой очень удобный материал для транспортировки и может храниться без консервирования.

Прибывшая на клееваренный завод сырая мездра сохраняется только в консервированном виде, но обычно завод располагает настолько емкими зольниками, что мездра непосредственно поступает на промывку и в зольку. Таким образом, зольное отделение частично является и хранилищем для сырья. Ввиду относительно равномерной работы кожевенных заводов, мездра поступает на клееваренные заводы более или менее постоянными партиями, что освобождает завод от необходимости хранить большие запасы мездры. На случай перебоя в транспорте, все же следует иметь на заводе некоторый запас сухой мездры, обрезков сыромятной кожи, хромовой стружки и т. д.

Телячьи головки, уши, лапы, надлопки и куски бракованных шкур обычно поступают в мокросоленом или сухосоленом виде, и также могут служить запасом на случай перебоя в снабжении завода сырьем. Перечисленное сырье хранится в обычных складах с бетонным или асфальтовым полом, который желательно канализовать. Складывается сырье навалом, в виде штабелей высотой 2—2,5 м с оставлением между ними проходов. Часто сухая мездра поступает упакованной в тюки и складывается в складе штабелями, также с оставлением между ними проходов. Для приемки сырья из вагонов следует фронт разгрузки согласовать с количеством поступающих вагонов. Надо считать, что время, потребное на выгрузку одного вагона, колеблется от 2,5 до 3,5 часов. Вес вагона колеблется от 15 до 17 т.

Г л а в а IV

ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В производственных процессах изготовления клея и желатины применяются различные вспомогательные материалы, качество которых зачастую играет не менее важную роль, чем качество исходного материала—сырья. Между тем, в практике заводов СССР этому вопросу часто уделяют недостаточное внимание, что, естественно, влечет за собой ухудшение качества получаемого продукта и снижение количественного выхода его. Знание всех свойств применяемых материалов и правильное установление технических условий, которым должен удовлетворять тот или иной материал, являются обязательным условием успешного и рационального ведения процессов производства. Ниже приводятся основные сведения о происхождении, свойствах и кондициях наиболее употребительных в производстве клея и желатины вспомогательных материалов.

Вода. Вода несомненно является важнейшим вспомогательным материалом при производстве клея и желатины. Она расходуется в огромных количествах, измеряемых сотнями тонн на каждую тонну готового продукта. Качество воды и характер снабжения ею являются вопросами первостепенной важности, недооценка которых может привести к расстройству и упадку предприятия.

В отношении требований, предъявляемых к качеству воды для клееварения и, в особенности, для производства желатины, обычные источники воды не всегда являются удовлетворительными. При отсутствии источника снабжения водой хорошего качества производство высокосортного клея и, тем более, специальных высших сортов желатины практически почти невоз-

ществимо. Поэтому вопрос водоснабжения клеоваренного или желативного завода является решающим при проектировании и выборе места постройки.

При процессах промывки клеевого сырья необходимо иметь воду с общим низким содержанием минеральных солей для того, чтобы достигнуть максимального набухания материала. Это обстоятельство гораздо важнее, чем просто „мягкая“ или бедная известью вода. Обычно на практике к качеству воды предъявляются следующие требования: вода должна быть умеренно мягкой, содержащей не более 0,14—0,20 г солей кальция и магния на 1 литр; она должна быть свободна от примесей железа и сероводорода и должна обладать небольшим общим содержанием минеральных солей. В особенности недопустимо присутствие углекислого натрия и аммиака. Присутствие хлористого натрия во всяких количествах нежелательно, так как он имеет свойство размягчать и разжижать клей и желатину. Очень жесткая вода может быть, конечно, улучшена искусственным смягчением ее, а суспендированные вещества могут быть устранены песочными или другими фильтрами. Однако следует, по возможности, избегать такого смягчения, при котором в воде остается значительное количество солей щелочных металлов¹.

Очистка воды методом коагуляции имеет своим достоинством уменьшение бактериальной флоры. В процессе окончательной промывки клеевого сырья (мездры) следует самым тщательным образом избегать употребления воды, содержащей микроорганизмы в значительном количестве, так как нейтральное (или почти нейтральное) сырье является прекрасной средой для быстрого размножения бактерий. Окончательно промытый клейдающий материал при самом непродолжительном хранении может существенно пострадать вследствие развития бактериальной жизни. Поэтому рекомендуется, где только возможно, производить стерилизацию воды. Для этого пригоден любой метод из обычно применяемых при стерилизации воды для питьевых целей. Озон и хлор обуславливают „жесткость“ (задубливание) сырья, поэтому при пользовании этими реагентами для целей обезвреживания воды следует применять их только в необходимых минимальных количествах; малейший избыток их должен быть удален из воды перед ее употреблением, что достигается аэрацией или специальной химической обработкой. При отсутствии в воде органических веществ (могущих обусловить значительный расход окислительного агента) введение окислителя в пропорции: 1:1.000.000 достаточно для практически полной стерилизации воды.

Для процесса варки рекомендуется употребление дистиллированной воды. Содержащиеся в обычной воде минеральные соли при вываривании клеевого сырья и последующем упаривании полученных бульонов концентрируются и остаются в готовом продукте к вероятному ущербу для него. Если, к примеру, 5% бульон клея или желатины после обычных операций высушить, то в каждом килограмме сухого продукта содержание солей будет в

$$\frac{100 - 5}{5} = 19 \text{ раз больше, чем их было в каждом килограмме воды.}$$

Вода играет, далее, значительную роль в качестве холодильного агента при различных процессах. В этом случае основное требование, предъявляемое к воде, это достаточно низкая температура (не выше 10°C). Кроме того, вода должна быть все же достаточно мягкой, что важно для правильной и надежной работы конденсаторов и прочих охлаждающих устройств. Если охлаждающая вода при выходе из холодильной установки не употребляется для производственных процессов, то двумя вышеуказанными условиями ограничиваются требования к охлаждающей воде. В противном случае вода должна отвечать всем тем требованиям, которые изложены выше для воды, применяемой непосредственно для производственных целей. Таким обра-

¹ S. E. Sheppard, Gelatin in Photography.

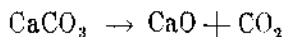
зом, температура воды в производстве клея и желатины является дополнительным ограничительным условием пригодности данного источника водоснабжения.

Воздух. Качество воздуха, применяемого для сушки клея и желатины, играет весьма существенную роль. Незначительные недостатки в качестве воздуха усугубляются вследствие огромных количеств его, обычно расходуемых при производстве клея и желатины: для получения 1 кг сухого клея или желатины обычно требуется затратить 1—3 м воздуха. Требования, предъявляемые к качеству воздуха весьма просты: он должен быть по возможности сухим, чистым и в достаточной степени свободным от пыли и бактерий. Наличие в воздухе пыли и сопутствующих ей бактерий обуславливает загрязнение сушильного помещения и высушиваемого материала и возможность в дальнейшем заражения продукта. Кроме того, большие количества пыли оседают на нагревательных устройствах и начинают уже при 70—80° Ц выделять газы, могущие оказаться вредными для высушиваемого материала.

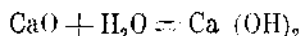
Удаление пыли из воздуха может быть осуществлено различными способами, из которых самый простой—фильтрование воздуха. Для этой цели применяют различные материалы, как-то: кисею, марлю, войлок и т. п. Однако наиболее действительными являются вязкие фильтры, основанные на свойстве вязких жидкостей удерживать частицы пыли и всякие твердые и капельно-жидкие загрязнения воздуха.

Влажность воздуха является также крупным недостатком его, как сушильного агента. Простой нагрев воздуха для увеличения его влагоемкости является мерой паллиативной и не решает вопроса, так как процесс сушки все же остается зависимым от случайного состояния влажности атмосферного воздуха. Наилучшим, но довольно дорогим методом является осушение воздуха охлаждением. Другие способы основаны на применении влагопоглощающих веществ с последующей регенерацией их нагреванием (напр. хлористого кальция).

Известь. Известь (CaO) не встречается в природе в свободном виде, так как обладает сильными основными свойствами. Она встречается исключительно в виде соединений—преимущественно углекислых, сернокислых и фосфорнокислых солей; для добывания извести служат только ее углекислые соединения (известняки, мрамор, мел и т. п.), сравнительно легко разлагаемые действием жара при обжиге:



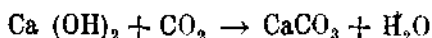
Получаемая при этом безводная известь или кипелка, ¹ имеющая вид пористых белых кусков, энергично соединяется с водой—гасится (пушится), развивая значительное количество теплоты. При гашении известь сильно увеличивается в объеме и рассыпается в очень тонкий порошок—гидрат окиси, называемый гашеной известью или пушонкой:



Чистая известь при гашении увеличивается в объеме весьма сильно, до 3,5 раз против первоначального объема; такая известь называется жирной; различные примеси ослабляют увеличение объема и делают известь тощей. При добавлении к извести воды в количестве больше, чем требуется по реакции для гашения, получается гашеная известь уже не в по-

¹ Кипелку (CaO) в технике принято называть едкой известью. Этот термин с точки зрения химической терминологии неправилен, так как в химии одними называют гидраты окисей щелочных и щелочноземельных металлов. Поэтому правильнее называть едкой гашеную известь—Ca(OH)₂.

рошке, но в виде пластичной массы, так называемого известкового теста. Будучи оставлено на воздухе, известковое тесто начинает с поверхности отвердевать—отчасти вследствие механического процесса высыхания, отчасти вследствие химического соединения с углекислотой воздуха (в присутствии воды—атмосферной влажности), причем образуется углекислая известь и выделяется химически связанная вода:



Развивающаяся при гашении извести теплота может при известных условиях вызвать воспламенение дерева. Отсюда вытекает опасность хранения извести в деревянных помещениях.

Удельный вес извести: негашеной—около 3,1
гашеной —около 2,078¹

Следовательно, при гашении частицы извести значительно увеличиваются в объеме и, так как это изменение происходит во всей массе, то известь рассыпается при гашении в порошок такой мелкости, которая недостижима механическим путем. Сухая пушонка содержит (теоретически) 24,33% воды, а так как, вследствие сильного разогревания, часть применяемой для гашения воды уходит в виде пара, то для гашения в порошок приходится брать значительно больше воды, чем это требуется по уравнению реакции.

Если взять еще больше воды (около 3 объемов на 1 объем негашеной извести), то образуется известковое тесто, а при дальнейшем добавлении воды—известковое молоко.

Растворимость извести в воде² очень невелика; 1 часть извести растворяется:

при 0°С	— в 763 частях воды
при 30°С	— в 862 " "
при 99°С	— в 1.667 " "

Углекислая известь в воде нерастворима, но растворяется в воде, содержащей углекислоту.

Хорошая жженая известь должна содержать не более 2% CaCO_3 и должна быть белого цвета. Присутствие различных примесей сообщает извести разные оттенки. MgO должно быть не более 0,75%, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ — до 0,5%. Нерастворимый в HCl остаток — до 2%. Содержание недожога, пережога, золы, шлака и несгоревшего топлива должно быть не более 10%. Мелочи должно быть не более 10% по весу. Содержание CaO должно быть не менее 80% (ост № 417).

Сернистый ангидрид — SO_2 . Сернистый ангидрид, необходимый для производства клея и желатины, получается сжиганием серы, сернистых металлов, —главным образом, колчеданов, реже цинковой обманки, —а также из газоочистительной массы. Сжигание серы и обжиг измельченных колчеданов производится в особых печах за счет теплоты, выделяемой при горении этих материалов.

Сернистый ангидрид, SO_2 , представляет собой бесцветный газ с крайне неприятным запахом. Он легко сжимается при нормальном давлении охлаждающей смесью из льда и поваренной соли, а при обыкновенной температуре — под давлением в 3 атм. Жидкий сернистый ангидрид представляет собой бесцветную подвижную жидкость (удельный вес = 1,46 при -8°C), застывающую при $-72,7^\circ\text{C}$ и кипящую при $-10,1^\circ\text{C}$; она мало смешивается с водой и легко с органическими жидкими соединениями.

¹ Эвальд, Строительные материалы.

² Подробную таблицу растворимости см. Приложение I.

Жидкий сернистый ангидрид является хорошим растворителем для многих органических и неорганических веществ. Газообразный сернистый ангидрид имеет удельный вес 2,264 (воздух — 1). 1 литр газа при 0° и при нормальном давлении весит 2,9 г. Он не горюч, не поддерживает горения, в воде легко растворяется: 1 объем воды при 0° растворяет около 80 объемов газа, при 20° — около 40, а при 40° — 19 объемов SO_2 , причем образуется очень непрочное соединение — сернистая кислота (H_2SO_3), распадающаяся при нагревании на сернистый ангидрид и воду. При длительном соприкосновении с воздухом сернистая кислота окисляется до серной кислоты. Сернистый ангидрид и сернистая кислота обладают в высокой степени антисептическими и белящими свойствами. Они являются в химическом смысле сильными восстановителями, отнимая кислород от веществ, богатых последним. При потреблении в больших количествах сернистый газ добывается непосредственно на месте потребления. В меньших количествах он идет в продажу в жидком состоянии в стальных бомбах, испытанных на давление в 30 атм. Такие бомбы допускают нагрев до 65,5°С, так как при этом давление будет равно только 20 атм. На 1 литр емкости бомбы допускается максимум 1 кг SO_2 . Емкость бомб бывает от 50 до 400 кг.

Цинковая пыль. Цинковая пыль является побочным продуктом при добывании цинка и образуется в самом начале перегонки цинка и конденсации его паров на холодных стенках приемника. Цинковая пыль состоит из чрезвычайно тонко распределенного металла (Zn) в смеси с ZnO и другими примесями (Pb, Cd, и др.). Хорошая цинковая пыль должна содержать не менее 98% Zn. Цинковая пыль применяется для отбелики клея (в смеси с сернистым ангидридом).

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

Производство костяного клея

Производство костяного клея состоит из следующих процессов и операций:

- 1) Дробление кости.
- 2) Обезжиривание кости.
- 3) Очистка обезжиренной кости (полировка).
- 4) Мацерация шрота.
- 5) Обесклеивание шрота (диффузия).
- 6) Концентрирование клеевых растворов (бульонов).
- 7) Осветление, консервирование и отбелка бульонов.
- 8) Желатинирование и формовка галлерты.
- 9) Сушка галлерты.
- 10) Сушка и перемалывание обесклеенной кости.

Кроме перечисленных процессов, непосредственно связанных с получением костяного клея, жира и костяной муки, на костеобрабатывающих заводах могут иметь место другие, побочные, процессы, как-то:

- 1) Очистка костяного жира.
- 2) Обработка трубчатой кости.
- 3) Получение суперфосфата из паренки и т. д.

Глава I

СОРТИРОВКА И ДРОБЛЕНИЕ КОСТИ

Кость, поступающая в производство, прежде всего подвергается измельчению. Цель этой операции — увеличение реагирующей поверхности кости, чем достигается наиболее полное извлечение жира и клея. Наряду с лучшими выходами при дроблении кости имеет место также и значительное ускорение процессов обезжиривания и обесклеивания.

Вес единицы объема измельченной кости больше веса не дробленной, а поэтому дробление способствует лучшему использованию емкости аппаратуры. В табл. 13 приведен средний вес 1 куб. м дробленной кости, полученной на двухвальном дробилке при нормальной работе.

Таблица 13

Сорт кости	Полевая	Столовая	Сухая колб.	Сырая колб.
Вес 1 куб. м в тоннах.	0,5	0,6	0,65	0,75

Однако размер дробленой кости не должен выходить из определенных пределов. Практика показала, что размер костяной дробы должен колебаться от 25 до 40 мм; более мелкое дробление кости нецелесообразно, так как такая кость при обычных размерах аппаратов оказывает значительное сопротивление парам бензина в экстракторах и пару и воде в диффузорах. Кроме того, очень мелко дробленая кость дает большое количество отходов в виде муки при ее полировке, т. е. получается потеря клейдающего вещества.

Необходимо отметить, что при всяком дроблении кости получается некоторое количество костяной мелочи, которую полезно до экстракции удалить и переработать отдельно. Практически, отсортировать мелочь весьма затруднительно, в особенности при жирной кости, благодаря чему на большинстве заводов эта операция отсутствует.

В том виде, в каком кость поступает на завод, она не может непосредственно быть подвергнута дроблению, ибо она, как уже было указано выше, содержит много загрязняющих примесей. Все посторонние предметы должны быть предварительно удалены, и только при этих условиях дробилки работают исправно и надежно. Это положение требует устройства по пути движения кости к дробилкам сортировочной ленты. Назначение ленты — отобрать железо, булыжник, кирпич, тряпку и т. д., а также равномерно распределить кость по ширине дробильного вала; поэтому она устраивается независимо от того, была ли раньше кость подвергнута сортировке по сортам. Сортировочная лента дробильного отделения по своей конструкции ничем не отличается от описанной ранее сортировочной ленты, представленной на рис. 10, только длина ее колеблется в пределах 3—4 метров, и такая лента обслуживается 1—2 рабочими.

На заводах, где нет предварительной сортировки кости на складах, иногда перед сортировочной лентой, для очистки кости от грязи и пыли, устанавливается трясушка. Конструкция такой трясушки дана на рис. 9.

С сортировочной ленты кость поступает на вращающийся сильный электромагнит. На рис. 12 дан подобный электромагнит системы „Макс

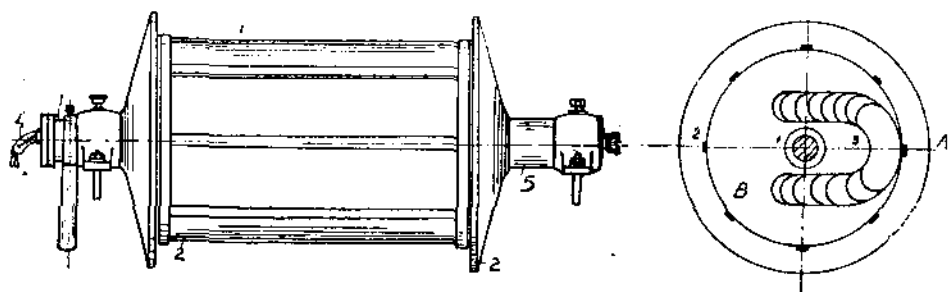


Рис. 12 Вращающийся электромагнит.

Фридрих“ (Max Friedrich). Состоит он из неподвижного полого вала (1) и вращающегося на указанном валу железного барабана (2). На неподвижном валу находятся 4 катушки (3), обхватывающие вал в виде подковообразной фигуры. Все 4 катушки соединены параллельно и питаются постоянным током в 110 вольт и 8 амп., а поэтому сопротивление каждой катушки = 55 ом.

Провода, питающие катушки током, выходят наружу через один из концов полого неподвижного вала (4).

Проходящий через подобные катушки ток создает большое электромагнитное поле лишь в правой стороне (А), а поэтому железные части притягиваются на поверхность вращающегося барабана и держатся там в продолжение всего пути прохождения магнитного поля. Когда поверхность барабана,

на которой лежит железная часть, переместится в положение „В“, то в этой части магнитное поле исчезает, и железная часть под действием силы тяжести спадает вниз, где подставлен соответствующий ящик. Из ящика, металлические части время от времени удаляются обслуживающим установку рабочим.

Барабан электромагнита приводится в движение от оси ведущего барабана сортировочной ленты посредством ремня и шкива (5) или при помощи цепи „Галля“. Окружная скорость барабана должна быть больше скорости ленты на 20—25%. Большая скорость требуется для того, чтобы кость, попавшая на магнит, его не загромождала, а распределялась равномерно по его поверхности.

Так как диаметр магнита обычно больше диаметра ведущего барабана сортировочной ленты, то число оборотов магнита выбирается примерно таким же, т. е. 10—12 оборотов. Магнит питается трехфазным током, а так как большинство заводов имеет переменный (трехфазный) ток, то обычно устанавливается небольшой умформер, выполненный из динамомашин, непосредственно соединенной эластичной муфтой с электромотором. Эта установка обычно монтируется на одной плите.

Для дробления кости применяются дробилки различных систем, но все они основаны на одном принципе и отличаются лишь конструктивными особенностями различных деталей. У каждой дробилки рабочая часть машины состоит из ряда неподвижных ножей (гребенки), закрепленных в станине дробилки, и вращающегося вала с ножами (зубьями), расположенными по винтовой линии.

Ножи вала проходят между ножами гребенки и разламывают попадающую между ними кость. При расположении ножей по винтовой линии получается равномерная нагрузка машины, так как ножи работают не одновременно, а один за другим.

Раньше, в течение ряда лет, не придавали особенного значения размерам дробленой кости и для дробления применяли одинарные дробильные машины (рис. 13), состоящие из одной рабочей части (одного вала и одной гребенки). В настоящее время на всех вновь строящихся заводах устанавливаются исключительно двойные дробилки. Такую машину можно рассматривать как две одновальные машины, расположенные одна над другой. Кость поступает с электромагнита в верхнюю систему ножей, где грубо измельчается, а затем в нижнюю систему более мелких ножей, где окончательно дробится. На рис. 14 дан поперечный разрез такой двухвальной машины.

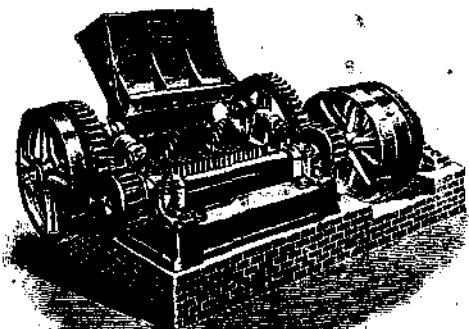


Рис. 13. Одновальная дробильная машина.

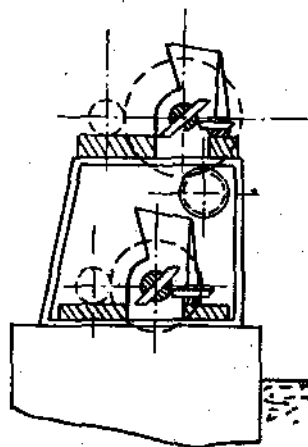


Рис. 14. Поперечный разрез двухвальной дробильной машины.

Таким способом получается равномерная по величине и мелко дробленая кость. Из дробилки кость падает по наклонной плоскости на транспортер, передающий ее в экстракционное отделение. Хорошо зарекомендовала себя на практике дробильная машина системы „Макс Фридрих“. Эта машина представлена на рис. 15. По конструкции и выполнению машина очень проста и вполне может изготавливаться на заводах СССР. Следует лишь обратить внимание на ряд конструктивных особенностей этой машины и выполнять их прочно, надежно и из хорошего материала.

Ножи на дробящих валах должны быть расположены равномерно по винтовой линии и составлять полный оборот одного витка. При этих условиях в работе могут находиться всегда два ножа, симметрично расположенных относительно подшипников. Зубья гребенки и вала изготавливаются из железа путем сильного уплотнения в разогретом состоянии под паровым молотом и последующей цементацией рабочих поверхностей.

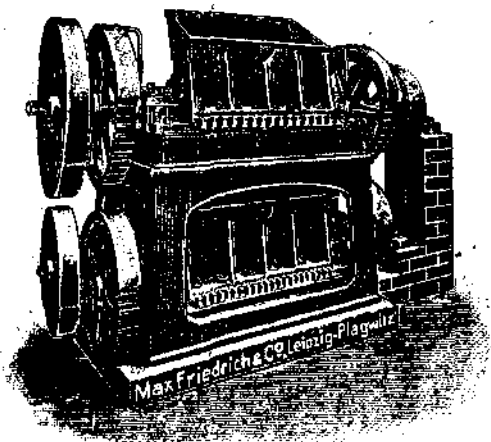


Рис. 15. Двухвальная дробильная машина.

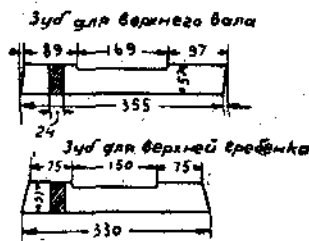


Рис. 16. Зубья дробильных машин.

На рис. 16 даны основные размеры гребенчатого и валового зубьев. Закрепление зуба в валу достигается путем железного клина, концы которого загнуты. Рабочий вал должен иметь солидные заплечики, упирающиеся в края подшипников. Заплечики воспринимают ударные осевые усилия, и их целесообразно делать у каждой шейки с двух сторон, как изображено на рис. 17. Корпуса подшипников дробящих валов составляют одно целое с чугунной станиной.

Вкладыши делаются чугунными, так как цветной металл быстрее изнашивается и дорог. Число оборотов дробящих валов в минуту обычно выбирается: для верхнего 55—58, и для нижнего 60. При обычном передаточном числе шестерен, главные ведущие валы дробилки будут делать 270—300 оборотов в минуту. Подшипники ведущих валов делаются с кольцевой смазкой с бронзовыми или баббитовыми вкладышами. Шестерни, передающие движение валам, устанавливаются с обеих сторон и имеют черные необработанные зубья.



Рис. 17. Шейка дроб. вала с двумя заплечиками.

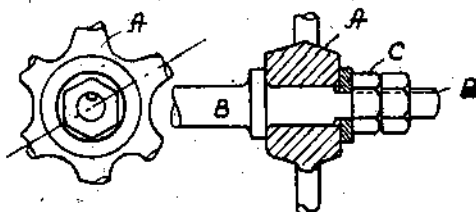


Рис. 18. Устройство маховика

На рис. 18 дано устройство маховика, который создает необходимую живую силу для преодоления усилий, возникающих в момент временных перегрузок. Маховик „А“ свободно сидит на оси „В“ и прижимается к торцовой части оси „В“ затяжной гайкой „С“. В момент попадания железа или другого твердого предмета вал машины останавливается, а маховик преодолевает силу трения от затяжной гайки и проворачивается на оси, не ломая вала.

Как верхний, так и нижний валы имеют по рабочему и холостому шкиву. Для одновременного пуска нижнего и верхнего валов устроена специальная переводка, включающая в работу сразу оба ремня. Между верхним и нижним валами устанавливается сильный электромагнит описанной выше конструкции, назначение которого—улавливать сломанные зубья верхнего вала и не допускать их попадания на нижний вал. Показанная на рис. 14 двухвальная машина имеет рабочую длину вала 900 мм и дает нормальную производительность до 3 т кости в час; однако без особого ущерба машина может быть временно перегружена до 4 т в час. Мотор для указанной машины ставится в 16—18 киловатт, но имеет незначительный коэффициент использования.

Расход энергии на 1 т кости составляет, в среднем, 2—2,5 квт. час. Излишняя мощность мотора необходима в момент пуска для преодоления усилий от тяжелых маховиков, шкивов и случайно попавшей под ножи кости. На тихом ходу, в момент пуска, ножам трудно переломить кость, а поэтому, до пуска, машина должна быть осмотрена и очищена от кости. В работе зубья (ножи) обычно часто ломаются и гнутся, что значительно увеличивает эксплуатационные расходы дробильного отделения. Расход ножей (зубьев гребенки и валов) на одну машину доходит за сутки до 5 шт. и, конечно, может быть сокращен путем надлежащего доброкачественного изготовления ножей и тщательного удаления посторонних предметов (железа, камней).

Дробильное отделение обычно является пристройкой к экстракционному отделению и обязательно отделяется от него брандмауэрной стеной без каких-либо сквозных отверстий и дверей. На некоторых заводах дробильные машины устанавливаются на поверхности земли, что создает удобство в обслуживании, но требует устройства 2 этажа, устройства подъемника для неломанной кости и т. д.

На других заводах сортировочные ленты располагают на поверхности пола, а дробильные машины устанавливают ниже уровня пола. При таком устройстве появляется необходимость в подъемном механизме для деталей машин, на случай их ремонта, и удлинении на 2—3 м элеваторов, подающих ломаную кость.

Глава II

ЭКСТРАКЦИЯ (Обезжиривание кости)

Процесс обезжиривания кости—один из наиболее важных процессов в клееваренном производстве. Только при полном обезжиривании кости, можно получить максимальные выходы и высокое качество клея, ибо чем меньше останется в кости (шроте) жира, тем легче и полнее протекают последующие процессы мацерации и диффузии. Наряду с указанной основной задачей, полное извлечение жира из кости экономически выгодно, так как жир является ценным продуктом, и каждый полученный лишний процент жира соответственно снижает стоимость клея. В прежнее время извлечение жира из кости производилось при помощи горячей воды и пара. Кость варились в воде в открытых, а иногда и закрытых котлах. Жир при высокой температуре всплывал на поверхность воды и удалялся из котла, а кость посту-

нала в дальнейшую переработку. Такой метод являлся явно нерациональным, так как при этом удается извлечь лишь часть жира (остаток жира в кости 5—7%), а кость подвергнутая продолжительному воздействию горячей воды и пара, теряет в большей или меньшей степени клейдающие вещества.

В настоящее время водная выварка практикуется лишь для обезжиривания трубчатой кости, которая в дальнейшем идет только на поделочные работы. Обезжиривание кости, предназначенной для клееварения, производится исключительно при помощи органических растворителей, не смешивающихся с водой и не растворимых в ней. К числу таких растворителей относятся: бензин, бензол, трихлор-этилен и др.

Бензин. Благодаря своей дешевизне и свойствам бензин получил исключительное распространение в костеобрабатывающей промышленности—впервые был введен Зельтзамом (Seltzam) в 1879 г. Для экстракции кости бензин употребляется определенных фракций. В СССР наиболее целесообразно применять бензин марки „Калоша“. По данным Союзнефти, указанная марка бензина характеризуется следующими свойствами:

- 1) Удельный вес при 15°C—0,725—0,750
- 2) Начало кипения—не ниже 80°C
- 3) Погонов, кипящих до 110°C,—90—95 %
- 4) Конец кипения—не выше 120°C
- 5) Остаток в колбе—не более 1,5 %

В отношении других сортов бензина (не марки „Калоша“) необходимо отметить следующее: бензин, содержащий большое количество низкокипящих фракций (авиационный) замедляет процесс экстрагирования, так как большая часть его проходит через экстрактор насквозь в виде пара, не конденсируясь, т. е. не производит экстракции жира. Кроме того, процент потери такого бензина, вследствие его большой летучести, значительно больше, чем при употреблении бензина „Калоша“.

Употребление более тяжелого бензина с точкой кипения 100—140°C, также нецелесообразно по следующим причинам: 1) тяжелые погоны бензина трудно удалить из кости, благодаря чему расход тепла на единицу кости сильно повышается; 2) повышается температура кипения бензина, отчего замедляется передача тепла от змеевиков к жидкости и процесс замедляется; 3) воздействие на кость высоких температур разрушающим образом действует на клейдающее вещество, в результате чего понижается количественный и качественный выход клея.

Бензин является легко воспламеняющимся веществом, его пары в смеси с воздухом дают взрывчатую смесь, и его применение весьма опасно в пожарном отношении. Кроме того, следует отметить наркотическое и токсическое действие бензина на человеческий организм.

В силу этих свойств, при употреблении бензина вся аппаратура должна быть герметична, и должны быть приняты меры пожарной безопасности. Все отделение должно тщательно вентилироваться, во избежание скопления паров бензина.

Бензол. Бензол применяется в большом количестве в Германии. Он является одним из лучших растворителей жиров. Перед бензином он имеет то преимущество, что, вследствие постоянства состава, точка кипения его лежит в очень узких пределах (80—81°C). Это обстоятельство дает возможность вести процесс экстракции с большей равномерностью. Однако бензол в значительно большей степени, чем бензин, является наркотическим и токсическим веществом, применение которого сопровождается развитием профессиональных заболеваний обслуживающего персонала. По причине его дороговизны бензол в СССР практически не применяется.

Трихлор-этилен. Трихлор-этилен, в противоположность бензину и бензолу, не горит и никакой опасности в пожарном отношении не представляет, но пары его также вредны для человеческого организма. Он является прекрасным растворителем жиров, имеет постоянную точку кипения 87°C и мог бы служить превосходным растворителем при экстракции кости. Однако трихлор-этилен у нас не употребляется, а за границей его употребление сильно ограничено в силу следующих отрицательных его свойств:

1) Трихлор-этилен на много дороже бензина.

2) Удельный вес трихлор-этлена 1,47, а молекулярный 131,4, вследствие чего, при прочих равных условиях, он значительно менее экономичен, чем бензин.

3) Несмотря на то, что трихлор-этилен является наиболее устойчивым из всех хлоропроизводных растворителей, при высоких температурах он разлагается с выделением хлора, вследствие чего происходит разрушение аппаратуры.

В табл. 14 приведены константы вышеперечисленных растворителей.

Таблица 14

	Бензин	Бензол	Трихлор-этилен
		C_6H_6	C_2HCl_3
Молекулярный вес	—	78	131,4
Удельный вес	0,72—0,75	0,89	1,47
Температура кипения	80—110	80—81	87
Удельная теплота	0,45—0,50	0,45—0,50	0,23
Скр. тепл. испарения	90	90	56,5
Вес 1 куб. м паров при темп. кипен. в кг . .	3,3	3,2	4,45
Объем 1 кг паров куб. м	0,3	0,365	0,22

Процесс экстрагирования кости в клееварном производстве преследует две цели: 1) извлечение жира из кости (обезжиривание), 2) удаление влаги из кости (осушение). В силу этого при экстракции кости, кроме диффузии жира в растворитель и омывания растворителем кости, существенную роль играет прохождение через кость паров растворителя, способных воспринять в себя влагу. Подобный метод экстрагирования, преследующий две цели, называется "газовым" в отличие от обычного диффузионного метода экстрагирования жира.

Экстрагирование кости производится в специальных установках, состоящих из следующих основных частей: 1) экстрактора; 2) конденсатора; 3) резервуара для растворителя; 4) водоотделителя; 5) дистиллятора. Образование паров бензина производится при помощи змеевиков, расположенных в нижней части экстрактора. На рис. 19, дана схема наиболее часто практикуемой экстракционной установки, состоящей из:

1) Бункера „В“ расположенного над экстрактором для хранения дробленой кости;

2) Экстрактора „Э“ с паровыми змеевиками „з“ под решеткой „р“, при помощи которых производится испарение бензина. Пространство над решеткой заполняется костью;

3) Конденсатора „К“, расположенного выше бензинового резервуара таким образом, что между ними помещается водоотделительная колонка. В конденсаторе происходит конденсация паров бензина и воды;

4) Водоотделителя „В“, где происходит отделение воды от бензина;

5) Резервуара „Р“ для приема и хранения бензина, расположенного таким образом, что, вследствие разности уровней резервуара и экстрактора,

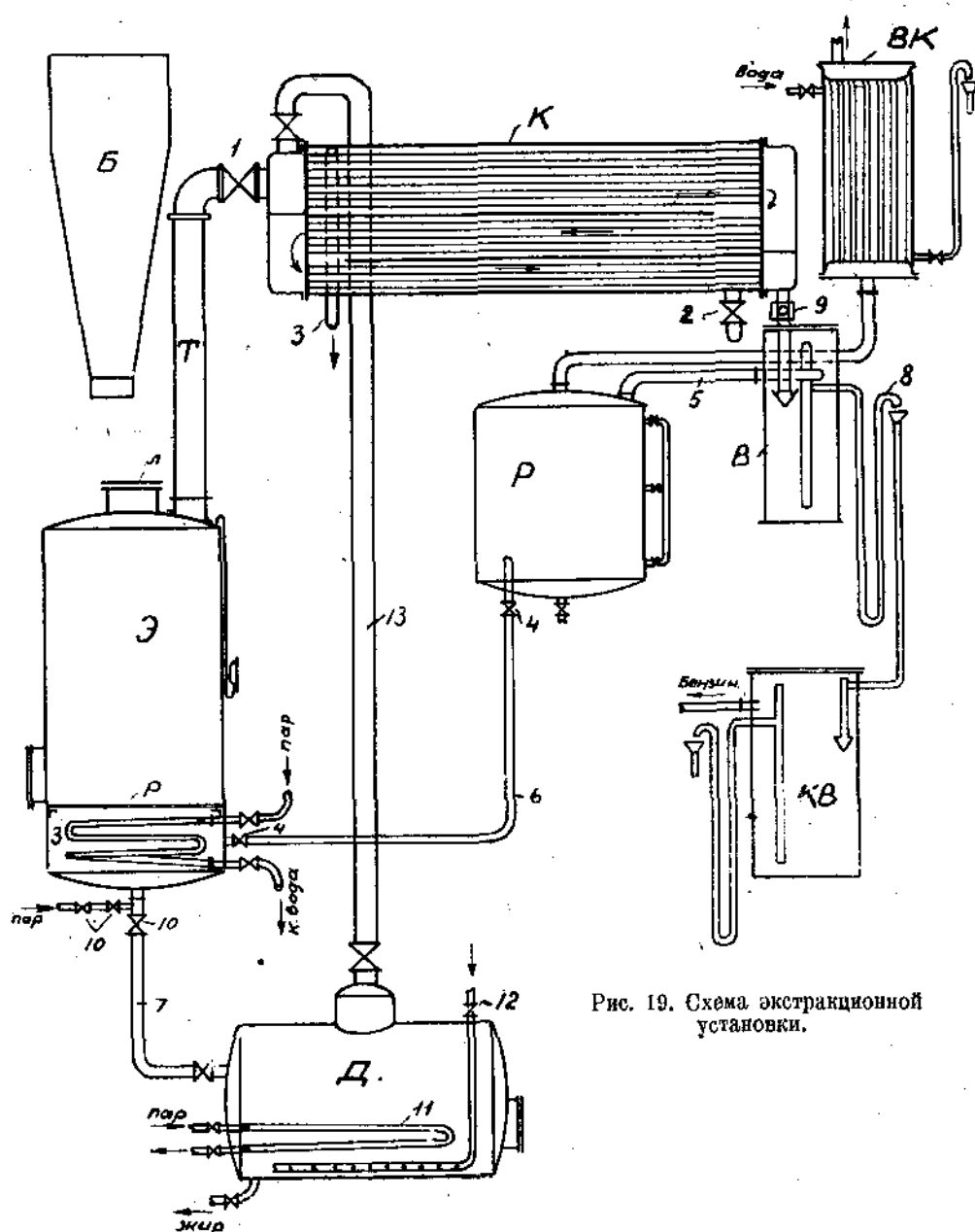


Рис. 19. Схема экстракционной установки.

бензин самотеком поступает в экстрактор. На практике устраивают так, что дно резервуара находится на уровне горловины экстрактора;

6) Дистиллятора „Д“ для приема мисцеллы и отделения бензина от жира (мисцеллой называется раствор жира в растворителе). Дистиллятор устанавливается ниже уровня дна экстрактора, чтобы иметь возможность быстро спустить самотеком мисцеллу из экстрактора;

7) Контрольной водоотделительной колонки „КВ“, которая улавливает бензин, случайно смешавшийся с водой;

8) Верхнего трубчатного конденсатора „ВК“, установленного в системе трубопроводов, соединяющих всю аппаратуру с атмосферой, что обеспечивает аппаратуре нормальное атмосферное давление. Назначение конденсатора „ВК“ — улавливать пары бензина из воздуха, циркулирующего в указанной системе трубопроводов. Сконденсированный бензин стекает по трубопроводу в бензиновый резервуар. Указанный конденсатор может обслуживать одновременно несколько экстракторов.

Процесс экстрагирования по данной схеме можно производить двумя способами:

Первый способ, газовый, наиболее распространенный на заводах СССР, заключается в следующем: из бункера „Б“ кость сыпается через загрузочный люк „Л“ в экстрактор „Э“ и заполняет его пространство от решетки до горловины. После заполнения экстрактора костью, загрузочный люк тщательно закрывают, открывают кран (4) бензинопровода (6) и наполняют экстрактор бензином до уровня решетки. Бензиновый кран временно закрывают и открывают вентиль паровых смесовиков и начинают подогрев бензина в экстракторе. Одновременно в верхней части экстрактора открывают пробный кран, через который уходит воздух, вытесненный парами бензина из экстрактора.

Удаление воздуха имеет целью оставить возможно малое его количество в системе, так как в противном случае образуется неконденсирующаяся смесь бензина с воздухом, вызывающая лишние потери бензина. По мере нагревания кости пары бензина, поднимаясь вверх, проникают через пробный кран наружу, что узнается по запаху. В момент появления паров бензина из пробного крана, его немедленно закрывают и открывают вентиль (1), соединяющий газовую линию с конденсатором. С этого момента начинается полная работа экстрактора, которая сводится к следующему: пары бензина, пройдя через решетку, проникают в поры холодной кости, где воспринимают в себя влагу, сами охлаждаются, а кость прогревается. Все это ведет к частичной конденсации бензина, который при этом растворяет жир и стекает вниз под решетку в виде мисцеллы.

Несконденсировавшиеся пары бензина, вместе с парами воды, поступают по трубе „Т“ внутрь трубок противоточного конденсатора, где конденсируются за счет холодной воды, поступающей через вентиль (2) и омывающей эти трубки снаружи. Отработанная подогретая вода (при температуре 45—50°) уходит через сливную трубу (3) в канализацию. Получившаяся внутри конденсатора смесь бензина с аммиачной водой (аммиачной водой называется вода, удаляемая из кости) стекает в водоотделительную колонку „В“, где происходит отделение воды от бензина. Для пополнения убыли бензина, уносимого из экстрактора в виде паров, открывают на бензинопроводе вентиль (4) и так регулируют приток свежего бензина, чтобы уровень бензина в экстракторе был в пределах уровня решетки.

Водоотделительная колонка, куда поступает смесь, устроена по принципу разделения жидкостей по их удельному весу. Вода непрерывно стекает по сифону в контрольную водоотделительную колонку „КВ“, где вторично происходит разделение воды и бензина по тому же принципу. Бензин же, накапливаясь в верхней части колонки, непрерывно стекает по трубе (5) в бензиновый резервуар, из которого вновь, по бензинопроводу (6), по-

ступает в испарительное пространство экстрактора. Этим завершается замкнутый цикл циркуляции бензина. Подобная работа продолжается до тех пор, пока бензин под решеткой (мисцелла) не окрасится в темно-коричневый цвет (темная окраска свидетельствует о достаточном насыщении бензина жиром). В этом случае приток свежего бензина прекращают, и мисцеллу спускают через трубопровод (7) в дестиллятор „Д“.

Иногда, до спуска, мисцелла упаривается в экстракторе до большей концентрации, чем достигается некоторая экономия в паре. После спуска мисцеллы в экстрактор дают опять свежий бензин, и процесс снова начинается. Циркуляция бензина продолжается до тех пор, пока мисцелла не окрасится в темный цвет. Спускают вторую мисцеллу, и так продолжается до тех пор, пока последняя мисцелла не будет иметь слабую светло-желтую окраску.

К указанному моменту количество выделяемых аммиачных вод сильно сокращается, что можно наблюдать по сифону (8), а также и по световому контрольному фонарю (9), через который протекает смесь сконденсированного бензина и воды. Температура кости почти выравнивается с температурой паров кипящего бензина, благодаря чему конденсация паров бензина практически уже не имеет места. Этот момент считают окончанием процесса экстрагирования. Число спускаемых мисцелл зависит от содержания жира в кости. Обычно из свежей колбасной кости получается 4—5 мисцелл, из столовой 2—4, из полевой 1—2 мисцеллы.

По окончании процесса экстрагирования прекращают приток бензина, спускают полностью мисцеллу в дестиллятор, закрывают пар в глухие змеевики и выпускают через вентиль (10) прямой пар под решетку экстрактора. Эта операция носит название „прямого пара“. Впускаемый пар должен быть сухим, желательно даже иметь его на несколько градусов перегретым. Пар проходит через кость, увлекает пары бензина в конденсатор, где вся смесь конденсируется и поступает, как ранее было описано, в водоотделительные устройства.

Продувка паром продолжается обычно 1—1½ часа, до отсутствия запаха бензина в выходящем из экстрактора паре, что узнается путем открывания пробного крана. Конец продувки также можно определить по световому контрольному фонарю,—когда протекающий в нем конденсат прямого пара не будет больше содержать бензина. После этого прямой пар закрывают, открывают верхний загрузочный люк, выпускают оставшийся в экстракторе пар, закрывают вентиль на конденсатор и открывают нижний разгрузочный люк. Если кость хорошо обезжирена, она суха и легко выгружается, в противном случае она влажна и ее трудно выгрузить.

Собранная в дестилляторе мисцелла обычно содержит 20—40% жира и должна быть разделена на свои компоненты, т. е. на жир и бензин. Для этой цели вначале открывают пар в глухие змеевики (11) и отгоняют пары бензина в конденсатор. Встречаются устройства, где полученный бензиновый газ направляется не в конденсатор, а под решетку экстрактора, чем достигается некоторая экономия пара. По мере того как мисцелла в дестилляторе концентрируется, процент жира в ней повышается, и при концентрации жира в 70—75% обогрев глухими змеевиками прекращают и открывают вентиль прямого пара (12). Переход на открытый пар необходим для удаления тяжелых фракций бензина.

Пары бензина и воды поступают по трубопроводу (13) в конденсатор и т. д., как описано выше. Конец удаления из жира всего бензина узнают по запаху отходящего из дестиллятора пара, при помощи открытия пробных кранов, или наблюдают в световом фонаре (9) движение воды, в которой бензин должен отсутствовать.

При работе дестиллятора бывают случаи „вскипания“ мисцеллы (пенность) в результате чего часть жидкости может перейти в конденсатор. Попадая в конденсатор мисцелла образует эмульсию, и работа водоотделителей сильно осложняется.

Освободившийся от бензина жир передается по трубопроводу в очистительное отделение, где он обрабатывается серной кислотой (подробно об этом см. стр. 71). Сама передача производится при помощи давления пара, созданного в дестилляторе, и в этих случаях дестиллятор работает как „монжо“. Отгонка бензина из мисцеллы может происходить также и под вакуумом (на костеобрабатывающих заводах СССР вакуум-дестилляторы пока не применяются).

Второй способ (способ заливки) которым можно работать по приведенной схеме, отличается от газового лишь тем, что экстрактор наполняют бензином на $\frac{3}{4}$ его высоты и в дальнейшем поддерживают указанный уровень в продолжение всего процесса. Очевидно, что при этом способе необходимо для заливки экстрактора иметь большее количество бензина.

Для сокращения времени заполнения экстрактора бензином пользуются вакуум-насосом, которым создают разрежение в экстракторе. Целесообразно в конце процесса промыть экстрактор бензином и полученную слабую мисцеллу (3—5%) употребить для заливки экстрактора, нагруженного свежей костью.

Чтобы сделать заключение относительно преимуществ того или другого способа, необходимо учесть следующие факторы, характеризующие экономичность каждого процесса:

1. Быстрота экстрагирования.
2. Полнота экстрагирования (минимальный остаток жира в шроте).
3. Качество выпускаемого шрота в смысле минимального разложения органической части кости.
4. Удельный расход тепла (пара) и воды.

Основным фактором ускорения процесса является скорость удаления влаги из кости. На рис. 20 даны диаграммы распределения температур газа при обоих способах экстракции.

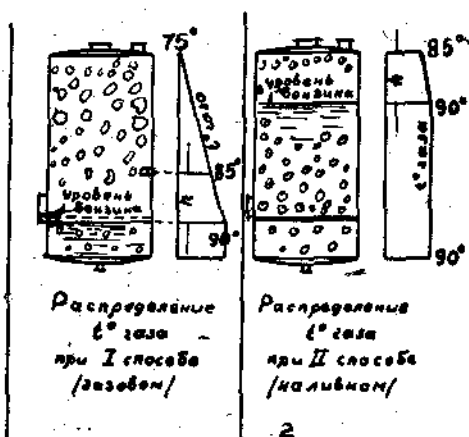


Рис. 20. Диаграмма распредел. температур.

В первом способе (газовом), благодаря удаленности уровня кипящего бензина от верха экстрактора, выходящая смесь паров бензина и воды имеет температуру около 75°C, и только в конце экстрагирования температура ее повышается до 86—90°C.

Во втором способе (наливном) выходящая смесь паров бензина и воды имеет температуру 85—90°C.

Теоретически это основное явление можно представить себе следующим образом: выделение бензинового газа (пара) начинается в тот момент, когда упругость паров бензина становится равной атмосферному давлению. Пузырек пара бензина встречает влажную кость, и влага последней будет стремиться проникнуть в указанный пузырек бензинового газа со своим парциальным давлением. Согласно закону Дальтона, сумма парциальных давлений газов в данном объеме газовой смеси равна атмосферному давлению. Если обозначить через P_1 — парциальное давление водяного пара

и через P_2 — парциальное давление бензинового газа, то получаем уравнение:

$$P_1 + P_2 = \text{Атм. (760 мм)} \quad (1)$$

Согласно основным газовым законам, насыщенный водяной пар имеет при данной температуре определенную упругость, независимо от того, находится ли он в безвоздушном пространстве или в пространстве, наполненном каким-либо газом, а поэтому по таблицам Ренью, Цейнера и др. можно определить для каждой данной температуры парциальное давление насыщенного водяного пара, а по уравнению (1) — вычислить парциальное давление бензинового газа.

Относительные объемы (парциальные объемы), занимаемые газами или парами в смеси, пропорциональны их парциальным давлениям, т. е. если обозначить через V_1 и V_2 — парциальные объемы паров воды и бензина, а через P_1 и P_2 — соответствующие парциальные давления, то:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{P_1}{P_2} \quad (2)$$

Если через D_1 и D_2 обозначим соответствующие удельные веса, а через W_1 и W_2 — массы водяного пара и бензинового газа, то получим:

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{V_1 D_1}{V_2 D_2} = \frac{P_1 D_1}{P_2 D_2} \quad (3)$$

Но так как удельные веса газообразных тел являются функцией их молекулярного веса, то:

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{P_1 m_1}{P_2 m_2} \quad (4)$$

где m_1 и m_2 — молекулярные веса воды и бензина.

Таким образом, выходящая смесь паров воды и бензина при полном насыщении влагой при данной температуре будут содержать по весу:

$$\text{воды} = \frac{P_1 m_1 100\%}{P_1 m_1 + P_2 m_2} \quad \dots$$

$$\text{бензина} = \frac{P_2 m_2 100\%}{P_1 m_1 + P_2 m_2} \quad \dots$$

На рис. 21 приведена теоретически вычисленная по уравнению (4) диаграмма, где по оси абсцисс отложены температуры газовой смеси, а по ординатам — содержание влаги и весовых % по отношению к бензину. Пользуясь этой диаграммой и диаграммой 20, можно заметить, что 1-й способ (газовый) имеет температуру газа около 75°C , что дает 14% влаги, а при втором способе (заливном), где температура

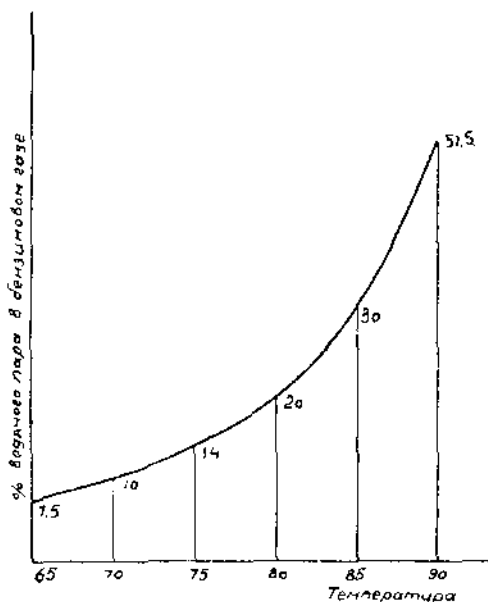


Рис № 21. Содержание влаги в бензиновом газе при разных температурах

газа 85° Ц,—влаги 30%, т. е. теоретически второй способ в два раза экономичнее и быстрее, чем первый (газовый).

В действительности при существующих на практике размерах экстракторов, такого резкого различия между 1 и 2 способом не наблюдается, тем более, что при 1 способе температура смеси возрастает и в конце достигает 86—90° Ц.

Полученные путем экспериментальных наблюдений данные сведены в таблицу, характеризующую выделение влаги в единицу времени при 1 (газовом) и 2 (наливном) способах. Табл. 15 дает цифры выделения воды в 1 час в кг.

Таблица 15

Сорт кости	1 мисцелла		2 мисцелла		3 мисцелла	
	Газов. сп.	Залив. сп.	Газов. сп.	Залив. сп.	Газов. сп.	Залив. сп.
Сырая колбасная	100	180	123	164	153	115
Столовая	110	130	90	93	67	52

Если принять во внимание количество времени, потребное на заливку и выпуск мисцелл при том и другом способе, то в итоге можно считать, что весь процесс экстрагирования при 2 способе (заливном) будет протекать скорее на 10—15%. Остаток жира в кости при методе заливки значительно меньше, чем в случае газового. Качество полученного при 2 (заливном) способе экстракции шрота выше, чем в случае газовой экстракции. Так как при заливном способе кость находится в жидком бензине, то в силу того, что бензин не растворяет клея, процесс клееобразования в бензиновой среде невозможен. Отсюда потеря клеевых веществ в этом случае сводится к минимуму и кроме того, кость не слеживается (не склеивается), чем в значительной степени облегчается выгрузка шрота.

Согласно приведенным теоретическим соображениям расход тепла и воды будет меньше при заливном способе, чем при газовом, так как в первом случае насыщение паров бензина влагой больше.

Экстрактор.

Экстракторы обычно бывают емкостью от 4 до 8 тонн. Применение более емких экстракторов нецелесообразно, так как в аппаратах малой емкости процесс экстрагирования протекает значительно быстрее и полнее. Наиболее употребительная емкость экстрактора—4—5 тонн.

Рабочий объем экстрактора рассчитывается на средний удельный вес кости (0,6). На рис. 22 изображен обычный экстрактор с диаметром в 1,75 м, высотой рабочей части в 3,0 м и общей высотой в 3,6 м. Практикой установлено наиболее выгодное соотношение диаметра и высоты экстрактора в пределах 1:1,9—1:2,1.

Поверхность нагрева змеевиков выбирается из расчета 1,2—1,5 кв. м на 1 тонну загруженной кости и в данном экстракторе составляет 6 кв. м. Общая поверхность нагрева обычно выполняется в виде нескольких секций змеевиков, число которых доходит до 3. Эти секции располагаются таким образом, чтобы вся площадь экстрактора была равномерно заполнена поверхностью нагрева, что дает равномерное выделение бензиновых паров под решеткой.

Количество тепла, передаваемое в час змеевиками бензину, подсчитывается по формуле:

$$Q = FK(t_n - t_6) \quad (5)$$

где F — поверхность нагрева

K — коэффициент теплопередачи при разности температур в 1°Ц на 1 кв. м поверхности нагрева в 1 час, равный 600—1.000 калорий и выше, в зависимости от циркуляции жидкости,¹

t_n — температура циркулирующего в змеевиках пара,

t_6 — температура кипящего бензина.

Конструкция змеевиков должна гарантировать полную герметичность и невозможность просачивания пара в бензин. Для равномерного распределения острого пара, последний желательно вводить в экстрактор в двух точках (1). Бензин подводится через общий штуцер (2), через который также происходит удаление мисцеллы. Для наблюдения за уровнем бензина в экстракторе имеются два водомерных стекла. Арматура стекол делается чугунной, ибо все выделяющиеся при экстрагировании пары быстро разрушают бронзу.

От быстрого выделения бензинового газа под решеткой может получиться давление, а поэтому перед вентилем бензинопровода (3) следует поставить обратный клапан (4). При наличии такого клапана, мисцелла не может быть переброшена в бензиновый резервуар.

На верхнем днище экстрактора делают следующие штуцера: 1) штуцер (5) 150—250 мм для присоединения трубопровода к конденсатору; 2) штуцер (6) 20 мм для присоединения сифонной трубки к манометру; 3) штуцер (7) 50 мм для вакуум-насоса; 4) штуцер (8) 50 мм для присоединения магистрали свежего бензина. К последнему штуцеру внутри экстрактора иногда устраивается сетчатый змеевик (9). Назначение этого змеевика орошать кость холодным бензином по мере прогревания кости.

Решетка на которой лежат кость, обычно делается двойной. Верхний ряд сетчатых листов имеет отверстия 5 мм, а нижний 7 мм (толщина 5—6 мм). Расстояние между центрами дыр—40—50 мм. Полосы верхнего ряда кладутся в направлении, перпендикулярном к полосам нижнего ряда; толщина железа для решеток выбирается—6 мм. Полосы решетки опираются на 2 тавровые балки № 8 или № 10 (11). Загрузочный люк имеет диаметр около 400 мм.

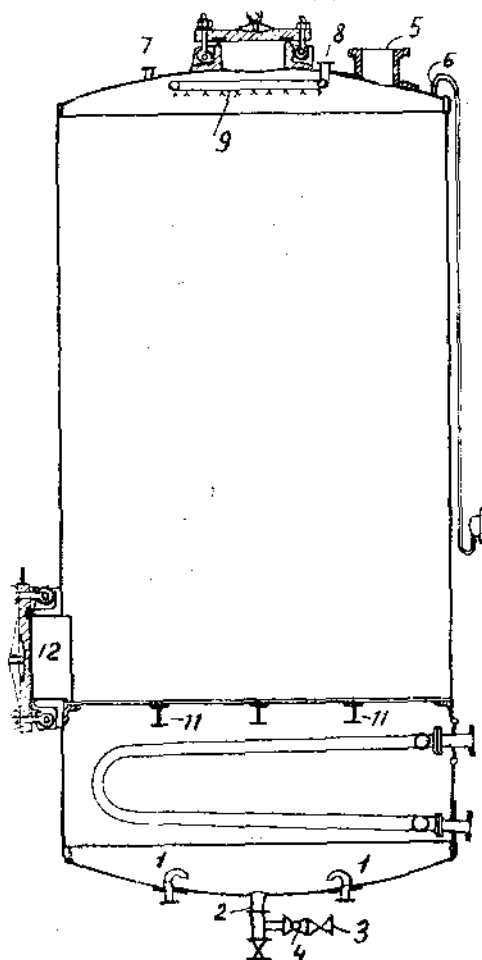


Рис. № 22 Экстрактор.

¹ Из практики работы московского завода „Клейтук“.

Уплотнение между крышкой и корпусом люка целесообразно делать из свинца, влитого в канавку крышки. Разгрузочный люк (12) делается прямоугольным, размерами 400×600 мм, уплотнение также достигается свинцовой заливкой в крышке люка. Экстрактор выполняется из котельного железа (10—12 м).

При приемке экстрактор испытывается на давление 2—3 атм. Экстрактор обычно устанавливается на продольных балках без колонок, чтобы легко было обслуживать нижние вентили.

Конденсатор. Поверхность конденсатора выбирается в соответствии с площадью нагрева змеевиков тех экстракторов, которые им обслуживаются. Обычно, при давлении пара в 5—6 атм., поверхность охлаждения конденсатора в 7—8 раз больше поверхности нагрева змеевиков. Поверхность охлаждения может быть определена по формуле:

$$F_k = \frac{Q}{K_k (t_g^{cp} - t_w)} \dots \dots \dots (6)$$

где

F_k — поверхность охлаждения конденсатора,

Q — тепло, получаемое конденсатором

$$t_g^{cp} = \frac{t_1 + t_2}{2} \dots \dots \dots (7)$$

t_1 — температура газа, входящего в конденсатор,

t_2 — температура газа, выходящего из конденсатора (температура жидкого бензина)

$$t_w^{cp} = \frac{t_3 + t_4}{2} \dots \dots \dots (8)$$

t_3 — температура поступающей в конденсатор воды,

t_4 — температура выходящей из конденсатора воды.

K_k — коэффициент передачи для 1 кв. м конденсатора при разности температур в 1°C в 1 час, зависящий от чистоты поверхности и от скорости движения воды (Шехтерле считает $K_k = 240$ киловатт/час).¹

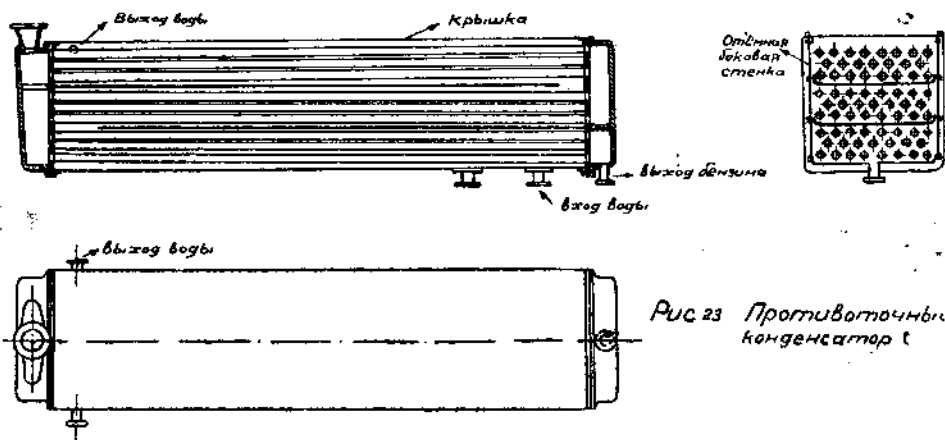


Рис. 23 Противоточный конденсатор

На рис. 23 представлен противоточный конденсатор с поверхностью охлаждения в 50 кв. м.

¹ Э. Шехтерле, Экстракционные аппараты, 1929.

Водоотделитель
(водоотделитель-
ная колонка).

На рис. 24 представлена водоотделительная колонка (высота—2.000 мм, диаметр—800 мм). При прочих равных условиях, чем больше отношение высоты колонки к ее диаметру, тем совершеннее происходит отделение воды

от бензина. Однако на практике высота колонки ограничивается высотой помещения. Конденсат поступает по трубе (1), устройство которой позволяет жидкости истекать без толчков. Вода удаляется по сифону (2). Сифон внутри имеет вертикальную трубу (3), один конец которой опущен до дна, а другой сообщен с газовым пространством колонки (4).

Благодаря такому устройству, если в системе получится давление, то газ вытеснит из сифона жидкость и бензин не будет вытекать наружу. Для устранения повышения давления верхнее пространство колонки соединяют трубой (5) через дефлегматор с атмосферой, что еще больше гарантирует от случая вытеснения жидкого бензина через сифон. Бензин сливается в бензиновый резервуар по трубе (6), расположенной выше верхней точки сифона на 80—100 мм.

Для определения высоты сифона (при условии заполнения всей колонки бензином) служит следующее уравнение:

$$H = \gamma h. \quad (7)$$

где

H —расстояние от нижнего конца трубы до
верхней точки сифона (8)

h —расстояние от нижнего конца трубы (3) до
крышки колонки

γ —удельный вес бензина.

Бензиновый резервуар. Бензиновые резервуары бывают вертикальные и горизонтальные. Обычно они выполняются с плотными двойными швами из железа 6—8 мм, и их емкость выбирается достаточной для наполнения экстрактора бензином (не менее $\frac{1}{2}$ емкости экстрактора).

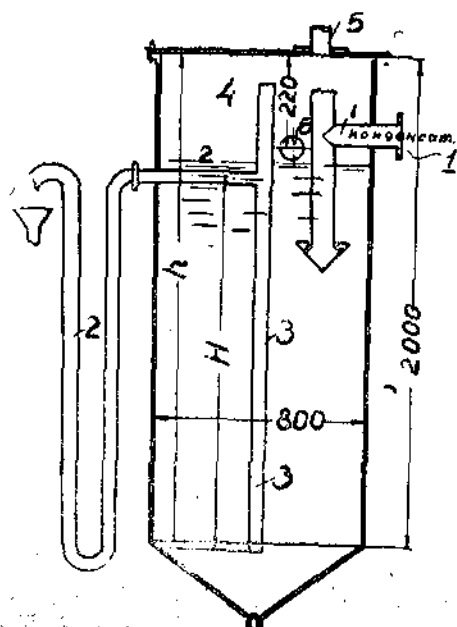


Рис. 24. Водоотделитель.

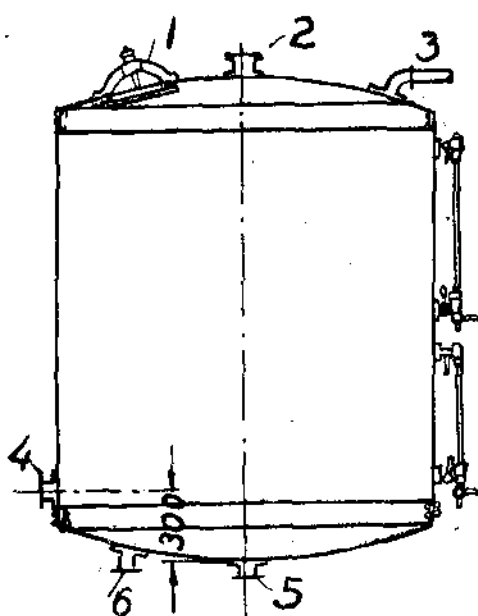


Рис. 25. Бензиновый резервуар.

На рис. 25 показан вертикальный бензиновый резервуар емкостью в 4 куб. м. На верхнем днище имеется лаз размером 350×400 мм (1). В центре верхнего днища имеется штуцер (2), диаметром—75 мм, от которого идет труба в дефлегматорную колонку.

Бензин поступает в резервуар по трубе (3), а вытекает через противоположную трубу (4), расположенную на 300 мм выше дна резервуара. В центре нижнего днища имеется спускная труба (5), для удаления накопившейся воды. В случае наличия в экстракционном отделении нескольких резервуаров они сообщаются друг с другом через штуцер (6), расположенный на нижнем днище.

Дестилляторы. Дестилляторы бывают вертикальные и горизонтальные. Наиболее отрицательным моментом работы дестиллятора является вспенивание густых мисцелл и переброска жидкости в конденсатор. При обычно существующих соотношениях между диаметром и длиной (или высотой) у горизонтального дестиллятора площадь зеркала испарения больше, чем у вертикального, а потому процесс испарения бензина в горизонтальных дестилляторах происходит в более благоприятных условиях.

Емкость дестиллятора должна быть согласована с количеством поступающей мисцеллы, которая в свою очередь зависит от сорта кости. Однако, на практике наиболее употребительна емкость дестиллятора в 6—8 куб. м. Такой дестиллятор обычно обслуживает 2—3 экстрактора. На рис. 26 изображен горизонтальный дестиллятор емкостью в 7 куб. м. Он снабжен паровой рубашкой (1), которая может быть заменена глухими паровыми змеевиками.

Поверхность нагрева змеевиков или паровой рубашки часто выбирается равной поверхности нагрева змеевиков экстрактора, так как обычно конденсатор дестиллятора однотипен с конденсатором экстрактора. Для окончательного удаления бензина из густых мисцелл дестиллятор снабжен открытым змеевиком (2).

Для наблюдения за процессом отгонки устроены смотровые стекла (3), расположенные друг к другу под углом в 90° . Через стекла на-

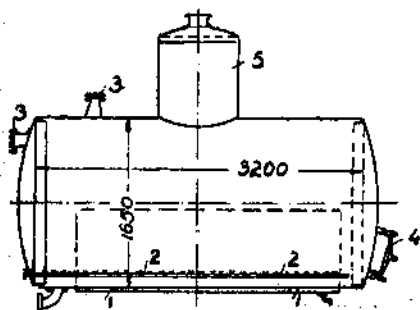


Рис. №26 Дестиллятор

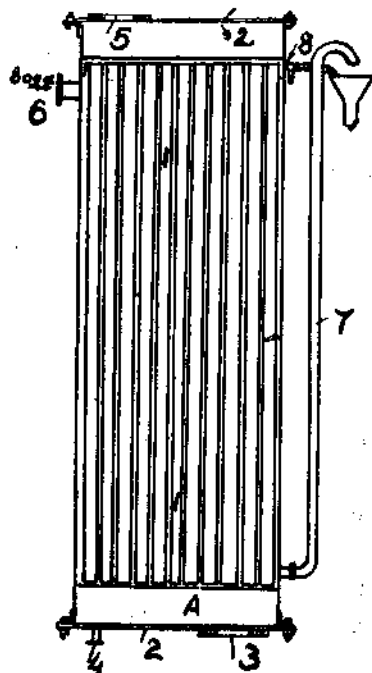


Рис. №27 Вертикальный трубчатый конденсатор.

блюдают за уровнем жидкости в дестилляторе. Водомерные стекла, в условиях работы дестиллятора, не достигают цели, так как попавший в них жир затвердевает.

На случай ремонта и очистки аппарата от грязи устроен прямоугольный лаз (4), размером 400×600 мм, аналогичный разгрузочному люку экс-трактора.

Газы направляются в конденсатор через особый сухопарник (5), причем скорость движения бензинового газа в трубах не должна превышать 10—15 м/сек.

На рис. 27 изображен вертикальный трубчатый кон-денсатор. Все трубки (1) расположены вертикально и раз-вальцованы в верхнем и нижнем днищах. На расстоянии 200 мм от дниц сделаны на болтах крышки (2). Бензиновый газ по трубе (3) поступает в пространство А, движается вертикально по системе трубок, с ничтожными скоростями, конденсируясь, стекает вниз и по трубе (4) отво-дится в бензиновый резервуар.

Излишек газа или воздуха выходит по трубе (5) наружу. Холодная вода подводится в верхней части аппарата (6), выходит снизу через сифон (7), позволяющий наблюдать за правильным притоком воды. В верхней части водного пространства устроен воздушный кран (8) диаметром 10 мм для удаления воздуха, выделившегося из воды.

За последнее время взамен верхних трубчатых конден-саторов стали применять дефлегматорные колонки. Они основаны на принципе непосредственного смешения бензи-нового газа с охлаждающей водой.

На рис. 28 представлена дефлегматорная колонка, состоящая из 2 корпусов (I к. и II к.). Мощность данного дефлегматора достаточна для обслу-живания 10—15 экстракторов. Каждый корпус дефлегматора состоит из 3 секций (1), снабженных внутри наклонными поверхностями, предназна-ченными для более тесного соприкосновения газа с охлаждающей водой. Сна-ружи секции охлаждаются водяными рубашками. Между секциями встав-лены решетки (2) с отверстиями 5—6 мм. Внутри верхней секции каждого корпуса имеется дырчатый змеевик (3) для холодной воды.

Работа происходит следующим образом: бензиновый газ поступает по трубе (4) в нижнюю часть первого корпуса и направляется кверху. На своем пути газ вначале встречает мелкораспределенную воду (из решетки), за-тем струйки воды, стекающей с наклонных поверхностей, и, наконец, холод-ный душ из дырчатого змеевика.

Газ, пройдя первый корпус, попадает по трубе (5) в нижнюю часть вто-рого корпуса, где проходит снизу вверх тем же путем, что и в первом корпусе. Холодная вода вместе с конденсированным бензином стекает вниз, а затем в обычную водоотделительную колонку, где и происходит отделение бензина от воды. Второй корпус дефлегматора соединяется с атмосферой при помощи трубы (6), выходящей на крышу здания. На конце этой трубы целесооб-разно установить сетку Дэви для предохранения бензинового газа от вос-пламенения в случае грозового разряда.

Вся аппаратура экстракционного отделения, в силу специфических условий работы с бензином, должна быть герметичной и требует постоян-ного и неослабного внимания со стороны обслуживающего персонала. Не менее тщательно следует выполнять всю трубопроводную систему и арматуру.

Трубы употребляются железные газовые или дымогарные. Желательно соединения труб производить сваркой, с достаточным количеством фланце-вых соединений. Прокладки для стыка фланцев следует выполнять из листо-вого свинца (4—5 мм). Вся арматура экстракционного отделения выпол-няется из чугуна, так как обычный материал для арматуры—бронза—быстро разрушается от действия газов, чем вызывается необходимость частых ремонтов.

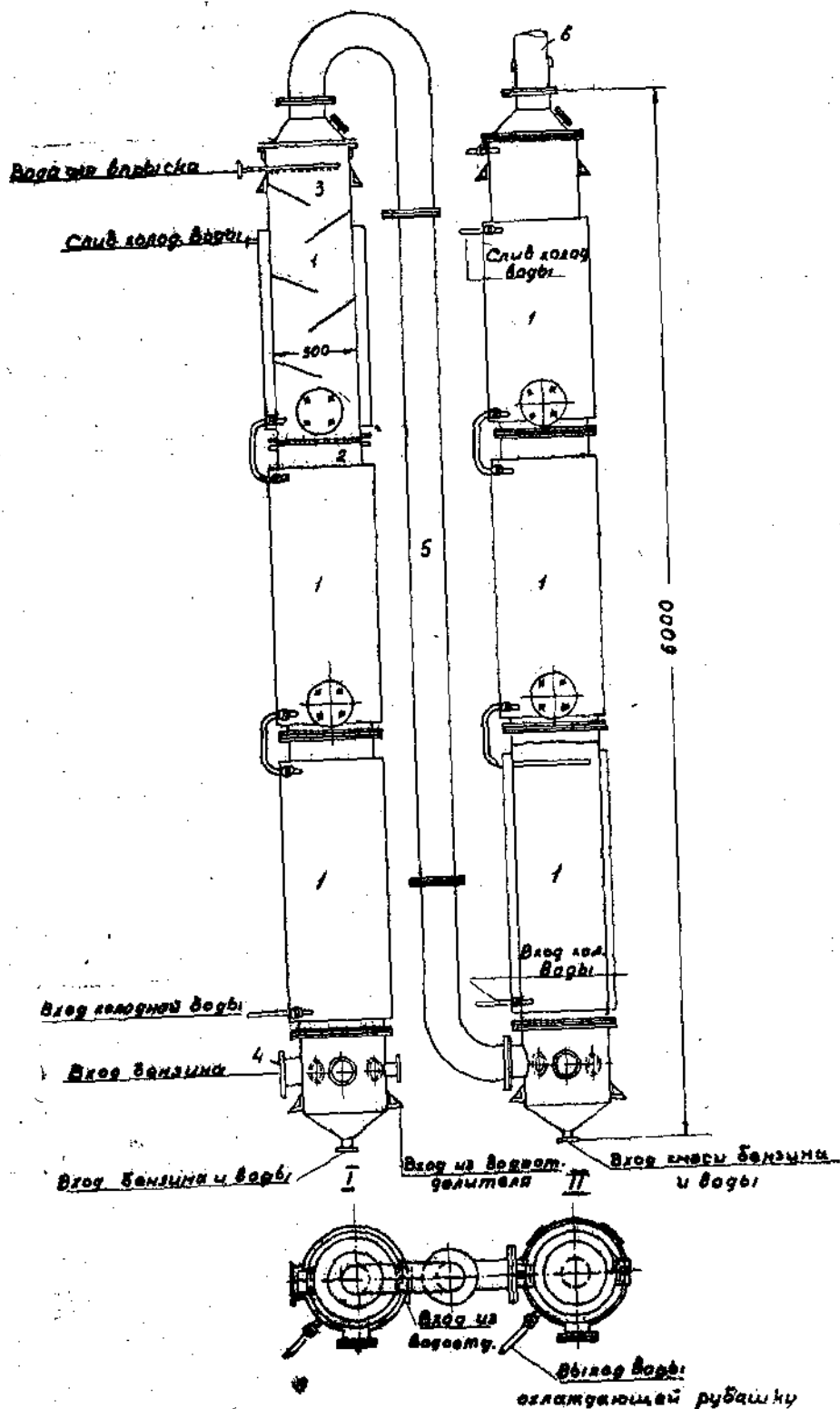


Рис. 28 Дефлегматорная колонка
с 2-х трубами $\phi = 500$

Экстракционное отделение является взрывоопасным, и поэтому помещения для него всегда выполняются из огнестойкого материала с прочными стенками (2¹/₂ кирпича), большими световыми проемами и легкой кровлей. Междустажные перекрытия обычно отсутствуют, аппаратура располагается на балках и обслуживается при помощи площадок.

Отсутствие сплошных перекрытий позволяет обслуживающему персоналу из любого места и этажа наблюдать за всеми работающими аппаратами и во время устранять замеченные ненормальности. Освещение экстракционного отделения, в силу тех же причин, делается наружным. Фонари помещаются за окнами, в специальных коробах или в специальных сквозных нишах, герметически закрытых с внутренней стороны стеклами. Обслуживание таких фонарей происходит посредством специально устроенного вдоль наружных стен помещения легкого балкона.

Допускается устройство и внутреннего электрического освещения, но при полной герметичности всей аппаратуры. Выключатели, штепселя и предохранители внутри помещения не допускаются. Замена перегоревших лампочек допускается лишь при отсутствии тока в сети.

Употребление переносных ламп безусловно недопустимо. В момент ремонта, когда требуется освещение различных деталей, употребляют лампы низкого напряжения (не выше 6 вольт).

Трансформация тока осуществляется при помощи трансформатора, установленного вне помещения.

В экстракционном отделении не допускается установка обычного типа моторов. В качестве двигателей служат паровой механизм, или трансмиссионные валы, проходящие через стены здания наружу. В последнем случае к стенам экстракционного отделения делается пристройка, где и размещаются моторы, приводные шкивы и другие механизмы.

Для предупреждения несчастных случаев необходимо уделять самое серьезное внимание вентиляции помещения. Вентиляция должна разрешать три задачи: 1) удаление бензиновых паров, которые вредны для здоровья рабочих и могут служить причиной взрыва; 2) удаление излишнего количества тепла, излучаемого аппаратурой (летнее время); 3) удаление пыли из разгрузочного помещения.

Для различных отделений клееваренного завода требуется 4—6-кратный обмен воздуха. В экстракционном отделении эта норма должна быть повышена и в сильной степени зависит от герметичности аппаратуры. Для определения требуемого обмена воздуха необходимо знать степень нарастания содержания бензинового газа в воздухе в единицу времени в условиях отсутствия обмена воздуха в отделении.

В проекте вентиляции экстракционного отделения следует учесть возможность использования тепла горячей воды конденсаторов на подогрев поступающего свежего воздуха. При выборе вентиляторов, надо предусмотреть, чтобы их конструкция гарантировала полное отсутствие искр от движущихся частей (лопастей), иначе возможны случаи загорания газа; для этой цели иногда металлические крылья заменяют деревянными, тщательно выполняют монтаж и не допускают посторонних мелких частей в полости вентиляторов.

Опасность взрыва бензинового газа должна быть учтена не только в вентиляторах, но и в других механизмах, в особенности в транспортных устройствах, которые должны быть выбраны без ударных воздействий металлических частей друг на друга. В экстракционных отделениях получили распространение: 1) транспортные ленты (за границей особенное распространение получили за последнее время стальные ленты); 2) трясучки (см. рис. 29) и другие подобные транспортеры:

Насосы для перекачки бензина — вакуум - насосы — употребляются исключительно паровые.

Большую пожарную опасность представляет хранение бензина, поэтому следует обращать серьезное внимание на оборудование бензинохранилища.



Рис. 29. Трясучка для транспортировки кости.

Бензин обычно поступает на завод в железнодорожных цистернах, а поэтому емкость бензинохранилища должна быть достаточна для полного опорожнения цистерны (обычно резервуары делаются равными двойной емкости железнодорожной цистерны). Для удобства заполнения бензинохранилищ, во избежание замерзания находящейся в бензине воды, а также в интересах противопожарной охраны, бензинохранилища устраивают в подвальных помещениях, с перекрытием, утепленным земляным слоем до 1 м.

Большое распространение получил способ хранения бензина под инертным газом, который впервые был применен германской фирмой Мартини и Хьюнеке (Martini und Hüneke A. G.). Этот способ состоит в том, что свободное пространство резервуаров, расположенных в подвальных помещениях, заполняется инертным газом (углекислотой, азотом и т. п.) под давлением выше атмосферного, причем подача бензина производится под действием указанного давления газа и автоматически прекращается, как только количество защитного газа делается недостаточным. В качестве инертного газа указанная фирма применяет также продукты сгорания из цилиндра бензинового двигателя, для чего устраивается небольшая станция, состоящая из: 1) двигателя внутреннего сгорания, соединенного непосредственно с компрессором, 2) прибора для очистки газа, 3) резервуара для хранения сжатого газа.

Для хранения бензина можно также применить гидравлическую систему, которая состоит в том, что свободное пространство в резервуаре заполняется водой. В этом случае, очевидно, вода находится внизу резервуара. Для перекачки бензина пользуются давлением воды в водяной магистрали, из которой вода поступает в нижнюю часть резервуара, а из верхней части уходит бензин.¹

Техно-экономические показатели работы экстракционного корпуса зависят от ряда условий: сорта кости, способа ее хранения, состояния аппаратуры, методов работы, а также от времени года. В зимнее время холодная кость непосредственно поступает в теплое, сильно увлажненное экстракционное отделение и покрывается сконденсировавшейся на ее поверхности влагой. Если кость хранится под открытым небом, то очевидно, что она содержит примеси снега и льда. Присутствие воды сильно замедляет процесс экстрагирования, и все удельные расходы значительно возрастают.

Время для загрузки и выгрузки зависит от оборудования, которым располагает отделение. Для быстроты загрузки следует установить бункера, из которых кость высыпается в течение 10—15 минут. Выгрузка обычно протекает в весьма тяжелых условиях, и время колеблется от 15 до 20 минут на 1 тонну шрота. Расход электроэнергии в самом экстракционном отделении незначителен и главным образом зависит от вентиляционных установок и водоснабжения.

¹ См. "Бензинораспределительные станции", перевод с немецкого и дополнения Герша.

Глава III

ОЧИСТКА КОСТЯНОГО ЖИРА

Костяной жир, освобожденный в дистилляторе от бензина, частично эмульсирован с водой и содержит белковые вещества (клей), кальциевые мыла¹, фосфорно-кислый и углекислый кальций, а также другие загрязняющие вещества. Для освобождения от указанных загрязнений костный жир подвергается обработке серной кислотой в специальных деревянных, выложенных свинцом чанах (см. рис. 30).

Этим процессом достигается следующее: 1) эмульсии разрушаются, благодаря чему жир легко освобождается от воды; 2) белковые вещества разрушаются кислотой и в виде продуктов разрушения удаляются; 3) кальциевые мыла расщепляются с выделением из них жирных кислот: $(RCOO)_2Ca + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2RCOOH$, где R — радикал жирной кислоты; 4) кальциевые соли фосфорной и угольной кислот дают легко осаждающийся сернокислый кальций. Все другие виды органических загрязнений также легко разрушаются кипящей кислотой.

Количество употребляемой серной кислоты зависит от чистоты жира, или, вернее, от происхождения жира, а именно: чем свежее и чище кость, из которой извлечен жир, тем меньше требуется кислоты, и наоборот. Обыкновенно расход серной кислоты (52° Б) колеблется в пределах 2—5 %.

Рекомендуется до употребления разбавлять кислоту до концентрации в 15—20 %, так как крепкая кислота разрушающим образом действует на жир. Обработка жира кислотой производится при сильном перемешивании и при подогреве открытым паром.

За ходом процесса наблюдают по пробам жира, отбираемым периодически из чана. Если взятая проба быстро и полностью отстаивается от воды (отсутствие эмульсионного слоя), процесс считают законченным. Тогда прекращают обогрев и дают жиру отстояться в течение нескольких часов. Очищенный и отстоявшийся жир спускают в отдельный деревянный чан, в котором он подвергается промывке горячей водой. Затем жиру дают вновь отстояться и сливают его в бочки, или железные баки для отправления на мыловаренные или стеариновые заводы (несмотря на то, что костный жир, обладающий большой кислотностью, разрушающим образом действует на железо, все же во многих случаях на практике употребление железной тары считают выгодным).

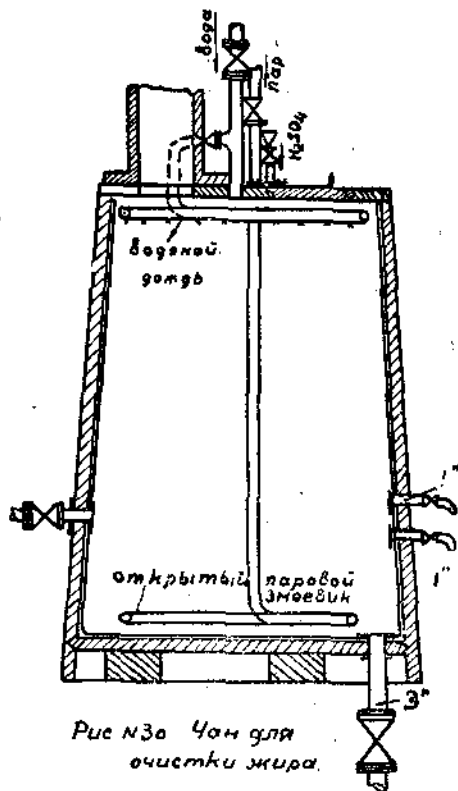
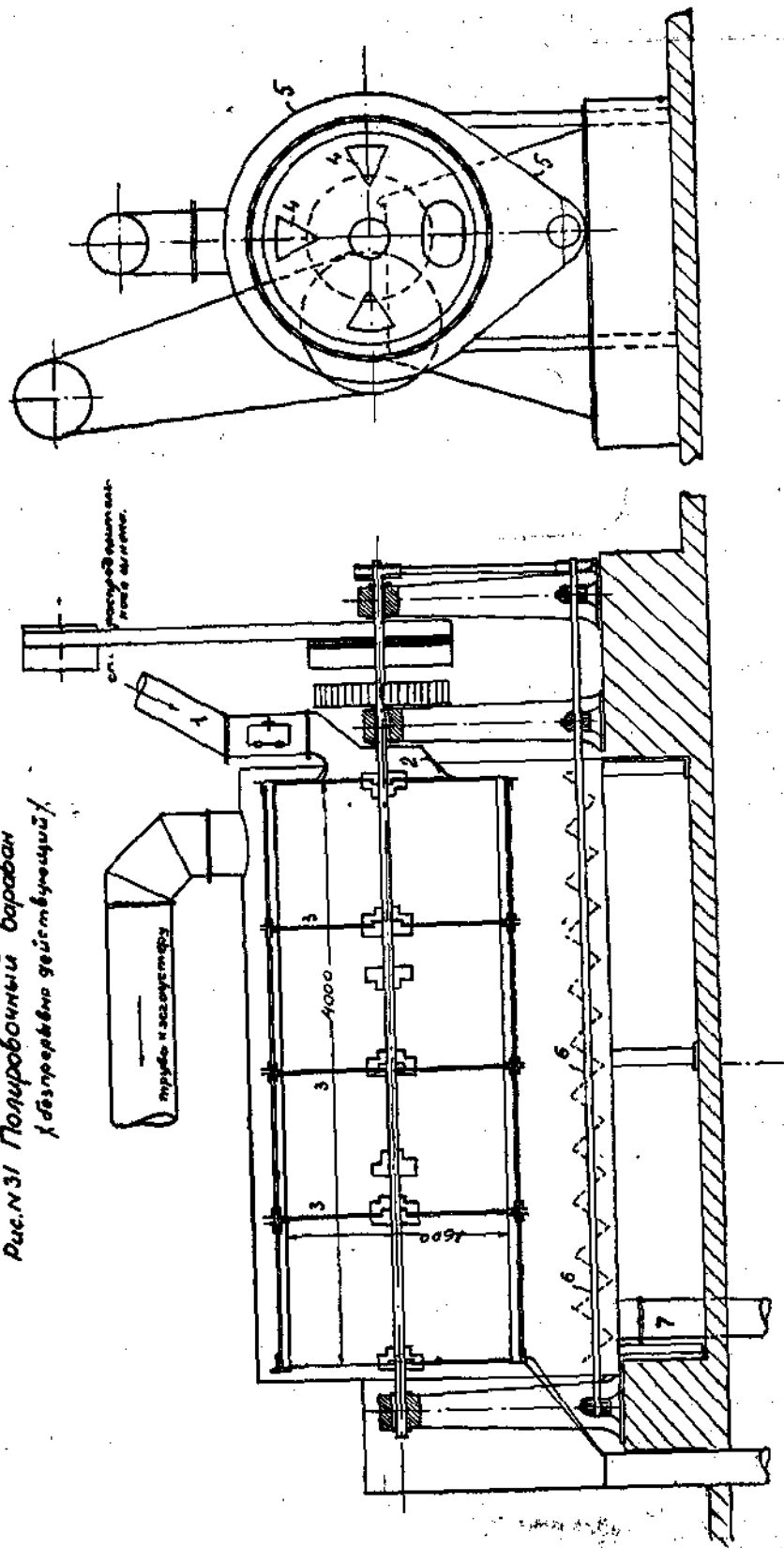


Рис. 30. Чан для очистки жира.

¹ Кальциевые соли, содержащиеся в кости, соединяясь со свободными жирными кислотами, дают кальциевые мыла: $2RCOOH + CaCO_3 \rightarrow (RCOO)_2Ca + H_2O + CO_2$, где R представляет собой радикал жирной кислоты.

Рис. N 31 Полупроводный барабан
для непрерывно действующей



поступает в переднюю часть барабана и заполняет его примерно на $\frac{1}{2}$ объема. При помощи поперечных перегородок (3) барабан разделен на 4—5 отделений. В перегородках имеются отверстия (4), размеры которых регулируются крышками.

При вращении шрот, от трения и ударов, полируется и, переходя из одного отделения в другое, выходит отполированным наружу.

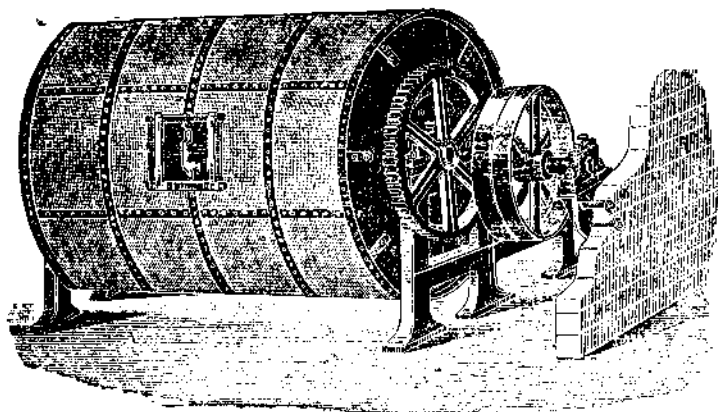


Рис. 32 периодически действующий полировочный барабан

На рис. 32 изображен периодически действующий полировочный барабан. Шрот через бункер (обычно расположенный над барабаном) или при помощи транспортера поступает через средний люк в барабан. Барабан не имеет перегородок, и шрот заполняет барабан примерно на $\frac{3}{4}$ его высоты. По закрытии люка, пускают барабан в работу и вращают его до тех пор, пока шрот не отполируется до желаемой степени. Обычно для этого требуется 2—3 часа. По окончании полировки барабан останавливают, открывают люк и при открытом люке вновь пускают барабан в ход, благодаря чему кость в течение 3—5 мин. высыпается наружу.

Полировка шрота, как уже указано было выше, обуславливается, главным образом, трением отдельных кусков друг о друга. Из этого вытекает, что в периодически действующих барабанах, которые нагружаются значительно полнее, чем непрерывно действующие, трение будет значительно больше и, следовательно, качество полировки выше. Из этих соображений часто устанавливают периодически действующие полировочные барабаны, несмотря на ряд отрицательных моментов, связанных с периодичностью их работы.

Полировочный барабан представляет собой цилиндр с глухими торцевыми стенками из толстого железа. Размеры барабана обычно следующие: длина 3—6 м; диаметр 1—1,8 м. Поверхность барабана выполнена из ряда стальных сетчатых листов толщиной в 3—4 мм. Отверстия в сетчатых листах имеют обычно коническую форму (диаметр внутри барабана 2,5 мм, наружу 4 мм).

Для удобства осмотра и ремонта внутренней части барабана на его поверхности устроены квадратные люки размером 600×500 мм. Весь барабан одет в кожух (5) (форму кожуха см. на рис. 31). При наличии кожуха пыль почти не распространяется по помещению, а оседает на внутренних стенках кожуха, благодаря наклону которых она падает вниз на червячный транспортер (6), при помощи которого пыль передвигается к выходному отверстию (7).

Для лучшей борьбы с пылью кожух делают особо герметичным, и внутри его создают искусственное разрежение с таким расчетом, чтобы во всех открытых местах поступления и выхода кости скорость воздуха во-внутрь была не менее 2 м/сек. При этой скорости пыль практически не будет выходить наружу, в помещение, и условия работы будут нормальными.

Полировочный барабан имеет весьма значительный пусковой момент, а поэтому должен иметь холостой и рабочий шкив даже и в том случае, если для него имеется отдельный мотор. Число оборотов барабана 20—30 в минуту.

При обычно существующих размерах барабанов объем их колеблется в пределах 6—7 куб. м. Загрузка шрота в такие барабаны составляет 2—2,8 т. При продолжительности операции полировки 2,5—3 часа, средняя часовая производительность составит около 1,0 т в час (считая на полированный шрот). Выход полированного шрота по отношению к весу сырой кости колеблется в зависимости от сорта кости в пределах 50—75%, причем получается 10—12% отхода.

Мотор для полировочного барабана указанной производительности следует устанавливать мощностью около 30 HP, но потребная мощность в среднем за период работы барабана будет колебаться в пределах 20—23 HP, т. е. средний расход энергии на 1 тонну полированной кости составит около 15 киловатт/час.

Полученный азотистый отход разделяется по сортам на сортировочных машинах, которые устанавливаются в отдельном помещении или непосредственно под полировочным барабаном. В последнем случае отсутствуют

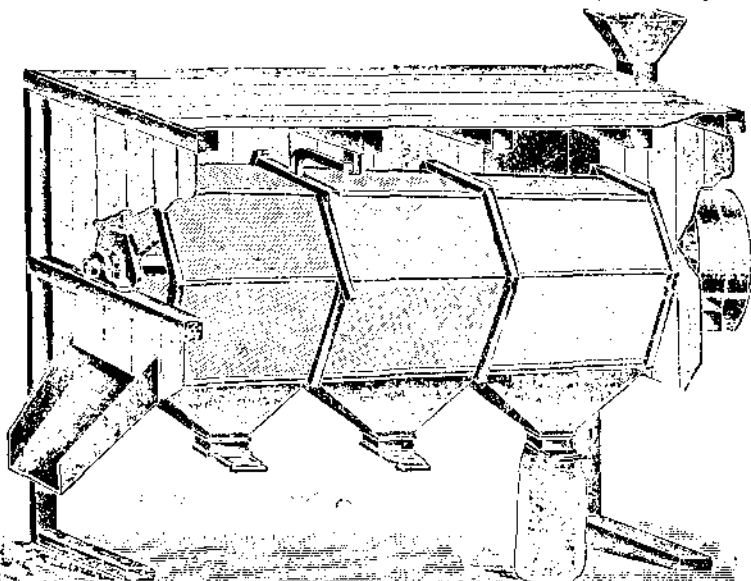


Рис. 33. Бурат для отсева азотистого отхода

транспортеры для передачи азотистого отхода. На рис. 33 представлен «бурат» для разделения азотистого отхода по сортам. Он представляет собой шестигранный барабан, составленный из сетчатых рамок. Первые два ряда рамок составлены из мелких сит, через которые просеивается только мука, а мелочь («крупка») проваливается лишь через последний ряд более крупных сит. В конце барабана попадает лишь случайно попавший шрот, который направляется в диффузоры. Крупка может идти на размольные машины

„дезинтеграторы“ (см. рис. 34) или упаковывается в мешки и продается как самостоятельный продукт.

Средний состав азотистого отхода:

Азот	3,5—4,5 %
P_2O_5	13—18 %
Песок и др. минеральные примеси, нерастворимые в соляной кислоте	8—15 %
Жир	3—4 %

Азотистый отход применяется в виде черной муки для удобрения, так как содержит большое количество азота и фосфорной кислоты. Крунка в небольших количествах применяется на металлургических заводах для закалки различных сортов стали.

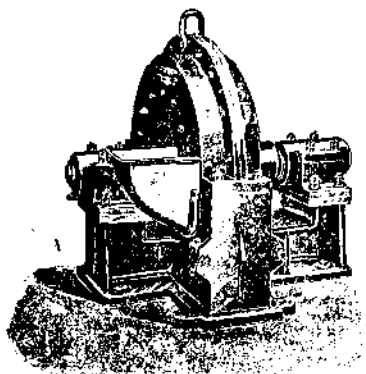


Рис. 34. Дезинтегратор.

Отсевные барабаны (бураты) весьма просты по конструкции; следует лишь обращать внимание на целостность сит и на плотную вставку рам в корпус барабана.

Отсевные барабаны, также как и полировочные, закрыты в кожух, чтобы пыль не распространялась по помещению, и обычно внутри кожуха создается незначительное разрежение при помощи отсоса воздуха.

Насыпание муки в мешки производится в особых небольших камерах, в которых создается небольшое разрежение.

Число оборотов отсепного барабана обычно 25—35 в минуту, и при производительности 5 тонн в сутки потребляется 3—4 HP. Для большей производительности во-внутрь барабана кладут резиновые шарики (мячики) диаметром 25—40 мм, которые в момент перекачивания ударяются о сита, создают толчки и очищают сито от застрявших в их ячейках частичек шрота.

Рассеивное отделение обычно устраивают непосредственно под полировочным или соединяют его с мельничным отделением, в котором производится размол паренки на муку; при этих условиях получается одно „пыльное“ отделение, где и устраивается хорошая вентиляция для оздоровления условий труда.

Отполированная кость из полировочных барабанов направляется в „мацерацию“, однако, если кость недостаточно мелкая (куски больше 25 мм), ее можно подвергнуть вторичному дроблению. В этом случае полированный шрот направляется на рассев, где отбирается мелкая полированная кость, поступающая затем непосредственно на мацерацию. Более крупная кость дробится вторично, после чего также поступает в мацерацию. Отсев перед вторичным дроблением необходим для того, чтобы при дроблении мелкой кости не получалось большого количества мелочи.

Для повторного дробления кости употребляются обычные одновалные дробилки, с меньшей длиной рабочего вала (500—600 мм) и мелкими зубьями (толщиной 16—18 мм). Потребная мощность на такую машину выражается в 3,5—4,5 киловатт. Вес машины примерно 1.500—1.800 кг.

Глава V

ОБРАБОТКА ПОЛИРОВАННОГО ШРОТА КИСЛОТАМИ. МАЦЕРАЦИЯ.
ПРОЦЕСС С СЕРНИСТОЙ КИСЛОТОЙ

В настоящее время, в целях улучшения качества клея, большинство клееваренных заводов прибегает к частичной обработке полированного шрота кислотами, чем, в большей или меньшей мере, достигается поверхностное удаление минеральных солей (кость разрыхляется и становится более гигроскопичной). Это в свою очередь дает возможность вести процесс диффузии (получение клея) при меньших давлениях и температурах, что благоприятно отражается на качестве клея.

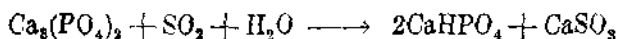
Процесс обработки костей кислотами в технике принято называть „мацерацией“.

В то время, как для полной деминерализации кости (см. „Производство желатины“ ч. 5 гл. II) почти всегда применяется соляная кислота, в условиях производства клея предпочитается сернистая кислота, при помощи которой, помимо основной цели (частичной деминерализации), достигается также отбелка и консервирование кости.

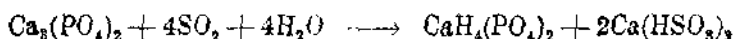
Серная кислота обыкновенно не применяется, вследствие образования нерастворимого сернокислого кальция, осаждающегося на кости в виде корки, благодаря чему процесс мацерации сильно замедляется.

Мацерация сернистой кислотой. Если обрабатывать кость в потоке влажного сернистого газа в течение 12 часов, то она абсорбирует газ до 12% своего веса. При более продолжительной обработке количество абсорбируемого костью газа может возрасти до 15—20%. Поглощение костью SO_2 , смешанного с другими газами, протекает гораздо медленнее, что и наблюдается на практике, где сернистый газ почти никогда не применяется в чистом виде, а, в зависимости от метода его получения, содержит большее или меньшее количество других газов (воздух, азот, углекислый газ и т. д.).

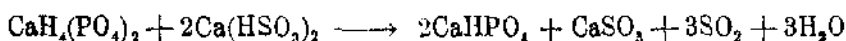
Грилло и Шредер (Grillo и Schröder), запатентовавшие этот способ (процесс с сернистой кислотой), считают, что поглощение газа происходит за счет кальциевого фосфата, содержащегося в кости, по следующему уравнению:



На практике действие сернистой кислоты на кость при обыкновенной температуре протекает по следующей реакции:



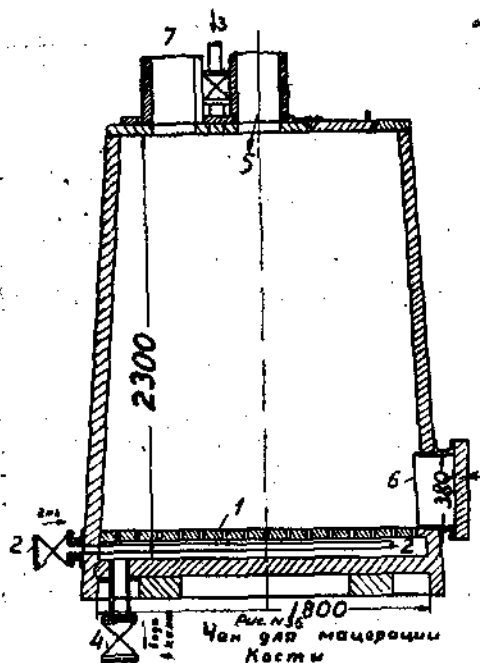
При подогреве реакция продолжается в следующем направлении:



Выделяющийся при этом осадок двукальциевого фосфата (преципитата) и сульфата кальция образывает корку на поверхности кости, что почти приостанавливает дальнейшее течение процесса. Поэтому процесс необходимо вести при нормальной температуре (15—20° Ц).

Процесс мацерации сернистым газом обыкновенно ведется в деревянных чанах емкостью в 3—4 тонны кости.

На рис. 35 дан обычно применяющийся мацерационный чан. Он снабжен: решетчатым деревянным ложным дном (1), свинцовым дырчатым змеевиком (2), расположенным под ложным дном чана, трубопроводом (3) для подачи холодной воды, трубопроводом (4) для спуска мацерационной жидкости, загрузочным и выгрузочным люками (5 и 6) и, наконец, вытяжной трубой (7).



Процесс мацерации ведется следующим образом: загруженную в чан кость промывают холодной чистой водой для удаления случайной грязи, после чего кость снова заливается свежей холодной водой. Затем по свинцовому змеевику из серной печи (см. ниже) подается сернистый газ; последний должен быть охлажден. Скорость поступления газа должна быть так отрегулирована, чтобы газ полностью успевал раствориться в воде. При слишком интенсивной подаче газа, он не успевает раствориться и уходит неиспользованным. После сжигания определенного (соответствующего весу кости) количества серы, сернистую кислоту оставляют в чане на 6—10 час. Затем слабо-кислую мацерационную жидкость спускают, кость вновь заливается свежей холодной водой, и процесс в точности повторяется. После спуска второй мацерационной жидкости мацерированную кость промывают свежей холодной водой для удаления образовавшихся солей и сернистой кислоты, после чего ее выгружают. На многих заводах промывка мацерированной кости производится в специальных моечных барабанах (см. рис. 36), чем достигается так называемая мокрая очистка кости, благоприятно влияющая на качество клея, а потому эта операция является вполне целесообразной.

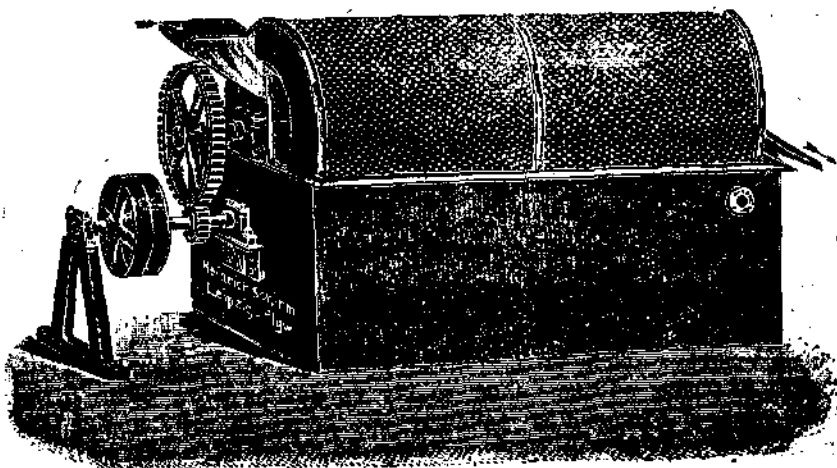


Рис. № 36 Барабан для промывки кости.

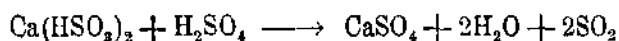
По описанному выше методу продолжительность процесса мацерации (с загрузкой и выгрузкой) равна приблизительно 24 час. Некоторые заводы доводят продолжительность мацерации до двух суток.

Процесс мацерации можно осуществлять также путем настаивания кости в готовой сернистой кислоте, предварительно изготовляемой путем насыщения воды сернистым газом. При мацерации кости имеет место увеличение ее веса за счет влаги (влажность мацерированного шрота составляет 34—40%).

К кости, подвергающейся мацерации, рекомендуется при загрузке в мацерационный чан добавлять слоями небольшие количества (по 50—100 г) цинковой пыли. В этом случае предполагается образование гидросульфата цинка $Zn + 2SO_2 \longrightarrow ZnS_2O_4$, который является очень неустойчивым соединением и сейчас же распадается с образованием смеси, обладающей сильными отбеливающими свойствами (см. гл. VIII).

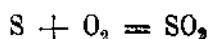
Получающиеся при мацерации кости сернистой кислотой мацерационные „щелока“ представляют собой раствор кальциевых солей фосфорной и сернистой кислот, причем концентрация этих солей вообще невелика, вследствие незначительной концентрации раствора сернистой кислоты. Помимо этих солей в щелоках всегда содержится незначительное количество свободной сернистой кислоты.

Обработкой щелоков кислотами (при нагревании) можно регенерировать содержащийся в растворе SO_2 :



Однако на практике эта операция не применяется вследствие невыгодности.

Получения сернистого газа. Исходным продуктом для получения сернистого газа обычно служит чистая сера (жомовая или черенковая). Сера сжигается в специальных чугунных печах. Реакция окисления идет по следующему уравнению:



Кислород для этой химической реакции берется из воздуха, который с помощью компрессора нагнетается в печь. В воздухе содержится 23,5% кислорода и 76,4% азота (по весу); поэтому печной газ представляет собой смесь сернистого газа и азота. При полном сгорании теоретический состав газа может быть подсчитан следующим образом:

1 кг воздуха содержит 0,235 кг кислорода, который присоединяет такое же количество серы, причем образуется $0,235 + 0,235 = 0,47$ кг сернистого газа. На 1 кг воздуха приходится 0,765 кг азота, который не будет вступать в реакцию. Содержание сернистого газа в смеси будет равно $\frac{0,47 \cdot 100}{0,765 + 0,47} = 38\%$. Для сжигания 1 кг серы потребуется теоретически:

$$\frac{1}{0,235} = 4,25 \text{ кг воздуха.}$$

Однако, на практике процесс горения не протекает согласно уравнению, а требует избытка воздуха, вследствие чего процентное содержание сернистого газа в смеси ниже теоретического обычно составляет 12—16% (весовых), или 6—8% (объемных).

На рис. 37 представлена обычной конструкции чугунная печь для сжигания серы. Размеры внутреннего пространства следующие: длина 850 мм, высота 450 мм и ширина 300 мм.

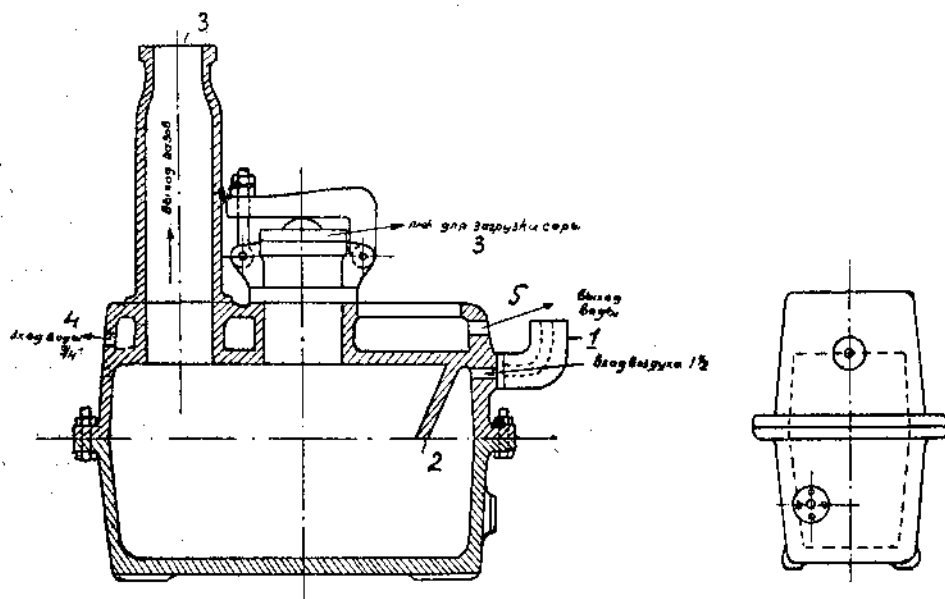


Рис. 37 Серная печь

В такой печи сжигается в сутки до 70—80 кг серы. Воздух подводится трубой (1) под давлением 0,5—1 избыточной атмосферы. Для лучшего соприкосновения воздуха с горящей серой в печи устраивается особый „козырек“ (2). Печь имеет загрузочный люк (3), который плотно закрывается крышкой. Верхняя часть печи охлаждается водой, которая поступает с задней стороны печи (в месте выхода газа) по трубе (4) и уходит с передней части печи через сливную трубу (5). Охлаждение должно быть достаточным, во избежание чрезмерного разогревания печи. Один килограмм серы при сгорании выделяет 2.600 калорий и теоретически потребовалось бы охлаждающей воды с перепадом температуры в 40°C $\frac{2.600}{40} = 65$ кг, но часть

тепла уходит с газами, другая часть отдается стенками окружающему воздуху, так что расход воды на 1 кг серы падает до 25—30 кг. При сильном разогревании печи сера частично возгоняется, пары ее примешиваются к газовой смеси и улетают в газопровод. Пары серы конденсируются и оседают на стенках последних. Это обстоятельство приводит к необходимости частой разборки газовой магистрали для очистки. Поэтому целесообразно часть газопровода, непосредственно примыкающего к печи, охлаждать холодной водой, благодаря чему основная масса конденсированных паров серы собирается в этой части трубопровода и может быть сравнительно легко удалена. Целесообразно также устраивать специальный боковой лаз для выгрузки шлака. Подобная, улучшенной конструкции, печь изображена на рис. 38. Газопровод должен быть устроен из чугунных труб с фланцами для легкости и удобства периодической очистки. Полученная газовая смесь из печи направляется в скрубера (обычно их устанавливают два для бесперебойной работы на случай очистки). Скрубер представляет собой освинованный деревянный или металлический бак высотой 1.800—2.000 мм и диаметром 600—700 мм. Скрубера заполняются водой до уровня

600—1.000 мм от дна. Скрубер охлаждается водой, циркулирующей по свиновому змеевику, расположенному в самом скрубере. У дна скрубера сделан

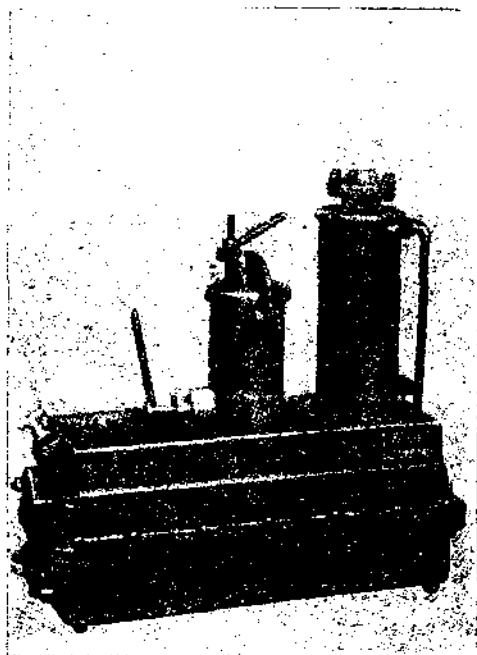


Рис. 38. Печь для сжигания серы.

люк для очистки накопившейся грязи. Пройдя через воду, сернистый газ полностью очищается от примеси увлеченной парообразной серы и окончательно охлаждается. Ввиду дороговизны серы и большого расхода ее целесообразно заменить чистую серу сернистым колчеданом, содержащим до 40 % серы. Сернистый колчедан сжигается в печах Гересгофа, которые обычно применяются при производстве серной кислоты. Получение сернистого газа из сернистого колчедана требует организации при заводе небольшого специального отделения с соответствующим оборудованием.

Глава VI

ОБЕСКЛЕИВАНИЕ КОСТЯНОГО ШРОТА (диффузия)

Теория обесклеивания.

Полированный шрот, мацерированный или не мацерированный, тщательно промытый в воде комнатной температуры, подвергается обесклеиванию, т. е. процессу переноса осеина кости в глютин.

Клей (глютин), как таковой, в кости не существует. Он образуется при воздействии пара (105—110°C) на влажную кость в течение некоторого времени. Образующийся клей выщелачивается горячей водой, наподобие растворимой соли, причем получается раствор клея в воде, называемый в технике „клеевым бульоном“. Сущность процесса перехода коллагена (осеина) в глютин, как уже указывалось выше (см. часть I) до сих пор точно не установлена.

В данном случае мы имеем дело не с осеином, а с костью, содержащей наряду с органическим веществом (главным образом осеином) также

и минеральные составные части. Переход оссеина кости в глютин, при прочих равных условиях, тем труднее, чем богаче кость неорганической частью; поэтому частичная обработка кости кислотами (мацерация) в некоторой степени облегчает процесс обесклеивания.

Оссеин переходит в глютин при нагревании с водой при температуре 50—70° Ц, в то время как для образования клея из кости требуется нагрев до 105—110° Ц. Для полного же извлечения (в техническом смысле) клея из кости необходимо многократное воздействие на нее попеременно паром и водой.

Однако образующийся первоначально глютин, под влиянием условий ведения процесса (высокая температура и давление), претерпевает ряд изменений и в значительной части гидролизуются с образованием продуктов его расщепления (глютоза, пептоны и пр.). С другой стороны, принято считать, что чистый глютин обладает меньшей склеивающей способностью, нежели глютин, содержащий некоторое количество глютозы, и что склеивающая способность клея возрастает с увеличением содержания глютозы до определенного предела.

Но пока еще неизвестно, где находится точка перехода, в которой возрастающая вместе с образованием глютозы клеящая способность начинает убывать. Точно так же пока неизвестно, какое влияние на качество клея оказывает образование, наряду с глютозой, продуктов дальнейшего гидролиза глутина (пептонов, аминокислот). Не установлено, обусловливается ли указанная точка перехода клеящей способности чрезмерным содержанием в клею глютозы, или же здесь неблагоприятно сказывается наличие продуктов дальнейшего расщепления глютиновой молекулы.

При глубоком гидролизе глутина клеящая способность и способность к желатинированию клея сильно уменьшаются, а при полном гидролизе они доходят до 0. Способность клея к желатинированию значительно понижается даже в присутствии умеренного количества глютозы. Указанное влияние глютозы на клей подтверждается также тем, что желатина, являющаяся почти чистым глютином, с очень незначительной примесью продуктов расщепления, обладает низкой клеящей способностью и большой способностью к желатинированию. Последним обстоятельством и объясняется тот факт, что желатина является плохим склеивающим веществом, так как она при склеивании быстро затвердевает, вследствие чего невозможно проникновение раствора глубоко в поры склеиваемого материала, что необходимо для прочного склеивания.

В силу вышеизложенного, процесс обесклеивания кости необходимо вести таким образом, чтобы неизбежное, а по современным воззрениям до некоторой степени даже желательное, образование глютозы не переходило известного предела. В этих целях все процессы, проводимые с клейдающим сырьем и клеем, связанные с нагреванием, необходимо стремиться осуществлять по мере возможности при низких температурах и при низких давлениях, а также в относительно короткие промежутки времени.

Практика обесклеивания.

Процесс обесклеивания кости принято в практике называть диффузией. Отсюда и аппараты, в которых производится процесс обесклеивания кости, называются диффузорами.

Последние представляют собой вертикальные железные цилиндрические автоклавы, нижняя часть которых сходит на конус. Каждый диффузор (см. рис. 39) снабжается загрузочным (1) и выгрузочным (2) люками и несколькими штуцерами, назначение которых заключается в следующем: штуцер (3) для введения в аппарат пара сверху; штуцер (4) для введения пара снизу чередующимся давлением пара снизу и сверху (исключается возможность слеживания кости в диффузоре); штуцер (5) для подачи в аппарат свежей горячей воды или слабых клеевых бульонов, подлежащих обогащению

клеем; штуцер (6), расположенный почти у дна диффузора, для удаления жидкости из последнего. Этот штуцер заканчивается внутри аппарата решеткой, служащей для того, чтобы вместе с жидкостью в трубу не могла попасть кость; штуцер (7) для спуска отработанного пара. Кроме того, диффузор снабжается штуцерами для предохранительного клапана, манометра и пробных кранов. Наконец, целесообразно каждый диффузор снабжать термометром и водомерными стеклами (8) для наблюдения за уровнем жидкости.

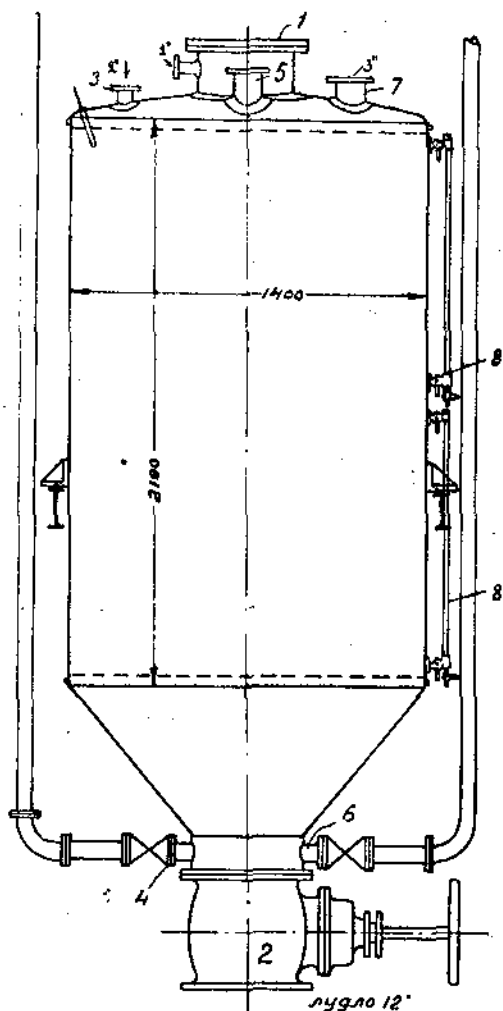
Устройство выгрузочного люка может быть различно. В прежние время диффузоры строились с боковыми выгрузочными люками, позднее — с отъемными нижними крышками. Можно применять задвижки Лудло, которые, однако, являются дорогой деталью аппарата.

Диффузоры бывают различных размеров. Наиболее часто практикуются диффузоры емкостью от 1 до 3 тонн кости. Следует предпочитать малоемкие диффузоры (1—1½-тонные), так как в меньших аппаратах процесс протекает быстрее и равномернее.

Диффузионная батарея и ее работа.

Для получения более концентрированных клеевых бульонов процесс диффузии производится не в отдельных аппаратах, а в нескольких, соединенных между собой соответственными трубопроводами аппаратах, составляющих диффузионную батарею. Все диффузоры, составляющие одну батарею, имеют одинаковые размеры и по конструкции вполне идентичны. Батарейная система работы позволяет вести процесс диффузии по принципу противотока, при котором чистый растворитель — свежая горячая вода — поступает на наиболее обесклеенную кость, извлекает из нее последние остатки клея, после чего получающийся слабый клеевой раствор (клеевой бульон) передается на кость, более богатую клейкими веществами. Отсюда бульон поступает на еще более богатую клеем кость и т. д. до тех пор, пока не попадет на самую свежую кость. Здесь бульон окончательно насыщается клеем и поступает в дальнейшую обработку. Этим способом получают концентрированные бульоны, что облегчает и удешевляет дальнейшее их упаривание до желаемой степени. Ниже мы увидим, что иногда для получения некоторой части высококачественного клея принцип противотока полностью не соблюдается. Количество диффузоров, составляющих батарею, колеблется от 3 до 6, причем кость подвергается чередующемуся воздействию пара и растворителя (горячей воды или слабого бульона) от 6 до 13 раз, а иногда и больше.

Рис. 13. Диффузор



Лудло 12"

Продолжительность одного воздействия на кость пара или растворителя клея колеблется в пределах от 10 минут до 2 часов. Продолжительность всего процесса диффузии зависит от метода работы, размеров диффузоров, подготовки сырья и т. д. Обычно считают полную оборачиваемость диффузора один раз в 24 часа. Давление пара, как правило, следует стремиться держать по мере возможности низким, начиная от 0,5 атм. для „первых паров“. По мере обесклеивания кости давление следующих паров может быть поднято. Наконец, давление последнего пара может быть доведено до 3 атм., так как при малых давлениях остатки клея из истощенной кости трудно извлекаются. Здесь нечего опасаться ухудшения качества последнего бульона, так как количество клея в нем настолько незначительно, что никакого влияния на качество всей массы клея он оказать не может.

Существует много различных схем работы диффузионных батарей, и каждый производитель имеет возможность комбинировать схему, применяясь к местным условиям. Необходимо только соблюдать основные принципы, изложенные выше.

Для примера приведем описание следующих схем работы диффузионной батареи. На рис. 40 (см. стр. 85) изображена схема работы диффузионной батареи, состоящей из 6 диффузоров. По данной схеме кость подвергается чередующемуся воздействию пара и воды по 13 раз (тринадцативодная система). Давление пара рекомендуется распределить согласно следующей таблице:

Таблица 16

№№ паров	Давление
1,2,3	0,5 атм.
4,5,6	1,0 „
7,8,9	1,5 „
10,11,12	2,0 „
13	3,0 „

Для большей ясности опишем процесс так, как будто батарея не загружена костью и начинает работать вновь. В основных чертах процесс протекает следующим образом: подлежащая обесклеиванию кость при помощи тех или иных транспортных механизмов или из бункеров, расположенных непосредственно над диффузорами, загружается в диффузор № 1 и заполняет весь его объем до загрузочного люка.

При загрузке стараются, по мере возможности, верхушку конуса падающей кости разбить и разравнять. После этого загрузочный люк закрывают и открывают полностью нижнюю паровую трубу (4) (см. рис. 39), оставив при этом трубу для выхода пара (7) тоже открытой. Эта первая операция имеет целью разогреть кость, удалить воздух, а также отогнать все дурно пахнущие летучие вещества, которые еще сохранились в кости. Операция продолжается около 15 мин. Получающееся при этой операции небольшое количество сконденсировавшейся клеевой воды собирается на дне диффузора (ее можно удалить и сохранить для выработки некоторого количества клея второго сорта); если же кость была предварительно хорошо промыта, то нет необходимости в удалении клеевой жидкости из диффузора. После этой подготовительной операции закрывают паровые трубы (4 и 7), дают давлению пара через штуцер (3) подняться до 0,5 атм. (110° Ц), после

Время	НН Диффузоров					
	1	2	3	4	5	6
0 - 0 ⁴⁵	П ₁	св ₁₃	П ₁₁	в ₈	П ₆	в ₃
0 ⁴⁵ - 1 ³⁵	в ₁		в ₁₁	П ₁	в ₈	П ₄
1 ³⁵ - 2 ²⁵	П ₂		П ₁₂	в ₉	П ₁	в ₄
2 ²⁵ - 3 ¹⁵	в ₂		св ₁₂	П ₁₀	в ₇	П ₆
3 ¹⁵ - 4	П ₃		П ₁₃	в ₁₀	П ₂	в ₅
4 - 4 ⁴⁵	в ₃	П ₁	св ₁₃	П ₁₁	в ₈	П ₄
4 ⁴⁵ - 5 ³⁵	П ₄	в ₁		в ₁₁	П ₉	в ₆
5 ³⁵ - 6 ²⁵	в ₄	П ₂		П ₁₂	в ₉	П ₁
6 ²⁵ - 7 ¹⁵	П ₅	в ₂		св ₁₂	П ₁₀	в ₇
7 ¹⁵ - 8	в ₅	П ₃		П ₁₃	в ₁₀	П ₂
8 - 8 ⁴⁵	П ₆	в ₃	П ₁	св ₁₃	П ₁₁	в ₈
8 ⁴⁵ - 9 ³⁵	в ₆	П ₄	в ₁		в ₁₁	П ₉
9 ³⁵ - 10 ²⁵	П ₇	в ₄	П ₂		П ₁₂	в ₉
10 ²⁵ - 11 ¹⁵	в ₇	П ₅	в ₂		св ₁₂	П ₁₀
11 ¹⁵ - 12	П ₈	в ₅	П ₃		П ₁₃	в ₁₀
12 - 12 ⁴⁵	в ₈	П ₆	в ₃	П ₁	св ₁₃	П ₁₁
12 ⁴⁵ - 13 ³⁵	П ₉	в ₆	П ₄	в ₁		в ₁₁
13 ³⁵ - 14 ²⁰	в ₉	П ₁	в ₄	П ₂		П ₁₂
14 ²⁰ - 15 ¹⁵	П ₁₀	в ₇	П ₅	в ₂		св ₁₂
15 ¹⁵ - 16	в ₁₀	П ₂	в ₅	П ₃		П ₁₃
16 - 16 ⁴⁵	П ₁₁	в ₈	П ₆	в ₃	П ₁	св ₁₃
16 ⁴⁵ - 17 ³⁵	в ₁₁	П ₃	в ₆	П ₄	в ₁	
17 ³⁵ - 18 ²⁵	П ₁₂	в ₉	П ₇	в ₄	П ₂	
18 ²⁵ - 19 ¹⁵	св ₁₂	П ₁₀	в ₇	П ₅	в ₂	
19 ¹⁵ - 20	П ₁₃	в ₁₀	П ₈	в ₅	П ₃	
20 - 20 ⁴⁵	св ₁₃	П ₁₁	в ₈	П ₆	в ₃	П ₁
20 ⁴⁵ - 21 ³⁵		в ₁₁	П ₉	в ₆	П ₄	в ₁
21 ³⁵ - 22 ²⁵		П ₁₂	в ₉	П ₁	в ₈	П ₄
22 ²⁵ - 23 ¹⁵		св ₁₂	П ₁₀	в ₇	П ₅	в ₂
23 ¹⁵ - 24		П ₁₃	в ₁₀	П ₈	в ₅	П ₃

Обозначения П - пар

в - паразитирующие булбы

Рис. 40. Схема работы диффузионной батареи

В - булбы, идущие на выпаривание

св - свежая вода

чего трубу (3) закрывают и оставляют диффузор под давлением в течение 45—50 мин. По данной схеме это соответствует периоду времени от 0 час. до 0 час. 45 мин. а сама операция обозначена через Π_1 (пар первый).

Эта обработка кости паром имеет целью превратить часть оссеина кости в глютин (клей). По истечении 45 мин. пар выпускают, открывая трубу (7), и когда давление пара упадет до атмосферного, в диффузор подается по трубопроводу (5) свежая горячая вода, нагретая до кипения. Последняя поступает в диффузор самотеком из специальных питательных баков, расположенных значительно выше диффузоров. Обогрев воды в этих баках производится открытым отработанным паром, выпускаемым из диффузоров. Количество подаваемой в диффузор воды должно быть таким, чтобы ее уровень в диффузоре совпал с уровнем кости. Вода в диффузоре оставляется на период времени 0 час. 45 мин.—1 час. 35 мин. и растворяет в себе образовавшийся клей.

Необходимо сделать оговорку, что фактическое время пребывания пара или воды в диффузоре составляет по данной схеме не 45—50 мин., а несколько меньше (минут 40), так как время заполнения диффузора паром, равно как и потребное время для подачи воды или перегонки бульона из одного диффузора в другой, включено сюда же.

Полученный в диффузоре клеевой бульон, обозначенный на схеме через B_1 (жирным шрифтом) содержит 8—12% товарного клея и давлением пара, выпускаемого в диффузор через трубу (3), перегоняется в специальный приемник для бульонов по трубе (6). Небольшая концентрация этого бульона объясняется пуском батарей, так как в диффузор была подана свежая вода вместо циркуляционного бульона из соседних диффузоров. По мере выделения следующих диффузоров концентрации клеевых бульонов, подлежащих упариванию, будут возрастать и при нормальной работе всей батареи они будут колебаться в пределах 18—20%.

В следующий промежуток времени (1 час. 35 мин.—2 час. 25 мин.) обесклеиваемая кость в диффузоре № 1 подвергается обработке вторым паром (Π_2) давлением 0,5 атм. Затем пар выпускается и образовавшийся клей выщелачивается новой порцией свежей горячей воды. Эта операция соответствует промежутку времени 2 час. 25 мин.—3 час. 15 мин. Полученный клеевой бульон второй, обозначенный на схеме через B_2 (жирным шрифтом) содержит 8—10% товарного клея и удаляется из диффузора так же, как и первый бульон. После этого (3 час. 15 мин.—4 час.) в аппарат дается третий пар (Π_3) давлением 0,5 атм. К 4 час. диффузор № 2 уже загружен костью и подготовлен к процессу, точно так же, как описано для диффузора № 1. В следующий промежуток времени (4 час.—4 час. 45 мин.) кость в диффузоре № 1 выщелачивается третьей порцией свежей горячей воды, а кость в диффузоре № 2 подвергается обработке первым паром в 0,5 атм. (Π_1). Полученный в диффузоре № 1 клеевой бульон — B_3 , обозначенный нормальным шрифтом, не подлежит упариванию, а давлением пара перегоняется (показано стрелкой) в предварительно освобожденный от первого пара диффузор № 2, где он обогащается клеем. Диффузор № 1 ставится на четвертый пар в 1 атм. (Π_4). Пребывание четвертого пара в диффузоре № 1 и первой воды (бульона) в диффузоре № 2 соответствует промежутку времени 4 час. 45 мин.—5 час. 25 мин. Обогащенный в диффузоре № 2 клеевой бульон (B_4) поступает в приемник.

В следующий период времени (5 час. 35 мин.—6 час. 25 мин.) кость в диффузоре № 1 выщелачивается четвертой горячей водой (B_4), а диффузор № 2 находится под вторым паром, давлением 0,5 атм. (Π_2). После этого (6 час. 25 мин.—7 час. 15 мин.) четвертая вода (бульон) из диффузора № 4 насыщается клеем в диффузоре № 2, в последнем она уже обозначена через B_5 (второй бульон), а диффузор № 1 находится под пятым паром (Π_5) давлением 1 атм. От 7 час. 15 мин. до 8 час. 0 мин. кость в диффузоре № 1 выще-

лывается пятой свежей горячей водой, а диффузор № 2 заполнен третьим паром в 0,5 атм. (П₃). К 8 часам диффузор № 3 загружен костью, продукт паром и готов к процессу. С 8 час. до 8 час. 45 мин. в работе уже находятся три диффузора, причем диффузор № 1 находится под шестым паром (П₆) давлением в 1 атм., кость в диффузоре № 2 вышелащивается третьей водой (В₃), бывшей в диффузоре № 1 пятой водой, и диффузор № 3 находится под первым паром (П₁).

В следующие промежутки времени (8 час. 45 мин. — 9 час. 35 мин., 9 час. 35 мин. — 10 час. 25 мин., 10 час. 25 мин. — 11 час. 15 мин., 11 час. 15 мин. — 12 час.) процесс продолжается по этому же принципу, по-прежнему по схеме, т. е. продолжается чередование пара и воды в каждом диффузоре, причем свежая вода поступает только в диффузор № 1, откуда она в виде слабого клеевого бульона поступает во второй диффузор, из последнего обогащенный бульон поступает в диффузор № 3, откуда он направляется в приемник. К 20 час. включается диффузор № 6, с какового момента начинается полная работа батареи.

При нормальной работе батареи по данной схеме, из питательного бака подаются только две свежие воды, а именно—двенадцатая и тринадцатая. Эти воды проходят поочередно через все диффузоры, т. е. двенадцатая вода становится последовательно десятой, восьмой, шестой, четвертой и второй водой, после чего поступает в приемник. Тринадцатая вода, пройдя также через все диффузоры, становится последовательно одиннадцатой, девятой, седьмой, пятой, третьей и первой водой; первой водой она попадает на свежую кость, загруженную в тот же самый диффузор, откуда она начала циркулировать в качестве тринадцатой воды, после чего она поступает в приемник. Концентрация бульонов (содержание товарного клея), идущих на упаривание, по этой схеме колеблется в следующих пределах: для первого бульона—18—20%, для второго—16—18%. Концентрация „вод“ (бульонов) не идущих на упаривание (циркуляционных), начиная от третьей и кончая тринадцатой, обыкновенно равна соответственно 11—10—9—8—7—6—5—4—3—2—1%. Вес каждого поступающего в приемник бульона приблизительно равен $\frac{1}{4}$ веса загруженной в диффузор сухой кости. Таким образом, вес первых двух бульонов, идущих на упаривание, равен полуторному весу загруженной кости. Это и соответствует выходу клея из хорошо полированной кости, который составляет около 27% от ее веса. На самом деле, мы имеем со 100 кг полированной кости $\frac{150 \times 18}{100} = 27$ кг, где 150 — вес бульона со 100 кг кости, а 18—средняя его концентрация.

Иногда в целях получения двух сортов клея бульоны обрабатывают отдельно. При этом клей, получаемый из первого бульона, обладает лучшими качествами.

В остальном необходимо соблюдать следующие условия: температура свежей воды, поступающей из питательного бака, должна колебаться в пределах 90—100° Ц (вода в баке кипит, но часть тепла она теряет по пути в диффузор). Температура циркулирующих бульонов обыкновенно также колеблется в пределах 90—100° Ц. Тепловые потери циркулирующих бульонов покрываются за счет тепла, сообщаемого кости чередующимися парами. В случае охлаждения бульона до температуры ниже 90° Ц его можно подогреть помощью открытого пара, выпускаемого в диффузор через штуцер (4). Во избежание потерь тепла необходимо изолировать диффузоры толстым слоем изоляционного материала.

Уровень заливаемой в диффузор свежей воды, как уже указывалось выше, должен совпадать приблизительно с уровнем кости. Но уровень последней не остается постоянным в течение всего процесса; по мере прохождения бульонов через кость последняя становится все рыхлее и заметно

сидится. Все это должно быть принято во внимание и по мере обесклеивания уровень воды должен соответствующим образом уменьшаться, иначе получается слишком много бульона, который не помещается в диффузоре со свежей костью, и, помимо этого, при несоблюдении этих условий понижаются концентрации бульонов.

Во избежание загрязнения бульонов, передача их из диффузора в диффузор должна производиться в не слишком короткое время (5—10 мин.) при возможно малом давлении, для чего диаметры бульонных труб должны быть соответствующим образом рассчитаны. Все трубопроводы должны быть расположены таким образом, чтобы их краны были устроены на высоте 1,5 м от пола, т. е. чтобы они были на виду и удобны для обслуживания.

В работе должно быть соблюдено основное правило—регулярность операций, которая является единственным средством для рационального использования сырья и обеспечивает постоянство качества готового продукта.

Обесклеенная кость (паренка) выгружается в помещение, расположенное под диффузорным отделением. При выгрузке из паренки выделяются неприятные пары и газы, поэтому, во избежание попадания их в диффузорное отделение, последнее должно быть хорошо изолировано от помещения выгрузки. Выгруженная паренка содержит около 60 % сухого вещества (преимущественно трикальций-фосфат) и около 40 % „влаги“—бульона с содержанием около 1 % клея (тринадцатый бульон). Количество теряемого с паренкой клея может быть подсчитано следующим путем: в 100 кг сырой паренки содержится: $\frac{100 \cdot 40}{100} = 40$ кг 1 % бульона, что составляет

$$\frac{40 \cdot 1}{100} = 0,4 \text{ кг сухого клея.}$$

По практическим данным, выход сухой паренки составляет около 50 % по весу сырой кости; отсюда, выход сырой паренки от веса сырой кости составит $\frac{50 \cdot 100}{60} = 83\%$, а потеря клея в % от сырой кости равна

$$\frac{0,4 \cdot 83}{100} = 0,33\%.$$

Контроль процесса диффузии осуществляется путем измерения объемов и концентрации бульонов, идущих на упаривание. Кроме того, степень обесклеивания кости контролируется определением содержания азота в паренке. При нормальной работе содержание азота в паренке колеблется в пределах 0,6—0,8 % от сухого вещества обесклеенной кости. Если исходить из того, что одна весовая часть азота соответствует 5,56 весовым частям клея (коэффициент 5,56 получается из расчета, что содержание азота в клее приблизительно 18%, отсюда $\frac{100}{18} = 5,56$), то количество клейдающего

вещества (в переводе на клей), остающегося в паренке равно $5,56 \times 0,7 = 3,90\%$ (приблизительно) от веса сухой паренки, но так как выход последней равен 50 % (приблизительно) от веса сырой кости, то потеря клея по отношению к сырой кости будет составлять $\frac{50 \times 3,90}{100} = 1,95\%$. В действи-

тельности же, остающийся в паренке азот не дает правильного представления о потерях клея, так как после многократного воздействия на кость пара содержание азота в паренке характеризует содержание в ней не только глина, но и продуктов его распада.

Удельные расходы (для процесса диффузии) пара и воды на одну тонну товарного сухого клея могут быть приняты следующие: пара—2—3 тонны, воды—6—8 тонн.

Время	Диффузоров					
	1	2	3	4	5	6
0 - 1	Π_1	сВ ₈	Π_1	В ₈	Π_4	сВ ₂
1 - 2 ³⁰	сВ ₁		В ₁	Π_6	В ₄	Π_3
2 ³⁰ - 3 ³⁰	Π_2		Π_3	В ₃	Π_5	В ₃
3 ³⁰ - 5	сВ ₂	Π_1	сВ ₃	Π_7	В ₅	Π_4
5 - 6 ³⁰	Π_3	сВ ₁		В ₁	Π_6	В ₄
6 ³⁰ - 7 ⁴⁰	В ₃	Π_2		Π_8	В ₆	Π_5
7 ⁴⁰ - 9	Π_4	сВ ₂	Π_1	сВ ₃	Π_7	В ₅
9 - 10 ²⁰	В ₄	Π_3	сВ ₁		В ₁	Π_6
10 ²⁰ - 11 ⁴⁰	Π_5	В ₃	Π_2		Π_8	В ₆
11 ⁴⁰ - 13	В ₅	Π_4	сВ ₂	Π_1	сВ ₃	Π_7
13 - 14 ²⁰	Π_6	В ₄	Π_3	сВ ₁		В ₁
14 ²⁰ - 15 ⁴⁰	В ₆	Π_5	В ₃	Π_2		Π_8
15 ⁴⁰ - 17	Π_7	В ₅	Π_4	сВ ₂	Π_1	сВ ₃
17 - 18 ²⁰	В ₁	Π_6	В ₄	Π_3	сВ ₁	
18 ²⁰ - 19 ⁴⁰	Π_8	В ₆	Π_5	В ₃	Π_2	
19 ⁴⁰ - 21	сВ ₄	Π_7	В ₅	Π_4	сВ ₂	Π_1
21 - 22		В ₁	Π_6	В ₄	Π_3	сВ ₁
22 - 23		Π_8	В ₆	Π_5	В ₃	Π_2
23 - 24		сВ ₁	Π_4	В ₅	Π_7	сВ ₂

Побозначения:

 Π - парРис. 41. Схема работы
диффузионной батареи

В - переходящие булбоны (циркуляционные)

В - булбоны, идущие на выпаривание

сВ - свежая вода

На рис. 41 приведена схема работы шестидиффузорной батареи по системе трех бульонов (три первых бульона поступают в приемник), причем первые два бульона получают воздействием свежей воды на свежую кость (без циркуляции), а третий бульон является циркуляционным. Получающийся по этому способу из первых двух бульонов клей обладает высокими качествами. Клей же из третьего бульона обладает более низкими качествами (ниже нормального). Концентрация бульона колеблется от 8 до 12%, что связано с некоторым увеличением расхода пара на упаривание и необходимостью иметь относительно более мощную выпарнуюставку. Однако, принимая во внимание высокие качества клея, получаемого из первых двух бульонов, количество которых примерно составляет 60% от общего выхода, возрастание стоимости упаривания не должно служить препятствием к применению этого способа. По описываемой схеме кость подвергается воздействию пара, равно как и воды, восемь раз, причем первая, вторая и восьмая вода берутся свежими из питательного бака. Остальные—циркуляционные.

Полная продолжительность работы каждого диффузора (с нагрузкой и выгрузкой) равна 24 час., причем время распределяется следующим образом: первые два пара (P_1 и P_2) по 1 час. (2 час.), первые две воды по 1 час. 30 мин. (3 час.). Остальные 6 вод и 6 паров по 1 час. 20 мин. (16 час.); загрузка и выгрузка продолжаются 3 час. В остальном процесс аналогичен описанному выше и понятен по схеме.

Глава VII

ОСВЕТЛЕНИЕ И УПАРИВАНИЕ КЛЕЕВЫХ БУЛЬОНОВ

Клеевые бульоны, полученные в диффузорах, направляются в приемник, откуда поступают для упаривания в вакуум-аппараты. Продолжительность пребывания бульонов в приемниках должна быть сведена к минимуму во избежание загнивания. При прохождении из диффузора в диффузор бульоны проходят последовательно через значительные слои обесклеиваемой кости и таким путем в значительной мере очищаются (фильтруются). Специальные фильтры, где фильтрующим слоем является уголь, целлюлоза и т. п., в производстве костяного клея до сих пор не находят широкого применения ввиду того, что большие количества клеевых бульонов осложняют проведение операции фильтрования и требуют оборудования фильтров с большой фильтрующей поверхностью. Подробное описание существующих методов осветления и фильтрования клеевых бульонов и их сравнительная оценка даны в части 4 („Производство мездрового клея“).

Полученные в диффузорах клеевые бульоны обладают сравнительно небольшой концентрацией (10—20%), чем обуславливаются их низкие температуры желатинизации и плавления. Для получения из бульонов товарного сухого клея необходимо указанные бульоны упаривать до такой концентрации, при которой возможно практически осуществить процессы желатинизации и сушки. Упаривание бульонов, в зависимости от их физико-химических свойств, обычно производится до концентрации 35—45%. (Концентрация бульона обычно выражается в процентах товарного сухого клея, отнесенных к весу бульона). Чем качество клея выше, тем соответственно ниже может быть предельная концентрация, до которой нужно доводить клеевой бульон при упаривании. Принимая во внимание влияние метеорологических условий на процессы желатинизации и сушки, упаривание бульонов в жаркое время года при прочих равных условиях приходится доводить до относительно больших концентраций, чем в холодное время. Увеличением концентрации клеевых бульонов достигается повышение температуры застывания и плавления, чем облегчается проведение процессов желатинизации и сушки.

Подсчет количества воды, удаляемой при упаривании, можно произвести следующим способом:

Примем следующие обозначения:

B_1 — вес бульона до упаривания

a — весовое количество товарного клея в бульоне

K_1 — первоначальная концентрация бульона $= \frac{a}{B_1} \cdot 100$

B_2 — вес бульона после упаривания

K_2 — конечная концентрация бульона (после упаривания) $= \frac{a}{B_2} \cdot 100$

Отсюда:

$$W — \text{вес удаляемой воды} = B_1 - B_2 \dots \dots \dots (1)$$

$$B_1 = \frac{a}{K_1} 100; B_2 = \frac{a}{K_2} 100; W = \frac{a}{K_1} 100 - \frac{a}{K_2} 100$$

$$W = a 100 \left(\frac{1}{K_1} - \frac{1}{K_2} \right) \dots \dots \dots (2)$$

$$W = a 100 \left(\frac{K_2 - K_1}{K_1 K_2} \right) \dots \dots \dots (3)$$

$$W = B_1 \left(\frac{K_2 - K_1}{K_2} \right) \dots \dots \dots (3')$$

Концентрирование клеевых бульонов при атмосферном давлении (в открытых сосудах) нецелесообразно так как даже кратковременное нагревание бульона до 100°C связано с расщеплением основной массы глутина, следствием чего является потеря бульоном способности к желатинированию.

Поэтому концентрирование необходимо производить в закрытой системе при пониженном давлении, что дает возможность не подвергать бульон действию высокой температуры. Для концентрирования (упаривания) клеевых бульонов при пониженном давлении применяются вакуум-аппараты различных систем и конструкций, одно- двух- и трехкорпусные вакуум-аппараты как периодически, так и непрерывно действующие.

На рис. 42 представлен однокорпусный аппарат системы Роберта. Он представляет собой железный цилиндрический резервуар с внутренними поперечными перегородками (1) из толстого железа, в которые ввальцованы железные дымогарные трубки (2). В центре имеется широкая труба для циркуляции. Клеевой бульон заполняет внутреннее пространство трубок, как показано на рисунке, а в пространство между трубками поступает обогревающий пар. Верхняя часть (3) вакуум-аппарата соединяется при помощи трубы с оросительным конденсатором, где

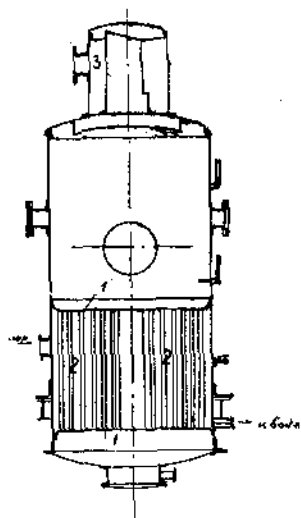


Рис. 42 Вакуум-аппарат сис. Роберта.

соковой пар отдает свое тепло воде и удаляется через барометрическую трубу в канализацию. Для поддержания вакуума конденсатор соединяется с вакуум-насосом. Производительность указанного вакуум-аппарата колеблется от 12 до 15 кг испаряемой воды в час с 1 кв. м поверхности нагрева. Расход пара составляет 1,05—1,15 кг на 1 кг удаляемой воды. Расход охлаждающей воды равен 20—30 кг на 1 кг испаренной воды и зависит главным образом от ее температуры. Разрежение обычно держится 65—70 см ртутного столба, и температура кипения клеевого бульона колеблется от 50 до 55° Ц. Как указано выше, тепло испаряемой воды (сокового пара) воспринимается в конденсаторе охлаждающей водой и неиспользованное отводится в канализацию. Между тем, это тепло можно использовать для испарения воды из бульона, если соковой пар направить в обогревающее пространство другого аппарата. Эту мысль впервые предложил и осуществил Рилле (Rillieux) по схеме многократного выпаривания для использования тепла соковых паров. Схема многократного выпаривания представлена на рис. 43 и заключается в том, что греющий пар поступает

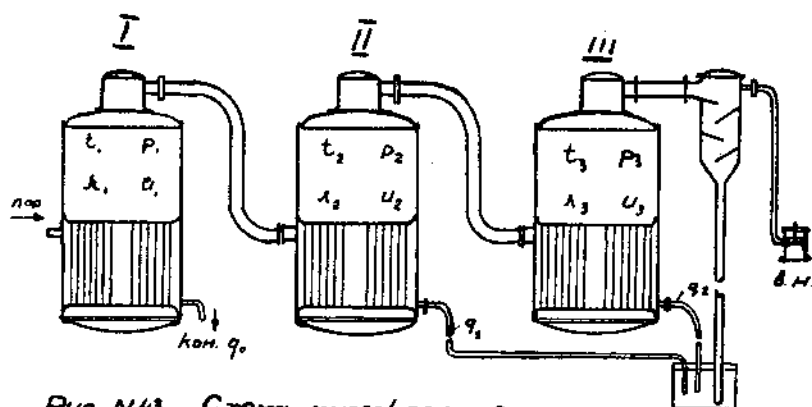


Рис. N 43 Схема многократного выпаривания.

в обогревающее пространство первого корпуса (I) и при помощи поверхности нагрева трубок передает тепло клеевому бульону. Образующийся соковой пар направляется по трубе в обогревающее пространство II корпуса и там отдает свое тепло бульону. Отдача тепла соковым паром во II корпусе возможна лишь в случае наличия перепада температур обогревающего пара (сокового пара I корпуса) и бульона во II корпусе. Для этой цели устанавливают разрежение во II корпусе выше, чем в I. Получившийся во II корпусе соковой пар передается в обогревающее пространство III корпуса, где также происходит отдача тепла благодаря перепаду температур, так как разрежение в III корпусе больше, чем во II. По данной схеме соковой пар из III корпуса направляется в конденсатор, где и отдает свое тепло воде. Если обозначим через

- t_0 — температуру обогревающего пара
- P_0 — давление " "
- λ_0 — теплосодержание " "
- q_0 — теплосодержание конденсата
- A — количество введенного пара
- r_0 — тепло испарения обогревающего пара
- t_1, t_2, t_3 — температуры соковых паров в I, II, III корпусах
- P_1, P_2, P_3 — давление соковых паров в I, II, III корпусах
- $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ — теплосодержание соковых паров в I, II, III корпусах

q_1, q_2, q_3 — теплосодержание конденсата соковых паров в I, II, III корпусах

a, b, c — количество полученных соковых паров в I, II и III корпусах,

r_1, r_2, r_3 — тепло испарения соковых паров в I, II и III корпусах, то предположив, что нет потери тепла в окружающее пространство и при исключении тепла, освобождающегося из бульона вследствие понижения его температуры, получим следующие уравнения:

$$A(\lambda_0 - q_0) = a(\lambda_1 - q_1) \quad (4)$$

$$a(\lambda_1 - q_1) = b(\lambda_2 - q_2) \quad (5)$$

$$b(\lambda_2 - q_2) = c(\lambda_3 - q_3) \quad (6)$$

Складывая левые и правые части почленно получаем:

$$A(\lambda_0 - q_0) = c(\lambda_3 - q_3) \quad (7)$$

а так как $(\lambda_0 - q_0)$ и $(\lambda_3 - q_3)$ выражают теплоту испарения греющего пара и последнего сокового пара, то

$$Ar_0 = cr_3 \quad (8)$$

Отсюда количество получаемого сокового пара в III корпусе пропорционально количеству греющего пара и отношению теплоты испарения греющего пара к теплоте испарения сокового пара в III корпусе.

Заменяя подобным образом соответствующие разности $(\lambda - q)$ в уравнениях 4, 5 и 6 на теплоту испарения, получим:

$$a = A \frac{r_0}{r_1}; \quad b = A \frac{r_0}{r_2}; \quad c = A \frac{r_0}{r_3},$$

или складывая почленно получим:

$$a + b + c = Ar_0 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3} \right) \quad (9)$$

$$\text{или } a + b + c = Ar_0 K \quad (10)$$

По указанному уравнению можно подсчитать количество конденсата, полученного в данной установке от введения греющего пара при тех разрежениях, которые имеются в каждом корпусе аппарата. Количество конденсата $(a + b + c)$ получается из первоначального бульона от действия греющего пара A , а поэтому эту часть процесса выпаривания иногда называют „внешним выпариванием“, в отличие от „внутреннего выпаривания“, которое идет за счет тепла самого бульона. Это тепло выделяется вследствие охлаждения бульона при переходе из корпуса в корпус. Подсчет количества конденсата, получаемого за счет указанного тепла, можно произвести следующим образом. Предположив, что теплоемкость клея равна теплоемкости воды, обозначим через:

B_1, B_2, B_3 — количество бульонов, поступающих в I, II и III корпус

U_1, U_2, U_3 — теплоемкость бульонов, выходящих из I, II и III корпусов

U_0 — теплоемкость бульона, питающего I корпус

D_1, D_2, D_3 — количество тепла, выделенного в I, II и III корпусах за счет охлаждения бульонов.

В I корпусе количество тепла:

$$D_1 = B_1 (U_0 - U_1) \dots \dots \dots (11)$$

это тепло испарит количество a_1 пара, следовательно:

$$a_1 r_1 = D_1 = B_1 (U_0 - U_1); a_1 = B_1 \left(\frac{U_0 - U_1}{r_1} \right) \dots \dots \dots (12)$$

Во II корпусе количество бульона равно:

$$B_2 = B_1 - (a + a_1) \text{ (с теплоемкостью } U_1)$$

При понижении давления бульон выделит тепла

$$D_2 = B_2 - (a + a_1)(U_1 - U_2) \dots \dots \dots (13)$$

Это тепло испарит количество b_1 пара во II корпусе

$$b_1 = [B_2 - (a + a_1)] \frac{(U_1 - U_2)}{r_2} \dots \dots \dots (14)$$

Соковой пар a_1 испарит во II корпусе b'_1 пара:

$$a_1 r_1 = b'_1 r_2, \text{ т. е. } b'_1 = \frac{a_1 r_1}{r_2} \dots \dots \dots (15)$$

Таким образом:

В III корпус перейдет количество сокового пара $b + b_1 + b'_1$

Во II корпусе останется B_3 бульона, который перейдет в III корпус:

$$B_3 = B_2 - (a + a_1) - (b + b_1 + b'_1)$$

Соковой пар $(b_1 + b'_1)$ испарит сокового пара III корпуса:

$$c_1 = \frac{(b_1 + b'_1) r_2}{r_3} \dots \dots \dots (16)$$

Количество тепла выделится в III корпусе от понижения разрежения:

$$D_3 = [B_3 - (a + a_1) - (b + b_1 + b'_1)] (U_3 - U_1)$$

которое испарит сокового пара c_1 :

$$c_1 = [B_3 - (a + a_1) - (b + b_1 + b'_1)] \frac{U_3 - U_2}{r_3} \dots \dots \dots (17)$$

По приведенным формулам можно подсчитать количество получаемого конденсата от „внутреннего испарения“:

$$N = a_1 + b_1 + b'_1 + c_1 + c'_1 \dots \dots \dots (18)$$

Более подробные и точные данные можно найти в книге Мэллера¹.

В практике клееваренного дела получили распространение как 2-корпусные, так и (в последнее время) беспрерывно действующие 3-корпусные аппараты системы Виганда.

¹ Г. Мэллер, Теоретический расход тепла на нагрев, выпаривание, уваривание и получение механической энергии в свеклосахарном производстве. Перевод И. А. Кухаренко.

Для 2-корпусного аппарата имеем следующие техно-экономические показатели:

Испарительность 10—12 кг воды с 1 кв. м поверхности нагрева.

Расход пара—0,65—0,7 кг на 1 кг испаренной воды.

„ воды—12—15 кг на 1 кг испаренной воды.

Разрежение в I корпусе—40—45 см ртутного столба.

„ во II „ —65—70 см ртутного столба.

Температура кипения бульона в I корпусе—70—75°C.

„ „ „ во II „ —50—55°C.

Продолжительность упаривания бульона в 2-корпусном аппарате в зависимости от поверхности нагрева и емкости аппарата колеблется от 1 до 1,5 час. Более совершенным вакуум-аппаратом является 3-корпусный вакуум-аппарат системы Виганда, представленный на рис. 44. Аппарат

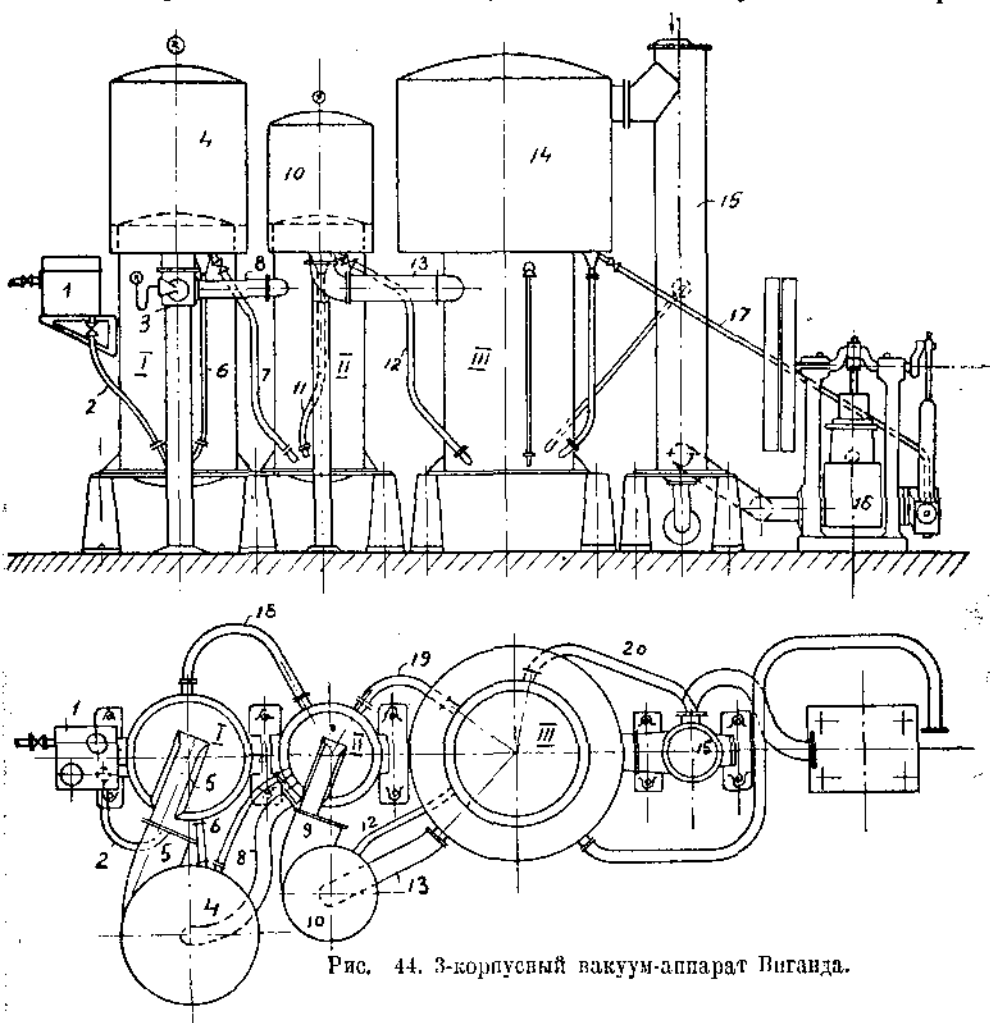


Рис. 44. 3-корпусный вакуум-аппарат Виганда.

состоит из трех корпусов, отмеченных на рисунке цифрами I, II и III. У I корпуса находится приемная коробка (1), в которой находится поплавковый регулятор уровня бульона. Указанный поплавковый регулятор держит определенный уровень бульона как в самой коробке, так и во всем аппарате. Из приемной коробки бульон поступает в I корпус по трубе (2),

снабженной дроссельным клапаном. Корпуса представляют собой вертикальные цилиндры с внутренними днищами, в которые ввальцованы медные трубки. Пар подводится в обогревающее пространство I корпуса через особый инжектор (3), который может засасывать также часть сокового пара, полученного в I корпусе. Передача тепла в вертикальных трубках происходит очень интенсивно. Образующиеся в трубках пузырьки сокового пара поднимаются вверх, увлекая за собой бульон в виде пены, которая в верхней части трубок распадается с образованием бульона в виде мелких капелек. Капли увлекаются током сокового пара в отделитель (4) I корпуса. Это характерное явление испарения бульона в вертикальных трубках с разложением пены является отличительным преимуществом вакуум-аппаратов системы Виганда. Соковой пар, полученный в I корпусе, направляется по трубе (5) в отделитель (4), где происходит отделение увлеченных капелек бульона от сокового пара. Образующийся из капелек бульон может обратно поступать в рабочее пространство I корпуса по трубе (6) или же по трубе (7) поступает в рабочее пространство II корпуса. Соковой пар по трубе (8) направляется в обогревательное пространство II корпуса. II корпус также представляет собой вертикальный цилиндр с медными трубками и обогревается исключительно соковым паром из I корпуса. Полученный соковой пар II корпуса направляется трубой (9) в отделитель (10), где он освобождается от капелек бульона. Отделившийся бульон стекает вниз и по трубе (11) может обратно поступить в рабочее пространство II корпуса или переходит по трубе (12) в рабочее пространство III корпуса.

Соковой пар II корпуса из отделителя (10) поступает по трубе (13) в обогревательное пространство III корпуса. В III корпусе происходит тот же процесс, что в I и II корпусах, и упаривание бульона доводится до соответствующей концентрации. Отделитель третьего корпуса (14) расположен на верхней части самого корпуса и представляет с III корпусом одно целое. Полученный в III корпусе соковой пар проходит упомянутый отделитель, освобождается от капелек бульона и направляется в поверхностный холодильник (15), где и конденсируется. Из холодильника конденсат откачивается мокровоздушным вакуум-насосом (16) в канализацию. Из III корпуса упаренный клеевой бульон по трубе (17) выкачивается специальным насосом.

Конденсат, полученный в обогревательном пространстве I корпуса, частично выводится наружу посредством конденсационного горшка, а другая часть по трубе (18) поступает в нижнюю часть обогревательного пространства II корпуса. Откуда конденсат (вместе с конденсатом II корпуса) поступает по трубе (19) в нижнюю часть обогревательного пространства III корпуса. Весь поступивший конденсат и конденсат III корпуса откачивается по трубе (20) мокровоздушным насосом наружу. Фланцы труб (18, 19 и 20) снабжены специальными диафрагмами, регулирующими отвод конденсата. На практике аппараты системы Виганда хорошо себя зарекомендовали. Они имеют следующие преимущества:

- 1) непрерывность работы;
- 2) непродолжительное пребывание бульона в аппарате (колеблется от 10 до 15 мин.), что благоприятно отражается на качестве клеевого бульона;
- 3) высокую производительность аппарата—до 20 кг испаренной воды с 1 кв. м поверхности нагрева в час;
- 4) низкий удельный расход греющего пара (от 0,35 до 0,4 кг на 1 кг испаренной воды).

Температуры кипения и соответствующие им разрежения распределяются следующим образом:

в I корпусе	93° Ц — 0,2 атм.
во II "	77° Ц — 0,575 атм.
в III "	55° Ц — 0,84 атм.

Расход охлаждающей воды с температурой 10° Ц составляет 8—10 м на 1 м испаренной воды. Температура уходящей из конденсатора воды колеблется от 40 до 45° Ц. Аппарат, производительностью 1.800 м испаряемой воды в час, требует мотора в 6 HP. Аппарат после 24-часовой непрерывной работы желательно промывать содовой водой для очистки всех поверхностей от продуктов разложения клея. Необходимо также следить за насосом, откачивающим упаренный клеевой бульон. При остановке аппарата насос и прилегающие к нему трубопроводы должны быть тщательно промыты во избежание застывания в них клеевого бульона.

Глава VIII

КОНСЕРВИРОВАНИЕ И ОТБЕЛКА КОСТЯНОГО КЛЕЯ

Упаренный костяной бульон склонен быстро загнить; поэтому он должен по возможности немедленно подвергаться консервированию. С другой стороны, рынком предъявляются к клею известные требования в отношении цвета. Несмотря на то, что цвет не является показателем качества клея как склеивающего вещества, а наоборот—при слишком сильном отбеливании качество клея ухудшается, все же потребитель привык судить о качестве клея по его внешнему виду, и поэтому клеевой бульон в большинстве случаев подвергается также и отбелке.

Обычно эта операция производится одновременно с консервированием. Существует целый ряд консервирующих средств (борная кислота, салициловая кислота, сернистый ангидрид, цинковый купорос, фенол, бета-нафтол, пара-хлор-мета-крезол и др.), но из них наиболее употребительны сернистый ангидрид, бета-нафтол, „гротан“ (растворимая соль пара-хлор-мета-крезола) и цинковый купорос. Бета-нафтол и гротан употребляются в водном растворе в количестве около 200 г сухого вещества на 100 м сухого клея.

Некоторыми рекомендуется в качестве консервирующего средства для клея также смесь цинкового купороса и гротана. Как отбеливающее средство в последнее время стали применять перекись водорода. Однако в большинстве случаев для консервирования и отбелики костяного клея применяются сернистый газ (SO_2), сернистая кислота (H_2SO_3) и соли гидросернистой кислоты (гидросульфит натрия и гидросульфит цинка).

Перечисленные реагенты одновременно сочетают в себе прекрасные консервирующие и отбеливающие свойства, что и делает их почти незаменимыми в клееваренной промышленности.

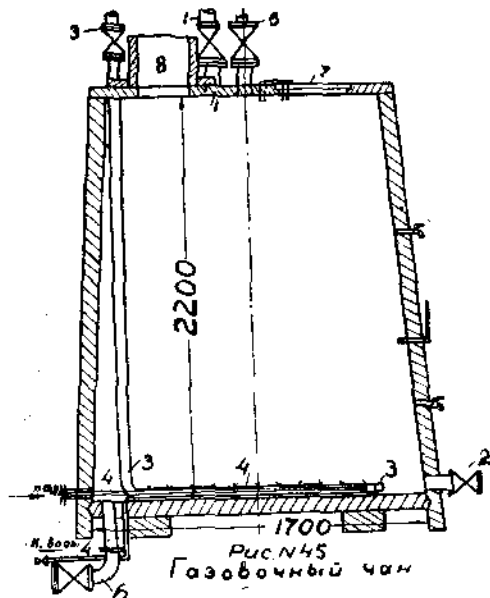
На практике обработка клея этими веществами производится следующим образом:

Обработка сернистым газом. Процесс производится в специальных, так называемых „газовочных“ чанах (рис. 45).

Закрытый деревянный чан, объемом в 3—5 куб. м, снабжается трубопроводами (1 и 2) для подачи упаренного бульона и спуска обработанного, свинцовым дырчатым змеевиком (3), расположенным на дне чана и служащим для пропуска газа, глухим свинцовым паровым змеевиком (4), служащим для поддержания соответствующей температуры в чане, водопроводом (5) для подачи горячей воды для периодической промывки чана,

трубопроводом (6) для спуска грязных промывных вод, люком (7) в крышке чана (лазом), вытяжной трубой (8), пробными кранами и другими мелкими деталями.

Чан заполняется бульоном не до краев, а примерно на $\frac{3}{4}$ его высоты, так как при процессе газовки имеет место пенообразование. Немедленно после подачи бульона в чан его начинают обрабатывать охлажденным и промытым (в скрубере) сернистым газом, поступающим из серной печи (см. гл. V) по свинцовому или чугунному трубопроводу и свинцовому дырчатому змеевику. (Применение железных труб недопустимо, так как получающиеся соединения железа с SO_2 окрашивают клей в темный цвет).



Скорость поступления газа должна соответствовать действительному поглощению его бульоном, иначе газ непроизводительно теряется и, кроме того, несмотря на наличие вытяжных устройств, в помещении создаются тяжелые условия для работы (SO_2 вызывает кашель и удушье). Степень газовки клея контролируется путем определения концентрации водородных ионов (рН),

которая обыкновенно доводится до значения 4,5—6.

В течение процесса, а также по его окончании, температура бульона должна поддерживаться около $55-60^\circ \text{C}$. Иногда ориентируются по продолжительности газовки (что, конечно, не показательно), или же для обработки определенного количества клея сжигают строго установленную навеску серы.

Несмотря на то, что летом клей подвержен большей опасности в отношении загнивания, чем зимой, и, следовательно, консервирование его должно было бы производиться в большей степени, тем не менее на практике часто имеет место обратное явление. Это объясняется тем, что чрезмерная кислотность клея, вызывающая понижение его физико-химических показателей—вязкости, температуры плавления и застывания (см. часть I, гл. II),—в летних условиях затрудняет работу завода (желатинизация, сушка). Необходимо все же отметить, что высокие сорта костяного клея, обладающие вообще хорошими физико-химическими свойствами, никаких опасений в этом отношении не вызывают и могут газоваться нормально.

Часто к клею во время его газовки добавляют некоторое количество цинковой пыли для образования гидросульфита цинка, обладающего высокими отбеливающими свойствами. Расход серы для обработки костяного клея сернистым газом колеблется в пределах 0,6—0,8% от веса сухого клея. Цинковой пыли, обыкновенно, расходуется 0,1—0,2% от веса сухого клея.

Обработка гидросульфитами. Гидросульфиты представляют собой соли гидросернистой кислоты ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$). Гидросернистую кислоту до сих пор не удалось получить в свободном виде. Гидросульфиты цинка (ZnS_2O_4) и натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) являются общепризнанными средствами для отбели и консервирования клеев. Их растворы на воздухе жадно поглощают кислород и являются энергичными восстановителями.

Обычно под гидросульфитом подразумевают натриевую соль гидросернистой кислоты, имеющую наибольшее значение в технике. Гидросульфит натрия существует в продаже в виде безводного мелкого порошка $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, или в виде соединения, кристаллизующегося с 2 молекулами воды ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в тонкие блестящие призмы. Растворимость гидросульфита натрия—22 части в 100 частях вод. л. Ввиду его неустойчивости он применяется в виде свежеприготовленных растворов.

До последнего времени гидросульфит натрия в СССР вырабатывался в недостаточном количестве; поэтому в клееваренной промышленности более широкое применение имеет гидросульфит цинка, который легко может быть получен на самом заводе, по мере надобности, действием раствора сернистого газа на цинковую пыль ($\text{Zn} + 2\text{SO}_2 \longrightarrow \text{ZnS}_2\text{O}_4$). Для этой цели сернистая кислота крепостью в 5—7° Б (конц. 7—10% SO_2) обрабатывается цинковой пылью.

Реакция образования гидросульфита цинка протекает мгновенно, сопровождаясь окрашиванием жидкости в оранжево-красный цвет. Раствор гидросульфита цинка, вследствие его неустойчивости, необходимо по возможности немедленно после его приготовления вводить в клей при сильном помешивании последнего. Перемешивание смеси может быть произведено при помощи сернистого газа. Наиболее благоприятной температурой для этого процесса является 55—60° Ц.

Обыкновенно отбеливающую жидкость прибавляют по частям, и конец обработки определяют путем отбора проб клея. Если от прибавления следующей порции ZnS_2O_4 цвет клея не изменяется, процесс прекращают.

По сравнению со способом обработки клея сернистым газом (в присутствии цинковой пыли) применение гидросульфита цинка как с качественной стороны, так и с экономической точки зрения является более рациональным, так как при относительно меньших затратах сернистой кислоты и цинковой пыли здесь достигаются лучшие результаты. Недостатком этого способа, как и вообще применения сернистой кислоты, является необходимость предварительного насыщения газом воды (приготовление сернистой кислоты) и вынужденное введение в клей вместе с гидросульфитом цинка некоторого количества воды, уменьшающей, хотя и в незначительном количестве, концентрацию клея. Консервированный и отбеленный клей должен отстаиваться в чане в течение 12—24 часов при температуре 55—60° Ц., после чего он поступает на желатинизацию.

Ввиду того, что при описанных процессах консервирования и отбелики клея употребляется сернистый газ, смешанный с воздухом, в клее образуются воздушные пузырьки, которые иногда остаются в сухом клее и портят его внешний вид. Поэтому рекомендуют удалять воздух из клея до его желатинизации. Для этой цели клей перед розливом спускают в вакуум-сосуд (котел наподобие диффузора), из которого при помощи вакуум-насоса воздух удаляется.

Г л а в а IX

ЖЕЛАТИНИЗАЦИЯ

Консервированный и отбеленный клеевой бульон представляет собою продукт вполне пригодный для непосредственного применения в качестве склеивающего вещества (см. гл. XI). Однако применение клея в таком виде ограничивается транспортными соображениями и той опасностью в отношении загнивания, которой подвержен жидкий клей при неблагоприятных условиях его обработки и хранения. Этим объясняется, почему на рынке имеет преимущественное распространение сухой клей (обычно в виде плиток), получение которого связано с добавочными процессами желатинизации и сушки.

Сущность процесса желатинизации заключается в охлаждении клеевого бульона до температуры, при которой он застывает и может быть разрезан на плитки любых размеров. Ниже приводятся способы желатинизации, наиболее часто применяемые на клеевых заводах:

1) Желатинизация на разливных холодильных столах, на которых бульон разливается тонким слоем; охлаждение производится при помощи холодной воды. Резка застывшего клея производится вручную.

2) Желатинизация в железных луженых или оцинкованных формах. Охлаждение осуществляется при помощи воды, омывающей формы с клеем, или же холодильным агентом является воздух, искусственно охлаждаемый с помощью холодильных машин. Иногда применяется комбинированное водяное и воздушное охлаждение. Клеевой студень разрезается в специальных резательных машинах на плитки желаемых размеров.

Первый способ наиболее распространен на заводах СССР. На рис. 46 изображен наиболее часто применяющийся разливной холодильный стол. Он представляет собой

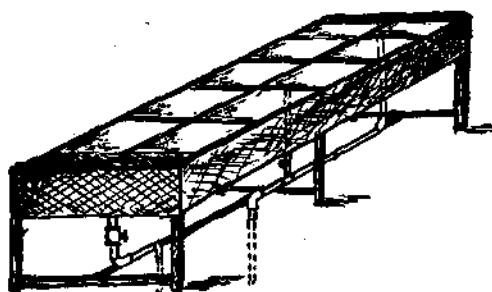


Рис. 46. Разливной стол.

деревянный стол, крышкой которого служит железная рама с железным корытом. Рама разделена планками на ряд отдельных рамок, в которых монтируются плиты из зеркального стекла (толщина плит 10 и 12 мм). Существуют конструкции столов, у которых в отдельные рамки вставлены чугунные корыта, на которых в цементе монтируются стеклянные плиты. Однако эту конструкцию следует признать нецелесообразной, так как теплоотдача в них затрудняется наличием трех различных слоев (чугун, цемент, стекло). Обычный размер рамок 640×340 мм. Число их на одинарном столе составляет 10, а на двойном — 20 штук. Существуют подобной же конструкции столы с тем же числом рамок, но расположенных в 4 ряда. Такой стол чрезмерно широк и затрудняет операцию резки. Вода подводится в стол снизу с одного конца, а отводится с другого конца. Корыто снабжается служебной трубкой для полного удаления воды и грязи (во время чистки).

При монтаже стола необходимо стекло установить в точно горизонтальном положении, так как иначе толщина плиток получается неравномерной. Клеевой бульон поступает на холодильный стол через клеепровод с рядом ответвлений. Клеепровод обогревается паровой трубкой, помещенной с ним в одной изоляционной рубашке. На отводах надеваются резиновые шланги, оканчивающиеся краном. На рис. 47 представлена часть клеепровода с отводом и приспособлением для продувки отвода и резинового шланга паром. Из резинового шланга клей разливается на зеркальные стекла

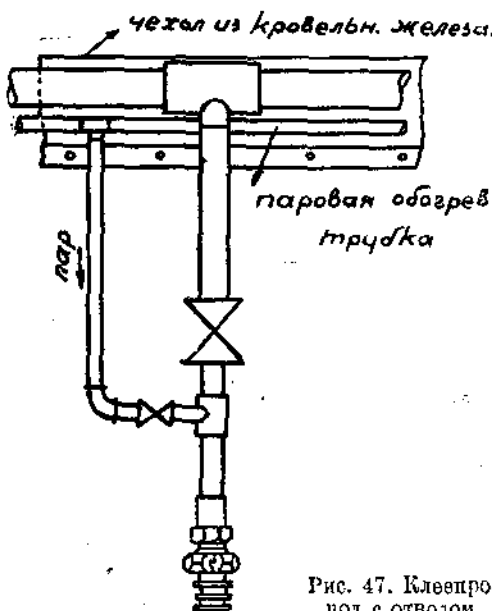


Рис. 47. Клеепровод с отводом.

стола, причем строго следят за толщиной разливаемого слоя. Для регулировки толщины слоя применяются соответствующие мерки. На рис. 48 изображена мерка, представляющая собой пластинку на невысоких ножках. В момент разливки клея пускается в работу холодная вода, которая и омывает нижнюю поверхность стекол. Необходимо следить за тем, чтобы нижние поверхности стекол были правильно собраны во избежание образования воздушных пузырей под стеклами, могущих вызвать местное замедление желатинизации. Процесс желатинизации продолжается от 20 до 60 мин., в зависимости от температуры охлаждающей воды. На продолжительность желатинизации также сильно влияет температура воздуха в разливном помещении, поэтому следует разливное отделение в зимнее время проветривать, подводя в него холодный наружный воздух, а в летнее время защитить его от действия солнечных лучей и максимально вентилировать. Застывший клей при помощи ручных ножей (см. рис. 49) разрезается на плитки определенных размеров.

Рис. 48 Мерка для разлива клея.

Расход воды ($8-10^{\circ}\text{C}$) на 1 тонну сухого клея колеблется в пределах 50—80 тонн и зависит главным образом от времени года (температуры разливного отделения).

Преимущество такого способа желатинизации заключается исключительно в том, что клей, снятый с зеркальных стекол, имеет красивую блестящую поверхность.

Разливные столы обладают рядом недостатков, заключающихся в следующем:

- 1) Они занимают много места, требуют большого помещения, и оборудование их поэтому становится дорогим.
- 2) Они требуют большого количества охлаждающей воды.
- 3) Разливка, резка и съемка требуют сравнительно много рабочей силы.
- 4) В летнее время, ввиду повышения температуры воздуха в разливном отделении, желатинизация сильно замедляется.

В настоящее время за границей почти полностью отказались от указанного метода желатинизации и перешли на желатинизацию бульона в железных луженых или оцинкованных формах, охлаждаемых током воды или рас-

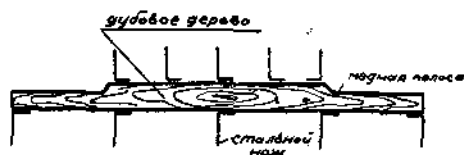


Рис. 49. Ручной нож.

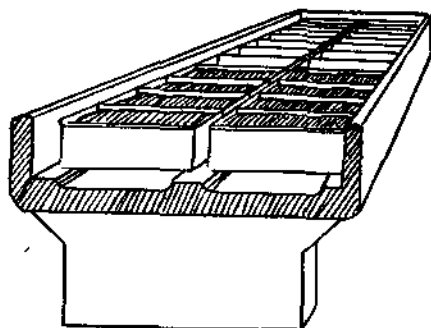


Рис. 50. Железобетонный холодильный стол.

сола. На рис. 50 представлен длинный бетонный стол, в который устанавливаются формы с бульоном. Вода (или рассол) подводится снизу в нескольких местах, а отводится сверху таким образом, что уровень воды в столах

остается постоянным. Для экономии места столы можно делать в два этажа, но при таком устройстве следует учитывать известные неудобства в загрузке и разгрузке столов формами. Время, потребное для желатинизации, зависит главным образом от температуры циркулирующей воды. Если завод не располагает естественной холодной водой с температурой 8°C , то целесообразно устроить небольшую холодильную установку, и воду заставить циркулировать в замкнутой системе, искусственно охлаждая ее в особом охладителе. Имея холодильную установку, целесообразно также давать охлажденный рассол в систему труб, расположенных на дне столов; расход воды при этом сильно сокращается. Расход воды на 1 тонну сухого клея можно считать равным примерно 45—50 тоннам.

Желатинизация клея в воздушных охладительных камерах, применяемая на ряде заводов, значительно менее экономична, ибо передача холода от воздуха имеет малый коэффициент полезного действия и оборудование получается весьма дорогим и сложным. На рис. 51 изображена схема холодильной камеры на 3 вагонетки. На вагонетках размещаются формы. Время застывания клея при температуре воздуха $+5^{\circ}$ колеблется от 12 до 20 час.

Подобная установка требует оборудования на заводе дорогого холодильного устройства. Мощность холодильного устройства при воздушном охлаждении должна быть больше, чем в случае передачи холода посредством жидкости. При выборе холодильного устройства следует брать общепринятую аммиачную систему.

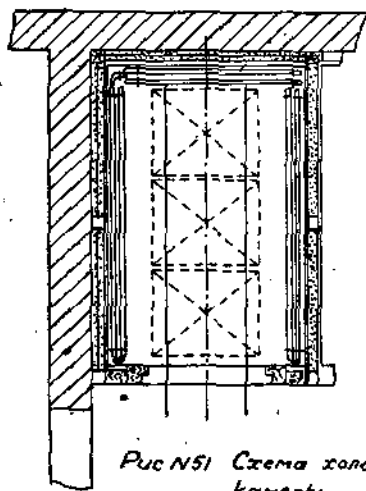
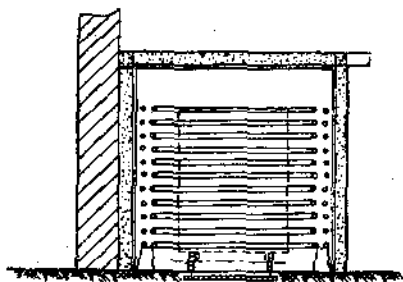


Рис. 51. Схема холодильной камеры

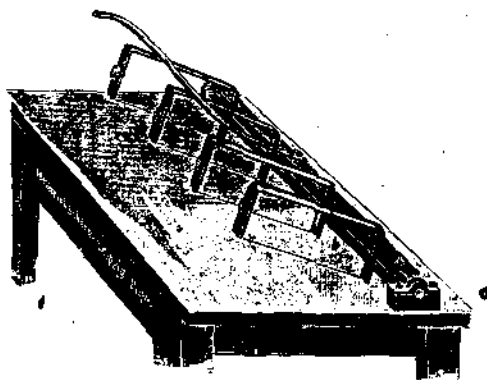


Рис. 52. Ручной станок для резки блоков галлеры на бруски.

Вынутая из стола форма с застывшим клеем складывается на вагонетки и подвозится к ванне, где находится горячая вода. Каждая форма на короткое время опускается в горячую воду (температура $60\text{--}70^{\circ}\text{C}$) и опрокидывается на стол вверх дном. Содержимое формы в виде целой глыбы (блока) свободно выпадает и передается дальше на ручные резальные станки (см. рис. 52), на которых блок разрезается на бруски, которые затем разрезаются на плитки в специальных резательных машинах. Существуют конструкции резательных машин, позволяющие разрезать целые блоки непосредственно на плитки.

На рис. 53 представлена резательная машина 1-го типа, разрезающая бруски, полученные предварительно ручной резкой. Машина режет блоки в продольно-горизонтальном направлении, давая за один ход количество плиток в зависимости от их толщины. В момент резки необходимо следить, чтобы все время блок смачивался холодной водой. К недостаткам этих машин следует отнести то, что они требуют ручной разрезки больших блоков на части, но зато они просты в изготовлении, имеют короткие ножи (стальные пластинки), которые более долговечны. Фактическая производительность такой машины в переводе на сухой клей 6—10 тонн в сутки. Машина обычно делает 20—35 оборотов в минуту и требует установки мотора в 1—2 HP.

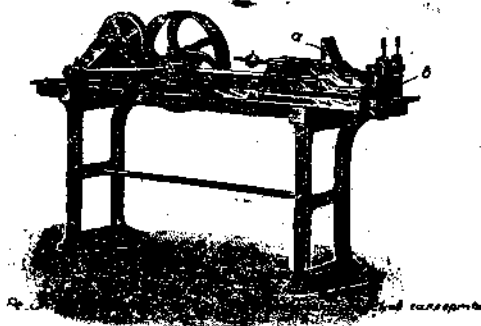


Рис. 53. Резательная машина 1-го типа (для резки брусков галлерты).

В работе машина очень проста: в отверстие „а“ закладывается блок; поршень его прижимает ножи „в“, которые и разрезают блок в горизонтальном направлении. На рис. 54 представлена машина 2-го типа. Она состоит из прочной станины, к верхней части которой прикрепляется рама с вертикально поставленными ножами. Расстояние между ножами строго фиксируется, и если требуется резка клея другой толщины, то рама целиком заменяется другой. По верхней части стола станины ходит особый поперечный поршень, который и захватывает

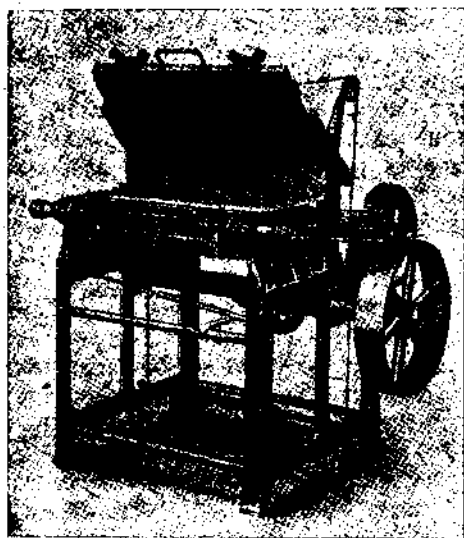


Рис. 54. Резательная машина 2-го типа (для резки целых блоков галлерты и плитки).

положенный поперек машины блок. Движение поршня передается от приводного вала при помощи шатунов и зубчатых шестеренок. Ход поршня в известной степени можно регулировать. Работа на машине производится следующим образом: поршень отводится в крайнее (заднее) положение, и между ним и ножами кладется блок, который закрывается крышкой. Таким образом, блок с пяти сторон замыкается сплошными металлическими стенками, а с шестой находятся ножи. Поршень двигается в направлении к ножам и продавливает через них блок. Ножи прорезают блок, что в итоге дает разделение (разрезку) его на плитки. В момент резки блок все время смачивается холодной водой. Когда поршень дойдет до крайнего положения, он быстро возвращается обратно и дает возможность заложить новый блок для следующей разрезки. Если почему-либо блок во-время и аккуратно не заложен, то рабочий нажатием педали останавливает машину. Разрезанные блоки передаются раскладчикам, которые и раскладывают плитки клея на сетки. Такая машина может разрезать до 2.500 блоков в сутки. Сильно сконцентрированные студни клея с трудом режутся этими машинами.

Глава X

СУШКА ПЛИТОЧНОГО КЛЕЯ

Сушка клея является одним из важнейших процессов клеоваренного производства. Сушкой преследуются две цели: 1) приведение клея в состояние, при котором он не склонен к загниванию, т. е. обеспечение возможности долгого (при нормальных условиях) хранения клея; 2) удешевление транспорта клея благодаря освобождению его от влаги.

Кроме того, внешние свойства сухого плиточного клея могут иногда до известной степени служить для суждения о его качестве, особенно при приемке клея без лабораторных испытаний. Сушка плиточного клея является одним из наиболее продолжительных и требующих усиленного внимания процессов. Малейшие упущения здесь связаны с чувствительными убытками ввиду большого количества уже затраченного времени и труда. Ввиду этого процессу сушки клея необходимо обеспечить тщательный регулярный контроль.

Теория сушки. Процесс сушки заключается в перенесении влаги из высушиваемого материала в воздух при нормальном или пониженном давлении. Поэтому этот процесс находится в полной зависимости от: 1) влагоемкости воздуха; 2) физико-химических свойств высушиваемого материала, 3) условий обмена воздуха.

Влагоемкость воздуха, т. е. количество влаги, которое воздух в состоянии поглотить в виде пара, увеличивается по мере возрастания температуры воздуха. Вся влага, содержащаяся в каком-нибудь высушиваемом веществе, может быть условно разделена на два вида: влагу „свободную“ и влагу „гигроскопическую“. Последнюю иногда называют „адсорбированной водой“, „водой состояния“ и т. д. Так как вовсе нежелательно доводить высушивание клея (при его производстве) до степени абсолютной сухости, то сушку его ведут только до той стадии, пока гигроскопическая влага не придет в состояние равновесия с воздухом, имеющим некоторую нормальную температуру и влажность. Для большинства материалов удобно называть разность между этой влагой равновесия и общим содержанием влаги в материале до высушивания „свободной влагой“. Насколько это подхо-

дит в теоретическом смысле к клею, сказать с точностью нельзя, но практически это вполне допустимо. Практикой установлено, что влага из галлерты удаляется с неодинаковой легкостью в различных стадиях процесса обезвоживания.

Это лучше всего видно из кривой изотермического обезвоживания (рис. 55)¹. На оси абсцисс отложено содержание воды, а на оси ординат упругость водяных паров воздуха, т. е. каждая точка кривой показывает максимальную степень обезвоживания, которая может быть достигнута при соответствующей, указанной на ординате, упругости паров, причем темпера-

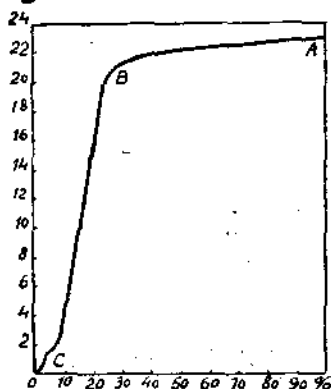


Рис. 55 Обезвоживание желатинь при различной упругости водяного пара.

¹ K. Gerike, Kolloid. Ztschr., 17, 78, 1915.

тура остается всегда постоянной. На кривой видны две разграниченные области, характеризующие способность отдачи влаги. От А до В главная масса воды удалается без труда уже при небольшом понижении упругости паров, т. е. когда воздух, производящий сушку, обладает относительно высокой влажностью. Это продолжается до тех пор, пока содержание сухого вещества в галлерте не достигает 70—75 %. Удаление остальной массы воды (В—С) возможно при сильном и постоянно возрастающем понижении упругости паров. На практике произвольное понижение упругости паров воздуха невозможно; прибегают поэтому к повышению температуры, насколько это допустимо по роду высушиваемого материала.

Возможность высушивания вещества, содержащего воду, определяется разностью упругостей паров самого вещества и окружающего его воздуха. Строение высушиваемого вещества и свойства его поверхности имеют также существенное значение. Скорость сушки определяется скоростью испарения свободной влаги с поверхности материала и скоростью диффузии воды изнутри материала к его поверхности. Испарение может быть ускорено следующими мероприятиями¹:

1) Понижением упругости паров поступающего в сушку воздуха, т. е. применением максимально сухого воздуха.

2) Повышением температуры, благодаря чему водопоглотительная способность воздуха сильно повышается.

3) Сильным движением воздуха, благодаря чему удаляется с поверхности высушиваемого материала наиболее обогатившийся влагой слой воздуха.

4) Созданием благоприятных условий для диффузии, что достигается большой разностью содержания воды внутри и на поверхности высушиваемого материала, а также повышением температуры.

Скорость сушки увеличивается с повышением температуры, так как при этом способность воздуха к поглощению влаги увеличивается (рис. 56).

Содержание влаги в воздухе зависит: 1) от его температуры, 2) от степени насыщения его влагой, т. е. от его относительной влажности. Количество водяных паров, насыщающее пространство, возрастает с повышением температуры. На табл. 17 приведены веса водяного пара в граммах на 1 куб. м при разных температурах. Если, например, при 0° Ц для насыщения 1 куб. м воздуха требуется 4,91 г воды, то при 30° Ц эта цифра возрастает до 30,4 г. Осушение же воздуха в смысле удаления из него некоторой части влаги затруднительно и дорого, поэтому на практике оно не получило широкого распространения. Здесь прибегают, по мере возможности, к повышению температуры воздуха, чем достигается уменьшение его относительной влажности и возрастание влагоемкости. На табл. 18 сопоставлены относительные влажности воздуха, содержащего одинаковое количество влаги, при различных температурах. Из таблицы

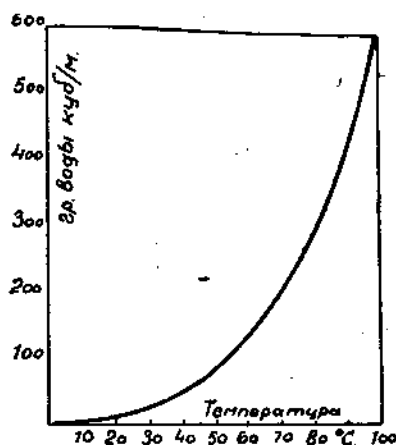


Рис. 56. Влагоемкость воздуха при различных температурах.

¹ E. Sauer, Leim und Gelatine, 1927.

Таблица 17

Зависимость влагоемкости воздуха от температуры

Температура ° Ц	Вес водяного пара г/м³	Удельный объем воздуха м³/кг	Температура ° Ц	Вес водяного пара г/м³	Удельный объем воздуха м³/кг
— 20	1,08	0,716	23	20,9	0,840
— 18	1,25	0,721	24	21,8	0,842
— 16	1,46	0,727	25	23,2	0,845
— 14	1,71	0,732	26	24,5	0,848
— 12	2,00	0,738	27	25,8	0,850
— 10	2,33	0,745	28	27,3	0,852
— 8	2,71	0,750	29	28,8	0,855
— 6	3,14	0,756	30	30,4	0,858
— 4	3,65	0,761	31	32,1	0,863
— 2	4,24	0,767	32	33,8	0,864
0	4,91	0,772	33	35,6	0,867
2	5,66	0,778	34	37,6	0,870
4	6,49	0,784	35	39,6	0,873
6	7,40	0,790	36	41,8	0,875
8	8,41	0,796	37	44,0	0,878
10	9,51	0,801	38	46,3	0,881
11	10,10	0,805	39	48,7	0,885
12	10,75	0,809	40	51,2	0,889
13	11,40	0,812	41	53,8	0,882
14	12,10	0,815	42	56,6	0,895
15	12,90	0,818	43	59,5	0,898
16	13,70	0,820	44	62,5	0,901
17	14,5	0,822	45	65,7	0,901
18	15,4	0,825	46	69,0	0,907
19	16,4	0,828	47	72,4	0,909
20	17,4	0,831	48	75,9	0,912
21	18,4	0,834	49	79,6	0,915
22	19,4	0,837	50	83,4	0,918

Таблица 18

ТЕМПЕРАТУРЫ,

при которых 1 куб. м воздуха содержит одинаковое весовое количество воды при различной степени насыщения.

Температура °Ц	Пара в 1 куб. м возд. грамм	Степень насыщения воздуха									
		100%	90%	80%	70%	60%	50%	40%	30%	20%	10%
		Температура в °Ц									
-20	1,08	-20	-19	-18	-16,5	-14,5	-12,5	-9,5	-5,0	1,5	11
-15	1,57	-15	-14,25	-13	-11,5	-9,5	-7,5	-4,5	-0,2	7	18,5
-10	2,33	-10	-9,25	-7,5	-5,75	-4,0	-2,0	2,2	5,1	13	25,5
-5	3,5	-5	-3,5	-2	0,5	2,7	5,5	9,0	13,5	20,6	33
0	4,91	0	2,1	3,8	6	7,8	12	14,8	19	26,8	40
5	6,96	5	7,0	8,7	11	13,3	16,5	20,3	25,3	32,8	47
10	9,51	10	12,3	13,7	16	18,3	22	25,7	31	38,8	54
15	12,90	15	17,2	19,5	21,6	24	27,5	31,8	37,3	46	61,5
20	17,40	20	22,5	24,3	27,5	29,4	33	37,3	43	52	67,5
25	23,20	25	27	29,2	31,3	35	38,3	43	49	58	74
30	30,41	30	32,5	34,5	36,3	40,5	43,5	48	50,5	64	81,5
35	39,60	35	37	39,6	42,5	45	48,5	53	60	70	88
40	51,2	40	42,5	45	47,5	50,5	54,5	59	66	76,5	95
45	65,7	45	47,5	50	52,5	56,1	60,2	65	71,5	82,5	—
50	83,4	50	52,5	55	58	61,5	65,2	71,5	77,5	89	—
55	104,5	55	57,5	60	63	67	71	77	84	95	—
60	131,1	60	62,5	65,2	69	72,7	77	82,5	90,2	—	—
65	162,3	65	67,5	70,5	74,5	77,5	82,5	88	95	—	—
70	199,2	70	72,5	77	81,5	82,5	87,3	94	—	—	—
75	244,0	75	77,5	81	84,5	88	93	—	—	—	—
80	295,8	80	82,5	86	89,2	91	—	—	—	—	—

видно, что, если, например, при 0°C воздух, содержащий 4,91 г влаги в 1 куб. м, является полностью насыщенным, при подогреве до 40°C его относительная влажность падает до 10%, т. е. воздух становится относительно сухим. Количество влаги, насыщающее 1 куб. м воздуха при температуре 40°C , — 51,2 г. Таким образом, 1 куб. м воздуха (насыщенного), будучи подогрет от 0 до 40°C приобретает способность поглотить $51,2 - 4,91 = 46,29$ г воды. Отсюда ясно, какое влияние имеет подогрев воздуха на скорость сушки. Однако в условиях сушки клея максимум температуры обусловливается точкой плавления галлерты. Точка плавления галлерты колеблется, в зависимости от качества клея и содержания воды, в пределах от 20 до 35°C . Все же можно заметить, что плавление галлерты наступает не обязательно сразу после того, как температура воздуха достигла вышеуказанного предела. Причина заключается в том, что температура галлерты понижается в результате потери тепла на процесс испарения воды. Это понижение температуры зависит, прежде всего, от степени насыщения воздуха водяными парами. Оно может быть принято равным психрометрической разности температур при условии, что содержание воды в галлерте велико и не образовалась еще заметная пленка.

На рис. 57 приведена кривая, характеризующая процесс потери веса при сушке пластин галлерты толщиной в 2 мм, с содержанием 10% сухого вещества, при температуре 24°C .

Вначале кажется неожиданным тот факт, что кривая на большей части своего протяжения приближается к прямой линии. Эта часть воды во всяком случае соответствует первой стадии обезвоживания на рис. 55 (А—В), т. е. отдаче механически включенной воды, которая удаляется при небольшом понижении упругости паров. Произведя аналогичные исследования при тех же условиях, но при различных температурах (от 15 до 24°C), Зауэр получил целый ряд кривых, имеющих общий вид, но отличающихся друг от друга углом наклона, под которым прямолинейная часть их пересекается с осью абсцисс. Этот угол есть мера скорости сушки (см. рис. 58).

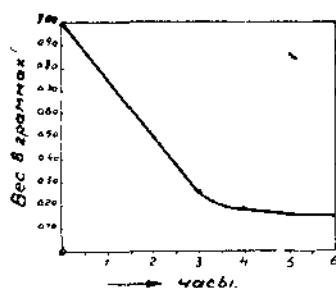


Рис. 57. Скорость сушки желатины при 24°C .

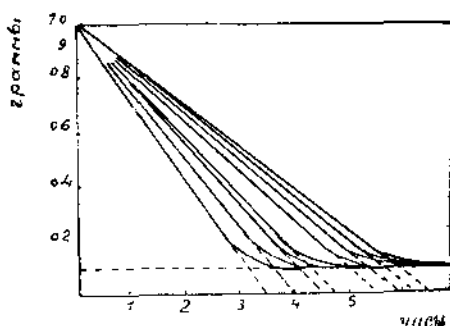


Рис. 58. Скорость сушки при температурах $15-24^{\circ}\text{C}$.

Испарение воды с поверхности плитки определяется скоростью переноса водяных паров через стационарный слой воздуха, окружающего поверхность. Этот случай аналогичен скорости растворения в жидкости твердого вещества, окруженного стационарным слоем насыщенного раствора. Скорость диффузии растворенных частиц твердого вещества за пределы стационарного слоя пропорциональна разности концентраций в этом слое и в остальной окружающей части раствора. Диффузия водяных паров через стационарный слой воздуха пропорциональна разности между парциальным давле-

¹ E. Sauer, Lehm und Gelatine, 1927.

нием воды у поверхности плиток и давлением водяного пара в высушивающем воздухе. При растворении твердого вещества в воде сильное движение жидкости способствует процессу растворения. Подобным же образом быстро движущийся поток воздуха благоприятствует процессу сушки в том смысле, что он уменьшает до минимума толщину насыщенного водяным паром воздушного слоя на поверхности галлерты, в результате чего скорость диффузии паров повышается. Скорость сушки, т. е. количество испаренной воды dw за время dt , можно поэтому выразить следующим уравнением диффузии:

$$\frac{dw}{dt} = (a + bv) (p' - p),$$

где $p' - p$ — разность упругости паров на поверхности галлерты и окружающего воздуха, a — скорость испарения при неподвижном воздухе, b — коэффициент пропорциональности (константа) и v — скорость воздушного потока. Скорость, естественно, еще зависит от угла падения воздушного потока на поверхность студия. При перпендикулярном направлении воздуха сушка приблизительно вдвое быстрее, чем при параллельном потоке воздуха. Однако при этом соответственно увеличивается сопротивление, оказываемое воздуху.

При высушивании клей происходит на первый взгляд парадоксальное явление, а именно: чем более концентрирован клей, тем больше времени требуется для его высушивания, и наоборот — чем слабее раствор, тем быстрее происходит этот процесс. Это явление объясняется тем, что у высоко концентрированного клея диффузия паров воды изнутри плитки в поверхность происходит медленно, в результате чего клей покрывается плотной пленкой, плохо проницаемой для водяных паров. Однако на практике понижение концентрации галлерты, поступающей в сушилку, ограничивается способностью к желатинизации. Кроме того, температура плавления галлерты понижается по мере уменьшения концентрации, чем вызывается необходимость соответствующего понижения температуры сушки. Последнее, в свою очередь, вызывает замедление процесса сушки. Поэтому на практике задачей производителя является установление оптимальных условий процесса сушки (концентрация галлерты, температура, скорость воздуха и т. п.).

Нормальной концентрацией для костяного клея обычно считается 35—40%. При выработке клея, обладающего низким качеством, доводят его концентрацию до 50%. Кроме всего этого, приходится считаться с метеорологическими условиями. Летом, как правило, концентрация должна быть выше, чем зимой.

Необходимо отметить, что продолжительность сушки плиточного клея не находится в прямой зависимости от толщины плиток, т. е. с возрастанием толщины, продолжительность сушки возрастает не пропорционально, а с некоторой прогрессией. Так, если условно принять, что плитка клея, толщиной 8 мм, сохнет 8 суток, то продолжительность сушки плитки клея, толщиной 12 мм при той же концентрации будет не $\frac{8 \times 12}{8} = 12$, а, примерно, 16 суток. Ясно, что сушка толстых плиток невыгодна. Однако приходится констатировать, что со стороны потребителей часто предъявляется спрос именно на толстый клей, несмотря на то, что качества клея совершенно не зависят от его толщины. Единственное преимущество толстого клея заключается в том, что он меньше ломается при транспортировке.

Практика сушки. На практике следует по мере возможности учитывать плиточного клея. вать двойной характер содержащейся в клее воды и, следовательно, двойную отдачу ее, согласно кривой обезвоживания (рис. 55). Сушку более толстых плиток клей нужно вести по крайней мере в две

стадии, причем легко удаляемую влагу можно удалить при более низкой температуре, а наиболее связанную—при повышенной температуре.

Плитки клея (полученные при помощи резальных машин или снятые со столов) раскладываются от руки на сушильные сетки. Последние применяются веревочные или металлические (железные оцинкованные или алюминиевые) и натягиваются на деревянные рамы, обычный размер которых 800×1.600 мм. Алюминиевые сетки удобнее в том отношении, что они лучше натягиваются, клей к ним меньше пристаёт, а, следовательно, в сухом виде легче снимается. Кроме того, на плитках не остается следов веревки (ворсинок).

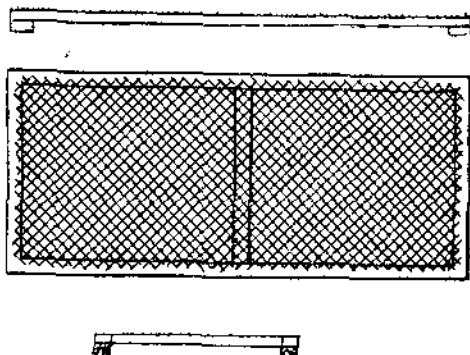


Рис. N 59 Рамка для сушилок

На рис. 59 дана типичная деревянная рамка. Она должна быть выполнена тщательно. Дерево должно быть без сучков, в особенности на поперечных скреплениях. Сетки с клеем укладываются на плоские вагонетки, большей частью двумя колонками (рис. 60), высотой около 2 м, и затем вносятся в сушильное пространство. На рис. 61 дано устройство вагонетки (платформы). Особенно важно иметь наименьшее расстояние от брусков платформы до пола. Целесообразно снабжать вагонетки подвешенными на шарнирах щитками, при помощи которых удается значительно сокращать бесполезную циркуляцию воздуха под вагонеткой. Обычно вагонетки двигаются по рельсам, снабженным поворотными кругами.

Для сушки плиточного клея, в отношении рационального использования тепла, наиболее выгодными оказались канальные (туннельные) сушилки

На рис. 59 дана типичная деревянная рамка. Она должна быть выполнена тщательно. Дерево должно быть без сучков, в особенности на поперечных скреплениях. Сетки с клеем укладываются на плоские вагонетки, большей частью двумя колонками (рис. 60), высотой около 2 м, и затем вносятся в сушильное пространство. На рис. 61 дано устройство вагонетки (платформы). Особенно важно иметь наименьшее расстояние от брусков платформы до пола. Целесообразно снабжать вагонетки подвешенными на шарнирах щитками, при помощи которых удается значительно сокращать бесполезную циркуляцию воздуха под вагонеткой. Обычно вагонетки двигаются по рельсам, снабженным поворотными кругами.

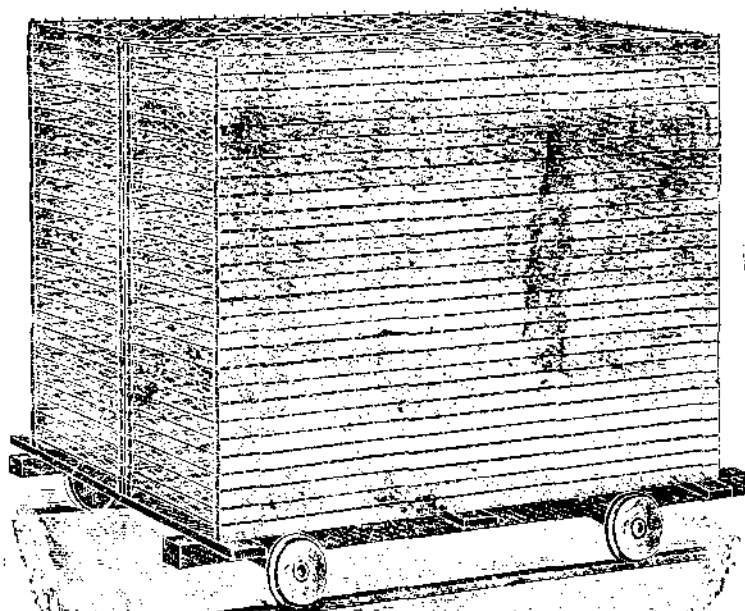


Рис. N 60 Вагонетка с сушильными рамками

(рис. 62). Такая сушилка представляет собой длинный (20—50 м) канал, поперечное сечение которого по возможности точно соответствует высоте и ширине загруженной вагонетки. В большинстве случаев применяются сушилки двухколейные, т. е. с сечением, соответствующим двум вагонеткам. На одном конце канала расположен паровой калорифер (К), на другом мощный вентилятор (V), который просасывает через канал нагретый воздух. Вагонетки с клеем поступают в канал со стороны вентилятора и, по мере подсушивания, передвигаются к калориферу. Здесь осуществляется принцип противотока, т. е. нагретый калориферами воздух движется навстречу высушиваемому клею, встречая на своем пути все более и более влажный клей.

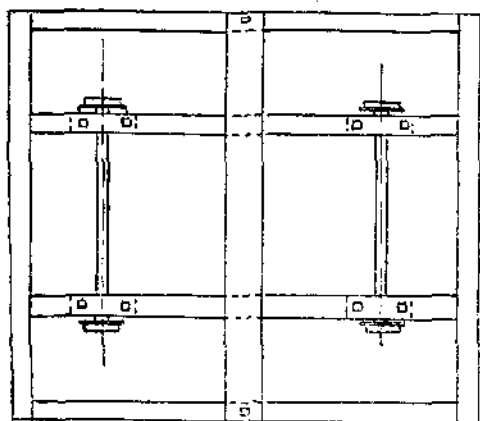


Рис. 61 Вагонетка платформа для сушки

Встретив наконец наиболее влажную галлерту, воздух, обогащенный влагой, выбрасывается вентилятором наружу. Сухой клей со стороны калориферов периодически вынимается и поступает в упаковку, а остающиеся в сушке вагонетки с клеем передвигаются по направлению к калориферу. Освободившееся со стороны вентилятора свободное место заполняют свежим клеем.

Иногда в целях лучшего обмена воздуха, помимо высасывающего вентилятора, устанавливают у калориферов также нагнетающие. Вентиляторы применяются типа „Блекман“ или „Сирокко“, как винтовые, так и центробежные. В последнее время в СССР нашли себе большое применение вентиляторы системы ЦАГИ (Центрального аэро-гидро-динамического института). Эти вентиляторы отличаются большой мощностью.

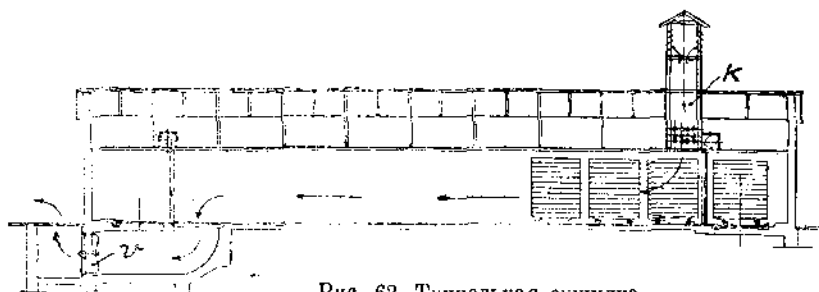


Рис. 62. Туннельная сушилка.

Обмен воздуха должен быть строго согласован с влажностью и температурой наружного воздуха, длиной канала, весовым количеством сырого вещества и т. д. При прочих равных условиях, чем относительная влажность и температура атмосферного воздуха ниже, тем меньше его требуется, и наоборот. Поэтому необходимо создать возможность регулирования обмена воздуха. Скорость движения воздуха колеблется в зависимости от условий работы в пределах от 40 до 200 м в минуту. Температура выбрасываемого

воздуха должна находиться в известной связи с температурой плавления клея. Для костяного клея эта температура колеблется в пределах 15—20° Ц.

Температура поступающего в канал подогретого воздуха зависит от состояния свежее поставленного в сушилку клея. Она устанавливается с таким расчетом, чтобы при выходе из канала удовлетворить условиям сушки сырого клея (15—20° Ц). Обычно воздух подогревается до 25—30° Ц. Продолжительность сушки зависит от атмосферных условий, толщины плиток, концентрации клея, температуры подогретого воздуха и целого ряда других факторов. На практике средняя продолжительность сушки плиточного клея концентрации 40—50% и толщиной 8 мм колеблется зимой от 5 до 8, а летом от 10 до 12 суток. Причина столь длительной на практике сушки заключается в свойстве вещества клея задерживать отдачу влаги. Дело в том, что скорость диффузии влаги изнутри клеевой плитки на ее поверхность сама по себе не велика и при сушке еще больше понижается, так как на поверхности плиток образуется пленка, толщина которой по мере сушки увеличивается. Сушка же должна производиться до тех пор, пока главная масса влаги не будет удалена (содержание влаги в сухом клее не должно превышать 15—17%).

Ускорение сушки путем чрезмерного повышения температур, несмотря на то что это выгодно для отнятия последней влаги от подсохшего клея, невозможно, так как при этом соответственно возрастает температура выбрасываемого воздуха, что недопустимо с двух точек зрения: во-первых, сырой клей при высокой температуре плавится и протекает через сетку, а в лучшем случае сильно деформируется, а во-вторых, если даже благодаря высокой температуре относительная влажность воздуха небольшая и если клей не протекает, то он при этих условиях быстро покрывается плотной пленкой, вследствие чего дальнейшая сушка сильно замедляется. Вообще говоря, отнятие влаги от клея в начале процесса сушки должно производиться медленно, во избежание преждевременного образования пленки.

Со стороны обслуживающего сушилку персонала должно быть обращено особое внимание на степень насыщенности влаги удаляемого воздуха. Относительная влажность отработанного воздуха должна колебаться в пределах 70—75%. В случае меньшей насыщенности воздуха, что вызывается, главным образом, изменением атмосферных условий (похолоданием), необходимо соответствующим образом сократить обмен воздуха. Наоборот, в летнее время создается опасность, что воздух, не дойдя еще до последних вагонок с сырым клеем, уже в достаточной степени насыщается влагой. В этом случае наиболее сырой клей, стоящий со стороны вентиляторов, фактически не сохнет, а наоборот, благодаря своей низкой температуре может конденсировать на себе влагу из воздуха. Клей при этом делается липким на ощупь и даже при температуре ниже плавления клея он начинает плавиться и протекать.

Насыщенность камеры влагой и замедление сушки в летнее и осеннее время года представляют огромную опасность также и в отношении загнивания клея. Клей, находясь некоторое время во влажном воздухе, начинает загнивать, покрываясь плесенью (грибок). Последний столь быстро передается по всей камере, что только своевременными мероприятиями (удаление зараженного клея и продолжительная дезинфекция камеры) возможно избавить клей от загнивания. Способность клея к загниванию, независимо от его качеств и условий работы сушилки, в громадной степени зависит от тщательности его консервирования.

К сожалению, летом в целях поднятия температуры желатинизации и плавления клея обычно приходится прибегать к уменьшению консервирования его сернистым газом. С нашей точки зрения, в этих случаях необхо-

димо вводить дополнительное консервирование сернистым газом. Вообще, в летнее время в целях профилактики необходимо регулярно через определенные промежутки времени дезинфицировать сушильные камеры сернистым газом, который может подаваться при помощи специальных газопроводов из серных печей, или же сжигают серу непосредственно в сушках.

Измерение влажности воздуха обычно производится психрометром Августа или другими специальными приборами. Психрометр Августа состоит из двух одинаковых термометров, у одного из которых шарик обмотан кусочком марли, конец которой погружен в сосуд с водой, вследствие чего марля всегда смочена водой. Благодаря испарению воды с марли, температура ее понижается. Испарение идет тем интенсивнее, чем суше воздух. Обмотанный марлей „мокрый“ термометр показывает температуру более низкую, чем сухой. По этой разнице температур можно подсчитать относительную влажность воздуха.

$$\varphi = \frac{h - 0,60 (t' - t)}{h'} 100, \text{ где}$$

φ — относительная влажность в процентах

t' — показание сухого термометра

t — „ „ „ мокрого

h' — давление пара в мм ртутного столба, насыщающего воздух при температуре сухого термометра.

h — давление пара в мм ртутного столба, насыщающего воздух при температуре смоченного термометра.

0,6 — константа для воздуха, имеющего небольшое движение.

h' и h — определяются по табл. 19:

Таблица 19

Температура °Ц	Давление водяного пара в мм ртутн. столба	Температура °Ц	Давление водяного пара в мм ртутн. столба
<i>t</i>	<i>h</i>	<i>t</i>	<i>h</i>
— 10	1,9	13	11,2
— 9	2,1	14	12,0
— 8	2,3	15	12,8
— 7	2,5	16	13,6
— 6	2,8	17	14,5
— 5	3,0	18	15,5
— 4	3,3	19	16,5
— 3	3,6	20	17,5
— 2	3,9	21	18,6
— 1	4,2	22	19,8
0	4,6	23	21,1
1	4,9	24	22,4
2	5,3	25	23,8
3	5,7	26	25,3
4	6,1	27	26,8
5	6,5	28	28,4
6	7,0	29	30,1
7	7,5	30	31,8
8	8,0	32	33,8
9	8,6	34	39,5
10	9,2	36	44,2
11	9,8	38	49,3
12	10,5	40	54,9

Так как подсчет по указанной формуле сложен, то обычно пользуются заранее высчитанными психометрическими таблицами, дающими относительную влажность в зависимости от показания мокрого и сухого термометров (см. табл. 20, 21, 22).

Разберем пример определения относительной влажности по психрометру: сухой термометр показывает 15°C , мокрый — 12°C . Какова относительная влажность? На левой стороне табл. 20 находим 15° ; идем по соответствующей колонке наискось вверх, до пересечения с колонкой, подходящей справа и идущей от написанной справа цифры 12 — температуры мокрого термометра. На пересечении находим цифру 68,1. Это и будет искомая относительная влажность. Психрометр Августа очень удобен и дает возможность быстро определять относительную влажность. Однако при пользовании им необходим целый ряд предосторожностей. Необходимо прежде всего убедиться, имеется ли вода в сосуде и хорошо ли смочена марля. Последняя предосторожность особенно важна, так как при употреблении обыкновенной воды (недестиллированной) на марле оседают все примеси, содержащиеся в воде. В таком случае необходимо марлю сменить. Во избежание этого рекомендуется употреблять дистиллированную воду, в крайнем случае — кипяченую.

Наиболее рациональным методом контроля сушильного процесса является комбинированный прибор — термогигрограф, — дающий одновременно показания температуры и относительной влажности воздуха. Один прибор может обслуживать несколько точек.

Выше мы видели, что условия сушки сырой галлерты и клея, освобожденного от главной массы влаги, не совпадают. В то время, когда сырой клей невозможно и нецелесообразно сушить при высоких температурах, досушка „полусухого“ клея (влажность 25—30%) в значительной степени может быть ускорена путем повышения температуры. Такой костяной клей плавится при температуре $50\text{--}60^{\circ}\text{C}$ и позволяет доводить температуру воздуха до 40°C . Однако, благодаря ограниченности в температуре сушки сырой галлерты, температура подогретого воздуха, поступающего в сушилку, обычно не превышает 30°C .

Чтобы выйти из такого положения, сушку клея иногда разделяют на 2 ступени, т. е. на предварительную сушку и на окончательное досушивание, осуществляемые в отдельных камерах. Предварительной сушкой (первая ступень), при относительно низких температурах, из клея удаляется легко отдаваемая им главная масса влаги, после чего клей переводится в специальный канал (вторая ступень) для досушивания при более высоких температурах ($38\text{--}40^{\circ}\text{C}$). Этим способом продолжительность сушки значительно сокращается. Необходимо при этом лишь следить, чтобы обмен воздуха в „горячем“ канале (второй ступени) был в значительной степени меньше (в 2—4 раза) обмена воздуха в „холодном“ канале (первой ступени). Ограб-ботанный воздух из „горячих“ камер может быть использован для сушки клея в холодных камерах.

Расход пара (нормальный) для сушки плиточного костяного клея принимается в 2,5—5 тонн на 1 тонну сухого клея. В жаркое время года расход пара падает и иногда равен 0.

Главный недостаток сушки плиточного клея заключается в том, что процесс сушки находится в зависимости от метеорологических условий. Летом, вследствие высоких температур и большой влажности воздуха, сушка клея не только сильно замедляется, но часто становится невозможной, так как клей от высокой температуры плавится и протекает через сетки. Больше всего страдают

Недостатки сушки плиточного клея.

Таблица №20
по шкале Цельсия

от 10° до 20°

Температура в сухом термометре

Температура в мокром термометре

10.0	100	94.4	87.2	81.2	74.8	68.5	62.3	56.2	50.2	44.3	38.5	32.7	27.0	21.3	15.1	10.1	4.1	0.5
10.5	100	94.4	87.9	81.5	75.3	69.1	63.0	57.0	51.1	45.2	39.5	33.9	28.3	22.7	17.2	11.7	6.5	1.0
11.0	100	94.5	88.0	81.8	75.2	69.0	63.0	57.0	51.1	45.2	39.5	33.9	28.3	22.7	17.2	11.7	6.5	1.5
11.5	100	94.5	88.2	82.0	76.2	70.2	64.3	58.5	52.9	47.7	42.5	37.0	31.5	26.0	20.5	15.0	9.9	2.0
12.0	100	94.6	88.5	82.4	76.6	70.7	64.9	59.0	53.7	48.3	43.0	37.5	32.0	26.5	21.0	15.5	10.4	2.5
12.5	100	94.7	88.8	82.7	77.0	71.2	65.5	59.8	54.5	49.0	43.6	38.3	32.8	27.3	21.8	16.3	11.0	3.0
13.0	100	94.7	89.0	83.0	77.2	71.4	65.8	60.2	55.0	49.4	44.0	38.7	33.2	27.7	22.2	16.7	11.5	3.5
13.5	100	94.8	89.3	83.3	77.5	71.7	66.1	60.5	55.3	49.7	44.3	39.0	33.5	28.0	22.5	17.0	12.0	4.0
14.0	100	94.8	89.6	83.6	77.8	72.0	66.4	60.8	55.6	50.0	44.4	39.3	33.8	28.3	22.8	17.3	12.5	4.5
14.5	100	94.9	89.9	83.9	78.1	72.3	66.7	61.1	56.0	50.3	44.7	39.6	34.1	28.6	23.1	17.6	13.0	5.0
15.0	100	94.9	90.1	84.2	78.4	72.6	67.0	61.4	56.3	50.6	45.0	39.9	34.4	28.9	23.4	17.9	13.5	5.5
15.5	100	95.0	90.4	84.5	78.7	72.9	67.3	61.7	56.6	50.9	45.3	40.2	34.7	29.2	23.7	18.2	14.0	6.0
16.0	100	95.0	90.7	84.8	79.0	73.2	67.6	62.0	56.9	51.2	45.6	40.5	35.0	29.5	24.0	18.5	14.5	6.5
16.5	100	95.1	90.9	85.1	79.3	73.5	67.9	62.3	57.2	51.5	45.9	40.8	35.3	29.8	24.3	18.8	15.0	7.0
17.0	100	95.1	91.2	85.4	79.6	73.8	68.2	62.6	57.5	51.8	46.2	41.1	35.6	30.1	24.6	19.1	15.5	7.5
17.5	100	95.2	91.5	85.7	79.9	74.1	68.5	62.9	57.8	52.1	46.5	41.4	35.9	30.4	24.9	19.4	16.0	8.0
18.0	100	95.2	91.8	86.0	80.2	74.4	68.8	63.2	58.1	52.4	46.8	41.7	36.2	30.7	25.2	19.7	16.5	8.5
18.5	100	95.3	92.1	86.3	80.5	74.7	69.1	63.5	58.4	52.7	47.1	42.0	36.5	31.0	25.5	20.0	17.0	9.0
19.0	100	95.3	92.4	86.6	80.8	75.0	69.4	63.8	58.7	53.0	47.4	42.3	36.8	31.3	25.8	20.3	17.5	9.5
19.5	100	95.4	92.7	86.9	81.1	75.3	69.7	64.1	59.0	53.3	47.7	42.6	37.1	31.6	26.1	20.6	18.0	10.0

20

Таблица № 21
по шкале Цельсия

от 20° до 30°

температура воздуха

температура воды

20	100	95,4	90,7	86,1	81,7	77,4	73,0	68,9	64,7	60,2	55,5	51,0	47,9	44,0	39,8	36,1	32,3	28,7	25,0
20,5	100	95,4	90,9	86,3	82,2	78,0	73,7	69,4	65,2	60,8	56,2	51,6	48,6	44,8	40,6	37,0	33,5	29,8	26,2
21	100	95,5	91,0	86,5	82,4	78,3	74,0	69,7	65,4	61,1	56,5	51,9	48,9	45,1	41,0	37,4	33,9	30,2	26,6
21,5	100	95,6	91,3	86,9	82,8	78,9	74,6	70,3	66,0	61,7	57,1	52,5	49,5	45,7	41,6	38,0	34,5	30,8	27,2
22	100	95,6	91,4	87,1	83,0	79,1	74,9	70,6	66,3	62,0	57,4	52,8	49,8	46,0	41,9	38,3	34,8	31,1	27,5
22,5	100	95,7	91,6	87,3	83,2	79,3	75,1	70,8	66,5	62,2	57,6	53,0	49,9	46,1	42,0	38,4	34,9	31,2	27,6
23	100	95,7	91,8	87,5	83,4	79,5	75,3	71,0	66,7	62,4	57,8	53,2	50,1	46,3	42,2	38,6	35,1	31,4	27,8
23,5	100	95,8	91,9	87,6	83,6	79,7	75,5	71,2	66,9	62,6	58,0	53,4	50,3	46,5	42,4	38,8	35,3	31,6	28,0
24	100	95,8	92,0	87,9	83,8	80,0	75,7	71,4	67,1	62,8	58,2	53,6	50,5	46,7	42,6	39,0	35,5	31,8	28,2
24,5	100	95,9	92,1	88,1	84,0	80,2	75,9	71,6	67,3	63,0	58,4	53,8	50,7	46,9	42,8	39,2	35,7	32,0	28,4
25	100	95,9	92,2	88,2	84,1	80,3	76,0	71,7	67,4	63,1	58,5	53,9	50,8	47,0	42,9	39,3	35,9	32,2	28,6
25,5	100	96,0	92,3	88,3	84,2	80,4	76,1	71,8	67,5	63,2	58,6	54,0	50,9	47,1	43,0	39,4	36,1	32,4	28,8
26	100	96,0	92,4	88,4	84,3	80,5	76,2	71,9	67,6	63,3	58,7	54,1	51,0	47,2	43,1	39,5	36,3	32,6	29,0
26,5	100	96,1	92,5	88,5	84,4	80,6	76,3	72,0	67,7	63,4	58,8	54,2	51,1	47,3	43,2	39,6	36,5	32,8	29,2
27	100	96,1	92,6	88,6	84,5	80,7	76,4	72,1	67,8	63,5	58,9	54,3	51,2	47,4	43,3	39,7	36,7	33,0	29,4
27,5	100	96,2	92,7	88,7	84,6	80,8	76,5	72,2	67,9	63,6	59,0	54,4	51,3	47,5	43,4	39,8	36,9	33,2	29,6
28	100	96,2	92,8	88,8	84,7	80,9	76,6	72,3	68,0	63,7	59,1	54,5	51,4	47,6	43,5	39,9	37,1	33,4	29,8
28,5	100	96,3	92,9	88,9	84,8	81,0	76,7	72,4	68,1	63,8	59,2	54,6	51,5	47,7	43,6	40,0	37,3	33,6	30,0
29	100	96,3	93,0	89,0	84,9	81,1	76,8	72,5	68,2	63,9	59,3	54,7	51,6	47,8	43,7	40,1	37,5	33,8	30,2
29,5	100	96,4	93,1	89,1	85,0	81,2	76,9	72,6	68,3	64,0	59,4	54,8	51,7	47,9	43,8	40,2	37,7	34,0	30,4

температура воздуха

Таблица № 22
по шкале Цельсия
от 30° до 40°

Температура в градусах Цельсия

30	100	96,4	92,8	89,0	85,5	82,0	78,7	75,4	72,2	69,0	65,8	62,6	59,4	56,0	52,8	49,6	46,4	43,2	40,0
30,5	100	96,5	92,9	89,2	85,7	82,3	79,0	75,7	72,5	69,3	66,1	62,9	59,7	56,5	53,3	50,1	46,9	43,7	40,5
31	100	96,6	93,0	89,3	85,9	82,5	79,2	75,9	72,7	69,5	66,3	63,1	59,9	56,7	53,5	50,3	47,1	43,9	40,7
31,5	100	96,7	93,1	89,4	86,0	82,6	79,3	76,0	72,8	69,6	66,4	63,2	60,0	56,8	53,6	50,4	47,2	44,0	40,8
32	100	96,8	93,2	89,5	86,1	82,7	79,4	76,1	72,9	69,7	66,5	63,3	60,1	56,9	53,7	50,5	47,3	44,1	40,9
32,5	100	96,9	93,3	89,6	86,2	82,8	79,5	76,2	73,0	69,8	66,6	63,4	60,2	57,0	53,8	50,6	47,4	44,2	41,0
33	100	97,0	93,4	89,7	86,3	82,9	79,6	76,3	73,1	69,9	66,7	63,5	60,3	57,1	53,9	50,7	47,5	44,3	41,1
33,5	100	97,1	93,5	89,8	86,4	83,0	79,7	76,4	73,2	70,0	66,8	63,6	60,4	57,2	54,0	50,8	47,6	44,4	41,2
34	100	97,2	93,6	89,9	86,5	83,1	79,8	76,5	73,3	70,1	66,9	63,7	60,5	57,3	54,1	50,9	47,7	44,5	41,3
34,5	100	97,3	93,7	90,0	86,6	83,2	79,9	76,6	73,4	70,2	67,0	63,8	60,6	57,4	54,2	51,0	47,8	44,6	41,4
35	100	97,4	93,8	90,1	86,7	83,3	80,0	76,7	73,5	70,3	67,1	63,9	60,7	57,5	54,3	51,1	47,9	44,7	41,5
35,5	100	97,5	93,9	90,2	86,8	83,4	80,1	76,8	73,6	70,4	67,2	64,0	60,8	57,6	54,4	51,2	48,0	44,8	41,6
36	100	97,6	94,0	90,3	86,9	83,5	80,2	76,9	73,7	70,5	67,3	64,1	60,9	57,7	54,5	51,3	48,1	44,9	41,7
36,5	100	97,7	94,1	90,4	87,0	83,6	80,3	77,0	73,8	70,6	67,4	64,2	61,0	57,8	54,6	51,4	48,2	45,0	41,8
37	100	97,8	94,2	90,5	87,1	83,7	80,4	77,1	73,9	70,7	67,5	64,3	61,1	57,9	54,7	51,5	48,3	45,1	41,9
37,5	100	97,9	94,3	90,6	87,2	83,8	80,5	77,2	74,0	70,8	67,6	64,4	61,2	58,0	54,8	51,6	48,4	45,2	42,0
38	100	98,0	94,4	90,7	87,3	83,9	80,6	77,3	74,1	70,9	67,7	64,5	61,3	58,1	54,9	51,7	48,5	45,3	42,1
38,5	100	98,1	94,5	90,8	87,4	84,0	80,7	77,4	74,2	71,0	67,8	64,6	61,4	58,2	55,0	51,8	48,6	45,4	42,2
39	100	98,2	94,6	90,9	87,5	84,1	80,8	77,5	74,3	71,1	67,9	64,7	61,5	58,3	55,1	51,9	48,7	45,5	42,3
39,5	100	98,3	94,7	91,0	87,6	84,2	80,9	77,6	74,4	71,2	68,0	64,8	61,6	58,4	55,2	52,0	48,8	45,6	42,4

Температура в градусах Цельсия

в этом отношении заводы, расположенные на юге: они вынуждены останавливать производство на несколько месяцев.

Искусственное охлаждение и осушение воздуха на практике дорого, поэтому трудно прививается. Зависимость сушки плиточного клея от метеорологических условий заставляет изыскивать пути перехода к другим видам клея (по внешней форме), о которых будет сказано в следующей главе.

Глава XI

ДРУГИЕ ВИДЫ КЛЕЯ (по форме)

Выше мы видели, что сушка плиточного клея является процессом длительным, дорогим и зависящим от метеорологических условий. Указанные отрицательные стороны сушки плиточного клея вызвали появление новых методов производства клея, в которых зависимость процесса сушки от метеорологических условий почти или полностью отсутствует.

Перлообразный клей.

Перлообразный клей (Perlenleim)¹ имеет чечевицеобразную форму. В основных чертах метод производства перлообразного клея состоит в следующем: упаренный и консервированный (нормальный) клеевой бульон распределяется в виде капель при помощи специального приспособления; капли падают в башню (высота башни 3—4 м), наполненную охлажденной до 10° Ц жидкостью, не смешивающейся с водой (бензин, бензол, трихлор-этилен, четыреххлористый углерод, сероуглерод и т. д.). Капли клея за время падения на дно башни приобретают определенную форму и желатинируются. Зажелатинировавшиеся капли клея уносятся из башни при помощи механических транспортеров и поступают во вращающийся сетчатый барабан, в котором они освобождаются от остатков охлаждающей жидкости, после чего клей высушивается в специальных сушилках. Высушивание такого клея, благодаря его огромной поверхности соприкосновения с воздухом, достигается в течение 6—10 часов. В дополнение к указанному способу фирма „Шейдемандель“ впоследствии получила еще патенты², сущность которых сводится к тому, что в качестве охлаждающей среды для клея употребляют масло как минерального, так и растительного происхождения. Вынутые по этим способам из масел зажелатинированные капли клея промываются в соответствующих растворителях масел (бензине, бензоле, трихлорэтилене и т. д.). Освобожденный от масла клей обрабатывается так же, как описано выше. Масло и его растворитель путем отгонки последнего, отделяются друг от друга и вновь поступают в дело.

Для получения вполне зажелатинированного клея, во избежание его слипания, охлаждающие жидкости, или их смеси, выбираются с таким удельным весом, которые бы обеспечили медленное падение капель. Этим условиям удовлетворяют охлаждающие жидкости, удельные веса которых приближаются к удельным весам клея. Перлообразный клей в употреблении очень удобен, так как он легко дозируется и быстро набухает (45—60 минут), что ускоряет процесс переведения его в раствор. Однако производство этого клея связано с применением опасных в пожарном отношении веществ. Поэтому, и по причине его относительной дороговизны, перлообразный клей до настоящего времени не нашел широкого распространения.

¹ Способ выработки этого вида клея запатентован в Германии 31/X 1914 г. (патент № 297522) акц. о-вом химических продуктов Г. Шейдемандель (A.-G. Chem. prod. f. Scheidemandel) в Берлине.

² Герм. пат. № 298386 от 11/II 1915 г. и герм. пат. № 302853 от 4/V 1915 г.

**Чешуйчатый
клей.**

Чешуйчатый клей (Schuppenleim) получается в виде чешуек путем высушивания жидкого клея на горячих вальцовых сушилках. Последние строятся с вакуумами и без таковых. Из всех систем сушилок, существующих для этой цели, наиболее часто применяется вальцовая сушилка системы Руффа (Otto Ruff) (рис. 63). Машина представляет собой два барабана, вращающиеся в противоположные стороны. Один барабан, диаметром 1.000 мм, нагревается до 100° Ц; второй, диаметром 200 мм, охлаждается холодной водой до 10—20° Ц. Непременной частью машины является охлаждаемый холодной водой так называемый эмульсатор, в котором клей при помощи мешалки, делающей 100—120 оборотов в минуту, превращается в мелкопузырчатую пену. Из эмульсатора клей поступает в корыто, в котором вращается холодный барабан. С последнего клей переносится на горячий барабан, где он высушивается и соскабливается в виде сухих чешуек. Опыты показали, что клей, получающийся на подобных сушильных барабанах, несмотря на высокую температуру, при которой протекает процесс, обладает нормальной вязкостью, которая практически не ниже вязкости жидкого клея, из которого получается сухой.



Рис. 63. Сушилка сист. Руффа.

Производительность сушилки Руффа 20—30 кг сухого клея в час. Главные недостатки чешуйчатого клея следующие: 1) высокий удельный объем, что удорожает его упаковку и транспорт, 2) высокая гигроскопичность, вследствие чего клей при хранении впитывает в себя много влаги и слеживается (склеивается).

Кроме того, по этой же причине увеличивается склонность клея к загниванию. Во избежание указанных недостатков чешуйчатый клей часто прессуется в плитки разных размеров. Такой клей известен под названием „прессованного клея“. Для производства чешуйчатого клея годятся также вальцовые сушилки системы „Tag“, применяющиеся в мыловаренной промышленности, но они должны быть изготовлены из специального нержавеющей металла.

**Порошкообразный
клей.**

Порошкообразный клей (Pulverleim) получается путем высушивания распыленного жидкого клея в специальных сушилках (распылительные сушилки Краузе (Krause), Tag

(Tag) и др.).

Это объемистый порошок, обладающий большей или меньшей „липкостью“ в зависимости от тщательности изготовления и хранения. Он плавает на воде, что затрудняет его набухание. Недостатки, указанные для чешуйчатого клея, здесь выражены в более сильной форме. Обыкновенно порошкообразный клей прессуется. В отличие от описанного клея следует отметить порошкообразный клей, получающийся путем перемалывания предварительно хорошо просушенного плиточного клея. Такой клей не представляет собой в сравнении с плиточным никаких качественных преимуществ, так как он из него же получается. Кроме перечисленных видов клея, следует упомянуть еще дробленый клей, который обычно готовится путем дробления тонкого плиточного клея, получаемого на специальных ленточных сушилках. Производство такого клея развито в САСШ. В последнее время в Германии запатентован способ получения так называемого капельного клея, т. е. клея в виде приплюснутых капель.

Таблеточный клей.

Перечисленные выше виды клея обладают одним общим недостатком — отсутствием внешних признаков плиточного клея (прозрачности, цвета и т. п.) Несмотря на то, что внешний вид и, в особенности, форма клея ни в какой связи с качеством не находятся, тем не менее большинство потребителей привыкло оценивать клей по внешнему виду. Это побудило производителей клея изыскивать методы получения „мелкого“ клея, обладающего, однако, внешними качествами плиточного клея. Таким требованиям отвечает клей в виде таблеток¹, способ изготовления которого запатентован Германским акц. о-вом химической промышленности „Зельтзам“ (Seltsam). Таблеточный клей обладает общепризнанными внешними признаками плиточного клея, но отличается от последнего своими маленькими размерами. Таблетки представляют собой, как показано на рис. 64, мелкие со слегка вогнутыми краями плиточки, размеры которых: длина—около 7,5 мм, ширина—6,5 мм, толщина—2,5 мм.



Рис. 64. Таблеточный клей.

Если принять, в среднем, вес одной плитки обыкновенного костяного клея в 100 г, то одна плитка его соответствует 840 таблеткам, из чего следует, что средний вес каждой таблетки 0,12 г. Отсюда видно, какой огромной поверхностью обладает

клей в виде таблеток. Последним обстоятельством и обуславливается тот факт, что таблетки при прибавлении воды в самое короткое время (около 1 часа) достигают своего максимального набухания, в то время как для полного набухания плиток обыкновенного формата, в зависимости от толщины, требуется 8—16 часов. Быстрое набухание таблеточного клея является большим удобством при его употреблении. Способ изготовления клея в виде таблеток пока еще неопубликован. Однако первоначальное предположение, что этот клей получается путем измельчения плиточного клея оказалось ошибочным; его наружный вид показывает, что он получается изрезанным на мелкие плитки тонкого слоя галлерты. Однако, независимо от способа приготовления, следует признать, что производство таблеточного клея представляет собой крупный шаг вперед в области клееварения.

Бочечный клей.

Под бочечным клеем подразумевается обыкновенный упаренный и хорошо законсервированный клеевой бульон, концентрация которого колеблется от 40 до 50%. Для клееваренных заводов выработка такого клея особенно выгодна в летние жаркие месяцы года, когда из-за неблагоприятных метеорологических условий выработка сухого плиточного клея сильно сокращается. Употребление жидкого клея удобно, так как потребителю почти никогда не требуется выше указанной концентрации, не требуется, и следовательно, бочечный клей необходимо только разогреть с прибавлением соответствующего количества воды. Кроме того, бочечный клей выгоден для потребителя, так как благодаря отсутствию дорогостоящего процесса сушки, такой клей расценивается (в переводе на сухой товарный клей) значительно дешевле плиточного.

Исследования² показали, что хорошо законсервированный бочечный клей может долго сохраняться, не разлагаясь, и не перетерпевая при этом никаких изменений. Физико-химические свойства его (вязкость, pH и др.) остаются неизменными. Многочисленные опыты, проведенные для выяснения влияния замораживания клея на его качества и сохранность тары, в которой он на-

¹ Städlinger, Kunststoffe und Leim 14, 1930.

² Д. Вирник, Новая техника (приложение к Торгово-промышленной газете), № 9, 1929 г.

ходится, показали, что как внешний вид клея, так и его качества не меняются. Опыты также показали, что вода содержащаяся в галлерте в количестве около 55% при замерзании выкристаллизовывается в виде мелких водяных кристалликов, расположенных равномерно между частицами клея. При отогревании галлерты кристаллы воды плавятся и равномерно смешиваются с галлертой. Тара (стеклянная и деревянная) при замораживании совершенно не страдает. Это повидимому объясняется тем, что давление, развиваемое водой при замерзании, воспринимается клеем, и, таким образом, стенки сосуда никакого давления не испытывают. Одним из недостатков бочечного клея является удорожание транспорта, вследствие того, что он содержит значительное количество воды (50—55%); поэтому при очень дальних перевозках экономическая выгодность его применения требует проверки.

Глава XII

КОСТЯНАЯ МУКА

Белая мука. Выгруженная из диффузоров обесклеенная кость—паренка—содержит до 40% влаги и около 60% минеральных и органических веществ. Средний химический состав сухого вещества паренки:

P_2O_5 30%

N 1%

Указанный состав паренки обуславливает ее применение для целей удобрения. Однако непосредственное применение паренки для удобрения нерационально, так как она получается из диффузоров в виде крупных частиц, что затрудняет усвоение почвой фосфора и азота.

Кроме того, высокая влажность паренки затрудняет ее хранение и транспортировку.

Ввиду всего вышесказанного паренка, идущая для удобрения, должна быть раздроблена самым тщательным образом. Для измельчения паренки необходимо ее предварительно просушить. Паренка обычно высушивается до содержания влаги 10—12%, после чего и поступает в размольное отделение. Для просушки паренки применяются специальные барабанные или камерные сушилки.

На рис. 65 представлен сушильный барабан, изготовленный на заводе „Артем“ (в Киеве).

Барабан состоит из огневой топки (1), приспособленной для сжигания дров, угля, антрацита и т. д. Топка в верхней своей части имеет отводящую газы трубу (2) с шибером, которая работает лишь в момент случайной остановки барабана. В этом момент открывают шибер, и горячие газы уходят наружу, не пережигая паренки. На верхней части топки помещена загрузочная воронка (3), через которую паренка поступает в барабан. Последний состоит из 3 частей: передняя чугунная часть (4) снабжена на своей внутренней поверхности угольниками, расположенными по винтовой линии, назначение которых направлять внутрь барабана загруженную из воронок паренку.

Внутренняя часть барабана состоит из ряда крестообразных полок. Барабан вращается на двух парах чугунных роликов.

Задние ролики являются только опорными, а передние сцеплены с коленчатыми шестернями и, вращаясь от мотора, заставляют вращаться и барабан. Число оборотов барабана—3—4 в минуту, при затрате 6—7 НР. В задней части барабана имеется разгрузочное кольцо (6) с изогнутыми поверхностями и закрытой торцевой стенкой. Назначение кольца: 1) задерж-

жать пыль внутри барабана, 2) придать круговое движение выходящим из кольца газам, в силу чего пыль осаждается в кожухе (7), и 3) разгрузить паренку из барабана наружу, в кожух (7). Сверху кожуха устроена труба, примыкающая к вентилятору (8). От вентилятора газы направляются по

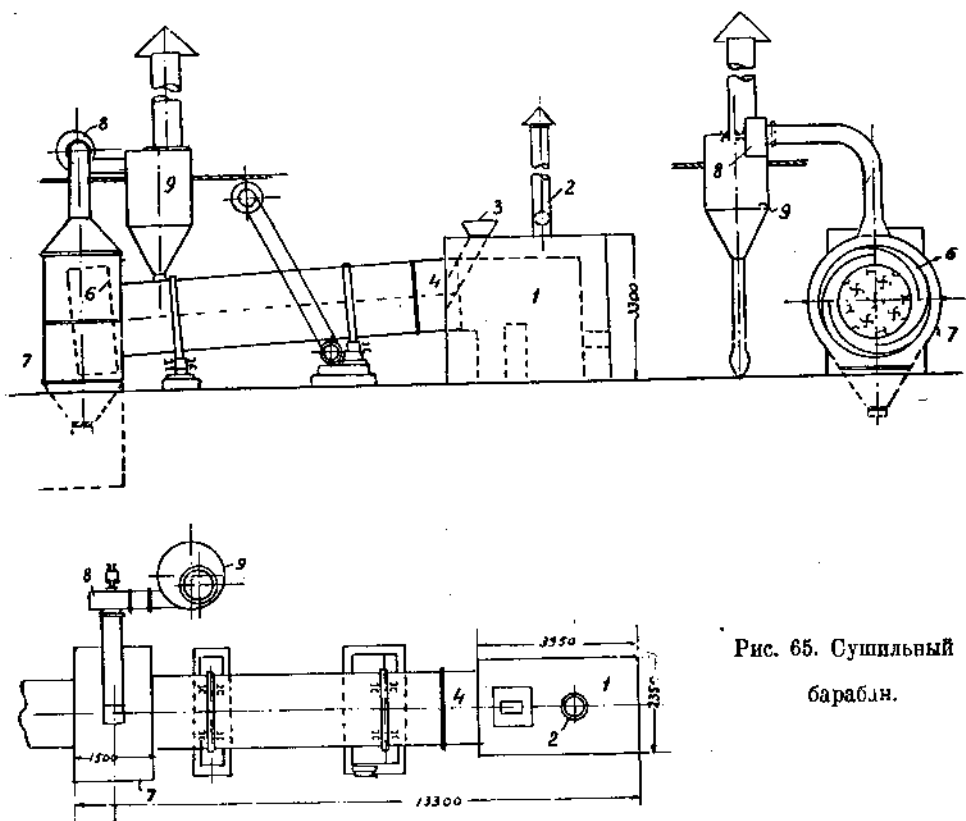


Рис. 65. Сушильный барабан.

трубе в циклон (9), из которого они выходят в атмосферу. Указанная конструкция обладает рядом недостатков, важнейшим из которых является отсутствие следующих деталей: 1) автоматического питателя для загрузки паренки в барабан: обычно таковой устанавливается на верхней части топки и представляет собой колесо с ячейками, вращающееся в цилиндре. Каждая ячейка в верхнем положении забирает паренку, а в нижнем высыпает ее в воронку, чем и достигается равномерная загрузка. Движение питателю передается от специального мотора или ремнем от трансмиссионного вала барабана; 2) дождевого устройства для промывки газов, выходящих из барабана, так как газы сильно загрязнены пылью и должны быть очищены.

Циклон иногда заменяют большой осадочной камерой, выполненной в чердачном помещении сушильного отделения. Процесс сушки протекает по принципу прямого тока, т. е. горячие газы двигаются в направлении движения материала: вначале газы, встречая наиболее холодный и влажный материал, воспринимают влагу, благодаря чему понижается их температура, и покидают материал в конце барабана, когда материал уже подсушен и нагрет.

Температуру отходящих газов следует держать в пределах 90—100°С и насыщать влагой отходящий газ до 80—90 % относительной влажности. Особенно следует следить за тем, чтобы не происходила конденсация паров воды в вентиляторе. Все поверхности до вентилятора, равно как и сам вен-

тилятор, должны быть хорошо изолированы. Исходя из упомянутой выше влажности паренки — 40 % и конечной — 10 %, можно определить количество воды, подлежащее удалению из 1.000 кг паренки:

$$W = 1.000 \left(1 - \frac{60}{90} \right) = 333,3 \text{ кг} \dots\dots\dots (1)$$

Количество тепла, потребное для высушивания 1.000 кг сырой паренки

$$Q = (1.000 - 333,3) c (t - t_1) + (u - t_1) w \dots\dots\dots (2)$$

где можно принять:

c — теплоемкость сухой паренки = 0,5

t — температура высушенной паренки = 80°Ц

t_1 — температура поступившей паренки = 30°Ц

u — теплосодержание паров воды = 640 калорий

$Q = 666,7 \cdot 0,5 (80 - 30) + (640 - 30) 333,3 = 220.000$ калорий

Принимая во внимание потерю на лученспускание и тепло, уносимое отходящими газами, можно считать коэффициент полезного действия такого сушильного барабана равным 0,6. Расход (B) условного топлива (7.000 калорий) на 1 тонну паренки выразится:

$$B = \frac{220.000}{7.000 \times 0,6} = 52,5 \text{ кг}$$

что составит около 7 % к весу сухой паренки. Производительность описанного барабана составляет 40 тонн сухой паренки в сутки.

К числу недостатков сушильных барабанов следует отнести: 1) высокие температуры, при которых происходит сушка: они частично разрушают составные органические части паренки, которые и уносятся отходящими газами; 2) паренка, просушенная в сушильных барабанах, имеет более темный цвет, чем высушенная при низких температурах; 3) механический унос мелких частиц паренки с дымовыми газами; на последний недостаток необходимо обращать самое серьезное внимание и принимать меры к очистке отходящих газов при помощи осадочных камер и специальных дождевых, смачивающих отходящий воздух, приспособлений. Несмотря на вышеизложенные недостатки, сушильный барабан за последнее время стал широко применяться, так как он очень прост в обслуживании и не требует большого количества рабочей силы.

На ряде заводов сохранились сушильные камеры для просушки паренки, представляющие собой многотажное здание (4—5 этажей) с камерами, расположенными друг над другом (рис. 66). Внизу, в подвальном помещении (1) устраивается топка (2), которая и дает необходимое количество горячих газов для просушивания материала. Сжигание идет с большим избытком воздуха с таким расчетом, чтобы газы, поступающие в первые камеры, не имели температуру больше 300—350°Ц. Пол камер (3) укрепляется на 2-тавровых балках и покрыт дырчатым железом толщиной в 3—4 мм. В 3—4 местах на площади пола, сделаны отверстия для передачи материала из камеры в камеру. На верхней камере устроены вытяжные трубы (4), через которые удаляется насыщенный влагой газ. Паренка загружается в самую верхнюю камеру

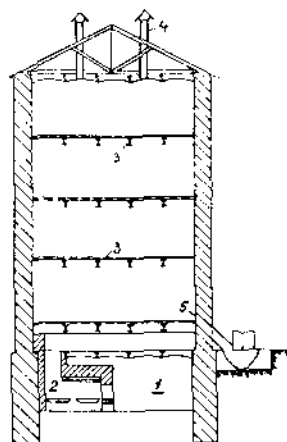


Рис. 66 Камерная сушилка для паренки

слоем, не превышающим 60—80 мм, и через каждые 2—4 часа перелопачивается. По мере просыхания паренка передается в нижнюю камеру и, наконец, на последней удаляется в разгрузочный люк (5) и транспортируется в размольное отделение. Производительность подобной камерной сушилки не велика и, в среднем, исчисляется от 50 до 60 кг на 1 кв. м площади камеры в сутки. Кроме того, требуется затрата большого количества рабочей силы.

Условия работы в горячих камерах при недостатке воздуха крайне тяжелы и вредны для здоровья рабочих. В силу всего вышеизложенного, указанные сушилки выходят из употребления, и их стремятся заменить другими, более совершенными по конструкции сушилками, причем главным образом переходят к вышеописанным сушильным барабанам.

При расположении сушильного отделения в заводе приходится иметь в виду следующее:

1) Сушильное и размольное отделения связаны друг с другом и оба представляют собой пыльные отделения. Эти отделения должны быть так расположены, чтобы направление господствующих ветров относилось пылю на пустую территорию завода.

2) При устройстве транспортирующих механизмов для сырой паренки необходимо считаться с тем, что паренка представляет собой липкий сырой материал. Она с успехом может транспортироваться при помощи вагонеток, скребкового транспортера и обычных транспортных стальных лент.

Размол сухой паренки.

Просушенная паренка при помощи элеваторов, шнеков или ленты передается в размольное отделение, оборудованное обычно шаровыми мельницами. На рис. 67 и 68 изображена обычная ша-

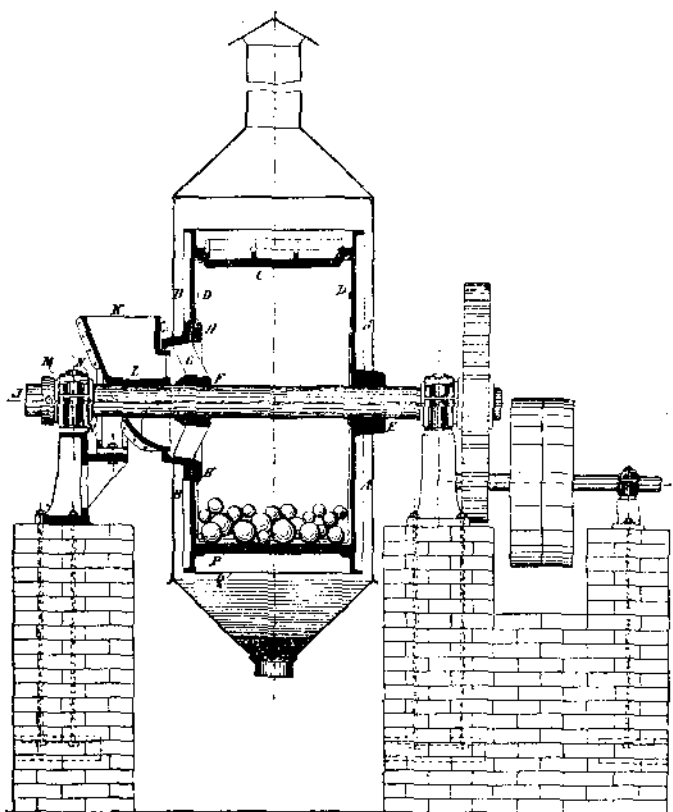


Рис. 67. Шаровая мельница (вертикальный разрез).

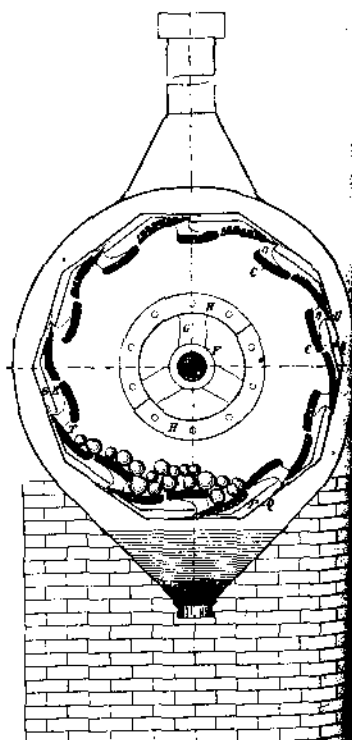


Рис. 68. Шаровая мельница (поперечный разрез).

ровая мельница. На прочном фундаменте покоятся коренные подшипники с кольцевой смазкой (М), в которых вращается главный вал (J). На валу посажены чугунные прочные диски (А), представляющие собой торцевые части барабана. Цилиндрическая поверхность барабана собрана из чугунных толстых деков (С), между которыми оставлены щели. С наружной стороны дек находятся железные сита (Р) шириной в 2—3 мм. С наружной стороны железных сит находятся рамки (Q), обтянутые медными или железными частями ситами. Весь механизм шаровой мельницы заключен в прочный железный кожух, который сверху имеет боковой лаз. С левой стороны (р и с. 67) находится загрузочная воронка (K), через которую и поступает сухая паренка во-внутрь барабана. Внутри лежит 80—150 чугунных шаров, каждый диаметром в 100 мм. При вращении мельницы шары перекатываются друг по другу и по паренке. Под действием этих ударов сухая паренка крошится и перемалывается. Мелкие частички паренки просыпаются в щели между деками и попадают на железную сетчатую поверхность. Через последнюю просыпается мелочь (мука) и крошки диаметром до 2 мм. Остальные, более крупные частички паренки при вращении барабана по часовой стрелке начинают спадать и попадают через щели деки обратно во-внутрь барабана, где вновь попадают под удар чугунных шаров.

Прошедшая через железные сита мука и крошки отсеиваются на медных наружных ситах, причем мука, прошедшая через сито, попадает в нижнюю часть воронки кожуха шаровой мельницы. Крупка и мелкие крошки, оставшиеся на медных ситах, при вращении барабана попадают через особые щели во-внутрь шаровой мельницы под шары.

Машина приводится в вращение посредством зубчатых шестерен. При размерах: длина деки—900 мм и диаметр барабана—2.000 мм, машина перемалывает до 20—25 тонн сухой паренки в сутки и потребляет 12—15 HP при 22—25 оборотах в минуту.

Шаровая мельница является весьма надежной и хорошо зарекомендовавшей себя машиной, но к числу ее недостатков нужно отнести чрезмерную громоздкость установки, затрату большого количества металла и, кроме того, значительный расход на ремонт медных сит. За последнее время имеется стремление заменить тяжелую шаровую мельницу более компактными и быстро вращающимися машинами, без соответствующих тонких сит. К таким машинам можно отнести размольные машины фирмы „Alpine“ (см. рис. 69). Из рисунка видно, что принцип работы машины ничем не отличается от обычных „дезинтеграторов“ или машин „Кле-ро“. На валу посажена муфта, в которую вставлено 6 бил, двигающихся близко около выступающих зубцов, наподобие конической шестерни. Билы делают 2.000—3.000 оборотов и раздрабливают материал, который отбрасывается на цилиндрическую сетчатую поверхность и выходит наружу. Для удаления захваченного билами воздуха устроен матерчатый фильтр.

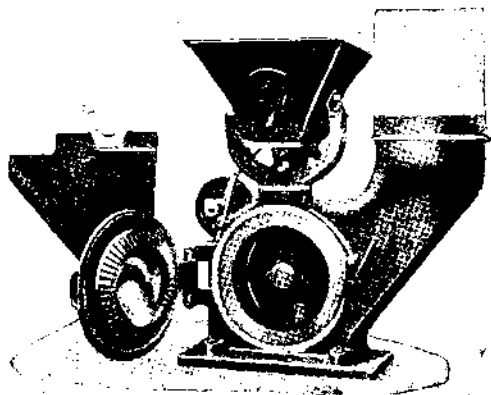


Рис. 69. Мельница „Alpine“.

Однако, как показали опыты с дезинтегратором, первый помол содержит некоторое количество крупки, а поэтому требуется вторичное размалывание на той же машине или отсев на рассевных машинах. При вторичном пропускании первого помола через дезинтегратор получают такой же

мелкий помол, как и мука из шаровых мельниц. При установке быстро вращающихся машин особенно приходится следить за отсутствием в материале железных частей, а поэтому в указанную установку следует включить вращающийся сильный электромагнит.

Костяная мука, полученная из обезжиренной кости, содержит около 30% фосфорного ангидрида (P_2O_5) и до 1% азота (N), остальное приходится на известь с ничтожной примесью окиси магния и жира (0,05—0,1%). Белая мука исключительно применяется как удобрительное средство, главным образом в тощих суглинистых почвах. Приходится отметить, что действие муки в почве несколько отличается от минеральных удобрений, ибо она усваивается почвой в течение 2—3 лет; принято считать, что в первый год действие муки сказывается на 20%, а во второй и третий—по 40%. Белая мука является лучшим удобрительным туком на свекловичных плантациях. Сырая паренка или мука служит также сырьем для суперфосфатных заводов.

Глава XIII ПОДЕЛОЧНАЯ КОСТЬ

При костеобрабатывающих заводах обычно существуют небольшие отделения по распилке и обработке трубчатой кости (цевки и голяшки). Это отделение не связано преемственностью операций с клееварным производством и существует при клееварном заводе лишь потому, что в массе доставляемой колбасной кости обычно находится значительное количество трубчатой кости, которая и отсортировывается от общей массы и должным образом обрабатывается.

Трубчатая кость обладает весьма ценными механическими свойствами: значительной крепостью и прочностью и, вместе с тем, упругостью. Если от голяшек отрезать концы, то получаются трубки длиной в 12—18 см, почти целиком состоящие из плотной костной массы и обладающие красивой блестящей поверхностью. Такая кость легко поддается механической обработке (точке, полировке) и идет на выработку ручек для перьев, зубных щеток, пуговиц и т. п. изделий.

Операция распилки трубчатой кости весьма проста. Устанавливается обычная круглая пила, большей частью непосредственно на конце вала мотора. Диаметр пилы 250—300 мм и толщина 3—4 мм. Можно также использовать оба конца мотора, но для этого необходимо обычный вал из ротора вынуть и вставить специально изготовленный вал, имеющий приспособления с обеих сторон для прикрепления пил.

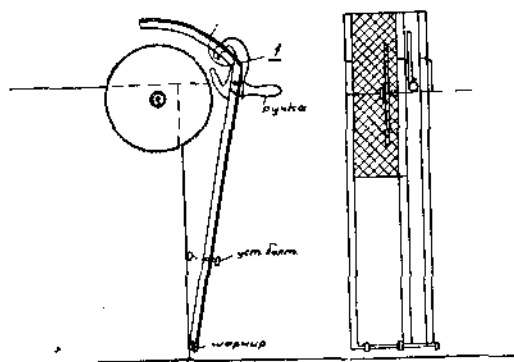


Рис. 70. Обработка круглой пилы

При установке круглой пилы главным образом приходится обращать внимание на безопасность работы. Чтобы предотвратить возможность порезов пальцев на пиле, ее покрывают кожухом, как это показано на рис. 70. При таких условиях рабочий держит в правой руке голяшку и кладет ее в зев (1) с пилообразными зубцами; левой рукой он нажимает на ручку кожуха, и последний вместе с голяшкой нажимается на пилу. Кожух после перереза упирается в установочный болт и дальше подвигаться

не может. Один рабочий за 8 часов может при известном навыке сделать до 2.600 прорезов, т. е. получить до 1.300 трубок.

После отрезания концов голяшки трубка поступает для выварки из нее жира водным путем. Эта операция производится в простом деревянном чане с площадью дна (прямоугольное сечение) $1,8 \times 1,8$ м или (круглое сечение) диаметром 1,8 м и высотой 1 м, — чтобы удобно было черпаком улавливать жир. Чан имеет ложное дно, на которое и накладываются трубки слоем 500—700 мм. Под ложным дном находится открытый змеевик, в который и впускается пар.

Вода кипит, и жир всплывает на поверхность. По накоплении на поверхности жира выварку прекращают и снимают черпаками жир. Жир затем сливают в воронки, соединенные с трубопроводом, ведущим в приемные баки, и вновь продолжают операцию выварки. Через 5—7 часов выварку прекращают, дают воде отстояться, улавливают окончательно жир, воду из чана выпускают и через боковое отверстие выгружают трубку.

Внутренняя часть трубки загрязнена „шкварой“ (грязью), полученной в результате вытопки жира, а поэтому после выварки она поступает на промывные барабаны. На рис. 71 представлен промывной барабан для трубчатой кости. Барабан имеет длину 1,2 м и диаметр 1,6 м. Цилиндрическая поверхность барабана имеет круглые отверстия в 10—12 мм. Для загрузки барабана костью сделан боковой люк размером 500×400 мм. Барабан делает 20—30 оборотов в минуту и требует установки мотора на 6—7 HP.

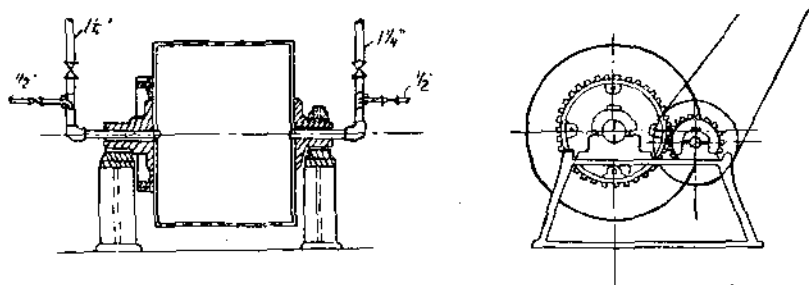


Рис. 71 Барабан для промывки трубчатой кости.

Кость промывается водой, которая подводится посредством трубки, проходящей через полую ось барабана. В указанную трубку, кроме воды, подведен пар, которым можно разогреть воду. Барабан загружается до $1/2$ своего объема, и при пуске его требуется большой крутящий момент.

В продолжение всего процесса промывания (1—1 $\frac{1}{2}$ часа) трубка обильно смачивается теплой водой. Выходящая из барабана вода стекает в канализационные трубы и направляется в жируловитель, где улавливают остающееся незначительное количество жира.

ЧАСТЬ ЧЕТВЕРТАЯ

Производство мездрового клея

Процессы производства мездрового клея характеризуются некоторыми отличиями от процессов производства костяного клея. Эти отличия особенно заметно сказываются на предварительной обработке сырого материала и на процессе варки, обработка же клеевых бульонов почти полностью совпадает с обработкой бульонов костяного клея, за исключением небольших отличий, обусловленных соответственным различием в качестве обоих продуктов.

Все производство мездрового клея можно разделить на следующие отдельные операции:

1. Подготовка сырья для известкования — „золки“ (промывка, измельчение).
2. Известкование (золка).
3. Промывка и нейтрализация „озоленной“ мездры.
4. Варка.
5. Осветление и сгущение клеевых бульонов.
6. Консервирование и отбелка клеевых бульонов.
7. Желатинизация и сушка.

Глава I

ПОДГОТОВКА СЫРЬЯ К ЗОЛКЕ

Клеевая мездра, в том виде, как она поступает на клееваренные заводы, представляет собой довольно разнородный материал. Эта разнородность, которая обуславливается как происхождением сырого материала (см. ч. 2, гл. II), так и методами консервирования и хранения его, часто вызывает необходимость производства сортировки. Сортировка дает возможность регулировать процессы производства применительно к данному ассортименту сырья. Кроме того, сортировка имеет немалое значение для получения более или менее однородного по качеству клея.

Клеевая мездра обычно бывает загрязнена посторонними неклеящими веществами (грязью, известью, остатками шерсти и продуктами распада белков). Эти загрязнения должны быть по возможности полностью удалены до попадания мездры в золку. Но помимо удаления загрязнений требуется специальная обработка водой в случае консервированной мездры. Консервированная мездра обычно бывает трех видов: соленая, сушеная и мороженая. Для всех трех видов консервированной мездры первой операцией на клееваренном заводе является „отмока“, т.е. вымачивание в воде. Мороженая мездра обычно вымачивается в теплой воде, где она оттаивает, после чего она поступает на промывку; соленая же и сухая мездра вымачивается в холодной воде и также промывается.

Удаление загрязняющих примесей из мездры является необходимой операцией, так как их наличие может привести к нарушению правильного течения последующих процессов обработки мездры и к ухудшению качества готового продукта. Практически всякое вещество, присутствующее в сыром материале, обуславливает то или иное изменение в физико-химических свойствах готового продукта. Всякая нейтральная соль препятствует доведению материала до максимума его набухания, что весьма заметно сказывается на равномерности и правильности последующего процесса золки.

Удаление посторонних загрязняющих примесей из клеевой мездры производится путем интенсивной промывки мездры водой в промывных аппаратах различной конструкции.

Все существующие конструкции промывных аппаратов можно свести к трем основным типам:

1. „Кон-роллер“ (cone-roller). Этот аппарат (рис. 72) представляет собой деревянный, круглого сечения, чан из буковой или сосновой кленки, стянутый несколькими железными обручами. Форма чана — усеченный конус, расширенный книзу, с уклоном образующей к вертикали — 1:20. По половине окружности чана расположена вертикальная чугунная решетка (1) в виде полуцилиндра, так что часть объема чана оказывается как бы срезанной; этот „срезанный“ объем служит непосредственным приемником для уходящей из аппарата воды.

В центре дна чана установлена пята (2), несущая вертикальный вал (3). Вал приводится во вращение от мотора при помощи системы зубчатых передач. На некотором расстоянии от основания вал снабжен подвижной муфтой (4), от которой отходит горизонтальный валик (5), служащий осью вращения для подвижного конуса (6). Последний представляет собой полое, обычно

деревянное, тело в форме усеченного конуса, широкое основание которого обращено к периферии чана. Горизонтальный вал проходит через последний по высоте насквозь и соединяется с верхней частью вертикального вала с помощью колена (7) и цепи (8). Подвижная муфта позволяет конусу передвигаться в вертикальном направлении, благодаря чему можно менять нагрузку материала в аппарат без нарушения интенсивности его работы. Колено служит для конуса движущим приспособлением: при вращении вертикального вала (число оборотов — 18—21 в минуту) конус приводится во вращение вокруг вала; одновременно, благодаря трению (от воды и промываемого материала), конус получает вращение вокруг собственной оси. Расположенные на поверхности конуса продольные лопатки (9), обычно 6—8 штук, производят при вращении конуса интенсивное перемешивание материала. Наличие сифона (10), укрепленного на шарнирах, позволяет менять уровень воды по усмотрению; аппарат может работать как на проточной воде, так и с периодическим наполнением.

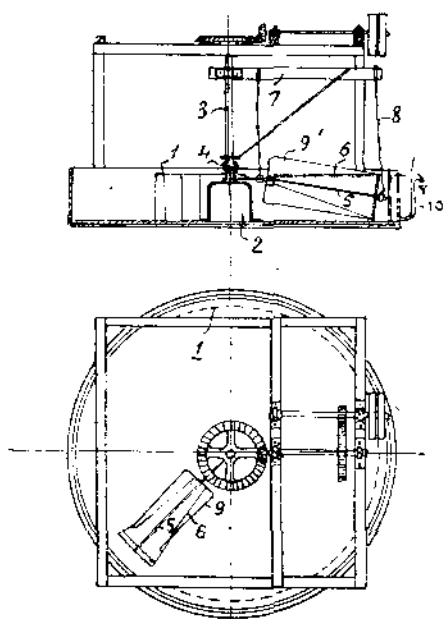


Рис. 72. Промывной аппарат (кон-роллер).

Обычные размеры аппарата:

Диаметр чана	5,0 — 5,5 м
Диаметр чугунной решетки	4,7 — 4,9 "
Полезная высота	1,0 — 1,2 "
Длина конуса	1,6 — 1,9 "

2. Промывной барабан представляет собой железный или деревянный цилиндр, установленный на горизонтальной оси (рис. 71). Боковая поверхность барабана делается дырчатой и снабжается одним или двумя люками для загрузки и выгрузки материала. Вода поступает через ось, либо же барабан монтируется наполовину погруженным в бассейн с водой. Для предотвращения скольжения материала во время вращения барабана, с внутренней стороны боковой поверхности устраиваются ребра и тому подобные приспособления. Размеры барабана бывают весьма различны.

3. Лопастной баркас, или мездромойка (рис. 73), представляет собой деревянный чан овальной формы, в центре которого устроен деревянный „островок“ (1), на котором монтируются два горизонтальных вала (2) с насаженными на них лопастями (3). Обыкновенно оба вала вращаются в противоположные стороны, чем создается постоянный поток промываемого материала в одном направлении. Чан снабжен ложным дном (4) и сифоном (5) для поддержания постоянного уровня воды.

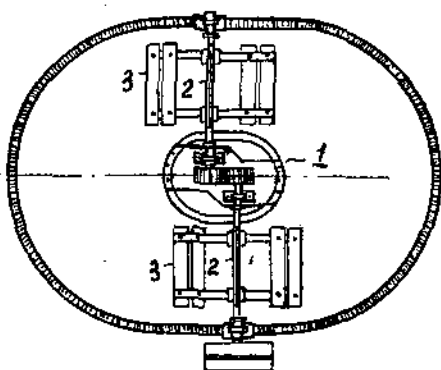
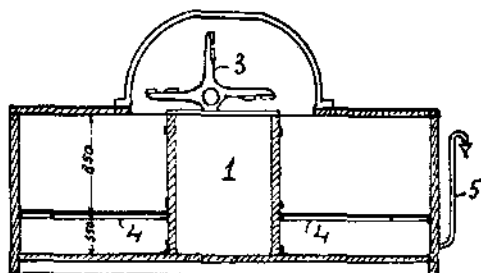


Рис. № 73 Мездромойка

Указанные три типа промывных аппаратов несколько различаются между собой по эффективности промывки в зависимости от рода промываемого материала. Контроллер может быть применен для любого вида кожного материала, благодаря комбинированному действию трения, отжима и перелопачивания. В барабанах преобладают ударные и отжимающие воздействия, благодаря чему они наиболее пригодны для жесткого или толстого материала. Мездромойки, как дающие интенсивное перемешивание при быстрой циркуляции воды, наиболее пригодны для мелкого

и легкого сырья. Отсюда вытекает, что выбор типа промывного аппарата должен зависеть в первую очередь от рода сырья. Между тем, на практике часто отдается предпочтение той или иной конструкции по субъективной оценке производственника.

Указанные выше различия в работе промывных аппаратов в значительной мере исчезают в случае измельчения материала. Целесообразность и необходимость измельчения клеевой мездры теперь уже не вызывают никаких сомнений. Отдельные куски клеевой мездры часто слеживаются и образуют целые глыбы, которые не удастся разделить действием нормальной отмоки. Применение ручного труда для этой операции вызывает значительный накладной расход, так что в этом случае приходится прибегать к очень

длительному процессу вымачивания мездры в воде, что ведет в конечном итоге к порче некоторой части мездры.

Применение измельчительных машин в значительной мере освобождает от необходимости применения длительной отмочки. При измельчении плотные ткани мездры настолько разрыхляются и измельчаются, что при действии на нее извести последняя легко и быстро проникает в ткань равномерно по всей толщине и поверхности, чем обуславливается ускорение процесса золки, большая равномерность его протекания и уменьшение расхода извести. Все эти положительные моменты в полной мере могут быть отнесены также к последующим операциям обработки измельченной мездры (промывка, нейтрализация, варка).

Однако практическое применение этой полезной операции не получило еще должного развития, особенно в СССР, что следует приписать как недооценке эффективности этой операции, так и ложным опасениям производителей, что затраты на установку и эксплуатацию (большой расход энергии) измельчительной машины могут вызвать удорожание производства. С другой стороны, следует признать, что обращающиеся на рынке измельчительные машины еще далеки от совершенства и для их широкого внедрения в практику клееваренных заводов необходим ряд существенных конструктивных улучшений, которые позволили бы машине работать надежно и рентабельно.

По характеру и степени измельчения можно различать:

1. Резальные машины, разрезающие сырой материал на длинные полосы (лапшу, Nudeln).

2. Разрывающие машины (типа волк-машины), измельчающие материал на отдельные волокна.

3. Резальные машины (типа колбасных), разрезающие материал на куски прямоугольной или квадратной формы.

Первые два типа почти идентичны и различаются только устройством резальных ножей и рабочих корыт. Установкой соответствующих деталей машина может измельчать мездру как в виде волокон, так и в виде полос. На рис. 74 изображена подобная машина системы Бурберга (Burberg): барабан с пилами (а), укрепленный на оси, приводится в быстрое вращение от мотора или трансмиссии. Приблизительно на $\frac{1}{4}$ своей поверхности барабан перекрыт кожухом, так называемым корытом (d). Между последним и барабаном проходит материал, подлежащий измельчению и поступающий через питательную воронку (х). Для лучшего передвижения материала на внутренней поверхности корыта (d) устроены зубья и углубления. При помощи винта (g) и маховика (h) можно регулировать взаимные положения барабана и корыта. Последний может также вращаться вокруг оси, благодаря чему можно регулировать заполнение и удаление материала из пространства между корытом и барабаном. Верхняя часть корыта (l) выполнена в виде отдельного корыта (l), форма которого имеет решающее значение для успешности работы машины. В корыте (l) вращается рифленый вал (m), причем суживающаяся по направлению к барабану (а) щель между корытом (l) и валом (m) может быть регулируема при помощи рычага (r) с грузом, приводимого в движение маховичком (s). Поступающий в воронку (х) сырой

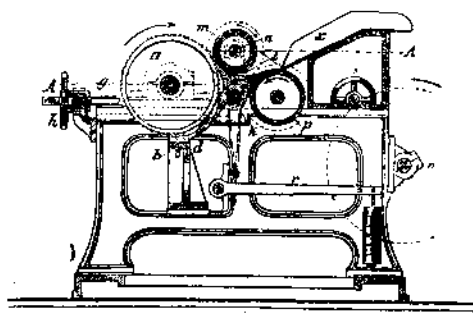


Рис. 74. Машина для измельчения клеевой мездры системы Бурберга.

материал захватывается валом (m) и подается через корыто (l) под барабан (a). Благодаря подвижности (в вертикальном направлении) вала (n) может быть пропущен материал любых размеров, причем гладкий вал (p), соединенный с валом (m) при помощи шестерни, служит для распределения и подачи поступающего из воронки материала.

Глава II

ИЗВЕСТКОВАНИЕ (золка)

Промытая (и измельченная) мездра подвергается последующему процессу известкования или золки. Золка заключается в обработке сырого материала щелочными растворами, большей частью известковым молоком. Назначение этого процесса — привести сырьевой материал в такое состояние, при котором последующая выварка клея происходила бы наиболее легко и полно. Считается твердо установленным, что процесс выварки клея должен происходить по возможности быстрее и при возможно низкой температуре (см. дальше, гл. IV). Для осуществления этих условий сырье должно быть соответствующим образом подготовлено.

При описании строения шкуры (см. ч. 2, гл. I) было указано, что наряду с клейдающим веществом, коллагеном, в шкуре содержится ряд неклеяющих веществ, как-то: муцины, альбумины, эластин, кровь, эпидермальные образования и ряд экстрактивных веществ. Оставаясь в сыром материале, эти вещества частично переходят в раствор вместе с гуттином и обуславливают ряд отрицательных свойств готового клея (темный цвет, мутность, пенистость, неприятный запах и т. д.) и заметное понижение его физико-химических показателей (вязкости, желатинизации и др.).

Одной из задач процесса золки и является удаление этих веществ из сырого материала; альбумины растворяются в щелочи с образованием альбуминатов, муцины также растворяются в щелочи, равно как и кровь и экстрактивные вещества. При этом волос и нерастворимая часть эпидермиса отделяются, а жир частью (преимущественно из разрушенных клеток) омыляется. Щелочь действует растворяющим образом и на коллаген, но в значительно меньшей степени (см. ниже).

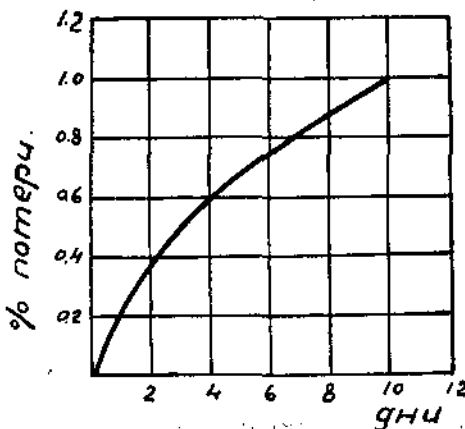
Однако решающее значение в процессе золки имеет характерное увеличение объема коллагеновой ткани, так называемый „нажор“. Нажор сопровождается увеличением объема и веса, и можно предполагать, что коллагеновые волокна претерпевают при этом некоторое структурное изменение, пока совершенно неясного характера, но весьма благоприятное для последующего процесса выварки клея.

При употреблении чистых щелочных растворов, чем больше концентрация гидроксильных ионов, тем больше эффект набухания, тем более совершенно удаляется волос со шкуры, но тем больше теряется коллагена. Из гидратов окисей калия, натрия, бария, кальция и аммония наибольшим обезволаживающим действием обладает гидрат окиси аммония, наименьшим — гидрат окиси калия. Эффект набухания получается обратный: наибольший у гидрата окиси калия, наименьший у гидрата окиси аммония. Кроме того, при действии этих щелочей имеет место некоторая избирательная адсорбция гидроксильных ионов предпочтительно перед металлическими катионами. Обыкновенно, при различных растворах, поглощение веществом шкуры оказывается наибольшим для гидратов окисей кальция и бария, наименьшим — для гидрата окиси аммония. Потеря коллагена зависит не только от концентрации, но и от рода раствора. Так, потеря оказывается меньшей при употреблении известки и едкого бария, чем при употреблении аммиака. Еще большая потеря происходит при употреблении старых известковых раство-

ров, содержащих аммиак. Однако аммиачные соединения сами по себе растворяют сравнительно немного коллагена¹.

На рис. 75 приведена кривая, показывающая потерю коллагена в процессе золки благодаря растворяющему действию извести². Количество коллагена, растворенного при золке, устанавливалось путем определения содержания азота по методу Кьельдаля. По мере того как увеличивается возраст зольной жидкости, увеличивается и ее способность растворять коллаген; скорость растворения коллагена в „старой“ зольной жидкости также больше, чем в свежем растворе.

Относительно растворимости волос и эпидермиса существует много различных мнений. Проктер³ считает эту растворимость доказанной, Манн⁴ указывает, что кератин нерастворим на холоду в растворе едкой щелочи, концентрация которой ниже 20%. Сеймур-Джонс высказал предположение, что можно согласовать эти противоречивые результаты, приняв во внимание существование бактерий и пищеварительных ферментов в зольных жидкостях. С другой стороны, Гриффит и др. утверждают, что процесс обезволаживания является чисто химическим, в котором бактерии не принимают участия. Вуд и Лоу⁵ полагают, что удаление волоса известковым раствором происходит под влиянием нескольких факторов:



*Рис. N 75 Потеря коллагена
во время золки.*

1. Действие аммиака, образовавшегося под влиянием бактерий в старых известковых растворах.

2. Химическое действие самой извести.

3. Действие протеолитических энзимов бактерий.

4. Влияние сернистых соединений, образованных действием извести на легко разлагаемые и содержащие серу составные части волос и шкуры.

Наличие ряда противоположных мнений и недостаточность точных данных о действительной природе этого процесса явились причиной того, что вопрос остался до сих пор в неопределенном состоянии. Применительно к производству мездрового клея вопрос о характере разрушения эпидермиса играет существенную роль, так как им в известной степени определяется режим первоначальной стадии процесса золки. Процесс золки для клееваренного производств (и особенно для желатинового) имеет, несомненно, гораздо большее значение, чем в кожевенном деле, и с этой точки зрения клееваренной и желатиновой промышленности предстоит заняться самостоятельной экспериментальной и научной разработкой процесса золки вообще и процесса разрушения эпидермиса в частности. До тех пор, пока существует разноречивость и неясность в теоретических взглядах на течение этого процесса, практика проведения и режим процесса золки неизбежно будут

¹ E. Stiasny, J. Amer. Leather Chem. Assoc., 2,55, 1927.

² J. R. Blockley, J. Amer. Leather Chem. Assoc., 8,383, 1913.

³ H. R. Procter, The principles of leather manufacture.

⁴ G. Mann, Chemistry of proteins.

⁵ J. Wood and D. Law, J. Amer. Leather Chem. Assoc., 7,346, 1912; 3,318, 1914.

носить случайный и эмпирический характер в зависимости от субъективной приверженности производственника к той или иной теории.

Вопрос о выборе щелочи для золки также был предметом многочисленных исследований. Старинный способ золки при помощи известкового молока, несмотря на присущие ему недостатки, до настоящего времени является наиболее распространенным. По этому способу клеевая мездра загружается в так называемые зольники, представляющиеся собой сосуды большой емкости (5—10—15 куб. м) из дерева, реже из бетона или железобетона, в которых обрабатывается известковым молоком в течение более или менее продолжительного времени.

Основным недостатком золки известью является чрезмерная длительность процесса.

Длительность процесса золки известью обуславливается специфическими свойствами извести как химического реагента. Известковый раствор, или вернее, насыщенный раствор гидрата окиси кальция содержит около 0,15—0,18% $\text{Ca}(\text{OH})_2$. При применении известкового молока активным действующим началом является только растворенная гидроокись кальция, составляющая ничтожную долю всей массы извести в молоке. Однако именно эта ограниченная растворимость извести является ее техническим преимуществом.

Если в течение процесса ничто не препятствует основной массе нерастворенной извести переходить в раствор по мере расходования $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на реакцию с веществом шкуры, то мы имеем весьма равномерный и стабильный химический реагент, активность которого всегда стоит на одном уровне, соответствующем состоянию насыщения. Но в случае наличия каких-либо препятствий для свободного доступа растворителя к нерастворенной извести картина резко меняется, и в предельном случае может иметь место явление полной „истощенности“ рабочего раствора, несмотря на наличие огромного запаса извести в виде суспензии. При обработке мездры имеет место преимущественно второй случай, когда наличие в зольнике большой массы мездры, благодаря свойству последней „слеживаться“ при долгом пребывании в зольнике, препятствует свободному соприкосновению „истощенного“ раствора с запасом нерастворенной извести. Это явление, не говоря уже о плохом использовании реагента, таит в себе большие опасности для самого обрабатываемого материала.

Когда загруженный мездрой зольник заливается известковым молоком, то через очень короткое время нерастворенная известь оседает вниз и вся масса материала оказывается в среде насыщенного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Концентрация водородных ионов такого насыщенного раствора извести отвечает величине $\text{pH} = 12—13$. Эта величина pH является мало благоприятной для развития большинства опасных для шкуры микроорганизмов. Отсюда вытекает необходимость поддерживать реакцию жидкости в зольнике всегда на уровне насыщения. Но, благодаря указанным выше условиям, на практике часто получается такое положение, что раствор истощается, не компенсируясь соответственным количеством переходящей в раствор извести, и pH раствора начинает быстро падать. При $\text{pH} = 8$ среда уже оказывается весьма благоприятной для развития микроорганизмов, в результате чего может иметь место частичная или полная порча материала.

Если вместо извести применять например каустическую соду, то возникает необходимость брать раствор определенной первоначальной концентрации, причем эта концентрация будет падать по мере хода реакции между веществом шкуры и NaOH . Поэтому приходится либо постоянно возобновлять первоначально слабый раствор, либо сразу дать достаточно крепкий раствор щелочи. В первом случае имеет место чрезвычайное усложне-

ние процесса, во втором — опасность преждевременного растворения коллагена. Кроме того, золка каустической содой требует вообще тщательного контроля и наблюдения, иначе в результате может получиться клей очень низкого качества. Недостатком каустической соды как реагента для золки является и то обстоятельство, что она образует с частью жиров растворимые натриевые мыла в противоположность нерастворимым кальциевым мылам. При известных обстоятельствах растворимые мыла могут остаться в готовом клее или обусловить наличие значительного количества жирных кислот в нем. Кроме того, не последнюю роль играет и высокая, по сравнению с известью, стоимость каустической соды.

Так называемая „кислая“ золка, т. е. обработка мездры кислотами, может применяться только для мездры, предварительно подвергшейся процессу золки (на кожевенном заводе). В этом случае обработка мездры кислотой на клевааренном заводе не заменяет процесса золки, а является его необходимым продолжением. Правильнее было бы назвать такую кислую обработку обычным термином „нейтрализация“, так как по существу эта операция и состоит в нейтрализации оставшейся в мездре извести. Применение же кислоты для мездры, не подвергавшейся вовсе процессу золки, даст совершенно неудовлетворительные результаты — клей получается очень темного цвета, загрязненный жировыми веществами и коагулировавшим белком.

„Пикельный“ метод обработки мездры, т. е. обработка кислотой в смеси с солями, повидимому также не выдерживает критики. Рекламируемые некоторыми экспериментаторами отличные результаты как кислотой, так и пикельной обработки следует отнести за счет применения фактически уже прозоленной мездры. В случае же применения непрозоленной мездры результат всегда получается отрицательный.

Предложенный в последние годы ферментативный способ золки дает значительно лучший эффект, но в настоящее время его применение еще не вышло из области экспериментальных изысканий. Не говоря уже о высокой стоимости ферментов, чрезвычайно трудно подобрать ферменты однородного состава.

Таким образом, на практике после бесплодных поисков новых методов золки для замены обработки известью необходимо прийти к выводу, что пока наилучшим методом является старый метод известкования.

Поэтому заслуживают внимания те мероприятия, которые, сохраняя основной метод обработки известью, имеют целью при помощи технологических приемов создать благоприятные условия для правильного и равномерного течения процесса.

Наиболее успешной попыткой подобного рода следует считать золку во вращающихся барабанах. Устраняя момент „истощенности“ раствора (благодаря постоянному перемешиванию), вращающиеся барабаны дают более равномерную обработку и известное ускорение процесса. Большое значение имеет значительная экономия в рабочей силе вследствие отпадания необходимости в производстве „перезолок“. Недостатком метода золки в барабанах является громоздкость и дороговизна установки, относительно меньшая, по сравнению с чанами, рабочая емкость барабанов и больший процент механических потерь клейдающего вещества.

Наиболее распространенным, однако, является метод золки в зольных чанах. Крупным недостатком этого метода является невозможность частого перемешивания материала и вытекающая отсюда необходимость „перезолок“. При отсутствии механических приспособлений для выгрузки и загрузки „перезолки“ вызывают огромный непроизводительный расход рабочей силы. В САСШ получили большое распространение электрические краны с автоматическими грейферами для загрузки и выгрузки материала, позволяющие

свести весь штат зольного отделения к необходимому числу обслуживающих краны людей. Недостатком этого способа выгрузки, как, повидимому, и всякой механической выгрузки, является невозможность полностью извлечь материал из зольника — необходима добавочная рабочая сила для очистки зольника. Это обстоятельство в известной мере снижает ценность этого способа.

Режим процесса золки в высокой степени обуславливается характером и качеством материала и всей предыдущей историей его. Сырая мездра, уже обработанная известью на кожевенном заводе, требует сравнительно меньшей обработки, чем, например, соленая мездра. Мездра, снятая со шкур, обработанных сернистыми щелочами, требует более продолжительной золки. В общем, в зависимости от вышеуказанных факторов, длительность золки мездры для выработки мездрового клея колеблется от 15 до 45 дней.

Процесс золки в чанах обычно проводится следующим образом: клеевая мездра, предварительно обработанная или без предварительной обработки (в зависимости от рода и качества ее), загружается в зольные чаны, в которых обрабатывается раствором известкового молока в 1,8—2° Б (при условии стандартного качества извести). Через несколько дней поверхностная часть жидкости принимает грязно-желтый цвет, что указывает на необходимость замены известкового молока. Целесообразно несколько раз в сутки взбалтывать содержимое зольников тем или иным путем (например продувкой сжатым воздухом). Всплывающую над жидкостью мездру необходимо погружать в жидкость, так как иначе эта мездра высыхает и даже загнивает. Через 7—8 дней производят „перезолку“ — удаляют отработанное молоко, выгружают мездру и тщательно ее промывают, равно как и самый зольный чан, после чего мездру загружают обратно и обрабатывают вновь указанным выше образом. Эти перезолки, в зависимости от рода и качества сырья, производятся 2—5 раз в течение всего процесса. Температура помещения должна быть по возможности постоянной, в пределах 12—16° Ц.

Конец процесса определяется по: 1) продолжительности его, которая для каждого рода сырья устанавливается опытным путем; 2) пробе на „структуру“ разреза — разрезают ножом мездру в наиболее толстых частях и наблюдают за поверхностью разреза: если последняя имеет синеватый оттенок и однородную стекловидную структуру, процесс считается законченным, если же имеются кровяные точки или неоднородность структуры (проба фенолфталеином) процесс должен продолжаться.

Чрезвычайно важное значение для правильного течения процесса золки имеет качество применяемой извести (см. ч. 2, гл. IV).

Замену системы перезолок продувкой сжатым воздухом следует признать нецелесообразной, как не достигающей полностью цели. Часть микроорганизмов, развивающихся даже в щелочной среде, является кислотообразующей и обуславливает своей жизнедеятельностью образование кальциевых солей, которые понижают степень напора шкуры. С этой точки зрения, перезолка мездры, связанная с заменой известкового молока и промывкой мездры и зольника, является незаменимым приемом. С другой стороны, слишком частые перезолки могут вызвать заметную потерю коллагена вследствие растворяющего действия извести. Поэтому наиболее целесообразной и выгодной является комбинированная система не очень частых перезолок и частой продувки сжатым воздухом.

Особо следует отметить применяющийся на некоторых предприятиях комбинированный метод ускоренной золки. Этот метод в основном заключается в ускорении обычного метода известкования (в чанах или барабанах) путем введения различных ускорителей (Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и др.) или повышения температуры жидкой фазы (20—25° Ц) или комбинацией того и другого.

Температура, при которой протекает процесс золки, имеет решающее значение для скорости процесса. Однако этот прием сопряжен с большой опасностью, так как скорость растворения коллагена в щелочной среде при повышении температуры резко возрастает. Поэтому пользование этим приемом требует особой тщательности и осторожности в выборе режима процесса. При благоприятных условиях такой метод ускоренной золки может дать действительный эффект заметного уменьшения длительности процесса. Что касается качества получающегося продукта, то при правильном проведении процесса и при тщательном контроле его ухудшение качества не должно иметь места. Для некоторых специальных сортов клея (и особенно желатины) присутствие в них жиров крайне нежелательно, и в этом смысле к фабрикации предъявляются весьма строгие требования. В этом случае золка при повышенной температуре создает благоприятные условия для удовлетворения этого требования, так как омыление жиров при повышенной температуре происходит гораздо полнее.

Плотность известкового молока, вопреки укоренившемуся у практиков мнению, не имеет никакого значения для скорости и интенсивности процесса золки. Если процесс ведется в достаточной степени тщательно (частое перемешивание, перезолки, смена известкового молока и т. п.), то, в силу того что в зольнике работает только растворенная известь, следует считать достаточной плотность в 2° Б. Такая плотность в случае химически чистой извести соответствует содержанию CaO в 16,5 кг на 1 куб. м, что достаточно для 12 кратного насыщения раствора в зольнике. В случае стандартной извести (80% CaO) молоко крепостью в 2° Б будет содержать CaO в количестве, достаточном для 8—10-кратного насыщения, что также удовлетворяет требованиям процесса золки. Поэтому практикующиеся некоторыми производственниками увеличение плотности известкового молока или заправка материала в зольник несколькими порциями молока различной плотности мало обосновано и вызывает лишь непроизводительный расход извести. Нормальный расход извести составляет 8—10% от веса клеевой мездры.

Изменения веса и плотности шкуры, ее объема и поверхности были изучены Шлихте (Schlichte)¹. В общем объем сначала быстро увеличивается при отмоке и золке, затем—менее быстро, снова уменьшаясь при промывке от извести; плотность при этом претерпевает обратные изменения.

Необходимо только оговориться, что на практике вследствие разнообразия в природе обрабатываемого материала имеют место значительные отклонения от приводимых данных.

Кривые изменения веса в общем подобны кривым изменения объема, хотя они показывают менее быстрое увеличение.

Поверхность увеличивается примерно на 20% при первом набухании в отмоке, но в процессе золки не происходит дальнейших изменений, поэтому увеличение объема происходит главным образом за счет увеличения материала в толщине. Пластины клея или желатины ведут себя подобным же образом.

Как указано было выше, часть коллагена в процессе обработки известью растворяется и безвозвратно теряется. При этом в растворе находятся пептоны, кальциевые соли аминокислот и других слабых кислот, затем амины и, наконец, известное количество аммиака. Все эти вещества имеют слабощелочную реакцию. Для определения потери коллагена можно применять метод Беннета (Bennet), основанный на следующей реакции²:



¹ A. A. Schlichte, J. Amer Leather Chem. Assoc. 10, 525—526, 1915.

² Цитировано по L. Thiele, Leim und Gelatine, 1922.

Исследуемый раствор обрабатывают по Кьельдалю концентрированной серной кислотой, нейтрализуют прозрачный раствор раствором NaOH (фенолфталеин!), после чего добавляют раствор формальдегида, причем связанная в виде сульфата аммония серная кислота выделяется в свободном виде. Титруют 25 куб. см полученного раствора 0,1N раствором NaOH. Каждому затраченному куб. см щелочи соответствует 0,0017 г NH_3 или 0,0014 г N или 0,00786 г коллагена (принимая содержание N в коллагене = 17,8%).

Другой метод состоит в том, что 25 куб. см отфильтрованной зольной жидкости титруют 0,1N раствором HCl (метилоранж!) и нейтрализованную жидкость обрабатывают по Кьельдалю или формальдегидным способом (оба способа дают хорошо совпадающие результаты). Содержание азота (по Кьельдалю) пропорционально количеству затраченной соляной кислоты.

Отгонки летучих NH_3 -соединений производить нет надобности, так как зольная жидкость всегда насыщена CaO и соответствует приблизительно

$$\frac{1}{20} \text{ N (что следует учесть при титровании).}$$

**Приготовление
известкового мо-
лока.**

При таком массовом расходе извести, как это имеет место на клееваренном заводе, способ приготовления известкового молока играет немалую роль. При нетщательном приготовлении известкового молока гашение извести может продолжаться в самом зольнике, что связано с повышением температуры молока и опасностью чрезмерного растворения коллагена. Поэтому целесообразно гасить известь с запасом так, чтобы всегда можно было употребить гашеную известь, напр., недельной давности. Само гашение извести в „тесто“ и размешивание теста с водой для получения молока может быть произведено при помощи специального аппарата (аппарат Мика).

Глава III

ПРОМЫВКА И НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ

Следующий после золки процесс состоит в удалении оставшейся в шкуре извести. Одним промыванием в воде такое удаление практически неосу-

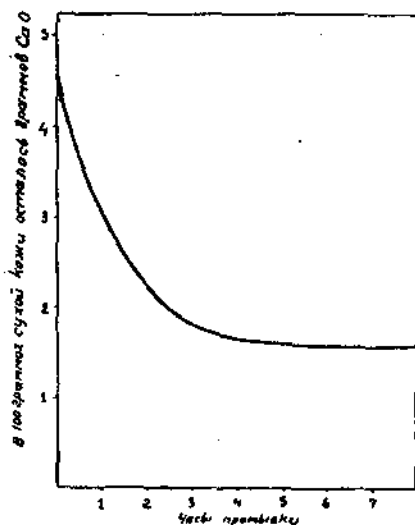


Рис. 76. Удаление извести из голы промыванием водой.

ществимо (см. рис. 76), поэтому приходится прибегать к нейтрализации извести при помощи разбавленного раствора кислоты. Применение слишком сильных кислот нежелательно, так как при этом произойдет не только потеря коллагена в нейтрализующей ванне, но гидролиз при варке может пойти слишком далеко, что вызовет ухудшение качества продукта. Химическая сторона этого процесса, особенно в вопросе о допустимой крепости кислот и о действии кислот на шкуру, была до некоторой степени выяснена работами Проктера и Стиасни. Полное удаление извести сопряжено с большими затруднениями, так как приходится избегать избытка кислоты, чтобы под действием ее не произошло чрезмерного разбухания. Опасность эта тем больше, чем больше крепость кислоты.

Крепость кислоты определяется ее концентрацией водородных ионов, зависящей от константы диссоциации. Устанавливают константу диссоциации

для кислоты, которая в $\frac{1}{20}$ N растворе обладает концентрацией водородных ионов около 10^{-5} ($\text{pH}=5$). Как указывает Проктер, при $\text{pH}=5$ лежит предел набухания шкуры. Поэтому раствор кислоты, концентрация водородных ионов которого меньше чем 10^{-5} , окажется совершенно безвредным даже в случае избытка его. С помощью такого раствора можно получить абсолютно свободную от следов извести шкуру.

Если предположить, что нейтрализация производится раствором кислоты в 4 раза большим, чем сама шкура (по весу), и что содержание извести в шкуре равно 0,6%, выходит, что нужно брать $\frac{1}{20}$ N раствор кислоты, так как

$$\frac{6}{\text{CaO} \cdot 2.4} = \frac{6}{28.4} = 0,054$$

Определение соответствующей константы диссоциации производится на основании закона действующих масс:

$$K \cdot C_{\text{Hx}} = C_{\text{H}} \cdot C_{\text{x}} = C_{\text{H}}^2$$

где K —константа диссоциации, C_{Hx} —концентрация недиссоциированной кислоты, а C_{H} —концентрация водородных ионов. Для $C_{\text{H}} = 10^{-10}$ и $C_{\text{Hx}} = 0,05$ (при очень слабой $\frac{1}{20}$ N кислоты) требуемая константа диссоциации определяется по формуле:

$$K = \frac{C_{\text{H}}^2}{C_{\text{Hx}}} = \frac{10^{-10}}{0,05} = 2 \cdot 10^{-9}$$

Для нейтрализации может быть употреблена любая кислота, обнаруживающая небольшую константу диссоциации; она должна только удовлетворять следующим условиям: образовывать растворимую кальциевую соль, не иметь запаха и быть недорогой (для производства желатины она должна также быть неядовитой).

Единственная кислота, константа диссоциации которой лежит в пределах 10^{-10} — 10^{-9} ,—это борная кислота, которая удовлетворяет вышеуказанным условиям за исключением дешевизны.

На практике выбор кислоты может быть расширен за счет использования „буферной“ смеси, т. е. смеси раствора кислоты (с константой диссоциации между 10^{-6} и 10^{-5}) с эквивалентным количеством одной из ее растворимых солей, так что концентрация водородных ионов становится меньше той, которая обуславливает чрезмерное набухание.

По закону действующих масс:

$$K \cdot C_{\text{Hx}} = C_{\text{H}} \cdot C_{\text{x}}$$

Отсюда:

$$C_{\text{H}} = \frac{K \cdot C_{\text{Hx}}}{C_{\text{x}}}, \text{ где } C_{\text{x}} \text{ — концентрация ионов кислотного радикала (анионов).}$$

Так как C_{Hx} для слабой $\frac{1}{20}$ N кислоты близко к 0,05, а C_{x} для $\frac{1}{20}$ N раствора соли приблизительно также равно 0,05 то $C_{\text{H}} = K$. Это значит, что концентрация водородных ионов эквивалентной смеси из слабой кислоты и ее соли равняется константе диссоциации кислоты. Следовательно, для нейтрализации может быть употреблена любая безвредная дешевая кислота, дающая растворимые соли кальция и обладающая константой диссоциации не на много превышающей 10^{-5} .

Такая кислота, будучи смешана с эквивалентным количеством одной из ее солей (или наполовину нейтрализованная кислота) дает нейтрализующий раствор, удовлетворяющий всем требуемым условиям. Этот раствор должен быть нейтральным по отношению к метилоранжу и давать при титровании с фенолфталеином общую кислотность, отвечающую требованиям нейтрализации. Например, для 100 кг шкуры необходимо употребить: 1,25 кг уксусной кислоты и 2 кг уксуснокислого натрия на 400 литров воды (количество извести в шкуре — 0,6%).

На основании экспериментальных работ Проктер¹ пришел к заключению, что кислоты соединяются с веществом шкуры (коллагеном), образуя солеобразные соединения, очень легко подвергающиеся гидролизу. В мало набухшей шкуре имеется много коллагена, не вступившего в соединение. При употреблении более концентрированных кислых жидкостей, по мере того как увеличивается количество свободной кислоты в шкуре, количество несвязанного коллагена уменьшается. Набухшая в кислоте шкура представляет собой систему солей коллагена, свободной кислоты, не связанного коллагена и воды, причем количество этих элементов системы находится в зависимости от крепости раствора, в котором шкура набухала.

На практике даже такие „опасные“ кислоты, как серная и соляная, могут с полным успехом применяться опытным работником. Если пользоваться обильным количеством чистой воды и постепенно прибавлять кислоту в количестве, немного меньшем, чем это необходимо для нейтрализации имеющейся в шкуре извести, и слегка перемешивать материал (причем необходимо дать достаточное время для того, чтобы действие кислоты равномерно распределилось по всей массе материала), то получается совершенное удаление извести, независимо от того, какая кислота употреблялась (даже сернокислый кальций растворим в достаточном количестве воды). Если предполагается наличие углекислого соединения или вода жестка, то лучше сразу употреблять все количество кислоты, так как на кальций (и в еще большей степени на углекислый магний) слабые растворы кислот не очень быстро действуют.

В обычной практике при изготовлении клея и желатины пользуются соляной кислотой. Это, возможно, объясняется не только растворимостью хлористого кальция, но и тем, что соляная кислота менее разрушительным образом действует на коллаген, чем, например, серная кислота. Так, по Саломону (Salomon)² различные растворы кислот растворяют следующие количества коллагена:

0,8 % масляная кислота	0,20 %
Соляная кислота, конц. эквивал. 0,8% масляной кислоте.	0,18 %
Серная кислота. „ „ „ „ „	0,60 %

Операция промывки после золки производится в аппаратах, описанных выше (гл. I). Нейтрализация производится в тех же аппаратах, за исключением вращающихся металлических барабанов; в этом случае необходим специальный сосуд (деревянный чан) для нейтрализации. Продолжительность всей операции (промывки водой, нейтрализации и окончательной промывки), а равно и расход воды колеблется в широких пределах в зависимости от рода и качества сырого материала, от характера и степени прозоленности последнего, от качества воды, от рода и количества кислоты и от конструкции промывного аппарата.

¹ H. A. Procter, J. Amer. Leather Chem. Assoc. 8, 244, 1913.

² T. Salomon, J. Soc. Chem. Ind., 31, 757, 1912.

Расход кислоты (соляной) на операцию нейтрализации на практике составляет 2—3% от веса сырого материала.

Контроль операции промывки и нейтрализации может производиться титрованием в присутствии подходящих индикаторов, однако целесообразнее контролировать процесс определением величины pH как в самом сырье, так и в промывной жидкости.

В процессе промывки и нейтрализации имеет место некоторое опадание нажора шкуры, которое составляет обычно 15—25%, т. е. каждые 100 кг, загруженные в промывной аппарат, после промывки будут весить 75—85 кг.

За последнее время за границей в целях более совершенного и быстрого удаления извести стали применять специальные прессы (типа колбасной машины), в которых мездра отжимается. На рис. 77 изображен подобный

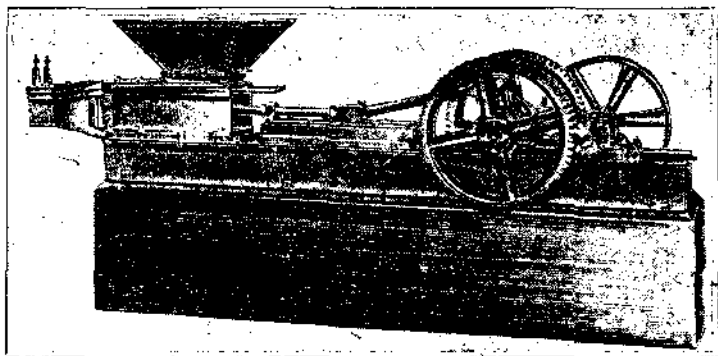


Рис. 77. Пресс для отжима мездры.

пресс для непрерывной работы. Он состоит из срезанного на конус цилиндра с дырчатой решеткой. В цилиндре ходит поршень, сдавливающий материал, а отжатая жидкость уходит через указанную решетку.

Глава IV

ВАРОЧНЫЙ ПРОЦЕСС

Тщательно промытая после предварительной обработки клеевая мездра подвергается процессу выварки клея с помощью горячей воды.

Варка является одним из важнейших процессов производства мездрового клея (и желатины), и условия правильного и рационального ведения этого процесса заслуживает самого внимательного изучения.

С физико-химической точки зрения процесс варки можно рассматривать как совокупность двух последовательных процессов: 1) гидролиза коллагена в глютин, 2) растворения образовавшегося глютина. Неизбежное (в большей или меньшей степени) расщепление глютина также можно рассматривать как процесс гидролиза. Оба процесса: образование глютина и переход его в раствор, с одной стороны, и расщепление растворенного глютина — с другой, связаны с возрастанием концентрации раствора, в первом случае — глютина, во втором — продуктов его расщепления. Это возрастание концентрации находится в прямой зависимости от времени и температуры варки.

Отсюда вытекает ряд практических положений; каждое из них, в отдельности, является необходимым (или желательным) условием правильного проведения процесса, но одновременное соблюдение их часто оказывается неразрешимой задачей. Ниже вкратце приводим характеристику этих положений.

1. Быстрая варка. Сокращение общей продолжительности варки ведет к уменьшению времени пребывания клея в растворе, что, в свою очередь, обуславливает соответственно меньшую степень вторичного гидролиза (глютина).

2. Низкая температура варки. Подобно большинству химических процессов, выварка клея, вообще говоря, ускоряется с повышением температуры. Но нажор шкуры, который также является фактором ускорения выварки, с повышением температуры заметно сокращается. При этом происходит отдача воды шкурой и, при прочих равных условиях, скорость выварки становится меньшей как в силу увеличения концентрации растворенного клея в самой шкуре, так и вследствие затрудненности циркуляции раствора благодаря увеличению плотности шкуры. Кроме того, степень вторичного гидролиза находится в тесной зависимости от температуры варки, и чем последняя ниже, тем опасность расщепления глютина меньше.

3. Высокая концентрация клеевого бульона. Гидролиз растворенного глютина пропорционален количеству присутствующей воды; с этой точки зрения высокая концентрация клеевых бульонов предпочтительнее.

4. Постоянное соприкосновение свежей воды или слабых клеевых бульонов с сырьем. Соблюдение этого условия гарантирует максимальную скорость растворения. Последнее тем больше, чем разбавленнее растворитель (клеевой бульон). Перемешивание сырья или циркуляция бульона с этой точки зрения весьма желательны.

5. Немедленное удаление клеевого бульона из области наиболее высокой температуры. Так как для процесса варки необходим постоянный и непрерывный обогрев, то клеевой бульон, передающий тепло сырью, всегда обладает несколько большей температурой, чем само сырье, что связано с увеличением опасности разложения растворенного клея. Немедленное удаление растворенного клея в другой сосуд избавляет его от роли передатчика тепла и позволяет ему до известной степени охладиться. Отсюда вытекает желательность противоточной системы варки клея.

Совершенно очевидно, что осуществление некоторых из перечисленных выше условий связано с нарушением других. Например, трудно представить себе, как можно одновременно реализовать быструю варку и низкую температуру. Далее, стремление к повышению концентрации бульона трудно совместить с необходимостью постоянного соприкосновения сырья со свежей водой и непрерывного удаления бульона. Все это приводит к необходимости установления определенного режима процесса, оптимальные условия которого выбираются в зависимости от характера данного сырья и оборудования.

Самый ранний и примитивный способ выварки клея заключался в том, что сырой материал, залитый водой, кипятился в котлах, обогреваемых непосредственно огнем. При этом клей получался темного цвета и обладал весьма низкими качествами. Несколько позже стали применять варочные котлы с ложными днищами. Этим сырье в известной мере предохранялось от подгорания.

В настоящее время обогрев производится исключительно паром. Паровой обогрев производится либо при помощи паровой рубашки, либо, чаще, при помощи железных или медных закрытых паровых змеевиков, расположенных на дне чана.

Материалом для изготовления варочных чанов служит дерево или металл (железо, медь, алюминий). Чаще всего применяются чаны из соснового дерева толщиной 60—80 мм. Форма варочных чанов—круглая, овальная или четырехугольная. Объем варочных чанов обычно выбирается в 4—6 куб. м.

Преимущество деревянных чанов—это их сравнительная дешевизна и то обстоятельство, что дерево является в сравнении с металлом худшим проводником тепла, что делает деревянные чаны более экономичными в отношении расхода пара.

Обогрев производится паром давлением около 2 атм. (более высокое давление вредно, так как может вызвать местный перегрев клеевого бульона), поступающим сначала во внешние спирали змеевика, а затем в центральные спирали. Такая циркуляция пара вызывается тем, что часть материала, прилегающая к стенкам чана, охлаждается скорее, чем остальная масса материала. Конденсат пара обычно отводится в специальный сборник для использования в качестве воды для варки. Это целесообразно с двух точек зрения: во-первых, используется тепло, содержащееся в конденсате, а во-вторых, при выварке мездры конденсатом (дистиллированной водой) уменьшается зольность клея.

Выше змеевика, и по мере возможности близко к нему, располагается ложное дно, составленное из отдельных, легко вынимающихся, дырчатых досок, укладываемых на маленькие стойки. Последние должны лежать на дне чана и не должны упираться в спирали змеевика. Длина досок ложного дна должна быть рассчитана на случай увеличения вследствие набухания дерева от действия горячей воды.

Часто ложное дно делается из железных листов с отверстиями в 5—8 мм. Высота чана над ложным дном обычно колеблется в пределах 1—1,2 м. Варочный чан снабжается штуцерами для спуска клеевого бульона и для спуска промывных вод во время мойки чана, пробными кранами и дырчатой вертикальной трубой („стаканом“), расположенной обычно в центре чана. Эта труба служит для лучшей циркуляции бульона и для отбора проб.

Идеально чаны снабжать легкими крышками. В этом случае для удаления пара служит труба, проходящая через крышку чана. Целесообразно заставлять бульон циркулировать снизу вверх, чем достигается более быстрая, и при более низких температурах, варка. Для циркуляции бульона обычно пользуются центробежным насосом, подающим жидкость из нижнего штуцера на поверхность материала. На рис. 78 изображен обычного типа деревянный варочный чан с установленным при нем насосом.

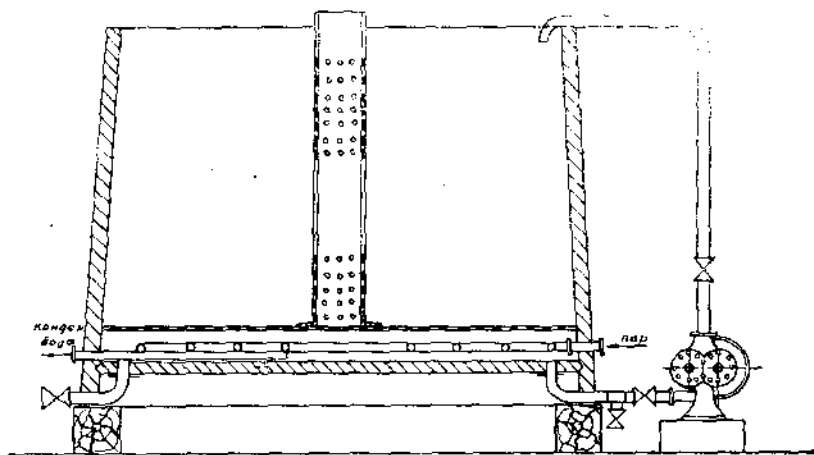


Рис. 78. Варочный деревянный чан для мездры.

На практике процесс варки ведется следующим образом: перед загрузкой мездры в варочный чан туда наливается сначала холодная вода. Количество наливаемой холодной воды должно выбираться таким, чтобы мездра, будучи загружена до краев чана, была покрыта водой. Загрузка чана про-

изводится вручную или при помощи опрокидывающихся вагонеток или каких либо других транспортных устройств. Мездра в чане должна разравниваться. Перед самой варкой холодную воду необходимо спустить. Если почему-либо варка не может последовать тут же после загрузки, необходимо холодную воду менять. После спуска холодной воды содержимое чана заливают горячей водой, поступающей из питательного резервуара. Как уже указано выше, желательно пользоваться конденсатом. Для получения возможно более концентрированных клеевых бульонов не следует заливать воды до уровня сырья. Обычно уровень заливаемой воды доводят ниже уровня сырья на 5—10 см. Варка должна вестись по мере возможности при низких температурах и в относительно короткие промежутки времени. В этих целях не ведут варку до образования концентрированного бульона, а производят несколько последовательных варок, т. е. получают несколько бульонов (фракций). Такая варка называется фракционированной.

Ниже приводим описание такой фракционированной выварки клея:

I варка. Открывают паровой вентиль и осторожно выпускают в меевик пар с таким расчетом, чтобы первый час температура содержимого чана колебалась в пределах 50—60° Ц. Во время варки наблюдают за температурой в различных точках чана. Время от времени перемешивают мездру при помощи длинных лопат или весел. При правильной работе, по истечении первого часа варки бульон содержит $\frac{1}{2}$ —1% товарного клея.

В последующие часы температуру постепенно повышают, доводя ее до 70—80° Ц. По мере выварки концентрация бульона прогрессивно возрастает, и если сырье правильно подготовлено, то в среднем за каждый час варки концентрация возрастает приблизительно на 1%. Обычно I варку считают законченной, когда концентрация бульона достигнет 5—6%. Таким образом, продолжительность I варки (нормально) равна 5—6 часам.

О готовности бульона на практике судят еще по его способности желатинироваться и по крепости студня. Для этой цели время от времени отбираются пробы бульона, наливаются в маленькие плоские формочки и охлаждаются. При этом наблюдают скорость желатинизации и производят „пальцевую пробу“ (см. ч. 6, гл. I). Здесь требуется большой практический навык. Однако, если даже по каким-либо причинам за указанные промежутки времени концентрация бульона будет ниже 5—6%, то варку все равно не следует продолжать, так как этим будет значительно ухудшено качество продукта. Во время варки всплывает на поверхность бульона жир, выделяющийся из мездры. Его снимают тонким слоем при помощи плоских черпаков и направляют для обработки в салотонку. Полученный первый бульон спускается самотеком или перекачивается при помощи центробежного насоса в специальные отстойные чаны. Слив бульонов следует производить медленно, во избежание попадания вместе с бульоном частично оставшегося жира. Момент появления жира можно установить при помощи пробного крапа.

II варка. После спуска первого бульона объем мездры уменьшается почти на половину. Ее вновь заливают горячей водой, и процесс повторяется точно так же, как при первой варке, с той лишь разницей, что температуру повышают на 5—10° Ц. Второй бульон обычно не смешивают с первым, а сливают в отдельный отстойный резервуар.

III варка. После спуска второго бульона мездра вновь заливается свежей горячей водой. Варка производится при температуре 90—95° Ц. Бульон сливается в отдельный резервуар. Если после III варки останется еще неразваренная мездра, то производят еще IV варку при кипячении. Массу кипятят в течение 15—30 минут, затем оставляют стоять 1—2 часа.

Концентрация IV бульона обычно колеблется в пределах 1—2%. III и IV бульоны, содержащие мало клея, невыгодно концентрировать и поэтому они применяются вместо воды в I и II варках. Иногда, в зависимости

от качества клеевой мездры, получают V и даже VI бульоны. Все варки (полный процесс) последовательно и тщательно выполненные не должны занимать в общей сложности более 24 часов.

После спуска последнего бульона на ложном дне чана остается бесформенная клеевая масса, содержащая незначительное количество коллагена и состоящая главным образом из нерастворимых веществ. Эта масса, называемая „клеевыми варочными остатками“, содержит значительное количество кальциевых мыл и свободных жиров. В дальнейшем будет описан способ ее переработки с целью извлечения жира.

По вышеописанному процессу варки получение клеевых бульонов производится последовательными варками в одном чане.

Ниссеном¹, а также Коллардом² предложен метод получения клеевых бульонов в батарее, состоящей из нескольких чанов, причем бульоны циркулируют из чана в чан. По указанию авторов, этот способ обеспечивает возможность получения растворов постоянной и наибольшей концентрации (до 15%). В общих чертах циркуляция бульонов происходит в следующем порядке: свежая горячая вода подается в первый чан, содержащий наиболее обесклеенное сырье, откуда после некоторого промежутка времени слабый бульон поступает во второй варочный чан с менее истощенным материалом, затем в следующий чан и т. д. до последнего чана в батарее включительно. Из последнего чана окончательно насыщенный бульон поступает в дальнейшую обработку.

Когда материал в первом чане будет совершенно обесклеен, чан выключается и подлежит разгрузке. После вторичного наполнения этого чана материалом он уже занимает место последнего чана. Перегонку бульонов целесообразно производить при помощи термосифонов.

Преимущества этого способа следующие:

- 1) Скорость растворения клея значительно больше, чем при обычных методах работы.
- 2) Однородности качества продукта возможные колебания здесь сведены к минимуму.
- 3) Экономичность приемов, так как обслуживание батареи шаблонно и качество продукта не зависит от умения или опыта обслуживающего персонала.
- 4) Экономия в топливе.
- 5) Совершенное обесклеивание сырья.

Главный недостаток этого способа заключается в том, что здесь нет возможности получения особых высококачественных сортов клея. Все бульоны поступающие на упаривание, обладают одинаковыми средними качествами, обычно уступающими первым бульонам, получающимся при фракционированной варке в одном чане.

В зависимости от рода мездры варочные остатки бывают разного состава, и содержание в них жиров также значительно колеблется. Количество варочных остатков также зависит от рода мездры и от метода варки. Как правило, количество остатков после варки клея из мездры кож взрослых животных значительно больше, чем для мездры кож животных молодых.

Извлечение жира
из варочных
остатков.

¹ K. Niessen, Англ. пат. № 156645, 6 января 1921 г.

² C. Collard, Англ. пат. № 166896, 7 июля 1921 г.

Однако, принимая во внимание, что последняя сравнительно мало применяется для производства клея и что, следовательно, здесь речь идет главным образом о мездре кож взрослых животных, можно считать что варочные остатки содержат 50—60 % влаги и около 15 % жира. Количество варочных остатков в процентах (по объему) к загруженной мездре колеблется в пределах 10—15.

Процесс извлечения жира ведется при помощи серной кислоты в специальных, так называемых салотопенных, чанах. Последние представляют собой деревянные, выложенные свинцом сосуды, имеющие форму усеченного конуса, причем верхний диаметр больше нижнего. Такая форма способствует поднятию жира кверху. Удобным в практическом отношении объемом чана считается объем около 2 куб. м, при отношении высоты к верхнему диаметру 1,5:1. Чаны снабжаются закрытыми паровыми змеевиками (желательно железными оцинкованными) и дырчатыми паровыми (свинцовыми) змеевиками (барботер). Чаны снабжаются деревянными крышками и вентиляционными трубами. Процесс ведется следующим образом: в чан загружаются варочные остатки, примерно на 1/3 его объема, после чего подается горячая вода в количестве, равном объему варочных остатков (1/3 объема чана). Прибавляют 6—10 % (от веса остатков) технической (52° Б) серной кислоты и пускают пар через дырчатый змеевик. Масса кипятится в течение 1,5—2 часов, после чего открытый пар прекращают, и при помощи закрытого змеевика масса поддерживается при температуре 70—80°С в течение 2—3 часов. При этом содержимое чана разделяется на 3 слоя: верхний, содержащий чистый жир, средний, содержащий смесь жира и мелких волокон, и наконец, нижний, представляющий собой тяжелый осадок. После отстаивания средний и верхний слои спускаются самотеком в чан, расположенный ниже салотопенного. В этом чане масса кипятится с водой для полного выделения на поверхность жира, после чего массе вновь дают отстояться, поддерживая температуру 70—80°С при помощи закрытого пара. Остоявшийся жир сливается в третий чан (промывной). В последнем сквозь расплавленный горячий жир пропускается дущем горячая вода в виде непрерывного потока. Промывные воды удаляются непрерывно из-под слоя жира снизу чане через сливную трубу (сифон), поддерживающую уровень жидкости в чане все время на одной высоте. При промывке жир освобождается от серной кислоты и становится светлее. Выход жира колеблется в пределах 1,5—3 % от веса сырой мездры.

Глава V

ОБРАБОТКА БУЛЬОНОВ МЕЗДРОВОГО КЛЕЯ

Осветление и фильтрация. Бульоны клея, поступающие из варочных котлов, содержат значительное количество взвешенных частиц, обуславливающих непрозрачность жидкости.

В виде суспензии в бульоне могут находиться нерастворенные органические вещества, альбумины и муцины, известковые мыла и жир, а также минеральные частицы (известь) и частицы шкуры.

Значительная часть посторонних примесей в бульоне может быть удалена предварительным фильтрованием последнего через сетку или грубый фильтр (мешковина, марля и др.), а также отстаиванием.

Центрофугирование бульонов дает положительный эффект в случае тяжелых примесей; кроме того, этот способ практически неприемлем для очень концентрированных бульонов, так как производительность центрофуг (по объему пропускаемой жидкости) весьма ограничена. При практически нейтральном бульоне известковые мыла и муцины не только не будут отделены от бульона, но вследствие механического сбивания превратятся в

эмульсию, которая целиком останется в бульоне и обусловит сильную пенистость готового продукта.

Тем не менее за последнее время центрофуги для осветления клеевых бульонов получили довольно широкое распространение благодаря целому ряду конструктивных усовершенствований (центрофуга Sharpless'a, рис. 79).

Наибольшим распространением пользуются фильтрпрессы. Старые фильтрпрессы с сукнами в качестве фильтрующего материала были заменены аппаратами с более совершенным материалом, особой фильтрующей массой, представляющей собой почти чистую целлюлозу с ничтожной примесью шерстяных и асбестовых волокон. Задерживание тончайших частиц мути фильтрующей массой основано на явлении адсорбции, вследствие чего основным условием успешности действия такой фильтрующей установки является по возможности большая поверхность, что гораздо существеннее, чем плотность массы и величина отверстий в ней.

Как муцины, так и известковые мыла очень быстро забивают поры плотного фильтра (чему сильно способствует ударное действие поршневых насосов), в результате чего эффект фильтрации сильно понижается.

Частицы муцинов несут приблизительно такой же электрический заряд, как и коллоидные частицы желатины или клея. Вследствие этого защитное действие желатины (или клея) значительно суживает пределы успешного применения фильтрования адсорбцией. Почти все обычно находящиеся в бульоне примеси заряжены отрицательно, поэтому применение сукиновальной глины, которая также заряжена отрицательно, не улучшает сколько-нибудь заметным образом внешних качеств продукта.

Применение веществ с положительным зарядом, как например, глинозема, обуславливает почти полную прозрачность бульона, но фильтрующая масса чрезвычайно скоро оказывается забитой.

Животный уголь электрически нейтрален и дает хороший фильтрующий эффект в течение не очень большого времени.

Однако практически наиболее приемлемой оказалась, как указано выше, фильтрующая масса из целлюлозы.

Последняя имеет очень слабый отрицательный заряд и удерживает взвешенные частицы, не задерживая частиц клея.

Хотя активная поверхность целлюлозы на единицу объема несколько меньше, чем у угля, но конструкция фильтров позволяет целлюлозе удерживать максимум взвешенной мути, прежде чем масса будет забита.

Из всех применяемых конструкций фильтров наибольшей продолжительностью действия отличаются те, которые позволяют сделать не очень плотную набивку массы у всасывающей поверхности.



Рис. 79. Центрофуга Шарплесса

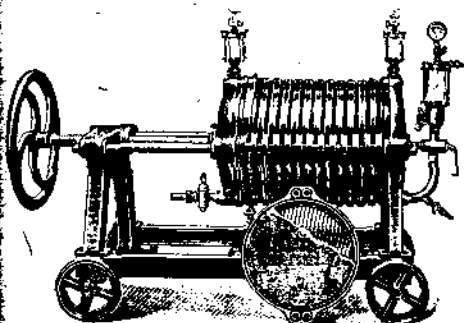


Рис. 80. Целлюлозный фильтрпресс.

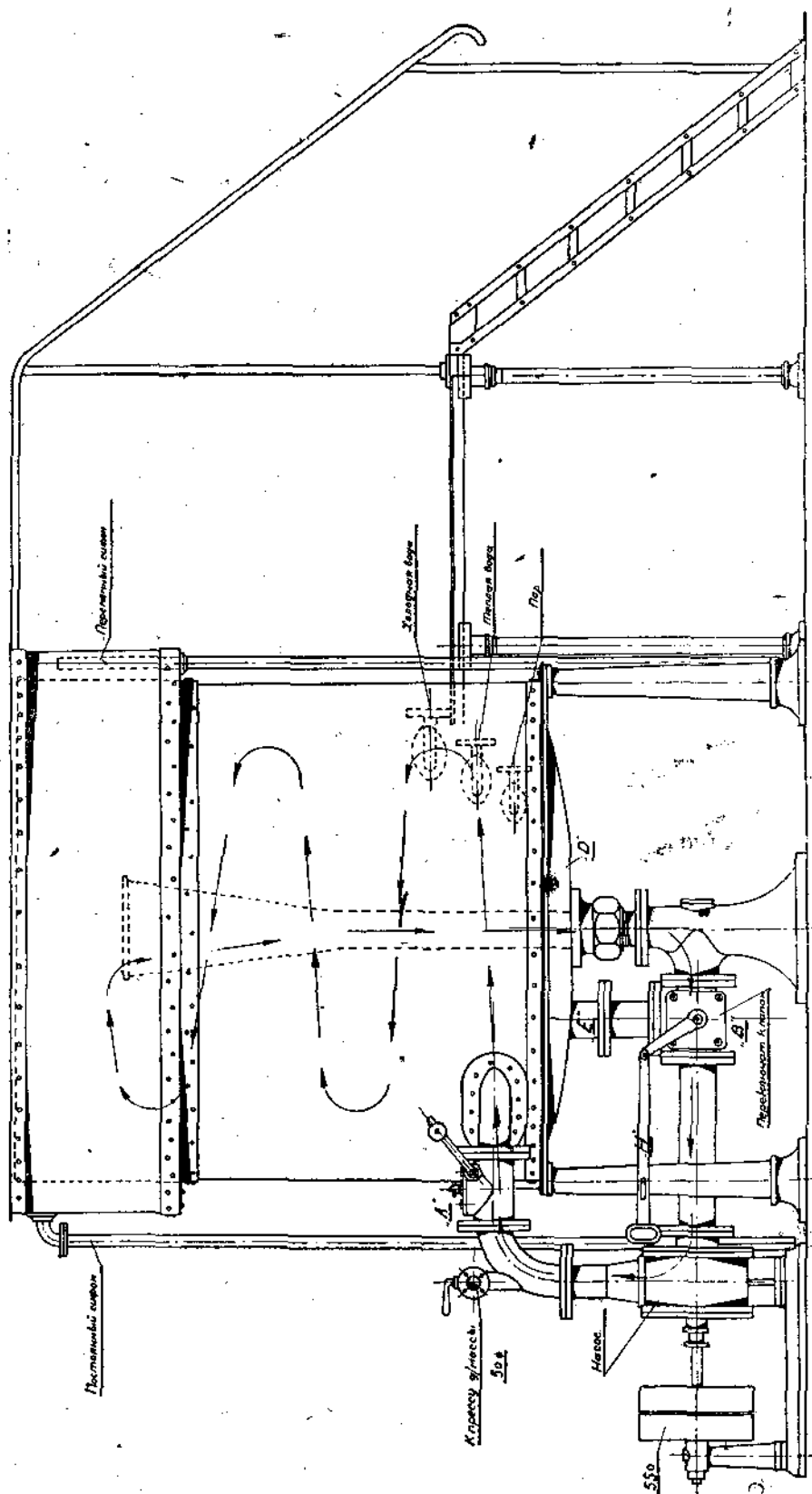


Рис. 81. Цилиндрический промывной и стерилизационный аппарат с центробежным насосом для целлюлозной массы.

На рис. 80, 81, 82 изображены: фильтрпресс, аппарат для промывки и стерилизации отработанной массы и ручной пресс, составляющие вместе полную установку для фильтрования клеевых бульонов.

Сухая масса или сырая отработанная помещается в аппарат для промывки, где она тщательно промывается горячей водой при интенсивном перемешивании.

Промытая масса подается струей через кран на ручной пресс, на котором она пресуется в плитки, размеры которых точно соответствуют секциям фильтрпресса. Плитками наполняют все наличное количество секций фильтрпресса, после чего последний плотно завинчивается.

Фильтруемая жидкость подается насосом под давлением до 2 атмосфер, причем приемник для отфильтрованного бульона должен быть расположен на высоте не менее 5 м над самой высокой точкой фильтрпресса.

Контрольные стекла аппарата позволяют следить за ходом процесса, и в случае забивки массы и помутнения выходящего бульона процесс останавливают и производят набивку свежей массой.

Эта операция чрезвычайно проста и обслуживании и дает весьма удовлетворительные результаты, чем и объясняется широкое распространение этого метода осветления.

Способы осветления при помощи осаждения более устарели и по целому ряду соображений постепенно исчезают из употребления. Осаждение взвешенных частиц производится при помощи какого-нибудь осветляющего вещества, действие которого основано на коагуляции суспендированных коллоидов электролитами. Коагуляция обуславливается нейтрализацией электрического заряда коллоидальных частиц ионом противоположного знака.

Активность электролита зависит от валентности иона и резко возрастает с увеличением последней.

Коагулирующее действие большого числа одновалентных ионов может быть осуществлено сравнительно небольшим числом многовалентных ионов. Если принять коагулирующую силу KCl за единицу, то для $MgCl_2$ она будет равна 182, для $AlCl_3$ —2518¹, коагулирующая же сила анионов для положительно заряженных частиц увеличивается в такой же степени вместе с валентностью. Отсюда можно заключить, что квасцы являются сильным осветляющим веществом.

Другой метод осаждения основан на добавлении к бульону крови или раствора альбумина (кровяного или яичного).

При коагуляции альбумин увлекает большую часть муты, и раствор получается очень чистым.

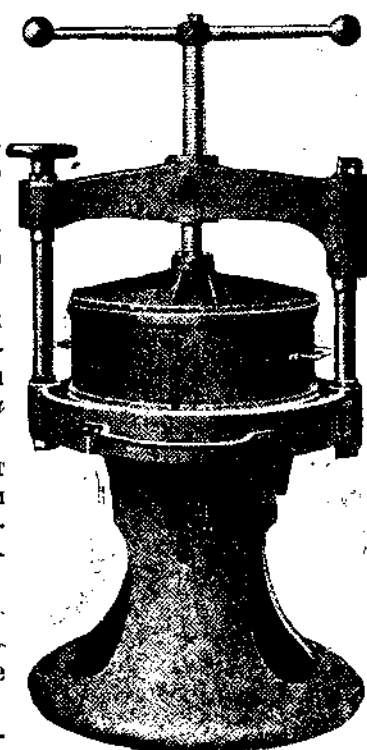


Рис. 82. Ручной пресс.

¹ S. E. Sheppard, Gelatin in Photography, 1923.

Методы осаждения вообще обладают существенным недостатком, заключающимся в необходимости нагревания раствора до температуры коагуляции (100°C для квасцов и 90°C для альбумина), что для клея и желатины чрезвычайно опасно. Все физико-химические показатели клея или желатины, осветленных методом осаждения, заметно понижаются и соответственно понижается качество клея.

Это обстоятельство является причиной чрезвычайно ограниченного применения этого метода.

Осветление может быть также достигнуто при помощи электроосмоса, при котором коллоидальные частицы осаждаются хлопьями на электроде, но этот способ не нашел еще широкого применения.

Упаривание. Осветленный или отфильтрованный клеевой бульон может поступить непосредственно для желатинизации и последующей сушки. На большинстве предприятий бульон, однако, подвергается предварительной операции концентрирования, которая имеет главным своим назначением облегчить процессы желатинизации и сушки. При относительно небольших концентрациях (5—10 %) клеевых бульонов, поступающих из варочных котлов температура желатинизации слишком низка, что вызывает необходимость в применении дорогих холодильных установок. Увеличение концентрации бульонов значительно повышает температуру желатинизации; кроме того, этим достигается сокращение расхода пара при сушке, так как операция упаривания относительно экономичнее, чем высушивание. Упаривание бульонов мездрового клея осуществляется в таких же аппаратах и тем же путем, как и бульонов костяного клея (см. ч. 3, гл. VII), за исключением величины конечной концентрации: сравнительно более высокие качества мездрового клея позволяют ограничиться концентрацией в 25—35%.

Консервирование и отбелка. Операция концентрирования бульонов не обеспечивает их стерильности. В зависимости от режима предварительной обработки мездры, выварки клея и последующей обработки бульонов способность бульона к загниванию меняется в различной степени. Потребителями клея предъявляются весьма высокие требования в отношении сохраняемости клеевых растворов, так как условия применения клея в большинстве случаев благоприятствуют развитию микроорганизмов в растворе. Это вызывает необходимость в приведении клея в такое состояние, при котором устойчивость клеевых растворов по отношению к гнилостным и разжижающим бактериям была бы максимальной. На практике эта задача является довольно трудной, так как многие сильно действующие антисептики разрушающим образом действуют на самый клей; кроме того, введение консервирующих веществ в клей ограничивается допустимостью того или иного вещества для целей потребления клея. Трудность задачи в случае мездрового клея усугубляется еще нейтральной и даже слабо-щелочной реакцией, значительно более благоприятной для загнивания, чем кислая реакция костяного клея.

Из большинства известных консервирующих веществ (см. ч. 3, гл. VII) применяются только некоторые, причем по способу применения их консервирование мездрового клея вполне аналогично той же операции для костяного клея.

Последующие процессы обработки бульонов мездрового клея (желатинизация, резка, раскладка, сушка и упаковка) ничем не отличаются от таких же операций, описанных в ч. 3, гл. „Производство костяного клея“. Отличие лишь является несколько более высокая температура, допускаемая в сушильной камере в начале сушильного процесса ($20\text{—}25^{\circ}\text{C}$).

Глава VI

ПРОИЗВОДСТВО КЛЕЯ ИЗ ХРОМОВОЙ СТРУЖКИ
(фальциппины)

Переработка хромовой стружки на клей является одной из интереснейших проблем современного клееварения как в силу трудности ее технически правильного разрешения, так и вследствие огромных запасов стружки, получающейся как отброс кожевенного производства. Накопление этих запасов за последние годы стало весьма значительным благодаря интенсивному развитию соответствующих отраслей кожевенной промышленности. Попытка применить стружку для непосредственного удобрения почвы успеха не имела, так как содержание хрома в ней доходит до 4—5% (на сухое вещество), что весьма губительно для большинства растений. Переработка стружки обычным путем, т. е. обработка аналогично клеевой мездре, не дает удовлетворительных результатов—клей получается очень темным, обладает очень низкой вязкостью и чрезмерной зольностью.

В 1902 году в Англии был получен первый патент (№ 22738) на способ получения клея из хромовой стружки. С тех пор было предложено огромное количество способов переработки стружки на клей и другие продукты (удобрительное средство, хромовые соли). Подавляющая часть этих способов, однако, не нашла практического применения вследствие значительных потерь, имеющих место при обработке стружки различными жидкостями. Благодаря значительному нажору стружки и ее мелким размерам операция промывки и удаления различных реагентов в аппаратах обычной конструкции влечет за собой значительную потерю стружки механическим путем. Что касается химической части проблемы, поскольку речь идет об отделении коллагена от соединений хрома, то в этом смысле можно считать вопрос разрешенным в достаточной степени удовлетворительно, по крайней мере для практических целей. Таким образом, окончательное решение проблемы хромовой стружки в настоящее время является уже задачей не химика, а технолога или конструктора, которым и надлежит изыскать такую конструкцию промывных, или фильтрующих аппаратов, которая позволила бы свести потери стружки при обработке к минимуму. Что этот вопрос является решающим для использования стружки, вытекает из следующих соображений: химический состав стружек (на сухое вещество) дает в среднем следующие цифры:

N	11—14%
Cr ₂ O ₃	5—7%
SO ₃	3—5%

(Влажность стружки колеблется в пределах 60—70%).

Содержание N в 11—14% соответствует содержанию протеина около 70%. При влажности стружки в 60—70%, теоретический выход клея должен составлять 21—27%. На практике наиболее высокие выходы не превышают 15%, что следует приписать, главным образом, механическим потерям стружки при ее обработке.

Тем не менее, производство так называемого „кожного“ клея из хромовой стружки за последние годы получило довольно большое развитие, причем получаемый продукт по качеству не уступает хорошим сортам мездрового клея.

Ниже приводится описание нескольких новейших способов приготовления „хромового“ клея (по патентным указаниям):

1. Амер. пат. № 1612746 Якова Ринка (Ripick) от 1926 г.

1.800 кг стружки смешиваются с 54 кг жженного магнезита и 3.000 л воды, и смесь подогревается (паровым змеевиком) до кипения в течение 15 мин. Сосуд снабжается дном для спуска бульона. 3—4 последовательных бульона сливаются вместе и концентрируются до 40%. Дальнейшая обработка производится обычным путем.

2. Герм. пат. № 425181 Майера (Mayer) от 1924 г.

Стружка обрабатывается в автоклавах при 60°C, причем для удаления хрома применяется перекись бария. Образующийся в бульоне BaSO_4 и BaCrO_4 отделяются и перерабатываются в растворимые хромовые соли.

3. Герм. пат. № 426471 Элленбергера и Шрекера (Ellenberger und Schrecker) от 1923 г.

Способ заключается в обработке кислотой и последующей обработке известью, причем в обоих случаях устанавливают определенные концентрации реагентов. Обработка кислотой имеет целью разрушение клеточной структуры кожи.

Концентрация кислоты должна находиться в пределах 0,02 до 0,1 N. При известковании количество извести должно отвечать необходимости образования нерастворимых соединений хрома. Щелочность клеевых бульонов должна отвечать 0,05 до 0,01 N.

4. Герм. пат. № 438459 Элленбергера и Шрекера от 1924 г.

Стружка непосредственно, без предварительной обработки, кипятится при слабощелочной реакции—(0,02—0,5 N) в присутствии незначительных количеств легко растворимой соли фосфорной кислоты (около 1%).

5. Амер. пат. № 1629556 Андервуда (Underwood) от 1924 г.

Стружка обрабатывается щелочами (CaO), затем промывается холодной водой, после чего обрабатывается сульфатом магния для превращения оставшейся извести в гипс; гипс удаляется промыванием водой, и стружка вываривается в присутствии оставшихся следов MgO .

6. Довольно удовлетворительные результаты получаются при следующем методе обработки стружки.

После непродолжительной зовки известью (2—4 недели) стружка промывается и обрабатывается раствором SO_2 определенной концентрации. Основная масса хромовых соединений при этом отделяется. После тщательной промывки стружка вываривается обычным путем.

ЧАСТЬ ПЯТАЯ

Производство желатины

Глава I

СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЖЕЛАТИНЫ

Для производства желатины применяются только некоторые виды кости и отходов кожевенных заводов и боев.

Применение костяного сырья для производства желатины ограничено целым рядом жестких требований в отношении качества, вследствие чего для этой цели предпочтительно перерабатываются только следующие сорта кости.

1. Пуговичная кость („решетка“, „планка“) — остатки поделочной кости (трубчатой), получаемые на пуговичных фабриках; пуговичная кость поступает на желатиновые заводы большей частью уже обезжиренной и отбеленной, вследствие чего представляет собой первоклассный материал для выработки желатины, особенно высших сортов. Обычные технические кондиции для пуговичной кости:

- а) отсутствие опилок и обрезков (мелочи) от распиловки;
- б) отсутствие „горелой“ кости, т. е. кости, потерявшей большую часть клеевых веществ вследствие недоброкачественного хранения;
- в) влажность — не более 10%;
- г) засоренность — не более 3% от веса партии.

Пуговичная кость, удовлетворяющая указанным условиям, дает около 17—18% выхода желатины.

2. Роговой стержень — костяк рога животного; поступает либо непосредственно с боев, либо с галантерейных фабрик, куда он попадает вместе с рогом.

„Свежий“ роговой стержень обычно содержит значительную примесь влаги, крови, мяса, шерсти и т. п., жира практически не содержит. Нормальные технические условия требуют:

- а) примеси мяса, шерсти, крови и мусора — не более 10%;
- б) влаги — не более 15%.

„Очищенный“ стержень не должен содержать более 3% примесей. Выход желатины из очищенного стержня — 16—18%.

3. Лобная кость обычно содержит много крови, мяса, жира, шерсти, влаги — в среднем 40—60%. Содержание жира — 6—9%. Выход желатины в среднем — 8—10%.

Из отходов кожевенного производства и боев для выработки желатины применяются исключительно отходы телячьих шкур — мездра опоечная и выростковая (ручная), головки телячьи (опоечные и выростковые) и телячьи лапки. Качество этих видов желатинового сырья чрезвычайно разнообразно, так как зависит не только от способа обработки шкур на кожевенных заводах, но и от всей предыдущей истории шкуры. В силу этого нормализация

этих видов сырья представляет большие затруднения, усугубляемые недостатком внимания к хранению этих отходов со стороны кожевенных предприятий. Практикой желатиновых заводов выработаны технические требования, предъявляемые к различным видам этого сырья:

1. Мездра опочная и выростковая ручная, сырая, а также голевой спилоч с опойка и выростка: прирезь мяса и сала—не более 15%; мездра должна быть свежей, без гниlostного и аммиачного запаха, не должна содержать примеси мездры бараньей, козлиной, конской, крупного рогатого скота и „машинной“. Не допускается примесь хвостов и ушей. Содержание влаги—не более 75%.

Та же мездра, сухая, расценивается относительно выше сырой, так как может храниться неопределенно долгое время. Содержание влаги должно быть не более 20%. Остальные кондиции те же, что для сырой мездры.

2. Головка опочная и выростковая в зависимости от рода консервирования бывает: пресно-сухая, сухо-соленая, сыро-соленая и сырая (сыро-зеленая). Основные технические условия заключаются в следующем:

Не допускается примесь головки полужошника, яловки и другого скота.

Головка должна быть свежая, т. е. не загнившая, не „прелая“, без гниlostного и аммиачного запаха, без червей и моли.

Сыро-соленая головка должна быть без избытка соли и загрязнений и не должна изменяться в цвете. Она должна быть твердой, не ослизлой и достаточно проконсервированной. Предельное содержание влаги и соли для сыро-соленой головки—40%.

Пресно-сухая головка должна быть твердой, не липкой, при вымачивании в воде последняя не должна темнеть. Извести и грязи не должно быть более 5%.

Сыро-соленая головка при вымачивании в воде должна прибавляться в весе на 50% и оставаться твердой, а вода — свежей. Количество влаги, грязи и соли не должно превышать 10%.

Сырая (сыро-зеленая) головка должна быть мягкой и гладкой; волосы, если еще остались, должны легко сходить. При вымачивании в воде жидкость должна остаться свежей и чистой.

3. Телячьи лапки являются одним из лучших видов желатинового сырья, особенно в пресно-сухом виде. По техническим условиям должны соответствовать головке опочной.

Выхода желатины зависят не только от качества сырья, но и от рода обработки шкуры на кожевенном заводе, от рода и длительности консервирования и хранения. В среднем, при удовлетворении материала техническим условиям, выхода получаются следующие:

Мездра опочная и выростковая ручная:

сырая	8—10%
сухая	26—32%

Головка опочная и выростковая:

сырая	9—12%
сухая	30—35%

Телячьи лапки сухие 35—40%

Процесс производства желатины складывается из следующих основных операций.

1) Подготовка сырья для известкования (промывка, измельчение, обезжиривание, деминерализация кости).

2) Известкование (золка).

- 3) Промывка и нейтрализация.
- 4) Варка.
- 5) Обработка бульонов (филтрация, концентрирование, отбелка и консервирование, желатинизация, резка, раскладка плиток).
- 6) Сушка.

При переработке кожного материала процессы производства желатины в принципе не отличаются от таковых при производстве мездрового клея. Поэтому ниже эти процессы будут описаны только кратко, с указанием некоторых особенностей, присущих желатиновому производству.

Глава II

ПОДГОТОВКА СЫРЬЯ К ИЗВЕСТКОВАНИЮ

В зависимости от характера сырья, поступающего в желатиновое производство, оно подвергается различным предварительным операциям. Первой общей для всех видов кожного сырья операцией является промывка. Промывка производится для удаления грязи, соли, извести и прочих примесей, а в случае сухого материала промывка имеет целью вызвать частичное обводнение сырья для удобства дальнейшей обработки. Промывка осуществляется в аппаратах различной конструкции, в которых материал тем или иным путем перемешивается и промывается проточной водой (устройство промывных аппаратов описано в ч. 4, гл. I). В зависимости от рода материала и конструкции аппарата, продолжительность операции может сильно колебаться. В среднем, для всех видов сырья, за исключением сухой мездры и головки, предварительная промывка продолжается 4—6 часов, включая загрузочно-выгрузочные работы.

За исключением пуговичной кости, которая после предварительной промывки поступает непосредственно в дальнейшую переработку (деминерализацию), все виды кости подвергаются процессу измельчения и обезжиривания.

Измельчение кости в желатиновом производстве ничем не отличается от обычного процесса измельчения, приведенного при описании производства костяного клея (см. ч. 3—„Производство костяного клея“).

Кожный материал также целесообразно измельчать перед известкованием, так как это значительно облегчает проведение последующих процессов обработки и значительно сокращает срок последних. Измельчение кожного материала производится на аппаратах различной конструкции (см. ч. 4—„Производство мездрового клея“).

Промытый и измельченный кожный материал поступает в зольное отделение завода для известкования. Кость после измельчения подвергается процессу обезжиривания и очистки, которое производится либо путем экстрагирования органическими растворителями, либо путем обработки горячей водой и паром (см. ч. 3—„Производство костяного клея“).

Раздробленная и обезжиренная кость, а пуговичная кость непосредственно после промывки, подвергаются деминерализации („мацерации“). Этот процесс имеет своим назначением удаление минеральных веществ из кости, в присутствии которых извлечение желатины сопряжено с большими трудностями.

Удаление минеральных веществ осуществляется воздействием на кость минеральной кислоты, в достаточной степени разбавленной, чтобы одновременно с растворением минеральных веществ не пострадала органическая часть кости. На практике обычно применяют соляную кислоту, крепостью 3—4° Б, что соответствует содержанию 4,5—6% HCl. Соляная кислота обыкновенно применяется в системе с противотоком, так что свежая кислота

всегда поступает на наиболее отработанную кость. Процесс ведется следующим образом: в деревянные чаны различной емкости (целесообразное соотношение размеров диаметра и высоты—2:1,5) загружается раздробленная кость, причем обязательным условием правильного ведения процесса является однообразие материала в одной и той же системе чанов как по калибру кости, так и по сорту. „Мацерационный“ чан представляет собой деревянный сосуд цилиндрической формы (слегка конической), снабженный ложным дном из деревянных досок с отверстиями, соответствующими калибру кости. В верхней части чана (рис. 83) имеются два отверстия с противополож-

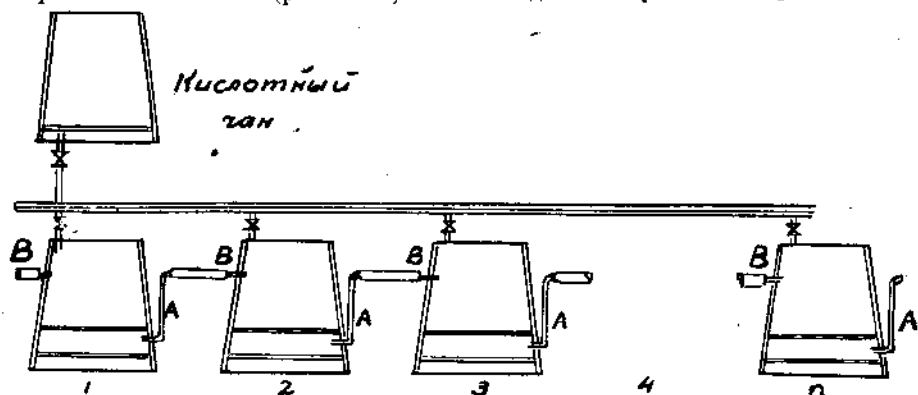


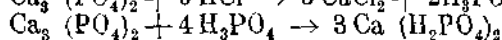
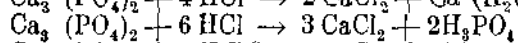
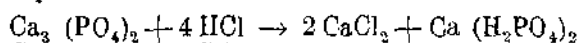
Рис. 83. Кислотная батарея из n чанов.

ных сторон, через которые проходят свинцовые трубки, причем в одной стороне трубка (A) начинается под ложным дном и выходит наружу, а другая (B) начинается у самого отверстия и также выходит наружу. При работе системой противоточной батареи соединение чанов между собой происходит таким образом, что в порядке последовательности хода кислоты трубка (A) одного чана всегда соединяется с трубкой (B) следующего чана. Трубки должны быть расположены на достаточном расстоянии от края чана для создания соответствующего гидростатического давления. В одной и той же системе (батарее) плотность жидкости в различных чанах неодинакова, а именно, она увеличивается по мере приближения кислоты к выходу из батареи. Это объясняется тем, что в процессе деминерализации кислота растворяет содержащиеся в кости соли, вследствие чего плотность ее возрастает соответственно количеству растворенных солей. Так, если кислота поступает в систему с плотностью 4°Б (уд. в. = 1.029) и будет уходить из нее с плотностью 14°Б (уд. в. = 1.108), то каждый куб. м свежей кислоты, весящий 1.029 т, будет при выходе из батареи весить 1.108 т, т. е. возрастет в весе на 79 кг, а так как циркуляция кислоты в системе является результатом гидростатического давления столба жидкости над уровнем сливных трубок, то совершенно очевидно, что для осуществления достаточно быстрой циркуляции необходимо, чтобы вес столба кислоты над уровнем трубок был достаточен не только для создания гидростатического давления (величина которого определяется задаваемой скоростью кислоты), но и для преодоления возросшего веса выходящей кислоты (в приведенном примере — 79 кг на каждый куб. м.). Кислота поступает непрерывно и так же непрерывно уходит в виде так назыв. „мацерационного щелока“, поступающего в дальнейшую обработку для регенерации фосфатов, а мацерированная кость, „оссеин“, поступает для дальнейшей обработки—золки. Продолжительность процесса мацерации кости соляной кислотой в такой противоточной системе колеблется от 5 до 10 дней в зависимости от общего состояния и возраста животного, от которого взята кость, от рода кости (из какой части скелета) и от размеров отдельных кусков кости. Маннинг и Шривер (Manning a.

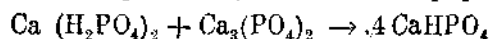
Schryver)¹ исследовали скорость мацерации кости в зависимости от размеров ее. Они употребляли средние части бедренной кости молодых быков. Размеры отдельных партий кости колебались в пределах 1—8 мм. Для мацерации применялась соляная кислота плотностью 2°Б (3% HCl). Процесс контролировался титрованием, причем для наименьшего размера кости (1 мм) он продолжался 3 дня, для наибольшего (8 мм) — 7 дней.

Процесс мацерации считается законченным, когда самые плотные и толстые части кости легко разрезаются ножом и внутри кости не остается твердых „зерен“. В проходящем свете хорошо промацерированная кость должна просвечивать, а при сгибании должна быть упругой наподобие хряща.

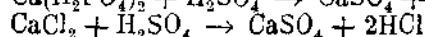
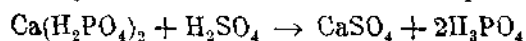
При действии соляной кислоты на кость происходят следующие химические реакции:



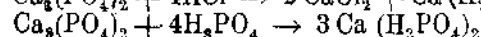
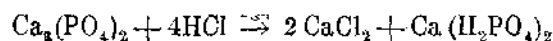
Кроме того, имеют место и побочные реакции, особенно при ненормальном течении процесса (замедленная циркуляция):



Мацерационный щелок может быть регенерирован серной кислотой:



Получающаяся при этом смесь соляной и фосфорной кислот может быть вновь использована для мацерации кости. При прочих равных условиях соляной кислоте следует отдавать предпочтение перед фосфорной. Хотя обе кислоты стехиометрически расходуются в одинаковых количествах (4 части кислоты на 3 части трикальций-фосфата)



но весовое количество фосфорной кислоты в три раза превышает количество соляной кислоты. Кроме того, процесс деминерализации фосфорной кислотой происходит гораздо медленнее. С другой стороны, продажная техническая соляная кислота всегда содержит железо и серную кислоту (SO_3). Железо является основным источником темного цвета желатин. Если в какой-либо стадии процесса мацерации кислотность жидкости случайно сильно понизится, железо осаждается в кости в виде гидроокиси, которую потом практически невозможно полностью удалить даже при сильном увеличении кислотности жидкости. Применение в конечной стадии процесса сернистой или фосфорной кислот ведет лишь к восстановлению железа в закисное соединение, переходящее в конце концов в бесцветную фосфорнокислую закись железа. Трудность удаления железа из кости объясняется не только малой растворимостью солей железа, но, повидимому, в гораздо большей степени образованием органических соединений железа или продуктов адсорбции.

Наличие серной кислоты в виде примеси в соляной кислоте до известных пределов (не более 0,5% SO_3) оказывается безвредным, но при более высоком содержании SO_3 процесс мацерации резко замедляется вследствие образования нерастворимого сернокислого кальция, закупоривающего поры

¹ A. B. Manning and S. B. Schryver, Biochem. J., 15, 523, 1921; цитировано по S. E. Sheppardy, Gelatin in Photography.

кости и покрывающего поверхность ее коркой и тем самым останавливающего дальнейшее течение процесса. По той же причине серную кислоту целесообразно применять для мацерации кости.

Расход соляной кислоты для процесса мацерации, в среднем, составляет 110—130% от веса кости, поступающей в мацерацию (считая на 18°Б).

Мацерация кости сернистой кислотой до недавнего времени не имела широкого распространения, так как при этом возникает опасность образования сернистокислого кальция и отложения его на поверхности кости, что ведет к тем же результатам, как и образование сернокислого кальция при мацерации серной кислотой. Сернистая кислота, однако, обладает большим преимуществом по сравнению с другими кислотами, а именно, отбеливающими и дезинфицирующими свойствами, вследствие чего делались и делаются многие попытки применения сернистой кислоты для мацерации кости в аппаратуре соответствующей конструкции. Основной задачей при мацерации сернистой кислотой является необходимость непрерывного удаления сернисто-кислого кальция по мере его образования. В предложенных до настоящего времени методах (Грилло и Шредер, Аренс, Гильберт, Хьюит, Бергман и др.) эту задачу пытаются разрешить различными путями. Для производства желатинны наибольший интерес представляет процесс Бергмана. По методу Бергмана, обезжиренная кость загружается в ряд закрытых сосудов, через который непрерывным потоком поступает раствор сернистой кислоты. По мере связывания SO_2 фосфорнокислым кальцием концентрация сернистой кислоты падает, и для поддержания ее на постоянном уровне в систему пропускают ток сернистого газа. Выходящий из батареи раствор представляет собой смесь монокальций-фосфата и бисульфита кальция. Эта смесь поступает в выложенные свинцом автоклавы, обогреваемые паром, где SO_2 отделяется от фосфата и бисульфита кальция. Регенерированный SO_2 вновь поступает в производство, а осадок в автоклаве обрабатывается определенным количеством соляной кислоты. При этом вновь освобождается некоторое количество SO_2 , которое также поступает в производство, а водный остаток, содержащий CaCl_2 в растворе и дикальций-фосфат в виде суспензии декантируется, промывается и фильтруется. Полученный дикальций-фосфат („преципитат“) обезвоживается на пористой поверхности и высушивается.

По указанию Бергмана, получаемые при этом процессе оссеин и преципитат значительно светлее, чем при обычном процессе с соляной кислотой; кроме того, преципитат получается весь в цитратно-растворимой форме. Благодаря регенерации SO_2 , расход последнего не превышает 5% от веса кости.

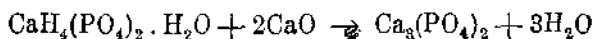
Преципитат.

При мацерации кости соляной кислотой, как указано было выше, получается кислая жидкость, так называемый „мацерационный щелок“, богатый фосфорнокислыми солями (около 3—4% P_2O_5). Основная масса P_2O_5 в щелоке находится в виде монокальций-фосфата— $\text{CaH}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Для регенерации фосфатов щелок обрабатывают известковым молоком, причем получается дикальций-фосфат („преципитат“) — $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и хлористый кальций— CaCl_2 .

Получение полноценного преципитата, т. е. преципитата, почти напело в цитратно-растворимой форме (см. испытание преципитата, ч. 6, гл. IV) связано с соблюдением некоторых условий при производстве осаждения.

В обычных условиях производства мацерационный щелок, поступающий из мацерационной батареи, обладает плотностью 12—14°Б и содержит 3—4% P_2O_5 . При нейтрализации известковым молоком содержащегося в щелоке монокальций-фосфата образуется дикальций-фосфат по следующей схеме:

Однако при осаждении имеет место побочная реакция, в которой принимают участие две молекулы CaO :



Образующийся при этом трикальций-фосфат при перемешивании в кислой среде (щелок) вновь растворяется и выпадает окончательно в виде дикальций-фосфата.

Чем ближе к моменту нейтрализации всей массы щелока, т. е. чем кислотность среды меньше, тем меньшей становится скорость растворения трикальций-фосфата и тем больше опасность необратимого образования последнего.

Отсюда вытекает необходимость—при получении „чистого“ преципитата, без примеси трикальций-фосфата, заканчивать процесс осаждения при достаточной кислотности среды. Реакция среды обычно определяется каким-нибудь индикатором с подходящим интервалом переходной окраски (лакмус, метилоранж, метилрот). Однако на практике очень трудно установить истинную окраску индикатора, маскируемую собственной окраской щелока и белым цветом суспензии. Поэтому следует считать наиболее целесообразным метод осаждения преципитата, описанный Рымшнейдером (F. Riemschneider) ¹.

По этому методу мацерационный щелок плотностью 12—14°Б обрабатывают известковым молоком до тех пор, пока полученный маточный раствор не будет показывать плотность 7—7,5°Б, что соответствует минимальной кислотности, необходимой для преобладания главной реакции (образования дикальций-фосфата). Однако при этом в маточном растворе остается некоторое количество неиспользованного фосфора, для полного осаждения которого необходимо вести процесс в 2 или 3 ступени. На рис. 84 изображена схема получения преципитата с полным осаждением фосфора в 3 ступени.

В чане (А) щелок обрабатывается известковым молоком (4°Б) при постоянном перемешивании до плотности маточного раствора в 7—7,5°Б (1 ступень). Полученный осадок фосфата быстро садится на дно, так что маточный раствор может быть спущен в чан (В') при помощи ряда спускных кранов К. Из чана (В') раствор подается насосом (Р) в чан (В).

В чане (В) маточный раствор с содержанием P_2O_5 около 0,6%, обрабатывается известковым молоком (4°Б) до нейтральной реакции (по лакмусу). Выпадающий объемистый осадок содержит около 30% P_2O_5 , 90% которого в цитратно-растворимой форме (2 ступень). Маточный раствор от второго

осаждения плотностью 5—5,5°Б и с содержанием 0,1—0,2% P_2O_5 переводится в чан (С), где производят полное осаждение оставшегося фосфата путем добавления необходимого количества извести (3 ступень).

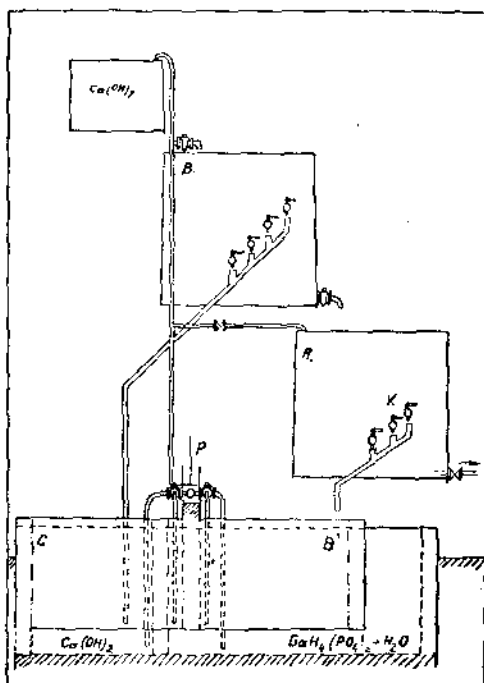


Рис. 84. Схема получения преципитата.

¹ F. Riemschneider, *Kunstdünger u. Leim*, 12, 1930.

Свежую порцию щелока в чане (А) обрабатывают осадком из чана (В), после чего уже добавляют недостающее количество известкового молока до указанного выше предела. Осадок отфильтровывают в рамочном фильтре-прессе, промывают в нем же водой до полного удаления хлористого кальция и высушивают при температуре не выше 60—65°C.

По этой схеме можно получить преципитат с общим содержанием P_2O_5 до 48%, и цитратно-растворимого—до 46% (96% общего количества P_2O_5). Средний выход преципитата—40—50% от веса сухой обезжиренной кости.

Глава III

ПОСЛЕДУЮЩИЕ ПРОЦЕССЫ ПРОИЗВОДСТВА ЖЕЛАТИНЫ

Золка. Процесс золки кости (осеина) и кожного материала вполне аналогичен процессу золки клеевой мездры (см. ч. 4, гл. II). Длительность процесса в случае желатины обычно больше, чем для мездрового клея. В зависимости от рода материала, его предварительной обработки, от рода и возраста животного, от которого взята шкура или кость, от размеров самого материала и от рода оборудования и качества вспомогательных материалов, продолжительность золки может колебаться от 20 до 100 дней.

При производстве желатины обычно применяют для золки известковое молоко крепостью до 4°Б. Такая плотность является излишней, как и в случае золки клеевой мездры (см. ч. 4, гл. II). Золка производится в зольных чанах, реже в барабанах. Применение различных „ускорителей“ (или „обострителей“), при умелом пользовании, может значительно сократить период золки.

Температура известковой ванны должна поддерживаться приблизительно постоянной: летом равной температуре окружающего воздуха, а иногда даже слегка пониженной искусственным охлаждением, а зимой—около 15—20°C.

Промывка. После обработки в известии сырье тщательно промывается свежей проточной водой при постоянном перемешивании. Режим процесса и его контроль описаны в главе о производстве мездрового клея (ч. 4). Необходимо только отметить, что хорошее качество воды, имеющее огромное значение для производства клея, в случае желатины является абсолютно необходимым условием. Требования, предъявляемые к воде в этом случае, весьма строги (см. ч. 2, гл. III), и не везде это условие может быть выполнено. Следующая за промывкой нейтрализация и окончательная промывка ведутся совершенно аналогичным образом, как и в случае мездрового клея. Во всех этих операциях необходим только более тщательный контроль, так как задачей желатинового производства является получение продукта с максимальным содержанием неразложившегося гуттина.

Варка. Промытый и обтекший материал поступает в варочные котлы для выварки желатины. Конструкция и устройство варочных котлов в общем такие же, как и для варки мездрового клея. Однако в силу того, что желатина является пищевым продуктом, целесообразнее применять металлические варочные котлы (лучше всего алюминиевые), которые дают возможность вести процесс варки в условиях значительно большей чистоты, чем в случае деревянных котлов. На рис. 85 изображен обычного типа металлический варочный котел. Размеры варочных котлов колеблются в широких пределах, но при прочих равных условиях следует отдавать предпочтение котлам малых емкостей (3—4 куб. м). Процесс варки обычно ведут по методу частичной выварки, т. е. путем повторных „заливов“ горячей воды и спусков „готовых“ бульонов (см. „Производство мездрового клея“). Средняя концентрация желатиновых бульонов колеблется

в пределах 4—6% для пищевых сортов желатины, равно как и для фотографических. Число бульонов из каждой партии меняется в зависимости от рода и качества сырого материала и от режима процесса на данном предприятии. В среднем оно составляет 4—6 бульонов для партии в 5—6 тонн (на сырой вес). Температура выварки отдельных бульонов меняется в пределах 55—100°C, повышаясь к концу, когда материал подвергается кипячению.

Осветление.

Бульоны поступают в приемные чаши, в которых производится отбелка, консервирование и, в случае надобности, окрашивание. Отбелка и осветление могут быть произведены различными методами (см. ч. 3, гл. VII). Однако для желатины следует считать совершенно неприемлемыми методы осветления, основанные на коагуляции при высокой температуре. Наиболее рациональным методом осветления желатиновых бульонов следует считать метод адсорбционный в комбинации с химической отбелкой. Последняя осуществляется почти исключительно перекисью водорода или сернистым ангидридом. Сернистый ангидрид, однако, имеет то преимущество, что, обладая сильными отбеливающими свойствами, он является одновременно сильным антисептиком. Применение сернистого ангидрида для целей отбелки желатины ограничивается его токсическими свойствами, позволяющими вводить его только в определенных количествах (0,1—0,125% SO_2 на воздушно-сухую желатину). Для консервирования может быть применена также бензойная кислота, в количестве около 0,25% по весу воздушно-сухой желатины. Адсорбционный метод осветления (целлюлозный фильтрпресс) при правильном проведении операции дает исключительно благоприятные результаты, благодаря чему этот метод и получил столь широкое распространение в последнее время.

Упаривание. Концентрирование желатиновых бульонов, несмотря на ряд явных технических и экономических преимуществ, связанных с введением этого процесса, — еще не является общепринятой операцией. Только в последние годы стали в большом числе применять специальные установки для концентрирования желатиновых бульонов. Основным препятствием к широкому распространению вакуум-аппаратов в желатиновом производстве являлось несовершенство конструкции аппаратов, вследствие которого желатина претерпевала значительный гидролиз. Кроме того, при концентрировании неизбежно имеет место потемнение окраски готовой желатины.

В вакуум-аппаратах новейшей конструкции гидролиз желатинового бульона сводится к минимуму, благодаря очень непродолжительному периоду пребывания бульона в области высоких температур (см. описание вакуум-аппаратов различных систем, ч. 3, глава VII). Темная окраска бульона уничтожается указанной выше операцией отбеливания, которая в случае концентрирования бульонов производится перед желатинизацией. Предел концентрации находится в зависимости как от той цели, для которой предназначается желатина (причем для фотографических сортов он сравнительно ниже), так и от желаемой для высушенного материала формы. Так, если предполагается вырабатывать желатину в виде тонких листов (обычная форма), то рекомендуется не доводить слишком далеко концентрацию слабых растворов: для

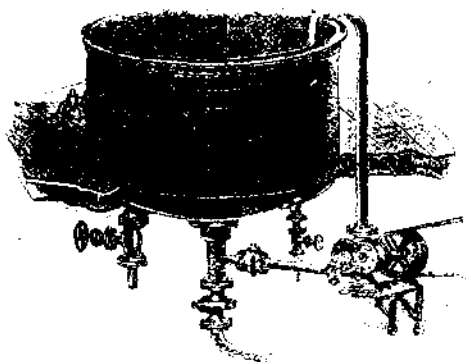


Рис. 85. Металлический варочный котел.

фотографической желатины следует считать пределом концентрацию в 6—7%, для пищевых сортов 8—10%.

Желатинизация. После концентрирования и отбелки бульон готов для желатинирования. Эта операция обычно производится путем охлаждения бульона в металлических формах. Последние представляют собой прямоугольные ящики из оцинкованного железа, цинка или алюминия. Размеры этих ящиков определяются конструкцией резательной машины и колеблются в пределах 16—24 литров по емкости. Охлаждение производится либо путем непосредственного соприкосновения ящиков с охлаждающей водой, либо охлаждением воздуха в холодильном помещении при помощи холодильных машин, либо комбинацией того и другого. Так как при прочих равных условиях минимальная толщина листка определяется механической прочностью его, необходимой для раскладки вручную листов на сушильные рамы, и так как прочность листов одного и того же охлажденного бульона зависит от степени его охлаждения, то отсюда вытекает целесообразность максимального охлаждения бульонов. Чем ниже температура охлажденного бульона, тем тоньше могут быть листки. Тонколистная желатина значительно быстрее сохнет, кроме того, она сравнительно выше расценивается на рынке, так как толщина листа является одним из элементов рыночного определения сортности желатины. По этим соображениям температуру охлаждения следует держать по возможности низкой, не выше 4—5°C. При помощи водяного охлаждения такой температуры практически достичь нельзя; в этом случае приходится прибегать к помощи искусственного охлаждения.

Затруднительность и неэкономичность ручной раскладки тонких желатиновых листов вызвали появление ряда конструкций для механического выполнения этой операции. Отличаясь друг от друга конструктивными деталями и особенностями, все эти приспособления в принципе основаны на непрерывной подаче жидкого бульона на медленно движущийся вал или ленту, охлаждаемые тем или иным путем; с вала или ленты желатиновые слои непрерывно и автоматически отдираются и отрезаются и автоматически же подаются на сушильные рамы, поступающие на вагонетках в сушильные камеры.

Применение приспособлений для механической раскладки желатиновых листов особенно развито в САСШ, и большинство конструкций этих механизмов разработано там же. В последние годы и в Германии появился ряд конструкций, но широкого распространения они еще не получили, что, по-видимому, объясняется несовершенством этих конструкций.

Обычно, как указано было выше, раскладка листов желатины производится вручную. В зависимости от конструкции резательной машины желатиновые блоки из металлических ящиков либо непосредственно разрезаются на листки, либо предварительно разрезаются на небольшие бруски, которые уже в машине разрезаются на листки. Толщина листов желатины при прочих равных условиях определяется качеством галлерты, т. е. ее механической прочностью (см. выше). В среднем, толщина листов различных сортов желатины колеблется в пределах 2—3 мм. Резательные машины для разрезывания брусков или блоков желатинового студня ничем не отличаются по конструкции от машин для резки клеевого студня, за исключением количества ножей в рамке или цилиндре машины в соответствии с меньшей толщиной желатиновых листов.

Нарезанные листы желатинового студня, положенные на сушильные сетки, поступают в сушильное помещение для высушивания до воздушно-сухого состояния.

Сушка. Процесс сушки желатины в принципе не отличается от сушки клея (см. ч. 3, гл. X). Скорость сушки должна регулироваться сообразно концентрации и толщине листов желатины. Темпера-

тура воздуха, соприкасающегося со студнем желатины, не должна превышать 20—21°C., в противном случае студень может размягчаться и плавиться и сделается более подверженным инфекции. Желатина высушивается до содержания в ней влаги около 12—18%. При большом содержании воды получается эластичный и легко портящийся продукт, при меньшем—слишком хрупкий, что также вредно и, вероятно, влечет за собой изменение в характере желатины. В общем „летняя“ желатина содержит больше влаги—15—18%, в согласии с большей влажностью воздуха, и она более эластична, а „зимняя“ желатина обладает меньшим содержанием воды—10—14% и она более хрупка.

Сушка ведется обычно в каналах, длиной от 20 до 30 м; сечение их—около 4 кв. м. Подача воздуха осуществляется либо эксгаусторами, либо нагнетающими вентиляторами. Скорость воздуха не должна превышать 4 м в секунду, так как при большей скорости есть опасность, что высохшие листки желатины будут слетать с сеток. Кроме того, сильный поток воздуха будет вызывать быструю сушку и тем самым затвердение и искривление листов. С другой стороны, недостаточная циркуляция воздуха благоприятствует развитию плесени и размножению микроорганизмов (так как чем медленнее движение потока воздуха, тем легче осаждаются пыль и споры) и способна вызвать прилипание листов к сеткам („садка“).

Высушенные листы желатины снимаются с сеток вручную и после сортировки поступают на упаковку. Листовая желатина обычно упаковывается в пачки весом в 0,5 кг.

ЧАСТЬ ШЕСТАЯ

Испытание клея и желатины

Отбор средней пробы.

Независимо от рода и характера упаковки и размеров отдельной упаковочной единицы, в каждой более или менее крупной партии неизбежно обнаруживаются различия в качестве и свойствах фабриката, взятого из разных мест данной партии. Эти различия определяются несколькими причинами:

1. Фабрикат (клей, желатина), получаемый от данной „варки“, обычно недостаточен по количеству для образования торговой партии. Последняя в силу этого почти всегда составляется из нескольких „варок“, причем фабрикат от этих отдельных „варок“ по роду исходного материала (сырья) может быть более или менее одинаковым или совершенно различным. В последнем случае наблюдаются значительные колебания в основных свойствах фабриката (вязкости, крепости студня и т. п.). Совпадение некоторых показателей при испытании физических свойств двух или более образцов не может служить гарантией подобного же совпадения остальных свойств фабриката. Химический анализ может дать различные результаты в еще большей степени, чем испытание физическое.

2. Для „молотого“ фабриката наблюдается дополнительное затруднение, заключающееся в естественном стремлении измельченных частиц распределяться по удельному весу. Таким образом, более тяжелые частицы будут большей частью находиться в нижних частях, а более легкие — в верхних частях упаковочной тары. В результате, вследствие затруднительности доступа к нижним частям упаковки, в отобранной пробе будут преобладать более легкие частицы, что создает несоответствие между отобранной пробой и всей партией.

3. Как клей, так и желатина обладают в высокой степени способностью поглощать влагу из воздуха при высокой влажности последнего и, наоборот, — отдавать свою влагу, при падении влажности воздуха. Здесь клей и желатина играют роль гигрометра, и данный образец фабриката будет всегда иметь определенную влажность, соответствующую состоянию равновесия при данной температуре и влажности воздуха. Очевидно, что внутренние части упаковки соприкасаются с воздухом в меньшей степени, чем поверхностные части, чем и будет определяться различие в степени взаимного обмена фабриката и воздуха влагой.

Для получения правильной средней пробы необходимо было бы смешивать всю партию, но это не всегда возможно. Поэтому обычно прибегают к некоторому условному отбору пробы. Чем тщательнее этот отбор производится, тем больше условная проба будет приближаться к средней.

Техника и метод отбора средней пробы в различных странах несколько отличаются друг от друга. В СССР отбор средней пробы для испытания до настоящего времени производится весьма примитивно и случайно, в зависимости от субъективных качеств лица, производящего отбор. Такое положение, конечно, совершенно исключает возможность правильного и систематического испытания клея и желатины¹.

¹ Необходимо отметить, что рассматривающиеся в настоящее время проекты стандартов на клей и желатину предусматривают вопрос об отборе пробы и с изведением этих стандартов беспорядочность и случайность в этом деле должны исчезнуть.

Глава I

ТЕХНИЧЕСКОЕ ИСПЫТАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЛЕЯ
И ЖЕЛАТИНЫ

Клей и желатина применяются для многих разнообразных целей. Начиная с древних времен, когда клей применяли в различных ремеслах, и по настоящее время—при массовом применении клея и желатины промышленностью и населением—качество применяемого фабриката пытались определять самыми разнообразными способами. Клей не является простым веществом с определенными и неизменными свойствами. Нельзя представить себе „чистого“ клея в том смысле, как это понимают, например, в случае чистой извести. Всякому, кому приходится иметь дело с клеем или желатиной, хорошо известно, что бывает клей хороший и плохой, крепкий и слабый, костяной и мездровый (и др.), коричневый, желтый, белый и т. д. В торговле и технике термин „клей“, без дополнительной его квалификации, охватывает ряд разнообразных продуктов, начиная с клейстера и кончая белужьим пузырем. Это станет совершенно понятным, если учесть то громадное разнообразие материалов, из которых изготавливаются клей и желатина.

Каждый из применяемых способов испытания клея и желатины основан на каком-нибудь отдельном свойстве, которому приписывают то или иное значение в зависимости от специфической цели применения данного образца. Все способы испытания могут быть разделены на две группы: 1) физические испытания некоторых свойств фабриката, 2) химический анализ. Наиболее важными в технологии являются испытания первой группы, т. е. испытание физических, или, правильнее, физико-химических или коллоидных свойств. Обычные приемы испытаний этой группы сводятся к определению следующих свойств:

1. Крепость (упругость, „твердость“) студня.
2. Вязкость раствора.
3. Температуры плавления и застывания студня.
4. Клеющая способность.
5. Способность к поглощению воды (набухаемость).
6. Скорость желатинирования.
7. Пенистость.

Кроме того, к этой же группе обычно относят еще следующие определения:

8. Цвет, запах, внешний вид, поверхность излома.
9. Устойчивость в отношении загнивания.

Крепость студня. Для некоторых целей это испытание считается самым важным из всех испытаний. В особенности это имеет место при определении качества клея в САСП, что основано на представлении о пропорциональности, существующей между крепостью студня и качеством клея. Испытание крепости студня имеет очень важное значение для технических и фотографических сортов желатины. Следует разграничить понятие „крепость“ студня (*ZerreiB-festigkeit*) от понятия „упругость“ студня (*Gallert-festigkeit*). При определении „крепости“ студня в результате обычно имеет место разрыв студня, служащий показателем окончания испытания. Таким образом, „крепость“ является свойством, которое можно отождествить с сопротивляемостью разрыву. Определение „упругости“ студня не сопровождается разрывом студня, так как производимая при испытании деформация студня лежит в области, находящейся ниже предела упругости. Вследствие этого все существующие методы испытания крепости (в широком смысле) студня

следует разграничить соответственно тому, что определяется данным методом: „крепость“ или „упругость“ студня¹.

Наиболее старым и в то же время „живучим“ методом испытания „крепости“ и „упругости“ студня одновременно является так называемая „пальцевая проба“ (Finger-test). Когда и каким образом возник этот способ, достоверно неизвестно. Несмотря на наличие множества более новых научно-обоснованных методов испытания, этот старейший способ находит и сейчас широкое применение, являясь наиболее популярным в условиях производственного контроля. Ферибакх (Fernbach)² считает, что „для практических целей не существует лучшего метода испытания крепости студня, чем испытание при помощи пальца. Четвертый палец левой руки является для этой цели наиболее чувствительным“.

Техника этого испытания очень проста. Подлежащие испытанию образцы желатины готовятся такой концентрации, чтобы по застывании раствора студень не был чрезмерно плотным, так как это препятствует точности определения (очень тонкие отклонения пальцем не улавливаются). По этой причине не обязательно испытывать все образцы при одной и той же концентрации. Если данный образец по предварительным наблюдениям считается „слабым“, целесообразно его испытывать в 15% концентрации. Для очень „твердых“ сортов достаточна концентрация в 6—7%, а для промежуточных значений соответственно берут 8—10—12%. В случае испытания клея все приведенные величины концентраций соответственно повышаются.

Испытуемый бульон определенной концентрации (измеряемой гидрометром—клеемером) наливают в плоский сосуд, в котором бульону дают застыть (на льду). Застывший бульон-студень надавливают пальцами и одновременно проводят ими по всей поверхности: при этом студень не должен прорываться и „ломаться“.

Этот метод, удовлетворительный с точки зрения контроля, все же является методом сравнительным и субъективным, вследствие чего следует рекомендовать по возможности заменять его таким объективным по характеру методом, который бы давал величины, независимые от сравнения с некоторым произвольным стандартом.

Одним из первых методов механического испытания крепости студня, предложенных для замены „пальцевой пробы“, является плунжерный метод Липовица (Lipowitz)³. Принцип этого метода послужил основанием для многих модификаций этого испытания; большая часть этих модификаций находит чрезвычайно широкое применение по настоящее время.

Сущность метода Липовица состоит в определении веса, необходимого для погружения в поверхность студня стержня, несущего известную нагрузку. Прибор для этого испытания в простейшей его форме показан на рис. 86.

В воронку, соединенную со стержнем, опускают дробь до тех пор, пока стержень не начнет прорываться сквозь студень. Высокосортный клей (10% концентрации) выдерживает нагрузку до 60 г, а плохой—8 г⁴. Валента (Valenta)⁵ видо-

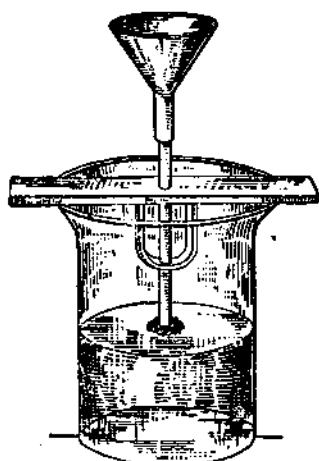


Рис. 86. Прибор Липовица.

¹ Подробнее см. H. Mendel, *Kunstst. u. Leim*, 9, 122, 1930.

² R. Z. Fernbach, *Glues and Gelatins*, N. J., 1907.

³ Lipowitz, *Neue Chem. techn. Unters.*, Berlin, 1861.

⁴ Lambert C., *Glue, gelatin and their allied products*.

⁵ Valenta, *Chem. Ztg.*, 33, 94, 1909.

изменил прибор Липовица; он употребляет стержень квадратного сечения, который может скользить в роликовых подшипниках. Свинцовая дробь, употребляемая для нагрузки стержня, здесь заменяется ртутью. Пользуясь этим прибором, Валента испытывал различные желатиновые студни и получил величины от 800 до 1.500 г (для 10% конц. при 15° Ц). Прибор Валента изображен на рис. 87.

Прибор Скотта (Scott)¹ для испытания клея (рис. 88) основан на подобном же принципе: сосуд с испытуемым студнем помещается на тарелку

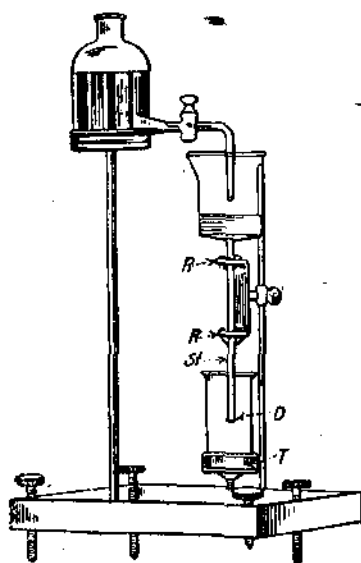


Рис. 87. Прибор Валента.

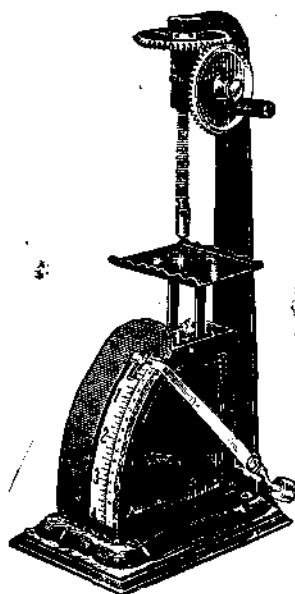


Рис. 88. Прибор Скотта.

пружинных весов с указателем; последний устанавливается на нуле, а стержень, оканчивающийся конической головкой, медленно опускают вниз при помощи зубчатой передачи, пока студень не прорвется. Соответствующая нагрузка измеряется отклонением указателя.

Все методы определения крепости студня, основанные на разрыве студня или сжатии его в открытых сосудах, страдают общим недостатком, заключающимся в неточности получаемых результатов вследствие образования на поверхности студня пленки большей или меньшей толщины, а также вследствие изменений диаметра, вызывающих изменение величины поверхности. Для устранения этого недостатка Александр (Alexander)² сконструировал прибор для определения упругости блоков (чушек) студня, вынутых из сосуда и перевернутых поверхностной пленкой вниз. Этот прибор (рис. 89) состоит из чашеобразного латунного сосуда (5), поддерживаемого четырьмя вертикальными стержнями (1, 2, 3, 4), по которым он может скользить на роликах (6, 7, 8, 9). Эта латунная чашка покоится на студне, имеющем форму усеченного конуса и характеризующемся определенными размерами, концентрацией и температурой. В чашку постепенно и равномерно высыпается дробь до тех пор, пока сжатие студня не достигнет определенной величины. Сжатие происходит в вертикальном направлении, в то время как в остальных направлениях студень может свободно расширяться. Под чашкой находятся две вертикальные латунные стойки (10, 11) высотой в 3,5 см, соединенные

¹ Scott, Chem. Eng., 5, 44, 1907.

² J. Alexander, J. Soc. Chem. Ind., 25, 158, 1906; U. S. A. Pat., № 882,731, 1908.

с электрическим счетчиком—звонком (14). Когда чашка достигает уровня этих стоек, что соответствует определенному смещению студня, ток автоматически включается, и звонок начинает звонить. Вес чашки плюс вес прибавленной дробы дает числовое значение для крепости студня. При изготовлении усеченных конусов студень отливается в особых конусообразных латунных сосудах (15) высотой 6 см и диаметром—у открытого верхнего основания—5,5 см, у нижнего основания—5 см; сосуд закрывается плотно пригнанной крышкой.

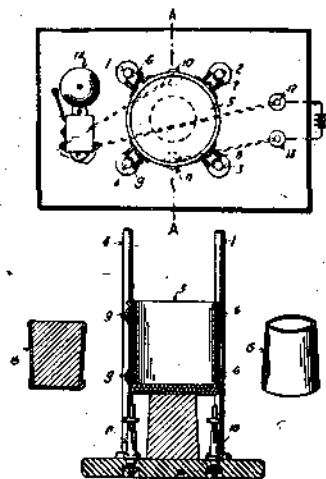


Рис. 89. Прибор Александра.

Для целей производственного и лабораторного контроля наиболее удобным прибором является „глютинометр“ Грейнера (Greiner). Принцип его действия представляет собой видоизменение плунжерного способа: упругость студня в нем определяется степенью погружения металлического штемпеля в поверхность студня при одной и той же данной нагрузке (200 г). Прибор (рис. 90) состоит из плиты с 4 установочными винтами, на которой находится подставка для сосуда с испытуемым студнем. Подставка эта покоится на винте, благодаря чему можно регулировать высоту поднятия сосуда. На той же плите укреплена рама с указателем, через который проходит зубчатая рейка. Последняя движется по роликам, для уменьшения трения, и оканчивается внизу „штемпелем“ в форме шарового сектора диаметром 1 см, а сверху—площадкой для установки груза. При вертикальном движении, рейка захватывает привод на оси указателя, так что определенному перемещению рейки соответствует определенное отклонение стрелки указателя. Указатель снабжен шкалой в условных „градусах Грейнера“. Рейка, штемпель и площадка для груза точно уравновешиваются противовесом, укрепленным на нити, переброшенной через шкив. Противовес имеет форму грузила и служит одновременно для установления плиты в горизонтальном положении. Для определения готовят раствор 10 г клея или желатины в 90 куб. см воды (или 10 % раствор по клеевому ареометру). По растворении набухшего клея или желатины раствор охлаждают в течение 5 часов при температуре 10° Ц. Сосуд со студнем помещают на подставку, устанавливают стрелку указателя на нуль и поднимают подставку с сосудом до тех пор, пока штемпель не соприкоснется с поверхностью студня, что легко узнается по дрожанию стрелки. Затем помещают груз (200 г) на площадку и наблюдают соответствующее

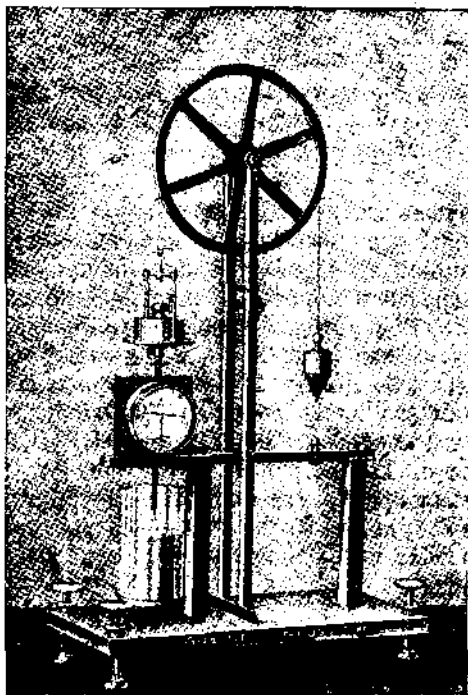


Рис. 90. Глютинометр Грейнера.

отклонение стрелки указателя. Глубина погружения штампа определяется формулой:

$$a = (200 - x) \cdot 0,05$$

где a — глубина погружения в мм, а x — число градусов Грейнера, полученное при отсчете¹.

Принятый Национальной ассоциацией фабрикантов клея и желатины в САСШ стандартный прибор для испытания крепости студня — желометр Блюма (Bloom-Gelometer) измеряет крепость студня в градусах Блюма. Последние означают число грамм, которым следует нагрузить плоский с закругленными краями штампель диаметром 12,7 мм, чтобы вызвать погружение штампа на глубину в 4 мм.

По принципу устройства желометр Блюма аналогичен плунжерному прибору Диновица, отличаясь только рядом чисто конструктивных особенностей, обусловленных необходимостью измерения „упругости“ вместо „разрывной крепости“. На рис. 91 изображена схема желометра Блюма. Испытуемый раствор, студень надавливается штампелем под действием груза, поступающего из резервуара и регулируемого автоматическим затвором и уравновешивающей пружиной. Для установки сосуда со студнем служит микрометрический винт, а для питания электрического затвора служит батарея с электромагнитом.

Из всех приборов, предложенных для определения крепости студня, наиболее точным и строго научным, дающим не относительные, а абсолютные значения крепости студня, является прибор, сконструированный в лаборатории компании Истмен-Кодак (Eastman Kodak Company) С. Е. Шеппардом (S. E. Sheppard) и его сотрудниками² (рис. 92).

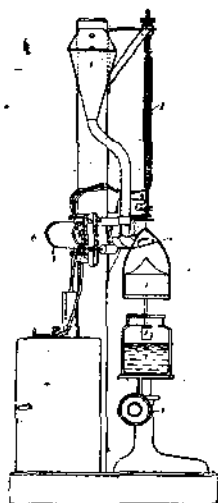


Рис. 91. Желометр Блюма.

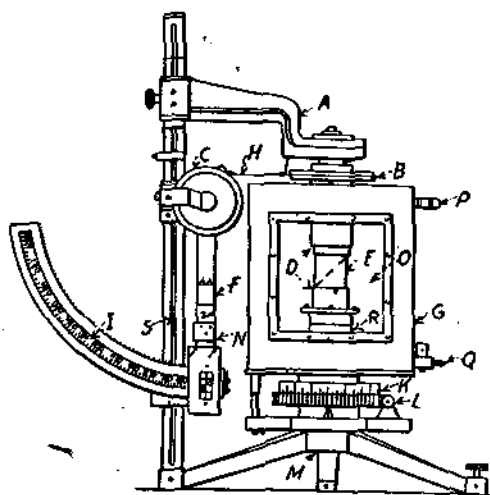


Рис. 92. Прибор Шеппарда.

„Для получения более близкого соотношения между коэффициентом жесткости и коэффициентом или модулем упругости желательнее, чтобы величины упругости и прочность на разрыв были определены при чистом кручении. Это легче всего может быть достигнуто, если подвергать напряжению кручения цилиндры, изготовленные из испытуемого материала“³.

¹ H. Mendel, *Kunstst. u. Leim*, 9, 122, 1930.

² Sheppard, Sweet and Scott, *J. Ind. Eng. Chem.*, 12, 1007, 1920; *J. Am. Chem. Soc.*, 43, 539, 1922; Sheppard and Sweet, *J. Ind. Eng. Chem.*, 13, 423, 1921.

³ Цитировано по S. E. Sheppard, *Gelatin in Photography*, 1923.

Испытание производится следующим образом: раствор желатины или клея при температуре 40° Ц наливается в особую разъемную цилиндрическую форму, в которой раствор охлаждается в течении 3 часов при 0° Ц. После закрепления испытуемого цилиндра (Е) студня в приборе форма может быть удалена. Затем цилиндр закручивается с равномерной скоростью посредством вращения основания с некоторой постоянной (угловой) скоростью. Верхняя часть цилиндра также может вращаться, но здесь вращение тормозится противовесом в форме рычага (N) могущего двигаться вдоль калиброванной дуги (J). Всякое приращение вращения верхней части цилиндра вызывает автоматическое увеличение веса тормозящего груза. В момент разрыва студня отсчет по дуговой шкале дает величину разрывающей нагрузки, а „кручение“ дается разностью вращений верхней и нижней частей цилиндра. Эта разность отсчитывается по показаниям в момент разрыва по шкалам (K) и (B). При испытании необходимо также отметить характер разрыва студня: он должен иметь винтообразную форму в виде завитка с углом в 45° Ц и простирается от основания до верхнего конца столбика студня. В случае неправильного разрыва опыт должен быть повторен.

Вместо разрывающей нагрузки для выражения крепости студня Бог (Bogue) рекомендует пользоваться следующей формулой¹:

$$\frac{Pn}{F}$$

где: P — разрывающий груз, n — % закручивания и F — площадь поперечного сечения.

Опыты показали, что охлажденный до 0° Ц студень при испытании его при более высокой температуре не дает заметных отклонений в величине крепости до тех пор, пока не будет достигнута температура в 10° Ц. Выше этой температуры крепость студня начинает быстро убывать (рис. 93).

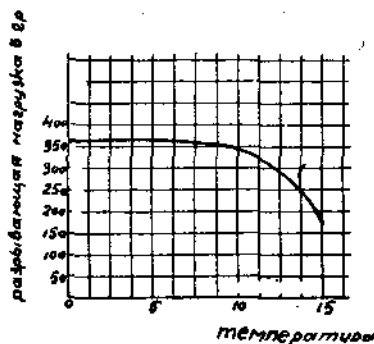


Рис. 93. Влияние температуры на крепость студня.

в закрытом сосуде. Схематическое изображение этого прибора дано на рис. 94.

В СССР для испытания крепости студня желатины обычно применяют плунжерный метод Липовица, преимущественно в модификации Валента. Испытание обычно производят следующим образом: 10% раствору (50 куб. см) желатины дают застыть в стаканчике диаметром 4,5—5 см, и студень выдерживают в течение 24 часов при 0° Ц. Перед определением студень ставят на 1 час в баню, температура воды которой поддерживается все время в 15° Ц, после чего производят определение крепости. Обычно

¹ R. H. Bogue. The Chemistry and Technology of Glue and Gelatin, 1922.

² E. Sauer und E. Kinkel, Ztschr. f. angew. Chem., 38, 413, 1925.

каждый образец испытывают в трех пробах и берут среднее из полученных результатов. Хорошие сорта желатины (пищевые, фотографические) дают в указанных условиях испытания крепость от 600 до 2.000 г, технические сорта—150—700 г. Хорошо воспроизводимые результаты получаются лишь при точном соблюдении всех приведенных условий.

Клей в СССР практически не испытывается на крепость студня; в этом случае решающим показателем является вязкость его (см. дальше).

Вязкость. Вязкость золь желатины и клея является свойством, наиболее легко поддающимся измерению с любой желаемой степенью точности, свойством, наиболее чувствительным к изменению характера желатины или клея, а потому—свойством, которое скорее всего может ввести в заблуждение, если условия, определяющие его изменения, не будут хорошо изучены и проверены.

Существует очень большое число методов измерения вязкости, но для золь желатины или клея пригодны только некоторые из них. Последние могут быть разделены на две группы: 1) методы, основанные на измерении истечения данного объема жидкости через капилляр определенного размера, 2) методы, основанные на измерении сопротивления, оказываемого раствором желатины или клея при передвижении в них диска, цилиндра или шара.

Теория вязкости. При действии тангенциального усилия на слой гомогенной жидкости последняя претерпевает некоторую деформацию или приходит в движение. При этом возможны три случая:

1. Скорость перемещения жидкостного слоя пропорциональна приложенному усилию—случай ламинарного движения. Движение жидкости происходит в виде параллельных струй. Вязкость жидкости в этом случае может быть измерена отношением приложенного усилия к скорости перемещения.

2. Случай значительных скоростей—здесь отношение усилия к скорости не постоянно, ламинарное движение превращается в турбулентное, и параллельность струй исчезает.

3. Случай очень малых усилий—нет ни деформации, ни движения жидкости. Это указывает на то, что жидкость обладает известной упругостью сдвига.

Правильное измерение вязкости жидкости возможно только в области ламинарного движения.

При действии тангенциальной силы F_t на слой жидкости с поверхностью F жидкость благодаря внутреннему трению или вязкости будет оказывать сопротивление, которое пропорционально:

1. Величине поверхности F .
2. Изменению скорости v , в направлении x , перпендикулярном движению жидкости.

3. Характеристической величине данной жидкости—ее вязкости η :

$$F_t = F\eta \frac{dv}{dx}$$

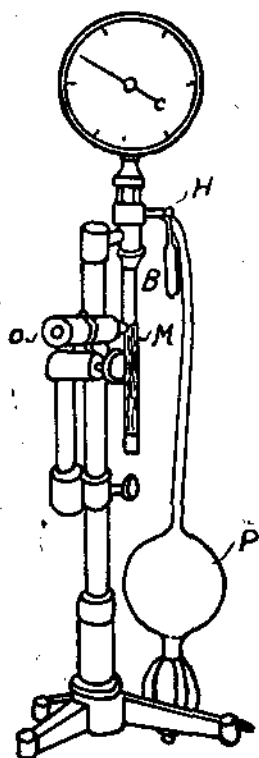


Рис. 94. Эластометр Зауэра и Кинкеля.

Если принять поверхность F за единицу, уравнение получает следующий вид:

$$T = \eta \frac{dv}{dx}$$

Таким образом, вязкость есть тангенциальная сила, которую нужно приложить, чтобы заставить двигаться со скоростью $= 1$ слой жидкости поверхностью $= 1$ относительно другого слоя, находящегося от первого на расстоянии $= 1$. Размерность вязкости;

$$\eta = \text{см}^{-1} : \text{сек.}^{-1}$$

В таблице 23 приведены вязкости (в абсолютной системе единиц) некоторых жидкостей.

Таблица 23

Наименование вещества	Температура	η в см г сек.	100 η
Воздух	0°Ц	0,000172	0,0172
Вода	0°Ц	0,017920	1,792
"	20,5°Ц	0,010000	1,000
Анилин	0°Ц	ок. 0,1	ок. 10,0
Касторовое масло	- 20°Ц	" 1000,0	" 100000,0
"	+ 20°Ц	" 10,0	" 1000,0

Из этой таблицы видно, что вода при 20,5°Ц имеет вязкость равную 100 η , где η — единица вязкости в абсолютной системе мер, названная в честь французского физика Poiseuille — пуаз. Таким образом, выражая вязкость какой-нибудь жидкости в сантипуазах, тем самым обозначают, во сколько раз вязкость ее больше вязкости воды при 20,5°Ц.

Абсолютная вязкость η заменяется в технике рядом других величин, наиболее существенными из которых являются следующие:

1. Кинематическая вязкость, V_k , измеряемая в кинематических сантипуазах (ксп); кинематическая вязкость есть отношение абсолютной вязкости η к плотности S жидкости при температуре опыта:

$$V_k = \frac{100 \eta}{S} \text{ (ксп).}$$

2. Относительная вязкость Z , указывающая, во сколько раз вязкость данной жидкости больше вязкости воды при 0°:

$$Z = \frac{\eta}{1,792}$$

3. Градусы Энглера, секунды Редвуда и секунды Сейболта. Эти производные величины имеют в основе время истечения жидкости в соответствующих вискозиметрах (см. дальше). В силу большой распространенности

вискозиметров этого типа, Фогель (Vogel)¹ предложил формулу для пересчета показаний этих вискозиметров на абсолютную вязкость:

$$V_k = \frac{100 \eta}{S} = T \cdot a \left(1 - \frac{1}{\pi^3} \right)$$

где T —отношение времени истечения данной жидкости ко времени истечения воды при $20,5^\circ \text{C}$, a —константа прибора, зависящая от размеров капилляра.

В таблице 24 приведены характеристические величины всех трех вискозиметров:

Таблица 24

Вискозиметр	Объем жидкости	Время истечения воды при 20°C	Константа a
Энглера	200 куб. см	51. сек.	7,60
Редвуда	50 „ „	26,7 „	6,54
Сейболта	60 „ „	28,1 „	5,85

Капиллярные методы измерения вязкости.

Измерение вязкости в капиллярных вискозиметрах основано на законе Poiseuille'я, установленном экспериментально:

$$\eta = \frac{\pi \cdot p \cdot r^4 \cdot t}{8 \cdot v \cdot z}$$

где p —разность давлений на концах трубки, в динах на кв. см;

„ r —радиус капилляра в см;

„ z —длина капилляра в см;

„ v —объем прошедшей через капилляр жидкости в куб. см;

„ t —время истечения в секундах.

Закон Poiseuille'я применим только для строго ламинарных движений однородных жидкостей.

При практическом испытании и в обычных работах употребляют растворы различной крепости, причем большинство испытаний говорит в пользу больших концентраций. Определения делаются или относительно воды, или получают часто произвольные числа для времени, в течение которого определенное количество раствора протекает через данную пипетку или бюретку.

Вискозиметр Энглера (Engler) в улучшенной модификации (рис. 95) с 17,75% концентрациями дает несколько лучшие результаты. Штадлингер (Stadlinger)² приводит следующую классификацию клея по его вязкости, определяемой по Энглеру:

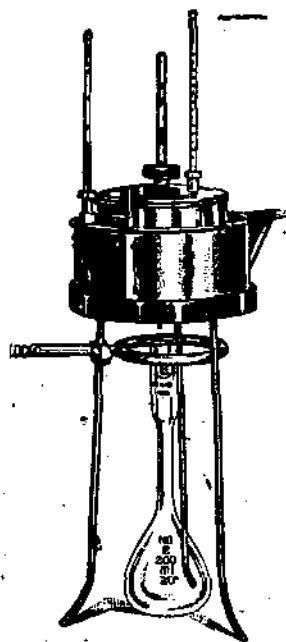


Рис. 95. Вискозиметр Энглера.

¹ H. Vogel, Z. f. angew. Chem., 82, 563, 1922.

² H. Stadlinger, Die Leimfibel, 1927.

Костяной клей	Вязкость 17,75% раствора при 30°С
1. Отборный	Выше 2,8
2. Очень хороший	„ 2,5 — 2,8
3. Нормальный	„ 2,2 — 2,5
4. Плохой	ниже 2,2
Мездровый клей	Вязкость 17,75% раствора при 40°С
1. Отборный	7 — 10
2. Очень хороший	5 — 7
3. Хороший	4 — 5
4. Средний	3,5 — 4
5. Ниже среднего	2 — 3,5
6. Плохой	ниже 2

Следует отметить, что величины Энглера не представляют собой точных измерений относительной вязкости, ввиду систематических ошибок вискозиметров с короткими трубками. Бингхэм (Bingham) устанавливает следующие недостатки вискозиметра Энглера, равно как и других вискозиметров подобного типа:

1. Время истечения не строго пропорционально вязкости, но зависит также от плотности (обратно пропорционально), так что обычно практикуемое выражение вязкости в секундах истечения неправильно и вводит в заблуждение.

2. При очень вязких жидкостях истечение, особенно в конце испытания, может происходить в виде капель вместо постоянной струи.

3. В этих вискозиметрах трудно надлежащим образом регулировать температуру. Ванна мала, а объем жидкости велик, что требует много времени для установления надлежащей температуры. Кроме того, очень трудно поддерживать уже достигнутую температуру на постоянном уровне. Повторное испытание отнимает очень много времени, так как охлажденная жидкость требует вторичного нагрева для следующего истечения.

Перечисленные выше недостатки вискозиметров Энглеровского типа в еще большей мере приложимы к вискозиметрам в виде различного рода пипеток. Но в еще гораздо большей степени имеет значение—особенно для испытания желатины—невозможность единообразного выражения величины вязкости, доступной для всех (производящих, торгующих и потребляющих) организаций. Многие предприятия применяют пипетки собственной конструкции, причем размеры пипеток, объем истекающей жидкости и способ выражения вязкости бывают весьма различны. Все это говорит за то, что нахо-

димо введение некоего единообразного, стандартного метода испытания и типа вискозиметра.

Классический вискозиметр Оствальда (Ostwald) (рис. 96) лишен большинства перечисленных выше недостатков в случае не очень вязких жидкостей. Он представляет собой U-образную трубку, одно колено которой имеет диаметр около 10 мм и внизу имеет шарообразное расширение. Другое колено имеет капилляр длиной 8 см, оканчивающийся сверху шариком емкостью 2 куб. см. Под шариком и над ним имеются метки, по которым определяют время истечения. В правый шарик наливают около 3 куб. см жидкости, которую при испытании засасывают при помощи резиновой трубки в левое колено через капилляр выше верхней метки. Затем дают жидкости свободно стекать обратно, отмечая время прохождения через обе метки. Время прохождения от верхней до нижней метки служит мерой вязкости. Весь вискозиметр помещается в термостат или большой сосуд с водой для поддержания постоянной температуры.



Рис. 96.
Вискозиметр
Оствальда.

Торзионные вискозиметры. Вискозиметры этого типа также весьма многочисленны, однако практическое значение имеют только некоторые из них.

Вискозиметр Стормера (Stormer) (рис. 97) устроен по принципу вращения цилиндра в испытуемой жидкости под действием груза. Предполагая, что вращение цилиндра под

действием груза пропорционально вязкости, Стормер принимает за меру вязкости время в секундах, потребное для 100 оборотов цилиндра. Принимая вязкость воды за единицу, относительную вязкость данной жидкости можно выразить отношением времен вращений цилиндра соответственно в данной жидкости и в воде. Величину груза можно менять в зависимости от степени вязкости испытуемой жидкости. Недостатком этого прибора является необходимость введения поправки на трение, которое непостоянно по времени. Кроме того, применение различных грузов затрудняет получение сравнительных величин.

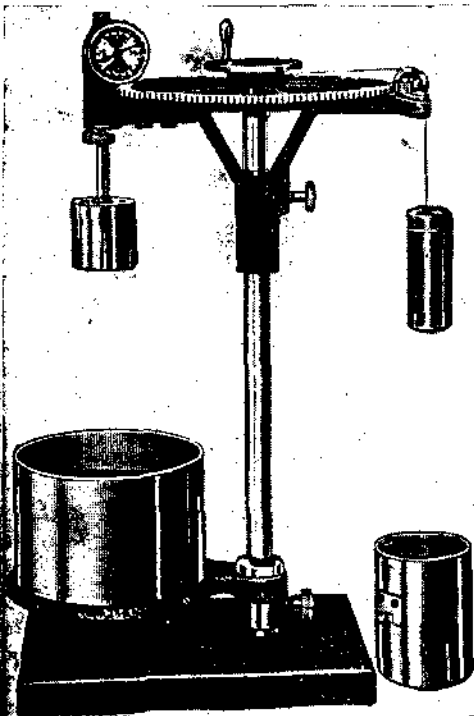


Рис. 97. Вискозиметр Стормера.

• Вискозиметр Мак - Майкеля (Mac-Michael) состоит из латунного диска, подвешенного на тонкой позолоченной стальной проволоке; диск погружен в испытуемую жидкость, помещенную в латунный сосуд (рис. 98). Последний приводится во вращение с постоянной скоростью при помощи электромотора. При вращении сосуда с жидкостью

подвешенный диск, вследствие трения об испытуемую жидкость, также начинает вращаться до тех пор, пока закручивание проволоки, на

которой подвешен диск, не уравновесит силы трения, после чего диск остается неподвижным. Степень закручивания может быть отсчитана по шкале, разделенной на 300° по окружности. Эти градусы известны как градусы Мак-Майкея или градусы „М“. Проволока имеет длину около 25 см и бывает различной толщины. Рекомендуется не производить более двух полных оборотов диска, т. к. закручивание проволоки может превысить предел упругости ее.

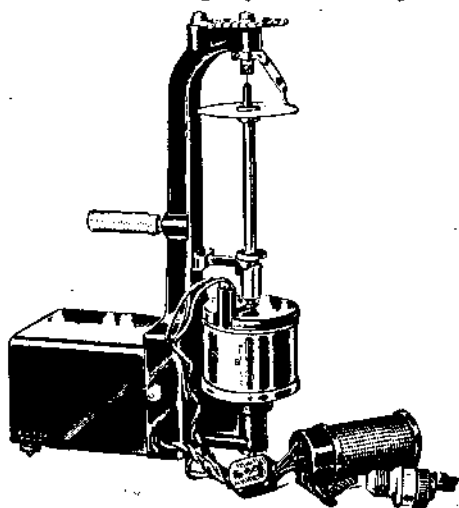


Рис. 98. Вискозиметр Мак-Майкея.

Недостатками этого прибора являются: 1) слишком большая скорость, обуславливающая образование вихрей в жидкости, особенно при сравнительно невысокой вязкости последней, 2) закручивание диска, которое обуславливается не только скоростью вращения и вязкостью жидкости, но и ее плотностью. Бог (Bogue)¹, однако, показал, что пользуясь прибором Мак-Майкея при специальных условиях можно сделать определение вязкости основанием научной системы качественного определения клея и желатины (для последней—поскольку речь идет о ее механических свойствах).

Величина вязкости, независимо от способа ее определения, подвержена значительным изменениям, которые могут зависеть не только от действительных различий испытуемых образцов, но и от различий в методе приготовления и обработки растворов.

Так, если 10% раствор приготовлен при $70-80^\circ\text{C}$ и быстро охлажден до $30-35^\circ\text{C}$, то он показывает значительно меньшую вязкость, чем, если бы тот же раствор был выдержан при этой низшей температуре в течение 24 или 48 часов. С другой стороны, 10% студень, застывший, например, при температуре от 0 до 10°C и подогретый затем до $30-35^\circ\text{C}$, будет показывать большую вязкость вначале, т. е. при низшей температуре (термический „гистерезис“).

Растворы желатины, поддерживаемые при температуре значительно выше 70°C , или студни повторно расплавленные при такой или более высокой температуре, теряют способность к застыванию или образованию студня, а следовательно, и значительную часть своей вязкости (гидролиз). В зависимости от степени гидролиза и термический гистерезис изменяется, так что действительная вязкость в связи с этим становится неопределенной.

Поэтому определение вязкости растворов желатины или клея и для обычного испытания требует специфических условий. Во всяком случае, следует признать, что вязкость должна определяться при одной и той же величине pH, что раствор должен всегда готовиться по определенной стандартной схеме, исключаяющей хотя бы и кратковременное нагревание раствора выше 70°C , причем раствор перед испытанием желателен выдерживать в термостате в течение 12 часов. Независимо от рода вискозиметра желателен, чтобы отсчеты удельной вязкости были выражены в метрических единицах.

Определению вязкости, особенно для клея, в СССР придается очень большое значение: вязкость служит почти единственным решающим показателем, определяющим сорт и стоимость клея. Но сама техника определения

¹ R. H. Bogue, J. Ind. Eng. Chem., 14, 32, 1922.

вязкости еще не в достаточной степени общепринята, условия определения в различных местах неодинаковы, вследствие чего сравнительная оценка часто очень затруднительна. В общих чертах условия определения вязкости в СССР приближаются к принятым в Германии.

Вязкость клея и желатины принято определять для растворов в 17,75% воздушно-сухого вещества по ареометру Зура (Suhr) при температуре:

для костяного клея	30° Ц
„ мездрового „	40° Ц
„ желатины —	40° Ц
„ смешанного клея	30° Ц и 40° Ц.

Для приготовления раствора с содержанием 17,75% воздушно-сухого вещества по Зуру берут навеску в 60 г, обливают ее 250 куб. см воды, дают клею или желатине набухнуть (8—16 часов) при температуре 15—18° Ц, после чего набухший клей растворяют на водяной бане при температуре 55—60° Ц. В полученном растворе доводят концентрацию до 17,75% по ареометру Зура путем добавления воды той же температуры.

Приготовление растворов клея или желатины определенной концентрации по ареометру Зура (с. м. рис. 99) представляют собой утомительную и неудобную операцию. Кроме того, почти все ареометры Зура в силу того, что они рассчитаны для измерения концентраций клеевых бульонов в процессе производства, где концентрации относительно высоки, при измерении относительно низкой концентрации (17,75%) дают заметную ошибку, доходящую до 1%. По этим соображениям следует признать более целесообразным приготовление растворов для определения вязкости весовым путем. Для правильного приготовления растворов весовым путем необходимо учесть, что градусы Зура показывают процентное содержание „товарного“ клея или желатины. Концентрация в 17,75% по Зуру означает, что в 100 г раствора содержится 17,75 г товарного клея с 15% влаги и 1,5% золы, или 14,82 г безводного и беззольного вещества. Поскольку речь идет о приготовлении раствора из образца продажного клея или желатины, необходимо каждый раз предварительно установить содержание влаги и золы в образце и готовить раствор, беря соответствующую навеску.

Необходимую навеску для приготовления раствора (100 куб. см) в 17,75% по Зуру можно рассчитать по следующей формуле:

$$\frac{14,82 \cdot 100}{100 - (a + b)}$$

где a — влажность в %, b — зольность в %.

Навеску клея или желатины растворяют указанным выше путем, причем для определения берут объем в 300 куб. см.

Перед производством определения необходимо раствор профильтровать во избежание засоривания трубки вискозиметра. В качестве фильтра применяют металлическое сито с 144 отверстиями на 1 кв. см, а в случае отсутствия такового — марлю.

Слишком долгое или слишком краткое выдерживание раствора перед определением ведет к нарушению правильных показаний вискозиметра. Нормально, необходимо раствор выдерживать в течение $1\frac{1}{2}$ часа на водяной бане при температуре 40° Ц, после чего производить определение.

Раствор наливают в вискозиметр, по возможности избегая образования пены. Жидкость наливают до уровня соответствующих указателей на приборе, по которым нивелируют прибор при помощи установочных винтов на ножках. Температура раствора должна быть строго постоянна в течение всего



Рис. 99.
Ареометр
Зура.

времени определения. Объем истекающей жидкости должен равняться точно 200 куб. см, для чего применяют специальные мерные (Энглеровские) колбы. Время отмечают по секундомеру.

Водяное число вискозиметра (время истечения 200 куб. см воды при 20° Ц), однажды установленное, необходимо время от времени проверять, так как с течением времени размеры трубки подвергаются изменению. Время истечения клеевого раствора в секундах, деленное на водяное число вискозиметра, дает коэффициент удельной вязкости в градусах Энглера.

За последние годы в Германии получил широкое распространение вискозиметр Клевера (Klevert), характеризующийся рядом преимуществ по сравнению с вискозиметром Энглера¹. Он состоит из большого стакана, служащего водяным термостатом для поддержания постоянной температуры раствора, и широкой толстостенной пробирки, укрепленной в вертикальном положении при помощи особой рамки с направляющим отверстием (рис. 100).

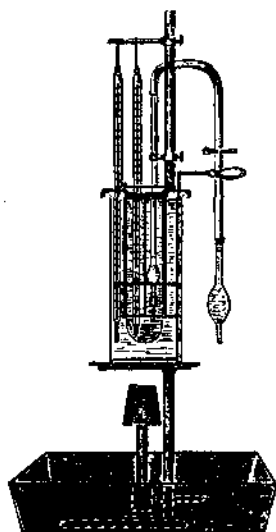


Рис. 100.
Вискозиметр Клевера.

В пробирку вводится самая существенная часть прибора—калиброванная пипетка с металлическим капилляром для истечения испытуемого раствора. В пробирку помещают также термометр, другой термометр погружен в баню. В пробирку вводят 30 куб. см испытуемой жидкости, устанавливают необходимую температуру, после чего при помощи резиновой трубки засасывают в пипетку некоторое количество жидкости, достаточное для наполнения пипетки выше верхней метки. Затем открывают зажим на резиновой трубке, благодаря чему жидкость свободно истекает через капилляр обратно в пробирку. Секундомером отмечают время истечения жидкости между двумя метками, находящимися над и под расширением пипетки (над капилляром). Опыт может быть без особых затруднений повторен несколько раз, так что беря средние величины можно получить правильное представление о вязкости раствора. Вискозиметр Клевера позволяет производить определение с любой концентрацией и при любой температуре. Фирма, изготовляющая эти вискозиметры (Герм. пат.) обычно прилагает таблицу, на которой дается почти непрерывное соотношение между временем истечения в вискозиметре Клевера и градусами Энглера.

Вискозиметр Клевера работает очень точно, позволяет быстро производить проверочные измерения и дает хорошо воспроизводимые показания. В лаборатории Московского желатинового завода вискозиметр Клевера в течение почти полугодовой работы показал превосходные качества в смысле быстроты и удобства эксперимента и точности и легкой повторимости его показаний.

Методы определения температуры плавления студней
Точка плавления студня. Желатины или клеи в большинстве своем носят чисто эмпирический характер и могут дать только грубо приближенные значения. Под влиянием тепла студень постепенно размягчается и столь же постепенно теряет свою форму. Проходя через все стадии полутвердого и полужидкого состояния, студень в конце концов плавится и переходит в совершенно жидкое состояние. Для кристаллических тел этот переход характеризуется резкостью и прерывистостью, так что температурные точки получаются очень характерными. В коллоидальных же гелях (студнях) эти переходы непрерывны, и получаемые точки относительно произвольны. Таким

¹ G. Günther, Z. f. angew. Chem., 693, 1924.

образом, точное определение этой температуры представляет большие затруднения. В действительности за точку плавления обыкновенно принимают некоторую произвольную степень размягчения студня.

Трудности определения температуры плавления студня повидимому кроются, как показал Смит (Smith)¹, в соотношении между золей и гелем в желатине. Он установил, что при температуре 15°C и ниже желатина находится полностью в форме геля. При повышении температуры от 15 до 35°C содержание золи постепенно возрастает, и при 35°C желатина будет вся находиться в форме золя. Желатина концентрацией в 0,6—1% будет плавиться при 15°C. При более низкой концентрации желатина вообще не образует студня. При всякой другой (большей) концентрации желатина плавится в пределах 15—38°C, причем температура плавления повышается с концентрацией, как это видно из следующей таблицы² и рис. 101.

Концентрация студня в %	Температура плавления.
1,5	15,4
2,0	19,0
3,0	21,4
4,0	24,1
6,0	26,3
8,0	26,9
12,0	27,6

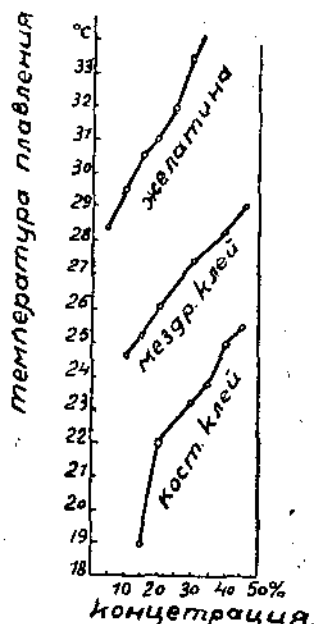


Рис. 101. Влияние концентрации на точку плавления.

Смит также нашел, что окончательное равновесие между двумя формами желатины — золей и гелем — устанавливается только через 8 и более часов. При установившемся равновесии температуры плавления и застывания должны совпасть. Это чрезвычайно важное наблюдение, так как обычно имеет место разрыв в 4—6°C между обеими точками.

Гидролиз желатины оказывает огромное влияние на температуру плавления. Плохие сорта желатины и почти все сорта клея, как содержащие известное количество продуктов гидролиза глутина, плавятся при соответственно более низких температурах. Таким образом, чем больше содержание глутина в образце, тем выше должна быть точка плавления.

Бог³) предложил метод косвенного измерения точек плавления различных сортов клея и желатины, основанный на соотношении, существующем между температурой плавления, вязкостью и крепостью студня. Если принять за меру точки плавления ту степень вязкости, при которой клей не протекает больше через узкое отверстие трубки вискозиметра, то можно легко сделать ряд отсчетов вязкости при убывающих температурах, что даст возможность наметить на графике точку, при которой скорость истечения будет равна нулю. Однако для целей сравнения достаточно нанести на график полученные в действительности величины и отметить относительную скорость, с которой кривые стремятся приблизиться к вертикали (время истечения равно бесконечности). Таким образом, если кривая для одного сорта клея стремится приблизиться к вертикали быстрее, чем кривая для

¹ C. R. Smith, J. Am. Chem. Soc. 41, 135, 1919; J. Ind. Eng. Chem., 12, 878, 1920.

² S. Rideal, Glue and glue-testing, 1926.

³ R. H. Bogue, The Chemistry and Technology of Glue and Gelatin, 1922.

другого сорта, то, так как обе кривые проводятся через равные температурные интервалы, первый клей будет обладать более высокой точкой плавления. Опытные данные, полученные Богом, подтверждают это заключение (см. рис. 102).

Метод Шершевского (Chercheffsky)¹ основан на определении температуры, при которой маленькие кубики студня теряют свою форму. Эти кубики приготовляются из растворов определенной концентрации (10, 15, 20%), затем подвешиваются на горизонтальной части проволоки, изогнутой в форме буквы L, в чашку емкостью в 250 куб. см, наполненную чистым минеральным маслом. Масло постепенно подогревается и в момент, когда кубики теряют свою прямоугольную форму, делают отсчет по термометру, погруженному в масло. Для большей точности масляную баню нагревают не непосредственно, а через водяную баню (рис. 103).

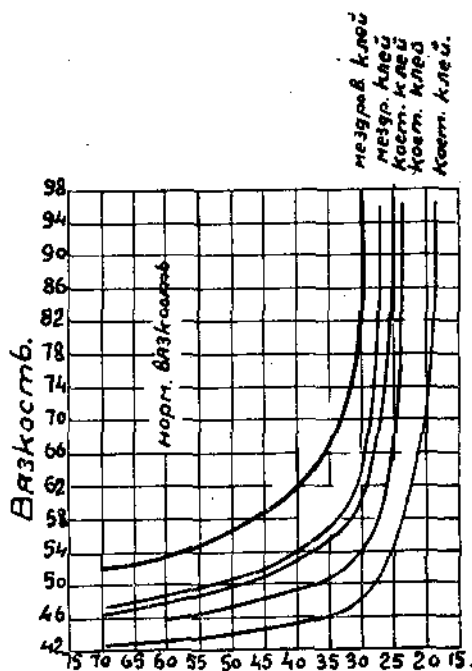


Рис. 102. Зависимость вязкости от температуры.

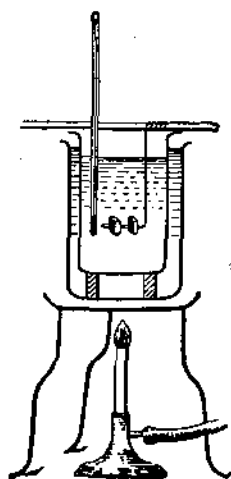


Рис. 103. Прибор Шершевского.

Кисслинг (Kissling)² измеряет температуру, при которой студень становится текучим под действием тяжести. Раствор 15 % клея в 30 куб. см воды охлаждают в течение 1 часа в пробирке, погруженной в воду при 15° Ц. Затем пробирку помещают в теплую воду (35—40° Ц) в горизонтальном положении и в момент, когда поверхность студня из вертикального положения перейдет в наклонное, отсчитывают температуру по термометру.

Для испытания „качества“ студней клея и желатины Кларк и Дюбуа (Clark and Du-Bois)³ применяли ряд наблюдений над температурой плавления студня. Рекомендуемый ими способ состоит в приготовлении серии растворов клея и желатины различных определенных концентраций, в охлаждении до полного застуденения и затем в медленном нагревании получен-

¹ N. Chercheffsky, Chem Ztg., 25,413,1901; J. Soc. Chem. Ind., 20,731,1901.

² R. Kissling, Z. angew. Chem., 17,398,1903.

³ A. W. Clark and Du-Bois, J. Ind.Eng. Chem., 10,707,1918.

ных студней до заранее намеченной определенной температуры (10°C). В этой стадии наблюдения производится путем опрокидывания пробирок со студнем и установления, при каких концентрациях студни еще сохраняют свою твердость.

Сравнительно удовлетворительные результаты получаются при определении точек плавления студней клея и желатины по методу Комбона (Combon)¹. Прибор („фузиометр“) представляет собой латунный тигелек определенных размеров (см. рис. 104), вес которого должен точно равняться 7 г. Испытуемый раствор наливается в тигелек, и в него погружают стержень (металлический или стеклянный), поддерживаемый в вертикальном положении до полного застуднения раствора (1—2 часа). После этого тигель подвешивают в стакане с водой, а последний помещают в водяную баню с теплой водой. Баню медленно подогревают (приблизительно 1°C в 3 минуты) и отмечают температуру, при которой тигелек упадет на дно стакана. При этом испытании необходимо соблюдать определенные условия опыта, от чего зависит правильность и воспроизводимость получаемых показаний фузиометра:

1) Диаметр и высота стакана должны быть приблизительно одинаковы; стакан должен быть наполнен водой приблизительно на $\frac{3}{4}$ объема.

2) Тигелек должен быть погружен в воду полностью, во избежание высыхания студня.

3) Расстояние между дном стакана и дном тигелька должно равняться приблизительно 4 см.

4) Шарик термометра должен находиться на одном уровне с тигельком и вблизи его; оба должны помещаться по возможности в центре стакана.

Для клея рекомендуется концентрация студня в 20%, для желатины — 10%. Обычно производят одновременно несколько параллельных определений, помещая в один и тот же стакан несколько тигельков с одним испытуемым образцом.

Этот метод, вследствие сравнительной простоты и точности, получил почти всеобщее применение в СССР.

Определение этой точки встречается не меньше, если температура застуднения. Здесь также необходимо придерживаться определенных экспериментальных условий, хотя в действительности условия, принимаемые различными исследователями, чрезвычайно разнообразны.

Валента (Valenta)² рекомендует определять температуру застуднения раствора желатины или клея путем помешивания раствора термометром при охлаждении сосуда водой. Когда помешивание становится затруднительным (или невозможным) отмечают показания термометра. Способ дает очень приближенные и колеблющиеся значения.

Винкельблех (Winkelblech)³ отмечает зависимость точки застывания от быстроты охлаждения. Так, 10% раствор, охлаждаемый при комнатной температуре, застывал при 18°C , а при остывании в охлаждающей ванне, застывал при 15°C .

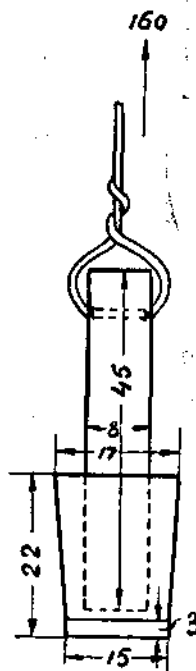


Рис. 104.
Фузиометр Комбона.

¹ Метод Комбона описан S. Küttner'ом и C. Ulrich'ом в Chem. Zentrbl., V, 11, 1703, 1907.

² E. Valenta, Jahrb. Phot., 23, 179, 1909.

³ E. Winkelblech, Z. angew. Chem., 19, 1260, 1906.

Наиболее удовлетворительные результаты в смысле резкости перехода из жидкого в твердое состояние и по воспроизводимости определения получаются при постоянном охлаждении раствора, поддерживаемого в постоянном вращательном и колебательном движении, вследствие чего застывание происходит равномерно во всей массе.

Винкельблех определял точку застывания, помещая в сосуд, емкостью 500 куб. см, 400 куб. см испытуемого раствора и, при постоянном встряхивании сосуда в охлаждающей воде, отмечая температуру, при которой термометр оставался неподвижным в течение некоторого времени.

Прибор Гатчека¹ (рис. 105) состоит из водяной бани (В), емкостью 300—400 куб. см, в которую подвешивается пробирка (А) при помощи направляющей рамки (С), сдвигов которую она может свободно проходить. Диаметр пробирки—16 мм, длина ее—15 см. В пробирку наливают 15—20 г ртути.

По оси пробирки подвешивается стеклянный стержень (Д), диаметром 10 мм. Пробирку наполняют испытуемым раствором, наливают в баню холодной воды и дают раствору остывать. Время от времени стержень очень осторожно поднимают и температуру, при которой вместе со стержнем поднимается и пробирка, считают за точку застывания.

Этот же прибор может служить для определения точки плавления; для этого подогревают баню, а пробирку со студнем подвешивают на стержне. В момент плавления пробирка падает в свое гнездо и тут же отмечают температуру.

В лаборатории компании Истман Кодак (Eastman Kodak Company) применяется для клея следующий метод определения точки застывания: равные количества испытуемого раствора помещают в одинаковые пробирки с внутренним диаметром—2,5 см. Пробирки охлаждаются в ледяной воде, и когда обнаруживают приближение момента застывания (по явлению нарушения гомогенности раствора при наклонении пробирки), вынимают пробирки из воды через частые промежутки времени² и опроки-

дывают. Если мениск не скашивается больше (рис. 106), погружают в студень термометр и отмечают установившуюся температуру. Способ не очень точный, вследствие неравномерности остывания.²

Способ Кобенцля (Cobenzl)³ состоит в следующем: цилиндр, емкостью 250 куб. см, со вставленным в него термометром, наполняется испытуемым раствором и медленно охлаждается, причем непрерывно наблюдают за температурой и все время наклоняют и вращают сосуд. Как только замечается первое свертывание раствора при понижении температуры, отмечают эту температуру, как точку I. Пузырьки воздуха, диаметром в миллиметр, еще свободно следуют за движением жидкости; при дальнейшем охла-

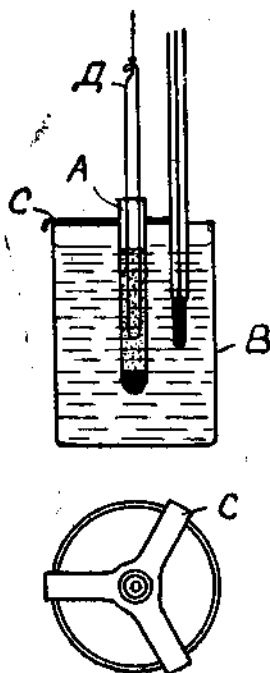


Рис. 105.
Прибор Гатчека.

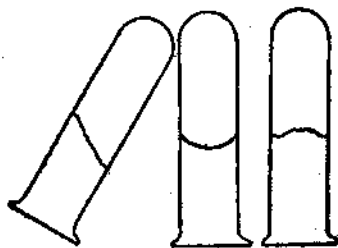


Рис. 106.

¹ Цитировано по Шеппарду: S. E. Sheppard, Gelatin in Photography, 1926.

² S. E. Sheppard, Gelatin in Photography.

³ A. Cobenzl, Phot. korresp., 369—379, 1918; Phot. Ind., 317, 1919.

ждении, когда пузырьки воздуха величиной в 10 мм начинают лишь медленно следовать за жидкостью, отмечают точку II. Наконец, когда воздух совершенно не может проходить через жидкость (что указывает на полное застуденение), отмечают точку III. При определении точки II возможны большие субъективные отклонения, но точки I и III получаются вполне определенными.

Шеннард и Суит (Sweet)¹ установили, что кривые зависимости точек плавления и застывания более характерны для желатины или клея, чем простое определение этих точек при одной какой-нибудь концентрации. Отсюда они делают вывод, что нельзя судить о качестве клея или желатины по точке плавления или застуденения. Однако, практически вполне удовлетворительные результаты получаются, если „точка“ линейно изменяется при концентрациях в 10 и 20%. Для этих исследований применялся прибор, представляющий модификацию прибора Флемминга (Flemming) для изучения затвердевания гидрозоль кремнекислоты. Определение заключается в следующем: через гидрозоль пропускают воздушные пузырьки (под постоянным давлением) через равные промежутки времени (15 секунд); при этом золь охлаждают ледяной водой. Термометр погружают в жидкость так, чтобы шарик был в непосредственной близости от пузырьков воздуха. Температуру, при которой пузырьки не в состоянии больше проходить через жидкость, считают за точку застывания.

В отношении температуры застывания растворов желатины и клея в СССР не существует сколько-нибудь общепринятого метода определения. Применяемые методы весьма разнообразны и в подавляющем большинстве случаев весьма примитивны. В качестве простого и относительно точного метода, могущего стать общепринятым, можно рекомендовать метод Гатчека или метод, применяемый лабораторией Истмен Кодак для клея.

Набухаемость. Степень набухаемости, или, иначе говоря, количество воды, поглощенное данной навеской клея или желатины, иногда служит показателем качества. Если исключить различные, резко влияющие на набухаемость, факторы, то можно считать, что степень набухаемости прямо пропорциональна содержанию глутина в образце. Но количество факторов, обуславливающих изменение этой величины, столь велико, что этот метод как качественное испытание клея или желатины следует считать совершенно нецелесообразным.

Водородное число (pH), обуславливает весьма широкие колебания степени набухания при прочих равных условиях. Ионы многих солей также вызывают сильное изменение величины набухания. Большое значение имеет „история“ образца. Клей, высушенный из разбавленных бульонов, показывает большую степень набухаемости, чем клей из концентрированных бульонов. Чистота воды, в которой набухает образец, ее температура и относительный объем, равно как форма и толщина плитки, отношение поверхности плитки к ее объему и другие факторы оказывают огромное влияние на результат испытания. Обычный метод определения набухаемости клея и желатины (в плитках) сводится к погружению определенного числа взвешенных плиток в воду при комнатной температуре (18—20° C) на 24 часа, после чего взвешивают набухшие плитки, предварительно удалив с поверхности воду (фильтровальной бумагой). Разница между весом набухшей плитки и первоначальным ее весом, деленная на первоначальный вес, дает степень набухания.

В зависимости от применения клея (желатины) может **Скорость желатинизации.** оказаться полезным установить относительную скорость образования студня из данного раствора. В том случае, когда раствор клея применяется в концентрации, обуславливающей застуденение уже при комнатной температуре, требуется известная быстрота скле-

¹ S. E. Sheppard and S. S. Sweet, I. Ind. Eng. Chem., 13, 423, 1921.

вания, в противном случае клей застынет прежде, чем произойдет склеивание. Вообще же скорость желатинизации в достаточной степени характеризуется такими показателями, как вязкость или крепость студня. В тех случаях, когда желательнo получить непосредственные данные о скорости желатинизации, сравнивают время, необходимое для образования студней определенной плотности для равных образцов (в растворах одинаковой концентрации).

Пенистость. Чрезмерное стремление к вспениванию клеевых или желатиновых растворов рассматривается как явление нежелательное и даже вредное. Помимо чисто практических затруднений, возникающих при применении клея с большой пенистостью, например при проклейке бумаги, склеивании бумажных коробок и т. п., это свойство указывает на присутствие различных понижающих качество примесей или продуктов разложения, в роде мыл, муцинов или пептонов. Все существующие до настоящего времени методы испытания клея и желатины на пенообразование имеют сравнительный характер. Одно из первых систематических исследований провели Тротман и Хакфорд (Trotmann and Hackford).¹ Они пришли к заключению, что для получения сравнительных результатов метод не играет существенной роли. Но применяемые в настоящее время методы настолько разнообразны, что чрезвычайно трудно получить сравнимые величины. В общем выводы указанных исследователей сводятся к следующему:

1) Содержание пептонов в клее заметно повышает пенистость, особенно при небольших концентрациях: 10 частей пептонов против 100 частей альбумоз повышает пенистость на 13 куб. см, в то время как при соотношении 100:100 повышение пенистости равно только 20,5 куб. см.

Из этого можно заключить, что высокосортные клеи, содержащие относительно мало пептонов, будут обладать меньшей пенистостью, чем низкие сорта, которые обычно значительно гидролизированы. При кипячении клея в течение 24 часов пенистость повысилась с 16 до 24 куб. см.

2) Кипячение с щелочами не оказывает заметного влияния на пенистость до тех пор, пока концентрация щелочи сильно не возрастет. Углекислый аммоний дает наибольший эффект в смысле пенообразования, особенно при низких концентрациях. Едкий натрий на холоду определенно повышает пенистость. Известь практически не оказывает никакого влияния. Аммиак дает легкое повышение пенистости.

3) Костяной жир, олеиновая кислота, тресковый жир и жидкие смазочные масла повышают пенистость клея. Никакого влияния не оказывают: парафиновое, оливковое, касторовое, „копытное“ (костяное), репное и кедровое масла.

4) Небольшое количество (до 5%) калиевых и натриевых мыл понижает пенистость, но большое количество их вызывает увеличение пенистости.

5) Большинство кислот дает понижающий эффект, но в силу их гидролитического действия на клей применение их для этой цели не рекомендуется.

6) Нерастворимые вещества, взвешенные в растворе клея, как правило повышают пенистость. Например 5% окисл цинка повышает пенистость на 12 куб. см.

7) Наличие растворенных солей (из воды) почти не оказывает влияния на пенистость.

Так как количество пены зависит от высоты жидкости в трубке, от температуры раствора и, в меньшей степени, от времени и метода испытания, Тротман и Хакфорд предложили следующий метод для определения

¹ S. Trotmann and J. Hackford, J. Soc. Chem. Ind., 25, 104, 1906.

степени вспениваемости клея, которым они и пользовались для своих исследований.

Градуйрованная трубка, высотой около 70 см и диаметром, соответствующим 1 см высоты каждого деления в 1 куб. см, наполняется до половины 10% раствором испытуемого клея или желатины. Трубка помещается в термостат, температура которого регулируется впуском пара. Температуру поддерживают в 60° Ц. После нагрева до этой температуры уровень в трубке при помощи спускного крана доводят до нулевой черты, соответствующей объему в 25 куб. см. Трубку закупоривают и энергично взбалтывают в течение 1 минуты, после чего помещают ее обратно в ванну и отсчитывают высоту пены.

Ватсон (Watson)¹ описывает следующий метод испытания, не отличающийся в принципе от вышеприведенного, но не требующий специальной аппаратуры: испытуемый клей измельчается в порошок в железной ступке, и навеску в 5 г помещают в стакан, емкостью в 100—150 куб. см. Порошок обливают 40 куб. см воды и оставляют стоять в течение нескольких часов, после чего клей растворяют при температуре 53,3° Ц (130° F). Раствор помещают в градуированный цилиндр с пробкой, емкостью в 100 куб. см и диаметром около 2,5 см. Объем жидкости доводят до 50 куб. см горячей водой, которой споласкивали стакан. Когда температура раствора достигнет 48,8° Ц (120° F), цилиндр закрывают пробкой и сильно встряхивают его в течение нескольких секунд. Дают жидкости отстояться (несколько минут), причем пена собирается у верхней части раствора. Как только высота раствора достигнет 45 куб. см, производят отсчет по верхней границе пены и разность между этим объемом и 45 куб. см дает количество пены. Ватсон считает этот метод целесообразнее, чем способ отсчета пены непосредственно после встряхивания и вычитания 50 куб. см, во-первых потому, что по его способу можно получить некоторое представление о постоянстве пены, и во-вторых потому, что сокращение пены в этом случае компенсируется самим способом отсчета.

Внешние свойства клея и желатины. Общий внешний вид, запах, цвет, хрупкость и т. п. являются свойствами, в первую очередь привлекающими внимание исследователя и аналитика. Хотя, вообще говоря, эти свойства не могут служить достаточным материалом для суждения об общем качестве исследуемого образца, тем не менее для опытного исследователя они значат очень много.

Цвет. Цвет может быть точно установлен только для клея в виде плиток и крупных зерен и для желатины в листках.

Цвет, вообще говоря, не является показателем качества. Темный цвет не обязательно указывает на плохое качество клея. Скорее можно считать, что при прочих равных условиях более темный клей по качеству лучше, чем светлый, так как последний обычно получается обесцвечиванием темного; обесцвечивание же, в лучшем случае, не изменяет качества клея, но отнюдь не повышает его.

Прозрачность. Помутнение клея, обусловленное нормальными причинами (механическое помутнение и т. п.), не связано с изменением основных свойств клея. Вообще, прозрачность есть признак тщательного изготовления клея, но из этого не следует, что прозрачный клей лучше мутного. В отношении желатины прозрачность является более обязательным условием ее доброкачественности в силу специфических целей применения желатины (за исключением технических сортов).

Помутнение по характеру происхождения может быть естественным или искусственным. Естественное помутнение обуславливается характером

¹ H. I. Watson, J. Soc. Chem. Ind., 25, 108, 1906.

материала, из которого готовится клей, или начавшимся в процессе производства разложением клеевого бульона. В последнем случае мутность представляется неравномерной и хлопьевидной.

Искусственная мутность является результатом введения в клей различных, инертных по отношению к клею, минеральных веществ. Обычно применяются следующие вещества: свинцовые белила, сернокислый свинец, цинковые белила, баритовые белила, литопон, костяная мука и т. п. Обычное содержание этих веществ в клею не превышает 1%, но в случае „русского“ клея содержание их доходит до 4—8%.

Запах.

Запах клея имеет существенное значение для оценки его независимо от общего качества последнего.

Определение запаха производится очень просто, при помощи так назыв. „дыхательной пробы“ (для сухого клея). Гнилостный запах обнаруживается немедленно. Легче всего установить запах клея при разбухании его.

Пузыристость клея.

Пузыри особенно ясно обнаруживаются в плиточном клею. Они встречаются также и в клею в виде зерен, где их обнаружить, однако, труднее. Образование пузырей может быть вызвано двумя причинами. При очень быстрой сушке клея на поверхности плиток образуется пленка, не пропускающая на поверхность воздуха и газов, следствием чего является образование пузырей. Последние в этом случае очень малы, около 1—2 мм в поперечнике, и ни в какой связи с качеством клея не стоят.

„Гнилостные“ пузыри, являющиеся результатом гнилостного разложения клея, являются существенным показателем недоброкачественности его. Чаще всего они являются результатом неправильной сушки (недостаток воздуха, чрезмерная влажность воздуха, длительная сушка и т. п.). Гнилостные пузыри относительно легко отличить от „нормальных“, особенно при сопоставлении с пробой на запах.

Поверхность плитки.

В изломе хороший клей должен иметь раковистую структуру неправильной формы и матовую поверхность.

Проба на загнивание.

Эта проба служит показателем способности клея или желатины противостоять разлагающему действию микроорганизмов. Методы испытания здесь чрезвычайно разнообразны, и получаемые результаты чрезвычайно субъективны по характеру определения. Некоторые определяют начало загнивания по появлению гнилостного запаха, другие по образованию плесени, по запаху аммиака, по разжижению и т. д. Необходимо, однако, отметить, что поверхностное разжижение и появление плесени отнюдь не служат признаками недоброкачественности клея или желатины, так как они могут явиться следствием попадания микроорганизмов из воздуха во время испытания, которое производится не в стерильных условиях.

Для клея обычно производят испытание следующим образом: 25 куб. см раствора, приготовленного так же, как и для определения вязкости (17,75%), наливают в стаканчик или чашку Петри в 40 мм и оставляют стоять при температуре 25° Ц. Хороший клей должен сохраняться в течение 5 суток.

Для желатины испытание ведут несколько иначе, а именно: 5% раствор (25 куб. см) помещают в закрытую чашку Петри (диаметр—40 мм) и оставляют стоять при температуре 20° Ц. Сгусток не должен разжижаться и выделять запаха аммиака в течение 7 суток (для пищевых и фотографических сортов).

Технические сорта желатины должны выдерживать испытание в течение 3 суток.

Клеющая способ- ность.

В качестве склеивающего вещества клей преимущественно служит для соединения деревянных частей. Для этого подлежащие соединению поверхности покрываются

концентрированным раствором клея и затем плотно прижимаются друг к другу; по высыхании слоя клея поверхности оказываются плотно склеенными.

Крепость соединения весьма значительна, доходя при склеивании поверхностей дерева перпендикулярно к направлению волокон до 130 кг. на кв. см.¹

О природе явления склеивания не существует достаточно ясных представлений. Практикой установлено, что склеивающий слой должен быть по возможности тонким и после разрыва практически не должен быть видим. Вообще, следующие свойства, которыми должны обладать склеивающие вещества.

1. Высокая механическая крепость.

2. „Усадка“ при высыхании, причем уменьшение объема должно происходить равномерно и непрерывно, т. е. по мере испарения воды поры должны замыкаться, так что по истечении некоторого времени должно наступить соединение по всей поверхности. Сдавливание склеиваемых поверхностей при сушке значительно ускоряет процесс склеивания и повышает крепость соединения.

3. Специфическая способность соединения с данной поверхностью.

Из всех склеивающих веществ животный клей отвечает вышеприведенным условиям в наибольшей степени.

Для испытания пригодности клея в качестве склеивающего вещества существует огромное количество способов. Однако все они страдают общим недостатком, заключающимся в значительной трудности согласования получаемых данных вследствие большого числа переменных факторов, обуславливающих тот или иной результат испытания.

Наиболее существенными факторами, определяющими результат испытания, являются:

1. Род и „сорт“ (Grad) клея, а также способ приготовления раствора.

2. Температура помещения, клевого раствора и дерева.

3. Количество и концентрация клевого раствора, наносимого на поверхность дерева.

4. Влажность дерева.

5. Время склеивания, т. е. промежуток между временем нанесения клевого слоя на поверхность дерева и временем сдавливания.

6. Величина давления и продолжительность его действия.

Помимо этих факторов, решающую роль играет выбор данного метода испытания и способа склеивания в связи с физико-химическими свойствами данного образца клея.

Необходимо констатировать, что как раз в этом вопросе, т. е. в умении клеить, не существует ясных и точных представлений, вследствие чего очень часто результаты производимых испытаний в значительной части обесцениваются.

За подробным описанием методов испытания клеевых скреплений и их сравнительной характеристики отсылаем читателя к книге инж. Н. Ф. Бочарова, посвященной специально этому вопросу³.

Глава II

ХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ИСПЫТАНИЯ КЛЕЯ И ЖЕЛАТИНЫ

1. Влажность. Продажные образцы клея и желатины содержат меняющиеся количества влаги в зависимости как от рода и характера самого образца, так и от атмосферной влажности помещения, в котором

¹ E. Sauer, Kolloid-Ztschr, 33, 40, 1923.

² E. Sauer, Leim und Gelatine, 1927.

³ Н. Ф. Бочаров, Исследование столярных желатиновых клеев изд. НТУ ВСНХ, 1926.

образец хранится. Обычно содержание влаги в желатине и клее колеблется в пределах 12—18%.

Простейшим методом определения влажности является высушивание измельченной желатины или клея при определенной температуре до постоянного веса. Для этого 2—5 г образца, предварительно измельченного (плотный клей целесообразно распилить лобзиком и собрать опилки, а листовую желатину необходимо размолоть в мельнице типа краскотерки), высушивают в сушильном шкафу при температуре 100—105° Ц в течение 1 часа, охлаждают в эксикаторе (20 минут) и взвешивают. Затем вновь высушивают в продолжение часа при той же температуре и снова взвешивают, и это повторяют до тех пор, пока не будет достигнуто достаточное приближение к „постоянному“ весу. Так как обезвоженная желатина или клей очень гигроскопичны, необходимо взвешивание производить в закрытых стаканчиках.

Указанный метод дает только условное содержание влаги, измеряемое разностью весов до и после высушивания. Необходимо иметь в виду, что удаление воды путем нагревания из таких тел, как желатина или клей, сопряжено с некоторым расщеплением самого вещества. Чрезвычайно трудно установить температурную „границу“, выше которой уже начинается заметное разложение вещества. При низких температурах нагревание может оказаться недостаточным для преодоления адсорбции воды. В условиях практического проведения этого испытания „влажность“ образца в действительности будет означать потерю в весе при нагревании при данных условиях. Поэтому, для возможности сравнительной оценки и характеристики образца в отношении влажности, очень важно строго придерживаться однообразных условий испытания.

Другой способ определения влажности состоит в высушивании до постоянного веса определенного объема (навески) раствора желатины или клея определенной концентрации ¹.

Испытание производят следующим образом ². Навеску воздушно-сухого вещества растворяют на водяной бане (после предварительного набухания) в 2,5-кратном количестве дистиллированной воды и раствор охлаждают до 30—35° Ц. Затем небольшое количество раствора (около 2,5 г) помещают во взвешенный алюминиевый ³ стаканчик с плотно закрывающейся крышкой (диаметр стаканчика около 7 см, высота—около 3,5 см), сейчас же закрывают стаканчик крышкой и дают раствору охладиться до комнатной температуры, после чего производят взвешивание. Затем осторожно выпаривают раствор на водяной бане (при перемешивании) до образования тонкой пленки, после чего стаканчик помещают в сушильный шкаф при температуре 100—105° Ц, где высушивают до постоянного веса (обычно через 15—24 час.).

Чрезмерно низкая влажность является недостатком клея и желатины, так как указывает на пересушивание материала, что обычно ведет к уменьшению связывающей способности. Высокая влажность также нежелательна, так как это ухудшает условия хранения, не говоря уже об излишнем балласте.

2. Зольность. Навеску 3—5 г желатины или клея (или остаток, полученный при определении влажности) помещают в фарфоровый или кварцевый тигель (платиновый тигель можно применять только при безусловном

¹ Woy, Ztschr. f. öff. Chem, 4, 759, 1898; E. Sauer, Kunstdüng. u. Leim, 10, 113, 1929; R. Wladislaw, Kunstdüng. u. Leim, 12, 135, 1929; G. Günther, Kunstdüng. u. Leim, 14, 169, 1929.

² O. Gerngross, Kunstdüng. u. Leim, 17, 195, 1929; Collegium, 130, 1928; 193, 1929.

³ Пользование стеклян. посудой нерационально, так как при высыхании желатины или клея стекло разъедается и растрескивается.

отсутствии фосфатов в золе, так как они обуславливают „разъедание“ платины) и нагревают последний очень медленно до полного удаления паров воды. Слишком быстрый и высокий нагрев может вызвать потерю вещества путем механического уноса твердых частичек бурно выделяющимися парами воды и другими летучими веществами. Температуру повышают постепенно, не позволяя желатине или клею загореться ранее полного выделения газов. Затем медленно сжигают вещество на умеренном пламени в течение нескольких часов или, еще лучше, поместив тигель в муфельную печь. Следует избегать слишком высокой температуры, так как это ведет к образованию трудно сжигаемого угля. Кроме того, высокая температура сжигания может вызвать восстановление фосфатов и улетучивание хлоридов щелочных металлов. Если зола богата содержанием кремнекислоты или фосфорной кислоты, обуглившийся остаток желатины или клея плохо сгорает при умеренной температуре. В этом случае обуглившуюся массу обрабатывают водой или разбавленной уксусной кислотой для растворения растворимых солей, фильтруют через беззольный фильтр, последний высушивают и сжигают. К полученной золе добавляют фильтрат, высушивают досуха и сжигают при умеренной температуре. Тигель затем помещают в эксикатор для охлаждения до комнатной температуры, и взвешивают.

Полученная зола должна быть белой или слегка красноватая (окислы железа), не должно быть совершенно черных частичек не сгоревшего угля.

Содержание золы в клею колеблется от 1 до 5%. В случае добавления к клею каких-либо минеральных веществ („русский клей“) зольность его может возрасти до 10—15%. Зольность хорошей желатины не должна превышать 2%.

Природа золы во многих отношениях имеет более важное значение, чем количество ее, так как установлена известная связь между содержанием электролитов и коллоидным состоянием¹.

3. Азот. Точное определение содержания азота в клею или желатине лучше всего производится по несколько измененному способу Кьельдаля²: навеску около 1 г помещают в колбу Кьельдаля (или другую кислотоустойчивую колбу), емкостью в 800 куб. см, и добавляют туда около 10 г сульфата калия (K_2SO_4) и кристаллик медного купороса, величиной с булавочную головку. К смеси медленно по стенке колбы приливают 15—20 куб. см крепкой серной кислоты и содержимое колбы несколько раз взбалтывают, чтобы кислота полностью омывала взятую навеску: наличие комков может привести к растрескиванию колбы. Целесообразно ввести в колбу несколько кристалликов граната или карборунда, которые предохраняют колбу от растрескивания во время нагревания и перегонки. Колбу устанавливают в наклонном положении над асбестовым кружком с круглым отверстием и нагревают на умеренном пламени до прекращения бурного выделения паров SO_3 , после чего повышают температуру и ведут нагрев до тех пор, пока жидкость не станет прозрачной (бесцветной или голубоватого оттенка), на что требуется 5—6 часов. После этого нагрев прекращают и жидкости дают остыть так, чтобы можно было рукой прикоснуться ко дну колбы.

К остывшей смеси добавляют 400 куб. см воды и раствора едкого натра до явственной щелочной реакции. Колбу сейчас же соединяют с холодильником, нижний конец которого погружен в сосуд с 25 куб. см $N/2$ соляной кислоты и ведут перегонку до получения 100 куб. см дистиллята. Последний оттитровывают $N/2$ раствором едкого натра. Разница между количеством взятой кислоты и потраченного едкого натра дает количество $N/2$ кислоты, затраченное для нейтрализации азота в виде аммиака. Так как

¹ S. E. Sheppard, Gelatin in Photography, 1923.

² R. Bogue, The Chemistry and Technology of glue and Gelatin, 1922.

1 куб. см N/2 кислоты нейтрализует 0,007 г азота в виде аммиака, то процентное содержание азота в навеске определится по следующей схеме:

$$\frac{\text{Объем N/2 HCl} \times 0,007 \times 100}{\text{Навеску}} = \% \text{ N}$$

Содержание азота в клее и желатине колеблется в небольших пределах—16—18%, считая на безводное вещество. Это относительное постоянство содержания азота в желатине и клее является причиной того, что определение содержания неразложившегося протеина по азоту практически неосуществимо. Но это испытание весьма полезно для открытия в желатине или клее посторонних, не азотсодержащих веществ.

4. Общая кислотность или щелочность. Навеску в 5 г помещают в Эрленмейеровскую колбу, емкостью около 500 куб. см, дают желатине или клею хорошо набухнуть, растворяют при нагревании и добавляют прокипяченной дистиллированной воды до 300 куб. см (приблизительно). Затем добавляют пять капель 1% раствора фенолфталеина. При отсутствии окраски титруют раствор N/10 раствором едкого натра, если же раствор окрасится в розовый цвет—титруют N/10 раствором соляной кислоты.

Кислотность или щелочность выражается числом куб. см N/10 раствора щелочи или кислоты, израсходованных на 100 г вещества.

5. Свободные минеральные кислоты. К растворенной навеске добавляют определенный избыток титрованного раствора щелочи, смесь переносят в тигель, выпаривают до-суха и умеренно прокалывают. Зола растворяют в воде и раствор титруют кислотой в присутствии метилрога. Разница в числе куб. см щелочи и кислоты (при одной и той же нормальности) эквивалентна свободным минеральным кислотам. Результат анализа выражается числом куб. см N/10 HCl на 100 г вещества.

6. Свободные органические кислоты. Получаются вычитанием „свободных минеральных кислот“ из общей кислотности и также выражаются числом куб. см N/10 HCl на 100 г вещества.

7. Летучие кислоты. Определяются путем перегонки раствора желатины или клея с водяным паром. 10 г вещества растворяют в 500 куб. см воды предварительно прокипяченной для удаления углекислоты. Раствор перегоняют с водяным паром и дистиллят собирают в приемник, содержащий избыток N/10 раствора щелочи и 3 капли фенолфталеина. Перегонку ведут до получения 150 куб. см дистиллята. Последний титруют N/10 раствором кислоты. Разница в количествах кислоты и щелочи эквивалентна количеству N/10 щелочи, необходимой для нейтрализации летучих кислот. Результат выражается числом куб. см N/10 раствора HCl на 100 г вещества.

8. Связанные кислоты. Получаются вычитанием „летучих кислот“ из общей кислотности и выражаются числом куб. см N/10 раствора HCl на 100 г вещества.

9. Концентрация водородных ионов (pH). Реакция желатины или клея определяется наиболее рационально через концентрацию водородных ионов. По предложению Серенсена (Sørensen) мерой концентрации водородных ионов служит отрицательный логарифм числа, выражающего эту концентрацию. Этот показатель условно обозначают символом—pH.

Для химически нейтральной среды pH=7, для кислой среды pH<7, для щелочной среды pH>7.

Наиболее точно концентрация водородных ионов определяется электрометрическим методом¹. Однако на практике наиболее удобным и в достаточной степени точным методом является метод индикаторный. Из многочисленных колориметрических методов определения pH наиболее удобным для желатины и клея является метод одноцветных индикаторов Михаэлиса (Michaelis)².

Для этого метода применяются индикаторы нитрофенолового ряда:

мета-нитрофенол
пара-нитрофенол
 α — динитрофенол
 β — динитрофенол
 γ — динитрофенол.

Указанные индикаторы дают возможность определять величину pH в интервале: 2,4—8,4, что практически достаточно для желатины и клея.

В качестве колориметра служит компаратор Вальполя (Walpol) (рис. 107).

Он представляет собой деревянный ящик, одна сторона которого снабжена отверстиями (№№ 1, 2, 3, 4, 5 и 6), куда вставляются пробирки; кроме того, имеются отверстия (a, b, c) в которых рассматривают две стоящие друг за другом пробирки. С задней стороны можно поставить матовую или голубую пластинку.

Благодаря исключительной прочности растворов индикаторов нитрофенолового ряда, нет необходимости каждый раз готовить свежие растворы: раз заготовленные „стандартные“ растворы, сохраняемые в запаянных пробирках, могут служить в продолжение очень длительного срока.

Принцип определения величины pH по этому методу заключается в следующем: испытуемый раствор, в которому добавлен нитрофеноловый индикатор, сравнивают по окраске со стандартными растворами того же индикатора: при совпадении окраски величина pH испытуемого раствора приравнивается к величине pH на этикетке стандартного раствора.

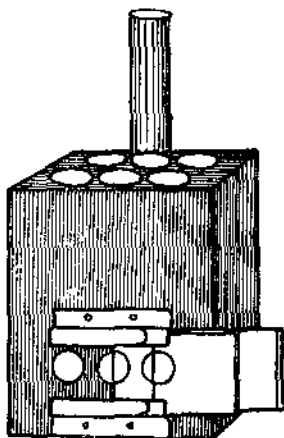


Рис. 107. Компаратор.

Стандартные растворы можно приготовить следующим путем:

Сначала готовят следующие исходные растворы:

Мета-нитрофенол	0,300 г на 100 куб. см дистил. воды
пара-нитрофенол	0,100 г на 100 куб. см " "
α — динитрофенол	0,100 г на 400 куб. см " "
β — динитрофенол	0,100 г на 200 куб. см " "
γ — динитрофенол	0,100 г на 300 куб. см " "

Из этих растворов готовят стандартные растворы. Для этого исходные растворы точно разбавляют дистиллированной водой в 10 раз

¹ Имеются указания, что при определении концентрации водородных ионов в растворе мездрового клея электрометрическим методом получаются неверные показания; причины подобного явления еще не выяснены. Костяной клей указанным недостатком не обладает и дает совпадающие показания при определении pH как электрометрическим, так и индикаторным методом. Повидному, и для желатины электрометрический метод в большинстве случаев оказывается менее точным, чем индикаторный..
Dr. Kunststg. u. Leim. Industrie, 10, 131, 11, 143, „Neue Lieferbedingungen über Leim“

² См. Л. Михаэлис, Практикум по физич. химии, 1925, пер. с нем.

(напр., 2 куб. см + 18 куб. см дистиллированной воды) и определенные количества их (см. таблицы ниже) вводят в ряд одинаково калиброванных пробирок с отгнатым горлом (пробирки для запаивания). Затем каждую пробирку дополняют N/10 раствором соды точно до 7, куб. см, запаивают и наклеивают этикетку, беря значение pH из таб. 25.

Таблица 25:

Таблица стандартных растворов нитрофенолового ряда

№ пробирок	I ряд метанитрофенол		II ряд паранитрофенол		III ряд γ-динитрофенол		IV ряд α-динитрофенол		V ряд β-динитрофенол	
	кол. куб. см раств.	pH этикетки	кол. куб. см раств.	pH этикетки	кол. куб. см раств.	pH этикетки	кол. куб. см раств.	pH этикетки	кол. куб. см раств.	pH этикетки
1	5,20	8,4	4,05	7,0	6,60	5,4	6,70	4,4	2,44	3,2
2	4,20	8,2	3,00	6,8	5,50	5,2	5,70	4,2	1,63	3,0
3	3,00	8,0	2,00	6,6	4,50	5,0	4,60	4,0	1,15	2,8
4	2,30	7,8	1,40	6,4	3,40	4,8	3,40	3,8	0,75	2,6
5	1,50	7,6	0,94	6,2	2,40	4,6	2,50	3,6	0,49	2,4
6	1,00	7,4	0,63	6,0	1,65	4,4	1,74	3,4	—	—
7	0,66	7,2	0,40	5,8	1,10	4,2	1,20	3,2	—	—
8	0,43	7,0	0,25	5,6	0,74	4,0	0,78	3,0	—	—
9	0,27	6,8	0,16	5,4	—	—	0,51	2,8	—	—

Пробирки со стандартными растворами устанавливаются в особом штативе и сохраняются в темноте.

Определение величины pH испытуемого раствора ведут следующим образом: в пробирку № 4 компаратора пипеткой вводят 6 куб. см испытуемого раствора + 1 куб. см неразбавленного исходного раствора одного из индикаторов (индикатор можно установить предварительной пробой). В пробирки №№ 2 и 6 вводят по 6 куб. см испытуемого раствора + 1 куб. см дистиллированной воды. В пробирку № 3 наливают чистую воду, после чего подбирают из стандартного ряда того же индикатора такие две последовательные (по величине pH на этикетке) пробирки, чтобы при установке их в отверстия №№ 1 и 5 и наблюдении через матовое или голубое стекло окраска пробирки № 3 оказалась одинаковой с одной из пробирок стандартного ряда или средней между окрасками обеих взятых пробирок.

Как видно из таблицы, переходы величины pH стандартных растворов составляют 0,2; с помощью промежуточных подсчетов (методом интерполяции) можно довести точность определения до $\pm 0,05$. Указанные индикаторные ряды чрезвычайно удобны для испытания желатинны и клея, так как обладают незначительными белковой и солевой ошибками.

10. Сернистая кислота (SO_2). Сернистую кислоту лучше всего определять по методу Поэтшк (Poetschke) ¹ 27,5 г желатинны или клея помещают в дистилляционную колбу, в 500 куб. см емкостью, туда же добавляют 300 куб. см воды и 20 куб. см 25% фосфорной кислоты. По

¹ Poetschke, J. Ind. Eng. Chem., 5, 980, 1913.

помощи стеклянной трубки, доходящей почти до дна колбы, соединяют последнюю с аппаратом Киппа (для получения CO_2), а другую трубку, оканчивающуюся непосредственно под пробкой, соединяют с холодильником. Нижний конец холодильника погружают в приемник с 25 куб. см N/20 раствора йода. Когда прибор собран, пропускают ток CO_2 до полного вытеснения воздуха из системы, после чего переводят навеску в раствор нагреванием на водяной бане. По растворении желатины или клея, нагревают колбу на сетке, причем ток углекислоты не прекращается и продолжается до конца определения. Перегонку ведут до получения 175—200 куб. см дестиллята.

К дестилляту добавляют 5 куб. см крепкой соляной кислоты и упаривают его до объема около 75 куб. см. Затем раствор фильтруют, кипятят и добавляют 10 куб. см N/5 раствора BaCl_2 . Осадок BaSO_4 обрабатывают обычным путем и взвешивают. 1 г $\text{BaSO}_4 = 1\% \text{ SO}_2$ (при навеске в 27,5 г).

11. Формальдегид. Качественное определение формальдегида в желатине или клее может быть произведено следующим образом:

Навеску около 10 г растворяют в 10 куб. см воды и перегоняют с водяным паром; 30 куб. см дестиллята делят на две части, и к одной добавляют равный объем чистого молока и небольшое количество концентрированной серной кислоты; в присутствии формальдегида появляется пурпурное окрашивание. Эта реакция очень чувствительна ($\frac{1}{10.000}$). В каче-

стве проверочного испытания вторую порцию дестиллята обрабатывают крепкой серной кислотой и добавляют каплю разбавленной карболовой кислоты. Розовая окраска указывает на присутствие формальдегида. Эта реакция также очень чувствительна.

12. Нерастворимый остаток. 5 г желатины или клея растворяются в 500 куб. см воды и раствор оставляют на 2 часа при комнатной температуре. Затем его декантируют через взвешенный тигель Гуча, остаток смывают небольшим количеством воды в тигель и промывают осадок в тигле дважды водой. Затем осадок высушивают при 120°C и взвешивают.

13. Жировые вещества. Количественное определение жировых веществ производится методом экстрагирования жира при помощи органического растворителя жира. Навеску желатины или клея растворяют в возможно малом количестве воды и к раствору добавляют при постоянном помешивании инфузорию земли или чистый песок до „схватывания“ (загустения) раствора. Полученную массу высушивают в шкафу при 100°C до совершенно сухого состояния (обыкновенно в течение 1 часа). Высушенную массу измельчают затем в ступке в мелкий порошок и в таком виде переносят в патроне (из чистой фильтровальной бумаги, или специальной, из целлюлозы) в аппарат Сокслета. Вначале масса обрабатывается серным эфиром в течение 4—8 часов, полученную вытяжку переносят в колбу, а эфир отгоняют на водяной бане. Массу в патроне затем вторично обрабатывают в аппарате Сокслета петролейным эфиром (точка кипения — $60-80^\circ \text{C}$) в течение 2—6 часов. Вторую вытяжку переносят в ту же колбу и отгоняют петролейный эфир. Обе вытяжки перед отгонкой необходимо профильтровать через бумажный фильтр. Остаток после отгонки эфира высушивается в шкафу при 100°C в течение 1 часа, охлаждается и взвешивается. Увеличение веса колбы дает содержание жира.

Анализ золы¹.

Навеска желатины или клея сжигается во взвешенном фарфоровом тигле на пламени Бунзеновской горелки или в электрической муфельной печи. После выделения летучего вещества тигель закрывают крышкой, оставляя достаточное отверстие для обезугле-

¹ Метод ускоренного анализа по S. E. Sheppard'y.

роживания. Сжигание занимает около 1 часа. Тигель и его содержимое охлаждается в эксикаторе и взвешивается, что дает количество золы в образце.

Золу растворяют в чашке концентрированной соляной кислотой и выпаривают досуха. Чашку с остатком нагревают в шкафу в течение 10—15 минут при температуре 110—120° Ц, остаток обрабатывают небольшим количеством соляной кислоты и воды, нерастворимое вещество отфильтровывают через беззольный фильтр и осадок взвешивают, как SiO_2 .

Фильтрат обрабатывают аммиаком до сильно-щелочной реакции и кипятят, полученный осадок отфильтровывают, сжигают и взвешивают. Он состоит из Al_2O_3 , Fe_2O_3 , P_2O_5 и следов CaO (P_2O_5 может быть неполностью). Подкисляют фильтрат соляной кислотой, прибавляют раствор шавелевой кислоты и доводят жидкость до кипения. Затем прибавляют небольшими порциями аммиак до щелочной реакции и образования осадка, после чего смесь кипятят в течение нескольких минут. После отстаивания около часа осадок CaC_2O_4 отфильтровывают, сжигают и взвешивают, как CaO .

Фильтрат от осадка кальция выпаривают досуха, прокалывают в небольшой чашке для удаления аммонийных солей и полученный таким образом остаток обрабатывают соляной кислотой и водой. После этого раствор отфильтровывают для удаления углистого вещества и к фильтрату (в конической колбочке) добавляют раствор натрий-аммоний фосфата. Раствор кипятят и прибавляют аммиак. По охлаждении закрывают колбочку пробкой и взбалтывают содержимое около десяти минут, после чего жидкости дают отстояться в течение 2—3 часов, осадок отфильтровывают, сжигают и взвешивают в виде $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, что дает MgO .

Для дальнейших определений берут вторую навеску (около 5 г) и определяют количество золы для проверки первой навески. Золу собирают как и раньше и после удаления воды определяют SiO_2 указанным путем. К фильтрату прибавляют аммиак и образующийся осадок отфильтровывают, промывают и вновь растворяют в небольшом количестве соляной кислоты. Этот раствор доводят до определенного объема (100 куб. см) и берут для определений отдельные порции. В одной порции определяют колориметрически железо, пересчитывая на Fe_2O_3 . Ко второй порции добавляют молибденово-кислый аммоний и азотную кислоту и осаждают фосфор в виде фосфорно-молибденового аммония, который отфильтровывают, осторожно сжигают и взвешивают в виде $24\text{MoO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, по которому вычисляют P_2O_5 . Al_2O_3 определяют по разности.

Полученный после отделения алюминия от железа фильтрат подкисляют, прибавляют горячий раствор азотнокислого бария и раствор кипятят. После отстаивания в течение 1 часа отфильтровывают образовавшийся осадок, сжигают его и взвешивают в виде BaSO_4 , по которому вычисляют SO_3 . К фильтрату прибавляют молибденовокислый аммоний и азотную кислоту, и осадок фосфорно-молибденового аммония сжигают и взвешивают, как и прежде. Полученное количество P_2O_5 прибавляют к предыдущему количеству для получения общего содержания P_2O_5 .

Для определения хлоридов навеску желатины или клея (около 10 г) обрабатывают 50 куб. см 25% азотной кислоты, оставляют стоять в течение получаса, после чего нагревают на кипящей водяной бане в течение получаса. Затем к раствору добавляют 20 куб. см $\text{N}/10$ раствора азотнокислого серебра и нагревают в течение нескольких минут. Раствор оставляют в темноте на сутки. Затем раствор фильтруют через бумажный фильтр, осадок промывают и обрабатывают на фильтре 10 куб. см 20% раствора аммиака. Аммиачный раствор подкисляют азотной кислотой, нагревают до кипения и вновь оставляют на ночь. Осадок хлористого серебра отфильтровывают через тигель Гуча, промывают водой, высушивают при 00° Ц и взвешивают.

Глава III

ИСПЫТАНИЕ ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЖЕЛАТИНЫ

Фотографическая желатина является одним из основных материалов, применяющихся при производстве светочувствительных пластинок, бумаг и пленок. Ценность фотографической желатины определяется ее ролью как среды для светочувствительных солей серебра. Носители „чувствительности“ фотоматериалов — бромистые соли серебра — обуславливают тот или иной фотографический эффект в зависимости как от общей рецептуры и технологии приготовления эмульсий, так и от структуры бромистого серебра при его образовании. Физико-химические (коллоидные) свойства желатины в высокой степени определяют характер и структуру образующихся бромистых солей. Кроме того, химический состав самой желатины, повидимому, играет первостепенную, хотя еще не совсем точно установленную, роль. Целый ряд требований предъявляется к желатине в смысле технической прочности, что существенно важно для протекания всех процессов приготовления эмульсий. В общем, требования эмульсионера к желатине как к исходному материалу для фотопроизводства могут быть сформулированы следующим образом: желатина должна обладать хорошими физическими и механическими свойствами, должна давать высокочувствительную, лишенную „вуали“ эмульсию любой желаемой степени „градации“. Это общее требование к качеству фотожелатины в переводе на язык технических условий, коим данный образец должен соответствовать, обычно выражается рядом „норм“ для отдельных физических и химических свойств желатины. Общепринятые в настоящее время в СССР нормы для фотографической желатины таковы:

1. Влажность — до 15%.
2. Зольность — не более 2%.
3. Концентрация водородных ионов (pH) — 5,5—6,7.
4. Восстановительная способность — допускается только в виде слабого потемнения при испытании аммиачным раствором азотнокислого серебра.
5. Хлориды — не более 0,1% (Cl).
6. Прозрачность — полная.
7. Вязкость — 2,3—3 по Оствальду при 35°C в изoeлектрическом пункте.
8. Падение вязкости желатины при ее гидролизе — не более 15%.
9. Набухаемость — 1.000—1.400%.
10. Крепость 10% студня — не ниже 1.000 грамм при 15°C (для твердых сортов).
11. Температура плавления 10% студня — не ниже 25°C.
12. Температура застывания 10% раствора — не ниже 22°C.
13. Жир — не более 0,05%.

Необходимо, однако, отметить, что оценка фотожелатины только на основании химического анализа и испытания физических свойств невозможна, так как до настоящего времени не установлена связь между данными такого испытания и фотографическими свойствами. Поэтому на практике для суждения о пригодности той или иной партии фотожелатины приходится прибегать к пробным варкам эмульсии в условиях, возможно близких к нормальным условиям производства, и уже на основании полученных результатов решать вопрос о качестве желатины. Несмотря на крайнее неудобство такого метода испытания, он пока является единственным, решающим вопрос. Это положение, очевидно, будет иметь место до тех пор, пока не будет установлена зависимость эмульсионных свойств желатины от ее физико-химических свойств.

Методы испытания физико-химических свойств фотожелатины ничем не отличаются от методов испытания желатины, описанных выше (гл. I и II).

Глава IV

ИСПЫТАНИЕ КОСТЯНОЙ МУКИ И ПРЕЦИПИТАТА¹

Определение влажности. Влажность определяется высушиванием навески около 4—5 г в стаканчике с пришлифованной крышечкой при 100—105°C.

Определение жира. Жир определяют экстрагированием навески эфиром в приборе Сокслета. Навеску помещают в патрон, последний вставляют в стаканчик и все вместе сушат в течение 5—6 часов в сушильном шкафу. По высушивании патрон с навеской помещают в прибор, закрывают патрон тампоном из обезжиренной ваты и производят экстракцию обычным путем.

Определение азота. Определение производится по методу Кьельдаля. Если материал более или менее однороден, то, смотря по предполагаемому содержанию азота, отвешивают в узкой и длинной пробирке 0,5—1,0 г азота (лучше, если в навеске будет содержаться 0,03—0,04 г азота); пробирку вводят по возможности глубже в горло Кьельдалевской колбы, опрокидывают ее, освобождая пробирку от приставших частиц постукиванием, после чего пробирку с остатком взвешивают. В колбу наливают 20 куб. см крепкой серной кислоты (уд. вес 1,84), не содержащей азотистых соединений, смесь тщательно перебалтывают и начинают нагревать, сначала весьма осторожно, во избежание сильного вспенивания. В дальнейшем, по удалении основной массы паров (CO_2 , SO_2), нагрев можно усилить до кипения. Кипятят в течение 2—3 часов, до полного обесцвечивания. Для ускорения реакции прибавляют 1—2 капли ртути, иногда вместе с кристалликом медного купороса. Хорошо действует также один медный купорос. Прибавка сернокислого калия в количестве 15 г на 20 куб. см H_2SO_4 значительно сокращает время реакции (с 2—3 часов до 20—30 минут), вследствие значительного повышения температуры кипения смеси. Но если смесь слишком сконцентрируется и состав ее приблизится к составу KHSO_4 , температура поднимется слишком высоко и может произойти потеря азота.

После обесцвечивания жидкости дают охладиться и в дальнейшем ведут определение обычным путем (гл. II).

Определение общего содержания P_2O_5 . Для определения общего содержания P_2O_5 необходимо перевести материал в раствор (азотнокислый). Для этого костяную муку (преципитат легко растворяется в кислотах) сжигают каким-нибудь способом (смесью азотной и серной кислоты, сплавлением с селитрой и едким кали, сплавлением с магнезией и содой и т. п.).

Наиболее точно P_2O_5 определяется по методу Зонненшейна (Sonnen-schein) при помощи молибдата аммония².

Менее точно, но практически достаточно точно и гораздо быстрее P_2O_5 определяют по цитратному способу. Для этого навеску в 5 г кипятят с царской водкой (30 куб. см HCl уд. вес 1,12 и 20 куб. см HNO_3 уд. в. 1,25) в течение получаса, причем не очень заботятся о полном разрушении органического вещества. Нейтрализуют аммиаком до появления осадка, последний растворяют в нескольких каплях HCl и прибавляют 50 куб. см лимоннокислого аммония. Если материал очень богат P_2O_5 , образующийся осадок не растворяется; в этом случае прибавляют 10—15—25 куб. см лимоннокислого аммония.

¹ По В. Виноградову—Сельскохозяйственный анализ.

² См. руководство по весовому количественному анализу Тредвелля.

После прибавления лимоннокислого аммония добавляют 20—25 куб. см магnezальной смеси, перемешивают смесь стеклянной палочкой, прибавляют 10%-го аммиака ($\frac{1}{2}$ всего объема имеющейся жидкости), взбалтывают в течение нескольких минут и дают осадку отстояться в течение 6—8 часов. С полученным осадком поступают обычным путем, как и в случае молибденового способа.

Определение цитратно-растворимой P_2O_5 . 5 г растертого материала помещают в полулитровую колбу и обливают 200 куб. см реактива Вагнера (100 г чистой лимонной кислоты нейтрализуют аммиаком, прибавляют еще 10 г лимонной кислоты и доводят до 1 литра). При употреблении разводят 1 часть на 4 части воды, добавляют воды до полулитра и взбалтывают в течение получаса; смесь быстро фильтруют через сухой фильтр, берут 50—100 или более куб. см фильтрата и определяют P_2O_5 магниальным способом.

Определение водно-растворимой P_2O_5 . 20 г размолотого материала взбалтывают с 500 куб. см воды, быстро отфильтровывают через сухой плотный фильтр, берут определенный объем фильтрата, сгущают его выпариванием до небольшого объема и определяют P_2O_5 цитратным или молибденовым способом. При последнем перешедшие в раствор органические вещества предварительно разрушают крепкой азотной кислотой при кипячении.

Приложение I

Таблица плотностей известкового молока

Градусы Бомэ	Удельный вес	Грамм СаО в 1 литре	% СаО
1	1,007	7,5	0,745
2	1,014	16,5	1,64
3	1,022	26	2,54
4	1,029	36	3,54
5	1,037	46	4,43
6	1,045	56	5,36
7	1,052	65	6,18
8	1,060	75	7,08
9	1,067	84	7,87
10	1,075	94	8,74
11	1,083	104	9,60
12	1,091	115	10,54
13	1,100	126	11,45
14	1,108	137	12,35
15	1,116	148	13,26
16	1,125	159	14,13
17	1,134	170	15,00
18	1,142	181	15,85
19	1,152	193	16,75
20	1,162	206	17,72
21	1,171	218	18,61
22	1,180	229	19,40
23	1,190	242	20,34
24	1,200	255	21,25
25	1,210	268	22,15
26	1,220	281	23,03
27	1,231	295	23,96

Градусы Бомэ	Удельный вес	Грамм СаО в 1 литре	% СаО
28	1,241	309	24,90
29	1,252	324	25,87
30	1,263	339	26,84

Растворимость извести

Т°Ц	Грамм СаО в 1 литре
5	1,35
15	1,32
20	1,293
25	1,254
30	1,219
40	1,119
50	0,981
70	0,740
100	0,597

Приложение II

Таблица плотностей растворов SO₂

Градусы Бомэ	Удельный вес	% SO ₂
0,40	1,0028	0,5
0,80	1,0056	1,0
1,20	1,0085	1,5
1,60	1,0113	2,0

Градусы °Бомэ	Удельный вес	% SO ₂
2,00	1,0141	2,5
2,40	1,0168	3,0
2,80	1,0194	3,5
3,20	1,0221	4,0
3,55	1,0248	4,5
3,90	1,0275	5,0
4,25	1,0302	5,5
4,60	1,0328	6,0
4,95	1,0353	6,5
5,25	1,0377	7,0
5,60	1,0401	7,5
5,95	1,0426	8,0
6,25	1,0450	8,5
6,55	1,0474	9,0
6,85	1,0497	9,5
7,15	1,0520	10,0

Приложение III

Удельные веса растворов клея и желатины (по Тиле)

% товарн. клея	Удельный вес	75°Ц	54,4°Ц	32°Ц	15,6°Ц
		°Бомэ	°Бомэ	°Бомэ	°Бомэ
5	—	—	0,3	1,5	2,2
7	1,001	0,14			
8	1,003	0,42			

№ товарн. клея	Удельный вес	75°С	54,4°С	32°С	15,6°С
		°Бома	°Бома	°Бома	°Бома
9	1,006	0,84			
10	1,009	1,3	2,2	3,1	4,0
11	1,012	1,7			
12	1,015	2,1			
13	1,018	2,5			
14	1,021	2,9			
15	1,023	3,3	4,2	5,1	6,0
16	1,026	3,7			
17	1,029	4,1			
18	1,032	4,5			
19	1,035	4,9			
20	1,037	5,2	6,1	7,0	7,9
21	1,040	5,6			
22	1,043	6,0			
23	1,046	6,4			
24	1,049	6,8			
25	1,051	7,0	8,0	9,0	9,8
26	1,054	7,4			
27	1,057	7,8			
28	1,060	8,2			
29	1,063	8,6			
30	1,065	8,9	9,8	10,7	11,5
31	1,068	9,2			

% товара. клея	Удельный вес	75°Ц	54,4°Ц	32°Ц	15,6°Ц
		°Бома	°Бома	°Бома	°Бома
32	1,071	9,6			
33	1,074	10,0			
34	1,077	10,3			
35	1,079	10,6	11,8	12,4	13,3
36	1,082	11,0			
37	1,085	11,3			
38	1,088	11,7			
39	1,091	12,1			
40	1,093	12,3	13,2	14,1	15,0
41	1,096	12,7			
42	1,099	13,0			
43	1,102	13,4			
44	1,105	13,8			
45	1,107	14,0	14,9	15,7	16,5
46	1,110	14,3			
47	1,113	14,7			
48	1,116	15,1			
49	1,119	15,4			
50	1,121	15,6	16,5	17,4	18,3

О Г Л А В Л Е Н И Е

Стр.

Введение (Д. И. Вирник и Г. М. Эпштейн).

Определение понятия „клей“. Краткий исторический обзор возникновения клееваренной и желатиновой промышленности. Состояние клееваренной и желатиновой промышленности: а) в СССР; б) за границей.

5

Часть 1. Химия клея и желатины (Г. М. Эпштейн).

Глава I. Протеины. Общая характеристика и классификация. Коллаген и глутин. Муцины и мукоиды. Хондроген и хондрин. Кератин. Эластин. Меланины. Сравнительная характеристика.

11

Глава II. Желатина (глутин). Общее описание. Коллоидные и химические реакции желатины. Набухание желатины. Вязкость желатина. Желатина как амфотерный коллоид. Изoeлектрический пункт.

21

Часть 2. Сырье.

Глава I (Г. М. Эпштейн). Природа клейдающих материалов. Шкура. Анатомия шкуры. Физические свойства шкуры. Набухание шкуры. Кость. Гистологическое строение кости. Химическое строение кости. Шкура, чешуя и извлекательный пузырь рыб.

29

Глава II (Д. И. Вирник). Техническая классификация сырья. Кость как сырье для производства клея. Клейдающие отходы кожевенного производства и боян.

38

Глава III (Д. З. Таланцев). Транспорт и хранение сырья. Транспорт и хранение кости. Транспорт и хранение мездры.

41

Глава IV (Г. М. Эпштейн). Вспомогательные материалы. Вода. Воздух. Известь. Сернистый ангидрид. Цинковая пыль.

45

Часть 3. Производство костяного клея (Д. И. Вирник и Д. З. Таланцев).

Глава I. Сортировка и дробление кости. Сортировочные устройства. Дробильные машины.

50

Глава II. Экстракция (обесжиривание кости). Растворители жиров. Бензин. Бензол. Трихлорэтилен. Экстракционная установка. Методы экстракции. Теоретические основы экстрагирования. Конструкции аппаратов экстракционной установки. Экстрактор. Конденсатор. Водоотделитель. Бензиновый резервуар. Дистиллятор. Верхний трубчатый конденсатор. Дефлегматорная колонна. Устройство экстракционного отделения.

54

Глава III. Очистка костяного жира. Методы очистки.

71

Глава IV. Очистка костяного прота (полировка). Полировочные барабаны. Азотистый отход.

72

Глава V. Обработка полированного прота кислотами. Мацерация. Процесс с сернистой кислотой. Получение сернистого газа.

77

Глава VI. Обесклеивание костяного прота (диффузия). Теория обесклеивания. Практика обесклеивания. Диффузионная батарея и схема ее работы.

81

Глава VII. Осветление и упаривание клеевых бульонов. Основы теплового расчета выпарного аппарата. Конструкции выпарных аппаратов.

90

Глава VIII. Консервирование и отбелка костяного клея: 1) сернистым газом; 2) гидросульфитами.

97

Глава IX. Желатинизация. Способы желатинизации. Охлаждающие устройства.

99

Глава X. Сушка плиточного клея. Теория сушки. Практика сушки. Сушка в две ступени. Недостатки сушки плиточного клея.

104

Глава XI. Другие виды клея. Перлообразный клей. Чешуйчатый клей. Порошкообразный клей. Таблеточный клей. Бочечный клей	118
Глава XII. Костяная мука. Белая мука. Сушка паренки. Сушильные устройства. Размольные устройства	121
Глава XIII. Поделочная кость. Трубчатая кость. Распиловка трубчатой кости. Водрное обезжиривание	126

Часть 4. Производство мездрового клея.

Глава I (Г. М. Эпштейн). Подготовка сырья к золке. Промывные устройства. Измельчительные машины	128
Глава II (Г. М. Эпштейн). Золка. Назначение золки. Химизм золки. Технология золки. Различные методы золки. Контроль процесса	132
Глава III (Г. М. Эпштейн). Промывка и нейтрализация. Химическая сторона процесса обезжиривания. Выбор кислоты	138
Глава IV (Д. И. Вирник и Г. М. Эпштейн). Варочный процесс. Физико-химические основы процесса. Технология процесса. Схема фракционированной выварки. Варка клея по батарейной системе. Извлечение жира из варочных остатков	141
Глава V (Г. М. Эпштейн). Обработка бульонов мездрового клея. Осветление и фильтрация. Методы осветления. Фильтрационная установка. Упаривание. Консервировка и отбелка. Желатинизация. Сушка	146
Глава VI. Производство клея из „хромовой стружки“ (фальцшпины)	151

Часть 5. Производство желатины (Г. М. Эпштейн).

Глава I. Сырье для получения желатины. Пуговичная кость. Роговой стержень. Лобная кость. Мездра опочечная и выростковая. Головка опочечная и выростковая. Телячья лапка. Технические условия приемки сырья	153
Глава II. Подготовка сырья к золке. Измельчение и обезжиривание кости. Мадерация кости. Схема расчета мадерационной батареи. Химизм мадерации. Преципитат. Схема преципитатной установки	155
Глава III. Последующие процессы производства желатины. Золка. Промывка. Варка. Осветление. Упаривание. Желатинизация. Сушка	160

Часть 6. Испытание клея и желатины. (Г. М. Эпштейн).

Глава I. Отбор средней пробы. Техническое испытание физических свойств клея и желатины. Крепость студня. Методы определения крепости студня. Вязкость. Теория вязкости. Методы определения вязкости. Торзионные вискозиметры. Точка плавления студня. Методы определения температуры плавления. Температура застуднения. Методы определения. Набухаемость. Скорость желатинизации. Пенистость. Внешние свойства клея и желатины. Цвет. Прозрачность. Запах. Пузыристость. Поверхность излома. Проба на загнивание. Клеящая способность	164
Глава II. Химические способы испытания клея и желатины. Влажность. Зольность. Азот. Общдая кислотность или щелочность. Свободные минеральные кислоты. Свободные органические кислоты. Летучие кислоты. Связанные кислоты. Концентрация водородных ионов. Сернистая кислота. Формальдегид. Анализ золы	187
Глава III. Испытание фотографической желатины	195
Глава IV. Испытание костяной муки и преципитата	196
Приложение I. Таблица плотностей известкового молока	198
Приложение II. Таблица плотностей растворов сернистой кислоты	199
Приложение III. Таблица плотностей растворов клея	200

0-40 коп.

- 155024 -

Цена 4 руб.

СНАБКООПГИЗ

МОСКВА—Центр, Новая площадь 10, корпус „Г“, пом. 29

Телеграфный адрес „ТОРГИЗ“

ИМЕЮТСЯ В ПРОДАЖЕ КНИГИ:

Проф. С. Л. ИВАНОВ

РАСТИТЕЛЬНЫЕ МАСЛА СОЮЗА ССР.

Стр. 37

Цена 80 коп.

Проф. ИОЛЬСОН

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖИРА В СОЕВЫХ БОБАХ

Стр. 25

Цена 30 коп.

Д. И. ЛОБАНОВ и З. В. КОЧЕТКОВА

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОСТЕЙ ДЛЯ ПИЩЕВЫХ ЦЕЛЕЙ

Стр. 18

Цена 35 коп.

Т. Г. КОВАЛЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОСТОЯННОЙ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ И ОЛИФЫ

Стр. 44

Цена 1 руб.

Проф. К. П. КАРДАШЕВ

НОРМИРОВАНИЕ СЕРНИСТОЙ КИСЛОТЫ В СУЛЬФИТИРОВАННЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПРОДУКТАХ

Стр. 25

Цена 50 коп.

**ТРЕБУЙТЕ ВО ВСЕХ КРАЕВЫХ И ОБЛАСТНЫХ
ОТДЕЛЕНИЯХ КНИГОЦЕНТРА — ОГИЗ**