

43589

667,621,266

П27

ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ
ГИДРОЛИЗНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
при СОВНАРКОМЕ СОЮЗА ССР

ПЕРЕРАБОТКА СУЛЬФИТНЫХ ЩЕЛОКОВ



ЛЕНИЗДАТ

ТРУДЫ

Всесоюзного Научно-Исследовательского Института сульфитно-спиртовой и гидролизной промышленности (ВНИИГС)

ТОМ I

PAPERS

Of the All Union Institute for Scientific Research of Sulfite Alcohol and Hydrolysis Industry (VNIIGS)

VOLUME I

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ:

*А. В. Бувский, В. А. Кучеренко,
А. М. Малков, И. Т. Федоров,
Н. В. Чалов, В. И. Шарков,*

М. А. Шиланский.

THE CHIEF ADMINISTRATION OF HYDROLYSIS INDUSTRY AT OF PCC OF USSR
ALL UNION INSTITUTE FOR SCIENTIFIC RESEARCH OF SULFITE
ALCOHOL AND HYDROLYSIS INDUSTRY

SCIENTIFIC AND TECHNICAL PAPERS

VOLUME I

1938

UTILIZATION OF SULFITE WASTE LIQUORS

Tech., Lecturer of Wood Chemistry

667.621,266

П 24

Д Е П

ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ГИДРОЛИЗНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ПРИ СНК СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
СУЛЬФИТНО-СПИРТОВОЙ И ГИДРОЛИЗНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
ТРУДЫ
ТОМ I

~~В.И. 2~~
~~П.И. 27~~

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
КАМ. ИНЖЕНЕРСКАЯ
АССОЦИАЦИЯ
Л. С. ПУШКИНА
В. №

ПЕРЕРАБОТКА СУЛЬФИТНЫХ ЩЕЛОКОВ

Под общей редакцией
канд. техн. наук доц. А. В. БУЕВСКОГО

65561

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
КАМ. ИНЖЕНЕРСКАЯ
АССОЦИАЦИЯ
Л. С. ПУШКИНА
В. №

№ 39, 96, 07

Л Е Н И Н Г Р А Д
РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
КАМ. ИНЖЕНЕРСКАЯ
АССОЦИАЦИЯ
В С С Р

ЛЕНИНГРАД

1945

114 20

СОДЕРЖАНИЕ

| | Стр. |
|--|------|
| Предисловие | 5 |
| <i>Н. Н. Непенин</i> . К вопросу увеличения выходов и повышения качества сульфитных щелоков | 7 |
| <i>С. И. Сухановский и В. Д. Угрюмов</i> . Нейтрализация сульфитных щелоков <i>А. В. Бувеской, Л. А. Пирбудагова и Е. Я. Разумова</i> . О роли альдегидно-связанной SO_2 сульфитного щелока в процессе его переработки | 21 |
| <i>С. И. Сухановский и В. Д. Угрюмов</i> . Изменение содержания редуцирующих веществ при нейтрализации и аэрации сульфитных щелоков | 36 |
| <i>С. И. Сухановский и А. Х. Аман</i> . Процесс осаждения и характер осадка при нейтрализации сульфитного щелока | 68 |
| <i>С. И. Сухановский и В. Д. Угрюмов</i> . Состав спирта гидролизного и сульфитно-спиртового производства | 75 |
| <i>С. И. Сухановский и В. И. Поливанний</i> . Улучшение качества этилового спирта из сульфитных щелоков и гидролизата | 95 |
| <i>В. П. Гундобин и А. Х. Аман</i> . Литейные концентраты из барды сульфитных щелоков | 116 |
| | 146 |

TABLE OF CONTENTS

| | |
|---|-----|
| Foreword | 5 |
| <i>N. Nepenin</i> . About the Problem of Increasing Yield and Improving Quality of Sulfite Waste Liquors | 7 |
| <i>S. Sukhanovski and V. Ugryumov</i> . Neutralization of Sulfite Liquors <i>A. Buevskoi, L. Perbudagova and Rasumov</i> . About the Role of Aldehyde-bound SO_2 of Sulfite Waste Liquors in the Process of their Utilization | 21 |
| <i>S. Sukhanovski and V. Ugryumov</i> . Quantity Changes of the Reducing Substances at the Neutralization and Aeration of Sulfite Liquors | 36 |
| <i>S. Sukhanovski and A. Aman</i> . The Process of the Precipitation and the Character of the Precipitates at the Neutralization of Sulfite Liquors | 68 |
| <i>S. Sukkanovski and V. Ugryumov</i> . The composition of the Alcohol of Hydrolysis and Sulfite Alcohol Manufacture | 75 |
| <i>S. Sukhanovski and V. Polivannyi</i> . Improving Quality of the Acetyl Alcohol Obtained from Sulfite and Wood Hydrolysis Liquors | 95 |
| <i>V. Gundobin and Aman</i> . The Concentrated Foundry Pitch from the Slops of Fermented Sulfite Liquors | 116 |
| | 146 |

ПРЕДИСЛОВИЕ

Выпуском первого тома Трудов Всесоюзный Научно-исследовательский Институт гидролизной и сульфитно-спиртовой промышленности начинает систематическое издание своих научных работ в области гидролиза древесины и растительных отходов сельского хозяйства, а также использования сульфитных щелоков.

В первом томе публикуется часть работ, относящихся к переработке сульфитных щелоков. Готовятся к печати следующие выпуски трудов по гидролизу растительных материалов разбавленными и концентрированными кислотами, по биохимической переработке гидролизатов, контролю производства и др.

Первый том был подготовлен к печати еще в 1941 г., но, в силу независящих от Института обстоятельств, издание его задержалось до настоящего времени.

Сульфитно-спиртовая промышленность за последние годы достигла значительных успехов в области увеличения выработки продукции, улучшения технологии производства и осуществления комплексной переработки исходного сырья.

Существенную роль в этом имело использование результатов и опыта научно-исследовательских работ Института. Рекомендуемые в публикуемых работах изменения технологического режима в части отбора щелоков, нейтрализации их, улучшения качества спирта и другие уже внедрены в промышленность, а производство литейных концентратов из сульфитно-спиртовой барды за годы войны нашло широкое промышленное развитие. В связи с этим некоторые статьи первого тома в настоящее время необходимо рассматривать, как обоснование отдельных технических вопросов, которые уже разрешены промышленностью.

Ввиду отсутствия специальной литературы по переработке сульфитных щелоков и учитывая потребность в обмене опытом, издание первого тома в целом является целесообразным и поможет инженерно-техническим работникам промышленности в дальнейшем совершенствовании сульфитно-спиртового производства.

Заместитель Начальника Главного Управления Гидролизной промышленности при СНК СССР С. Чепиго.

К ВОПРОСУ УВЕЛИЧЕНИЯ ВЫХОДОВ И ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА СУЛЬФИТНЫХ ЩЕЛОКОВ

Цель настоящей статьи — отметить те основные пути рационализации технологических процессов в производстве целлюлозы, которые могут облегчить разрешение проблемы утилизации и обезвреживания сульфитных щелоков или содействовать упрощению этих методов и сделать их более рентабельными и экономически целесообразными.

Возможные пути рационализации должны пойти в направлении повышения выходов используемого щелока, или, другими словами, увеличения коэффициента использования органической части щелока, и в направлении улучшения качества щелока. Использование органической части определяется объемом и концентрацией отбираемого щелока и зависит в основном от способа промывки, качество же щелока является следствием условий варки.

Перешедшие в раствор в результате варки инкрустирующие вещества древесины находятся в щелоке, объем которого, в зависимости от тех или иных условий варки, составляет обычно около 9—10 м³ на 1 т целлюлозы; из этого количества от 3 до 4 м³ может быть отделено от целлюлозы за счет свободного стекания, остальная же часть щелока удерживается массой и может быть удалена лишь путем промывки, сопровождаемой большим или меньшим разбавлением водой. Не останавливаясь на деталях этой операции, осуществляемой в обычной практике сульфитно-целлюлозного производства весьма примитивно, ограничимся указанием, что, в результате недостаточного внимания к вопросу отделения отработанного щелока, удается обычно собрать в виде крепкой, пригодной для использования фракции не больше 50—60% от органической части, заключенной в исходном щелоке. Остальная ее часть в виде слабых промывных вод спускается в канализацию, теряется для производства и является источником загрязнения стоков.

Исходя из соображений о явной недопустимости такой практики, Лесотехническая академия еще несколько лет назад, после некоторой лабораторной проработки, предложила промышленности метод ступенчатой промывки в сечах с применением оборотных щелоков как первый простейший способ рационализации этого участка работы, и Гипробум тогда же принял этот метод для проектирования наших новостроек.

В дальнейшем нам удалось поставить проверку способа в производственных условиях. Опытные промывки, производившиеся

преимущественно на Камском и отчасти-Дубровском комбинатах, с очевидностью подтвердили рациональность метода и значительную его эффективность.

В виду того, что результаты опытных промывок были нами опубликованы («Бум. пром.» № 8, 1940 г.), ограничимся указанием, что, в результате применения ступенчатого способа, при установившемся режиме промывки отбор органической части на использование удалось довести в среднем до $\sim 85\%$. Объем используемого щелока составил при этом 11 м^3 на 1 т целлюлозы, а концентрация его $5,1^\circ \text{ В}^\circ$ (20° C) при содержании органического вещества $74,7 \text{ г/л}$ и редуцирующих веществ $2,25\%$.

Не лишне при этом заметить, что опытные промывки происходили в недостаточно благоприятных условиях при довольно разлаженном ссезном хозяйстве (разбавление щелока sprысковой водой, пропускание вентилей, переход промывных вод из ссезжи в ссезжу и т. п.). С устранением этих недостатков степень использования может быть доведена до $\sim 90\%$ без снижения концентрации используемого щелока.

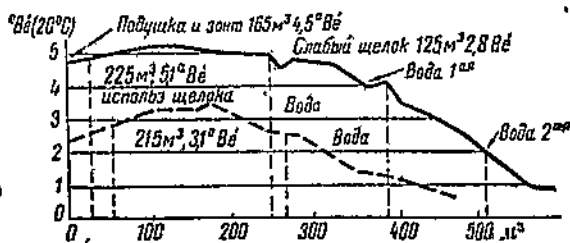


Рис. 1. График промывки.

Диаграмма, характеризующая ход промывки и составленная по средним данным из большого числа последовательно проведенных опытов, представлена на рис. 1.

Для сравнения пунктиром нанесена кривая обычно применявшейся на Камском комбинате промывки, в результате которой, как видно, на использование направлялось всего 215 м^3 с варки, или на 1 т целлюлозы около 10 м^3 плотности $3,1^\circ \text{ В}^\circ$.

Из этого сопоставления видно, что в условиях Камского комбината ступенчатая промывка повышает степень использования в $1,8$ раза, при одновременном увеличении плотности щелока в $1,5$ раза.

В связи с опасениями, высказанными некоторыми работниками Камского бумкомбината, о возможно неблагоприятном влиянии ступенчатой промывки на качество целлюлозы и, в частности,

повышение ее смолистости и зольности, при проведении опытных промывок было обращено особое внимание на эти показатели целлюлозы.

Опыты показали, что ступенчатый способ промывки не оказывает этого неблагоприятного влияния и не сказывается на повышении содержания смолы или золы в целлюлозе.

Поскольку эти опасения связывались в особенности с качеством производственной воды, опытные промывки были еще раз повторены в период весеннего паводка. Результаты наблюдений позволяют с полной уверенностью утверждать, что влияние пониженного качества воды сказывается неблагоприятно в совершенно одинаковой мере как на целлюлозе, промытой ступенчатым способом, так и на целлюлозе, промытой обычными методами, и что предварительная очистка воды в обоих случаях позволяет получить целлюлозу с кондиционными показателями.

Более детальное изучение вопроса о связи между качеством воды, в частности ее жесткости, и качеством целлюлозы, в зависимости от способа промывки, было произведено нами в лабораторных условиях и также не подтвердило этих опасений.

Следовательно, рациональность метода ступенчатой промывки может быть признана доказанной.

Значение этого простого мероприятия не должно оставаться недооцененным, ибо оно позволяет увеличить производительность наших существующих и предполагаемых к строительству сульфитно-спиртовых заводов на 50—70% и должно сыграть решающую роль в разрешении проблемы обезвреживания стоков.

Действительно, возможность отбора на использование 90% органических веществ, заключенных в щелоке, вместо обычных в настоящее время 50—60%, позволяет с совершенно новой точки зрения рассматривать задачу обезвреживания щелоковых вод, уносящих с собой в сток в этом случае всего 10% от общего количества органических веществ, перешедших при варке в раствор.

Этот сброс может быть еще уменьшен, по крайней мере наполовину, путем использования головной части слабых промывных вод на приготовление кислоты и, следовательно, возврата с кислотой соответствующей части органических веществ в котёл.

Примерный баланс органических веществ для этого случая представлен на рис. 2, из которого видно, что в сток направляется всего ~ 50 кг органических веществ на 1 т целлюлозы. Принимая минимальный расход воды в 100 м³ на 1 т целлюлозы, получим содержание органических веществ в общем стоке около 500 мг/л, что даже при скромном дебите реки вряд ли потребует дополнительных мероприятий по очистке сточных вод.

Единственное возникающее при этом опасение заключается в возможности вредного влияния на варку той части органических веществ, которые будут принесены в кислоту слабыми промывными водами. Количество этих веществ невелико и не превысит 10% от общего количества органических веществ, заключенных в исходном щелоке.

Имеющийся в сульфитно-целлюлозном производстве опыт работы «с перепуском» позволяет надеяться, что приготовление кислоты на слабом промывном щелоке не повлечет за собой неприятных последствий.

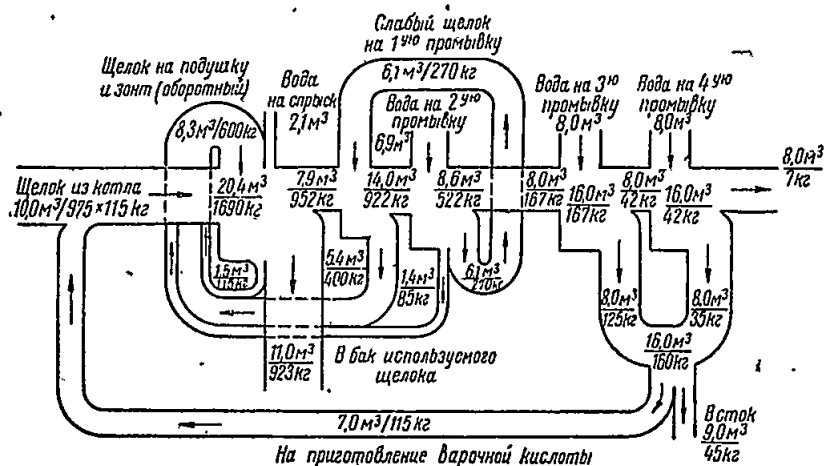


Рис. 2. Баланс жидкости и органических веществ на 1 т целлюлозы при использовании слабых промывных вод на приготовление кислоты.

Действительно, законченные в настоящее время лабораторные опыты показали, что добавка щелоков в пределах даже до 20—25% не ухудшает существенно хода варочного процесса и качества целлюлозы.

Повторяемые в производственных условиях на Сясьском комбинате опыты с введением в кислоту до 10% от заключенных в щелоке органических веществ также позволяют считать, что указанное выше использование хвостовых промывных вод вполне допустимо без вреда для качества целлюлозы.

Введение ступенчатой промывки, помимо значительной эффективности, весьма просто и легко осуществимо, не нарушает ни в коей мере существующих приемов работы и не требует сколько-нибудь значительных капиталовложений.

На рис. 3 приведена принципиальная схема сцезного хозяйства, из которой видно, что добавочное оборудование при методе ступенчатой промывки с использованием «хвоста» промывных вод ограничивается баками для слабого оборотного щелока с соответствующей коммуникацией и градирней с холодильником для охлаждения «хвоста» перед подачей его на турмы.

Определить размеры капиталовложений, потребных для перехода на ступенчатую промывку, было бы затруднительно, ибо они зависят от индивидуальных особенностей каждого завода; однако нетрудно видеть, что они не могут быть значительны и должны быстро окупиться за счет получаемых при осуществлении этого простого мероприятия выгод.

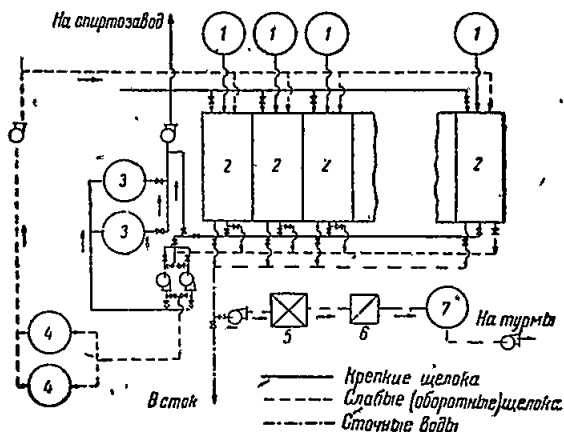


Рис. 3. Схема сцезного хозяйства при использовании слабых промывных вод.

1 — варочные котлы; 2 — сцезки; 3 — баки для крепких щелоков; 4 — баки для слабого оборотного щелока; 5 — градирня; 6 — холодильник; 7 — бак для сточных вод.

Рассматривая предложенный нами ступенчатый способ промывки в сцезках (или котлах) как рационализаторское мероприятие, позволяющее просто и дешево, без нарушения существующего технологического процесса, получить весьма значительный производственно-экономический эффект и на основании этого подлежащее немедленному внедрению, полагаем вместе с тем, что целлюлозная промышленность не должна остановиться на достигнутом.

Существующий опыт промывки сульфатной целлюлозы создает достаточные предпосылки для широкого экспериментирования по перенесению некоторых методов промывки сульфатной целлюлозы в производство сульфитной целлюлозы.

К числу обещающих наибольший успех можно отнести промывку на вакуум-фильтрах и шнек-прессах; опытное воспроизведение этих методов также представляется наименее сложным и связано с меньшими затратами по сравнению с наиболее распространенным в производстве сульфатной целлюлозы видом промывки — в диффузорах. Большой объем и громоздкость последних, наряду с коррозионными свойствами сульфитного щелока, заставляют опасаться, что этот способ промывки, несмотря на его высокую эффективность, окажется слишком дорогим и не оправдает связанных с ним крупных затрат.

Наоборот, промывка на вакуум-фильтрах или шнек-прессах значительно изящнее и проще позволяет разрешить задачу промывки в непрерывном процессе.

При современных достижениях техники машиностроения и вакуум-фильтры и шнек-прессы представляют собой вид вполне освоенной несложной аппаратуры, обладающей при малых габаритах и весе высокой производительностью и широко используемой для целей промывки.

Мы полагаем, что эти соображения, в связи с актуальностью задачи максимального отбора щелока, являются достаточным основанием к тому, чтобы наша целлюлозная промышленность приступила к более смелому и широкому экспериментированию, первым этапом которого должна явиться сравнительная оценка различных способов и проектирование опытной установки на одном из действующих заводов.

Пора, наконец, освоить ту простую истину, что в цепи вопросов, связанных с проблемой обезвреживания и использования сульфитных щелоков, вопрос о полноте отбора щелока имеет решающее значение, определяющее собой всю дальнейшую схему использования и обезвреживания, и что дальнейшее игнорирование этого вопроса недопустимо.

Обращаясь к вопросу о качестве сульфитного щелока, следует в первую очередь упомянуть о его начальной концентрации, определяемой условиями варки. Естественно, что чем выше начальная концентрация щелока в котле, тем легче, при любых методах промывки, добиться повышения концентрации используемого щелока и увеличения степени его использования.

Поэтому, все мероприятия, которые могут повысить начальную концентрацию, следует с этой точки зрения приветствовать. К счастью, большинство из них вполне рациональны и с точки зрения интересов целлюлозного производства.

Среди них могут быть отмечены такие, как варка с непрямым обогревом и принудительной циркуляцией, искусственное уплотнение, применение отяжки, горячая регенерация и т. п. Все эти

мероприятия не нуждаются в особой рекомендации и находятся в стадии более или менее успешного внедрения, поэтому нет нужды особо на них останавливаться.

Рассмотрим еще факторы, которые связаны с «облагораживанием» щелоков, понимая под этим улучшение некоторых специфических свойств щелока, особо интересных с точки зрения применений к нему в дальнейшем методов обработки.

В связи с тем, что, по условиям народнохозяйственной конъюнктуры нашей страны, получение спирта следует рассматривать как первую обязательную стадию переработки, практический интерес для нас должно представить в первую очередь повышение в щелоке содержания сбраживаемых сахаров.

Необходимость использования оставшейся барды, в зависимости от способа использования, также может предъявлять к качеству последней те или иные требования, которые в той или иной мере могут быть учтены в технологическом процессе производства целлюлозы.

Для характеристики состава щелоков приведем средние (8—10 варок) данные анализов щелока с нескольких наших заводов (табл. 1). Пробы во всех случаях отбирались из котла перед выдувкой массы в сцезу или перед дачей воды в котел в случае вымывки; таким образом эти данные во всех случаях характеризуют так называемый исходный щелок. Как видно, щелока различных заводов обнаруживают некоторые колебания по содержанию сухого остатка, определяемые не столько разной жесткостью целлюлозы, сколько условиями работы, разным объемом закачиваемой кислоты, расходом пара, способом отдувок и пр., и имеют довольно постоянное содержание сахаров, отнесенное к сухому остатку.

Повышенным содержанием сахаров отличается щелок Кондопожского комбината и, наоборот, исключительно низким фабрики «Сокол». Процент сбраживаемых сахаров остается довольно постоянным и колеблется в пределах 62—66% от общего их количества в щелоке.

В другом месте («Бум. Пром.» № 8, 1940 г.) нами было показано на этом материале влияние некоторых факторов варки на содержание в щелоке сахаров.

Количество сахара в щелоке в основном возрастает: 1) с увеличением степени провара целлюлозы; 2) с ускорением варки за счет повышения конечной температуры; 3) с понижением содержания извести в кислоте при одном и том же объеме кислоты на единицу древесины; 4) с уменьшением объема кислоты на 1 т древесины при одном и том же содержании извести в кислоте.

Таблица 1

| Наименование предприятия | Жесткость пемалозы, по Брэнкману | Плотность (в $\text{В}_2\text{O}_3$) (при 20°C) | Удельный вес (при 20°C) | Сухой остаток (в г/л) | Органическая часть су- хого остатка (в г/л) | Зона (в г/л) | СаО в кислоте (в %) | Весь SO_2 в кислоте (в %) | Кислоты на 1 т абс. су- хой древесины (в м^3) | Древесина (в кг) | Конечная температура варки (в $^\circ\text{C}$) | Продолжительность варки (в час. и мин.) | Общее содержание саха- ров (в г/л) | Содержание сброженных млх сахаров (в %) | Выход саха- ров (в %) | |
|-----------------------------|-------------------------------------|--|--|-----------------------|--|--------------|---------------------|------------------------------------|--|------------------|---|--|---------------------------------------|--|--------------------------|------------------------------------|
| | | | | | | | | | | | | | | | к сухой остатку | к органич. части сухого остатка |
| Кондопожский комбинат | 95 | 5,07 | 1,049 | 103,1 | 91,45 | 11,63 | 0,81 | 4,60 | 4,8 | 59 | 145 | 9—45 | 25,9 | 63,7 | 25,2 | 28,3 |
| Дубровский | 104 | 5,30 | 1,047 | 105,1 | 95,24 | 9,86 | 1,13 | 5,10 | 4,7 | 53 | 146 | 8—25 | 22,5 | 63,9 | 21,6 | 23,6 |
| Балахинский | 94 | 5,20 | 1,049 | 106,8 | 94,10 | 12,70 | 0,95 | 5,51 | 4,3 | 41 | 142 | 11—10 | 23,4 | 65,0 | 21,8 | 24,9 |
| Окуловский | 85 | 5,90 | 1,051 | 115,1 | 102,40 | 12,70 | 1,06 | 4,80 | 3,3 | 35 | 148 | 9—00 | 25,3 | 66,8 | 22,2 | 24,8 |
| Каменский | 90 | 4,80 | 1,041 | 92,3 | 77,64 | 11,40 | 1,08 | 3,65 | 5,2 | 56 | 147 | 11—20 | 20,9 | 66,5 | 22,0 | 25,8 |
| Съездловский завод... | 75 | 5,40 | 1,050 | 111,1 | 97,80 | 13,30 | 1,06 | 4,60 | 5,0 | 53 | 143 | 13—40 | 21,9 | 61,9 | 19,8 | 22,4 |
| Соколовский комбинат.. | 91 | 4,70 | 1,043 | 98,3 | 86,30 | 12,00 | 1,10 | 3,15 | 5,5 | 60 | — | — | 14,4 | 62,4 | 14,5 | 16,8 |

Поскольку степень провара целлюлозы определяется принятым ассортиментом завода и не может широко изменяться по произволу, а влияние конечной температуры варки относительно незначительно, основным фактором для повышения содержания сахаров остается признать уменьшение содержания СаО в кислоте.

Варка с уплотнением щепы и принудительной циркуляцией, уменьшая объем задаваемой на варку кислоты, также будет, очевидно, благоприятно сказываться на выходе сахаров, при условии сохранения одного и того же содержания извести в кислоте.

С другой стороны, однако, хорошо известно, что уменьшение содержания связанной SO_2 ведет к понижению выхода и ухудшению механических свойств целлюлозы и не может быть поэтому допущено ниже некоторого предела.

Таким образом интересы спиртового производства вступают здесь в противоречие с интересами целлюлозного производства, и существующая практика принуждена придерживаться некоторого среднего пути. Интересное разрешение этого противоречия было недавно предложено проф. Хегглюндом в виде двухступенчатой варки. Об этом более подробно сообщалось в упомянутой выше статье, что позволяет ограничиться здесь лишь самым кратким изложением основных положений.

Способ проф. Хегглюнда состоит в том, что варка в обеих ступенях производится при низком содержании СаО в кислоте, в результате чего соответственно увеличивается выход сахаров.

Спуск щелока после 1-й ступени предохраняет перешедшие в раствор сахара от разрушения, а введение в котел свежей кислоты для проведения 2-й ступени восполняет убыль СаО в количестве, достаточном для завершения варки.

Отсылая интересующихся деталями к указанной выше статье автора (см. также статью Нилена в «Sv. Papper Tidning» 15/XII, 1939 г.), приведем здесь одну из заключительных таблиц, характеризующих сравнительные результаты обыкновенной и двухступенчатой варок целлюлозы средней жесткости (число Роэ — 4).

Приведенные в табл. 2 цифры с достаточной убедительностью свидетельствуют о следующем.

1. Двухступенчатая варка даже с кислотой, содержащей 0,4% СаО, позволяет получить целлюлозу, по механическим свойствам не уступающую целлюлозе обычной варки (1,0% СаО в кислоте).

2. Выход целлюлозы при двухступенчатой варке несколько выше, чем при обычной одноступенчатой, что, впрочем, должно быть отнесено главным образом за счет эвакуирования, которое, разумеется, может быть применено и при одноступенчатой варке.

Таблица 2

| Содержание СаО и кислоте (в %) | Выход целлюлозы (в %) | Разрывная длина (в км) | Сопротивление про- дливанию | Сопротив- ление удару | Выход спирта (в л) | |
|--------------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------|----------------------------|------------------|
| | | | | | на 1 м ³ щелока | на 1 т целлюлозы |
| Одноступенчатая варка | | | | | | |
| 1,0 | 47,5 | 9,0 | 58 | 92 | 14,0 | 57 |
| 1,3 | 50,0 | 10,5 | 72 | 82 | 10,1 | 37 |
| Двухступенчатая варка | | | | | | |
| 0,4 | 45,0 | 9,0 | 58 | 91 | 10,8 | 112 |
| 0,5 | 48,5 | 9,0 | 62 | 90 | 10,0 | 91 |
| 0,6 | 49,5 | 10,0 | 88 | 86 | 9,0 | 85 |
| 0,7 | 50,0 | 10,5 | 73 | 83 | 7,0 | 66 |

3. Выход спирта на 1 т целлюлозы почти вдвое выше при двухступенчатой варке. При этом, однако, нужно иметь в виду, что выход для одноступенчатой варки определен в предположении, что на использование направляется лишь та часть щелока, которая свободно стекает из котла по окончании варки, без участия промывки, и составляет всего около 50% от общего объема щелока в котле, как это, впрочем, обычно и имеет место в современной практике.

Количество используемого щелока в случае двухступенчатой варки принято из расчета, что после 1-й ступени стекает 75%, после 2-й ступени — 50% от щелока, находящегося в котле.

Что касается содержания сахаров в щелоке, то, в зависимости от условий, оно колеблется в щелоке 1-й ступени от 30 до 44 г/л, а в щелоке 2-й ступени — от 14 до 20 г/л. Интересно при этом отметить, что щелока от варки с более высоким содержанием СаО в котле (0,7%) не только имеют пониженное содержание сахара, но и дают относительно меньший выход спирта. Опыт инвертирования показал, что, применяя последнее, можно увеличить выход спирта весьма значительно и что, следовательно, сахара в щелоке в этом случае состоят в значительной мере из высших сахаров.

Таким образом весьма существенное повышение выхода спирта при двухступенчатой варке, повидимому, является несомненным при сохранении качества целлюлозы, и для окончательной оценки способа требуется лишь проверка его в производственных условиях. При этом несомненно возникнут некоторые осложнения, снижающие общую эффективность способа и в конечном счете приводящие к повышению себестоимости спирта.

К числу главнейших из них нужно отнести вопросы приготовления кислоты и удлинения оборота котла, что будет иметь своим следствием понижение производительности как по целлюлозе, так — относительно — и по спирту. Следует ожидать также некоторого увеличения расхода пара и серы.

Для характеристики тех тенденций, которые намечаются в иностранной технике, в связи с широко дебатированным, особенно в шведской литературе, вопросом о повышении выходов спирта, надлежит также упомянуть о способе Иогансона, предлагающего варку с «переваром», степень которого, по мысли автора, может колебаться от очень мягкой целлюлозы, еще пригодной для производства неответственных сортов бумаги, до нацело переваренной целлюлозы, использование которой возможно в виде корма для скота.

Не опровергая здесь принципиальных положений Иогансона, мы полагаем, однако, что вопрос о целесообразности использования варки «с переваром» и тем более с получением кормовой целлюлозы в наших условиях стоит совершенно иначе, чем в шведских. Остро нуждаясь в увеличении своих ресурсов в моторном топливе и производя целлюлозу в подавляющем количестве на экспорт, сокращение которого в военное время неизбежно, Швеция может ставить вопрос о развитии спиртового производства в ущерб или за счет производства целлюлозы, тогда как в условиях нашего Союза такая постановка вопроса несомненно не приемлема.

С этой точки зрения сомнительна актуальность и таких мероприятий, как, например, переключение сульфитно-целлюлозных заводов на гидролиз древесины или варки целлюлозы с минеральными кислотами и т. п.

Переходя к выводам, которые могли бы быть сделаны из краткого обзора вопроса о повышении количества редуцирующих веществ в сульфитном щелоке, следует прежде всего признать, что наша целлюлозная промышленность до сего времени не уделяла этому вопросу должного внимания.

Между тем, совершенно несомненно, что целлюлозники без какого-либо ущерба для интересов целлюлозного производства, а часто и с пользой для последнего, располагая рядом мероприятий, позволяющих значительно повысить содержание сахаров в щелоке и, следовательно, увеличить выход спирта.

Несомненно, что соответствующим подбором щелочных компонентов качество щелока может быть значительно улучшено. Этот должен, наконец, найти свое отражение в научно-исследовательской тематике ближайших дней. Несомненно также, что в настоящее время было бы преждевременно заведомо исключить из плана проработки те или иные из намечающихся тенденций и

что каждая из них может быть в той или иной мере использована в зависимости от местных условий различных предприятий.

Остается еще коротко остановиться на облагораживании щелока, имеющем целью улучшение свойств получаемых из щелока (барды) концентратов или упрощение процессов и устранение возникающих при их проведении затруднений.

С этой точки зрения особый интерес представляет устранение из состава щелока солей кальция, снижающих качество концентратов и обуславливающих явления накипеобразования. Практическое значение при этом может иметь замена кальция в кислоте натрием, отчасти аммонием и магнием.

Благоприятное влияние на варочный процесс замены кальция в варочной кислоте натрием отмечалось неоднократно в литературе и было подтверждено и нашими работами, позволившими одновременно установить, что содержание Na_2O в кислоте может быть без вреда для процесса значительно снижено.

Так, при опытных варках в автоклаве мы могли наблюдать, что целлюлоза, сваренная на кислоте с содержанием 0,5% Na_2O , по качеству не уступает целлюлозе, сваренной на кислоте, содержащей 1% CaO , и значительно превосходит ее по цвету и механическим свойствам при повышении содержания Na_2O до 1%. Таким образом, не ставя перед собой задачи повышения качества целлюлозы против достигаемого обычной варкой с кальциевым основанием, мы имеем возможность ограничить расход натриевых солей на варку, примерно 50 кг Na_2O на 1 т целлюлозы, и таким образом не выходим за пределы расхода щелочи, достигаемого в сульфатном способе лишь при очень хорошей регенерации.

Отсюда допустимо сделать вывод, что при снижении содержания Na_2O в кислоте до указанного выше предела регенерацию затраченной на варку щелочи можно считать необязательной. Этот вывод приобретает еще большую убедительность, если мы примем во внимание упрощение кислотного цеха, ускорение варки и устранение всяких затруднений, связанных в производстве с накипеобразованием, и учтем повышение ценности получаемых из щелока концентратов за счет полного устранения из них солей кальция.

В том случае, если преимущества варки на натриевом основании должны быть использованы в направлении повышения качества целлюлозы, и, следовательно, содержание Na_2O в кислоте будет повышено до 1% Na_2O , переход на варку с натриевым основанием может быть полностью оправдан лишь при условии регенерации затраченных на варку солей натрия, что, естественно, связано с известным усложнением технологического процесса.

Нетрудно, однако, видеть, что при существующих условиях, исключаяющих всякую возможность спуска щелоков в водоемы, это усложнение лишь кажущееся и особенно в тех случаях, когда способом утилизации является сжигание и когда, следовательно, регенерация минеральной части должна необходимо сопровождать процесс сжигания органической части, что, как известно, невозможно при обычной варке с кальциевым основанием.

Основываясь на этих соображениях, мы считали своевременным подвергнуть изучению варку на натриевом основании и начали наши исследования с применения натриевого основания для варки сосновой древесины сульфитным способом.

Добившись вполне удовлетворительных результатов в условиях производства, мы немедленно приступили к предварительной проработке некоторых вопросов, связанных с регенерацией солей натрия из сульфитного щелока. Работа еще не закончена, однако полученные результаты дают право с уверенностью утверждать, что зольная часть сульфитно-натриевого щелока может быть с успехом направлена: 1) либо взамен каустика на облагораживание целлюлозы при наличии цеха облагораживания целлюлозы, что, кстати сказать, представляет ныне весьма распространенный случай; 2) либо взамен сульфата для восстановления потерь щелочи в сульфатном производстве, в случае комбинирования последнего с сульфитным, что в нашей практике еще не имеет места, но представляет собой немалый интерес; 3) либо, наконец, на получение бисульфита натрия, возвращаемого на варку. Удовлетворительное разрешение последней задачи, как и следовало ожидать по имеющемуся в этом вопросе опыту, встретило наибольшие затруднения, разрешение которых, однако, на основании проделанной нами работы отнюдь не представляется нам безнадежным.

Таким образом мы полагаем, что в общей проблеме сульфитного щелока варка на натриевом основании, удовлетворяя одновременно некоторым специфическим требованиям целлюлозного производства, также должна занять свое определенное место и поэтому не должна быть забыта в тематике вопросов, требующих дальнейшей исследовательской работы.

В этом убеждает нас и пример иностранной практики, не перестающей уделять внимание вопросам сульфитной варки с иным, чем CaO , основанием.

С этой точки зрения большой интерес представляет опубликованная в «Paper Trade Journal», 11/IV, 1940 г., статья Томлинсона, печной агрегат которого получил в течение последних нескольких лет широкое применение при регенерации сульфатных щелоков. Повидимому, работая в области использования своего агрегата для сжигания сульфитного щелока, Томлин-

Он неизбежно столкнулся с хорошо известными затруднениями при упаривании и сжигании щелока. Это обстоятельство натолкнуло его на мысль заменить кальций в кислоте магнием, и упомянутая статья его является отчетом по широко поставленному эксперименту, предпринятому в этом направлении.

Как видно из приведенных в его статье данных, накипеобразование в выпарном аппарате почти прекратилось, причем анализ образовавшегося тонкого слоя накипи показал, что она почти нацело состояла из гипса, образовавшегося, по мнению Томлинсона, за счет случайного проникновения в щелок солей кальция.

Особо интересным оказалось то обстоятельство, что сульфат магния, в условиях сжигания в печи Томлинсона, не восстанавливается в сульфид, а почти количественно разлагается на MgO и SO_2 , что позволяет собрать почти весь магний в легко утилизируемой форме и регенерировать значительнейшую часть перешедшей в щелок серы.

Помимо этого, по утверждению Томлинсона, на 1 т целлюлозы может быть получено около 4 т избыточного пара, остающегося за покрытием расхода его на выпарку щелока и его распыление в печи.

Таково вкратце описание рекомендуемой Томлинсоном схемы. Сказанного достаточно, чтобы судить о том внимании, которого она несомненно заслуживает.

В заключение следует еще раз подчеркнуть, что разрешение задач по использованию щелока и обезвреживанию стоков возможно лишь при условии тесного сотрудничества между целлюлозной и сульфитно-гидролизной отраслями промышленности. Мы не сомневаемся, что, сочетая свои интересы с интересами сульфитно-гидролизной промышленности, целлюлозная промышленность будет отпускать последней и больше и лучшего качества щелока.

НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ СУЛЬФИТНЫХ ЩЕЛОКОВ

Сульфитный щелок, поступающий с целлюлозных заводов, в зависимости от режима варки и от метода отбора его на сжегах, содержит в различных количествах свободные минеральные и органические кислоты.

По данным Кросса [1] в щелоке содержится от 1,2 до 2,8% органических кислот; при этом отношение между муравьиной и уксусной кислотами составляет 1 : 4.

По исследованиям Кенига [2] содержание органических кислот колеблется между 0,14 и 0,73%, а отношение между муравьиной и уксусной кислотами от 1 : 6 до 1 : 14.

Партанский и Бенсон [3] установили, что в 1000 мл различных образцов исследованных ими щелоков содержится сернистой кислоты от 1,39 до 5,42 г, муравьиной от 0,63 до 1,19 г и уксусной от 4,28 до 5,22 г, т. е. сернистой кислоты содержится от 29 до 64% общего веса кислот, а органических — от 36,0 до 71,3%.

Немилов [4] приводит результаты анализов щелока Камского целлюлозного завода. Щелок взят непосредственно из варочного котла. В 1000 мл найдено 0,84 г сернистой кислоты и 6,0 г органических кислот в пересчете на уксусную; в щелоке, взятом со сжег, сернистой кислоты обнаружено 0,24 г, а органических кислот — 2,6 г. Таким образом сернистой кислоты в первом случае имеем 21,0% от всех кислот, а во втором — только 14,0%.

По нашим данным, в щелоке Камского целлюлозного комбината сернистой кислоты, определяемой прямым титрованием иодом, содержится от 0,13 до 0,19 г в 1000 мл (от 5,3 до 11,0% от всех кислот), а в щелоке Дубровского комбината, взятом непосредственно из варочного котла, сернистой кислоты содержится 1,16 г в 1000 мл (22 % от общего веса кислот) и органических кислот 4,0 г.

Известно, что сернистая кислота, являясь сильным ядом для дрожжей, останавливает процесс брожения. Хегглюнд [5], основываясь на литературных данных, считает, что 0,1 г/л сернистой кислоты вызывает полное отмирание дрожжей. Для удаления сернистой и органических кислот и создания благоприятных условий для брожения щелоки подвергаются продуванию воздухом и нейтрализации.

В качестве наиболее доступных нейтрализующих агентов в заводской практике пользуются известковым молоком и измельченным карбонатом кальция.

Выбор и порядок применения нейтрализующих агентов до сих пор не стабилизирован, и по этому вопросу в литературе имеются довольно разноречивые мнения.

Фот [6] указывает, что при нейтрализации известковым молоком происходит быстрое насыщение кислот, а выделяющийся нейтральный сернистокислый кальций и сернокислый кальций лучше осаждаются из щелока, чем при нейтрализации карбонатом кальция.

Хегглюнд [5] считает, что применение одной известки вызывает разрушение сахаров за счет местного перещелачивания, и щелока, нейтрализованные одной известью, крайне трудно осветляются. При нейтрализации же одним карбонатом, в тонко измельченном виде, разрушение сахаров устраняется, но при этом происходит гипсация ректификационных колонн. Для устранения этих недостатков, вызываемых нейтрализацией каждым из агентов в отдельности, нейтрализацию в условиях производства ведут смесью известки и карбоната кальция в молекулярном соотношении 1:3.

При этом на одних заводах нейтрализация осуществляется вначале известковым молоком, а донейтрализация — карбонатом кальция; на других же — наоборот.

Для внесения в этот вопрос определенной ясности, настоящей работой имелось в виду, главным образом, изучить процесс нейтрализации сульфитного щелока с точки зрения наиболее полезного использования нейтрализующего агента, оставляя в стороне вопрос изменения редуцирующих веществ, так как он будет рассматриваться особо.

На Сясьском спиртозаводе одновременно с закачкой щелока в нейтрализационную башню задавалось для нейтрализации кислот известковое молоко и производилось продувание воздухом в течение 30—45 мин. После этого определялась кислотность, и донейтрализация осуществлялась тонко измельченным карбонатом кальция. Этот порядок нейтрализации оправдывался тем, что донейтрализация таким мягким реагентом якобы сохраняла сахара от разрушения.

Однако анализы щелока до и после нейтрализации показывают, что количество редуцирующих веществ уменьшается от 3 до 6%. Что касается использования нейтрализующего агента, то опытными работами установлено, что, при принятом соотношении 23% CaO в известки и 77% в известняковой муке, полезное использование нейтрализующего агента в пересчете на CaO составляет 73%, а по данным завода в отдельные месяцы не превы-

шло 60—65%. На Камском заводе, где нейтрализация осуществлялась также смесью известкового молока и карбоната кальция в примерном соотношении 1:3, использование извести составляет около 76% от теоретического. В отличие от Сясьского, на Камском заводе нейтрализация производится вначале карбонатом кальция, а донейтрализация известковым молоком. Казалось бы, что в силу этого использование нейтрализующего агента должно быть более полным, чего фактически не наблюдается. Основными причинами плохого использования нейтрализующего агента на Камском заводе являются следующие.

1. Крайне недостаточное перемешивание щелока воздухом в период его нейтрализации (на Сясьском заводе на 1 м³ щелока давалось 4 м³ воздуха, на Камском — только 0,64 м³).

2. Распределительное устройство для воздуха опущено не в нижнюю конусную часть нейтрализатора, а в верхнюю, на уровне сопряжения цилиндрической части с конусной, что не обеспечивало достаточного перемешивания.

3. На Сясьском заводе одновременно с закачкой щелока подавался и нейтрализующий агент, тогда как на Камском заводе перед нейтрализацией щелок продувается в течение 50 мин. воздухом. При продувке свободная сернистая кислота частично удаляется, в силу чего соотношение сильных кислот к слабым меняется в сторону уменьшения первых.

Для более детального изучения вопросов, связанных с использованием нейтрализующего агента, были проведены опыты как в условиях производства, так и на специально устроенном для этой цели нейтрализаторе. Опыты проводились с нейтрализацией одним карбонатом кальция, одной известью, а также их смесью.

1. НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ КАРБОНАТОМ КАЛЬЦИЯ

В табл. 1 приведены результаты опытов по нейтрализации щелока при 55° С чистым карбонатом кальция, проведенных на опытном нейтрализаторе с полезной емкостью около 60 кг щелока, при перемешивании в течение 15 мин. ручной мешалкой. Из таблицы видно, что при условии применения чистого карбоната кальция, просеянного через сито, имеющее 1000 отверстий на 1 см², коэффициент использования его составляет 0,69, или необходимый избыток 145% от теоретических расчетов.

Данные табл. 2 относятся также к работе на опытном нейтрализаторе, проведенной в идентичных условиях, с той лишь разницей, что для этой серии опытов карбонат кальция содержал от 91 до 97% CaCO₃ и от 2,5 до 4,7% MgO.

Таблица 1

| № опыта | Количество ще- лочка (в кг) | Кислотность (в °Д) | | Нейтрализован кислот (в %) | Требуется СаО (в г) | Дано на нейтрализацию | | | Коэффициент использования СаО |
|--------------|--------------------------------|--------------------|----------|-------------------------------|------------------------|-------------------------|-----------------------------|---|-------------------------------------|
| | | начальная | конечная | | | СаСО ₃ (в г) | в пересчете на СаО (в г) | от теорети- ческих расче- тов (в %) | |
| 1 | 58,4 | 1,06 | 0,16 | 85 | 73,7 | 200,7 | 105,4 | 143 | 0,70 |
| 2 | 59,0 | 1,16 | 0,17 | 86 | 81,7 | 228,4 | 119,3 | 146 | 0,63 |
| 3 | 59,0 | 1,48 | 0,32 | 69 | 95,7 | 266,6 | 152,0 | 146 | 0,66 |
| Среднее..... | | | | | | | | 145 | 0,69 |

Таблица 2

| № опыта | Количество ще- лочка (в кг) | Кислотность (в °Д) | | Нейтрализован кислот (в %) | Требуется СаО (в г) | Дано на нейтрализацию | | | Коэффициент использования СаО |
|--------------|--------------------------------|--------------------|----------|-------------------------------|------------------------|-------------------------|-----------------------------|---|-------------------------------------|
| | | начальная | конечная | | | СаСО ₃ (в г) | в пересчете на СаО (в г) | от теорети- ческих расче- тов (в %) | |
| 1 | 59,5 | 0,98 | 0,23 | 77 | 62,5 | 250 | 130 | 204 | 0,48 |
| 2 | 52,6 | 1,30 | 0,25 | 81 | 77,4 | 290 | 151 | 195 | 0,51 |
| 3 | 55,1 | 1,20 | 0,20 | 83 | 77,1 | 290 | 151 | 192 | 0,51 |
| 4 | 50,0 | 1,06 | 0,18 | 83 | 61,6 | 260 | 135 | 220 | 0,46 |
| Среднее..... | | | | | | | | 204 | 0,49 |

Из опытов видно, что для нейтрализации кислот потребовался избыток карбоната кальция в 204%, или коэффициент использования составил 0,49 вместо 0,69 при работе с чистым карбонатом.

Уменьшение коэффициента использования явилось следствием плохого помола карбоната кальция, так как контрольное просеивание через сито с 1000 отверстиями на 1 см² показало 15% недомола.

Надо полагать, что основными причинами низкого коэффициента использования укрупненных частиц карбоната кальция является быстрое осаждение их на дно нейтрализатора и обволакивание их поверхности нерастворимыми продуктами реакции,

а также коллоидальными пленками, легко образующимися в сульфитном щелоке при приближении к $pH = 5$ и выше, что не обеспечивает полного химического взаимодействия реагента с кислотами.

Для проверки результатов, полученных на опытном нейтрализаторе, было проведено 5 заводских нейтрализаций, которые проводились в производственных условиях на Камском спиртозаводе.

Для нейтрализации применялся карбонат кальция, приготовленный из мрамора, с содержанием 51,0% CaO . Ситовой анализ показывал от 5 до 8% недомола. Температура поступающего щелока колебалась в пределах 58—62°.

Перед нейтрализацией щелок перемешивался в течение 50 мин. сжатым воздухом, нагнетаемым в башню компрессором производительностью 3 m^3 в 1 мин. Подача воздуха в нейтрализатор продолжалась также в период нейтрализации и в течение 15 мин. после нейтрализации. Продолжительность перемешивания в среднем составляла 3 часа.

Воздуха за это время давалось 540 m^3 , или 2,7 m^3 на 1 m^3 щелока. Считая, что площадь поперечного сечения нейтрализационной башни Камского завода равна 28,3 m^2 , на 1 m^2 сечения ее в минуту давалось 0,11 m^3 воздуха.

Результаты опытов, изложенные в табл. 3, показывают, что в условиях производства карбоната кальция израсходовано 244% от теоретически необходимого, или коэффициент использования составил только 0,41%.

Таблица 3

| Оборот башни | Количество щелока (в m^3) | Кислотность (в °Д) | | Нейтрализовано кислот (в %) | Требуется CaO (в kg) | Дано на нейтрализацию | | | Коэффициент использования CaO |
|--------------|------------------------------|--------------------|----------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | | начальная | конечная | | | $CaCO_3$ (в kg) | в пересчете на CaO (в kg) | от теоретических расчетов (в %) | |
| 1 | 235 | 1,38 | 0,21 | 83 | 383 | 1980 | 1040 | 272 | 0,37 |
| 2 | 235 | 1,41 | 0,28 | 80 | 380 | 1800 | 946 | 250 | 0,40 |
| 3 | 235 | 1,20 | 0,23 | 81 | 326 | 1620 | 870 | 267 | 0,37 |
| 4 | 235 | 1,50 | 0,20 | 87 | 437 | 1704 | 895 | 205 | 0,49 |
| 5 | 235 | 1,30 | 0,20 | 85 | 370 | 1600 | 840 | 227 | 0,44 |
| Среднее..... | | | | | | | | 244 | 0,41 |

При изучении процесса насыщения кислот карбонатом кальция было установлено, что только при нейтрализации первых 50% кислот, содержащихся в щелоке, коэффициент использования

CaCO_3 , составляет 0,85 (рис. 1), после чего он начинает быстро падать, и под конец нейтрализации снижается до 0,25. Всего вероятнее это объясняется тем, что в первую очередь связы-

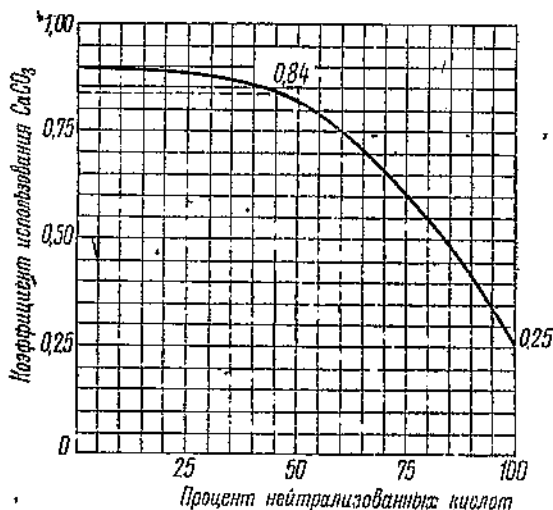


Рис. 1. Коэффициент использования карбоната кальция в зависимости от нейтрализации сульфитных щелоков.

ваются более сильные минеральные и органические кислоты, а реакция между карбонатом кальция и слабыми кислотами при сравнительно малой концентрации их идет с трудом.

II. НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ ИЗВЕСТКОВЫМ МОЛОКОМ

Для установления коэффициента использования извести так же, как и в предыдущих экспериментах, был использован опытный нейтрализатор. Нейтрализация проводилась известковым молоком плотностью 10°Be в таких же сравнимых условиях, как и при нейтрализации карбонатом кальция. Температура щелока 55°C .

Данные табл. 4 показывают, что нейтрализация полностью заканчивается при избытке извести в 110% от теоретических расчетов, или коэффициент использования ее составляет 0,914.

Аналогичные результаты были получены и в заводских условиях (табл. 5).

Опыты проводились на нейтрализационной башне № 3 Камского завода.

Таблица 4

| № опыта | Щелока (в кг) | Кислотность (в °Д) | | Нейтрализовано кислот (в %) | Требуется СаО по теоретическим расчетам (в г) | Дано на нейтрализацию | | Коэффициент использования СаО |
|--------------|---------------|--------------------|----------|-----------------------------|---|-----------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| | | начальная | конечная | | | 100% СаО (в г) | от теоретических расчетов (в %) | |
| 1 | 59,4 | 0,85 | 0,16 | 81 | 57,4 | 63,8 | 111,0 | 0,90 |
| 2 | 60,0 | 1,00 | 0,17 | 83 | 69,5 | 75,6 | 109,0 | 0,92 |
| 3 | 60,0 | 1,03 | 0,25 | 76 | 65,5 | 71,2 | 109,0 | 0,92 |
| 4 | 61,0 | 1,38 | 0,21 | 85 | 99,8 | 110,0 | 110,0 | 0,91 |
| 5 | 59,0 | 1,04 | 0,23 | 78 | 65,0 | 70,5 | 109,0 | 0,92 |
| Среднее..... | | | | | | | 109,6 | 0,914 |

Таблица 5

| № опыта | Щелока в башне с остатком (в кг) | Кислотность (в °Д) | | Нейтрализовано кислот (в %) | Требуется СаО по теоретическим расчетам (в кг) | Израсходовано на нейтрализацию | | | Коэффициент использования СаО | |
|--------------|----------------------------------|--------------------|---------------------|-----------------------------|--|--------------------------------|-----------|-------------------------------------|-------------------------------|-----------------|
| | | до нейтрализации | после нейтрализации | | | известковое молоко | | СаО от теоретических расчетов (в %) | | |
| | | | | | | (в л) | плотность | | | 100% СаО (в кг) |
| 1 | 235 | 1,3 | 0,27 | 80 | 944 | 2400 | 15,1 | 371 | 110 | 0,91 |
| 2 | 235 | 1,1 | 0,18 | 89 | 301 | 3575 | 10,0 | 336 | 112 | 0,90 |
| 3 | 235 | 1,4 | 0,20 | 86 | 396 | 3650 | 12,1 | 438 | 111 | 0,90 |
| 4 | 235 | 0,9 | 0,19 | 79 | 224 | 2200 | 11,2 | 242 | 108 | 0,92 |
| 5 | 235 | 1,3 | 0,20 | 85 | 367 | 1625 | 22,6 | 407 | 112 | 0,90 |
| Среднее..... | | | | | | | | | 111 | 0,91 |

Для нейтрализации применялась известь, содержащая 70% СаО и 15% СаСО₃. Для перемешивания давалось 0,11 м³ воздуха в 1 мин. на 1 м² сечения. Так как процесс нейтрализации известковым молоком продолжался только 30 мин., то всего затрачивалось на продувку воздухом 1 час. 30 мин., или давалось 1,2 м³ на 1 м³ щелока.

Кривая на рис. 2 показывает изменение коэффициента использования извести в зависимости от степени насыщения кислот. Из этой кривой видно, что при нейтрализации первых 50% кислот

коэффициент использования извести составляет в среднем около 0,95, и лишь при нейтрализации остальных 50% заметно уменьшается. Однако, если при применении карбоната кальция коэффициент использования снижался до 0,25, то в данном случае он снижается только до 0,64.

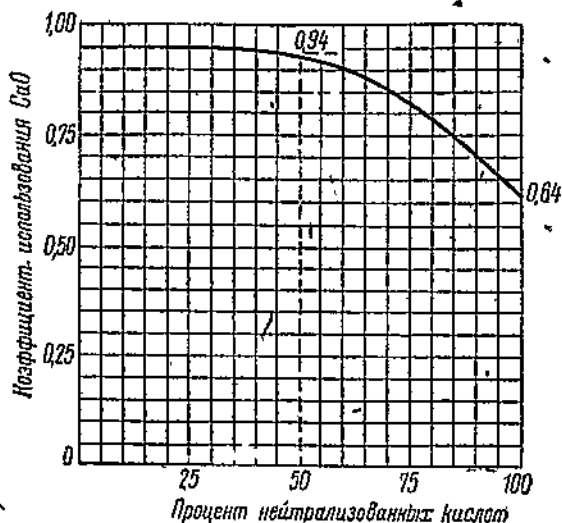


Рис. 2. Коэффициент использования CaO в зависимости от степени нейтрализации сульфитных щелоков.

Это указывает на то, что нейтрализацию щелока выгоднее производить одной известью.

III. НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ СМЕСЬЮ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ И ИЗВЕСТИ

Опыты по нейтрализации смесью карбоната кальция и извести проводились непосредственно на нейтрализационных башнях Камского завода в условиях ранее описанных, при принятом соотношении нейтрализующего агента 1:3 (1 часть CaO в извести и 3 части CaO, содержащегося в карбонате кальция).

Нейтрализацию начинали карбонатом кальция, а продолжали известковым молоком. Температура нейтрализации 60—62° С.

Результаты опытов, изложенные в табл. 6, указывают, что избыток CaO против теоретических расчетов составил 131%, или коэффициент использования равен 0,76.

Таблица 6

| № опыта | Количество щелока (в кг) | Кислотность (в °Д) | | Нейтрализовано кислоты (в %) | Требуется СаО по теоретическим расчетам (в кг) | Дано на нейтрализацию | | | | | Коэффициент использования СаО |
|-------------------|--------------------------|--------------------|----------|------------------------------|--|--------------------------|--------------------|-----------|-----------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | | начальная | конечная | | | СаСО ₂ (в кг) | павестковое молоко | | СаО дано всего (в кг) | СаО от теоретических расчетов | |
| | | | | | | | в л | плотность | | | |
| 1 | 235 | 1,3 | 0,19 | 85 | 373 | 528 | 5500 | 4,7 | 498 | 134 | 0,75 |
| 2 | 235 | 1,4 | 0,20 | 86 | 409 | 573 | 4100 | 5,7 | 505 | 125 | 0,80 |
| 3 | 235 | 1,0 | 0,18 | 82 | 275 | 528 | 1800 | 5,7 | 368 | 134 | 0,75 |
| 4 | 180 | 0,95 | 0,20 | 78 | 245 | 440 | 3600 | 3,7 | 318 | 130 | 0,77 |
| 5 | 235 | 1,1 | 0,17 | 85 | 312 | 530 | 900 | 14,7 | 415 | 133 | 0,75 |
| Среднее | | | | 83 | | | | | | 131 | 0,76 |

IV. ВЛИЯНИЕ ПРОДУВКИ НА СТЕПЕНЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НЕЙТРАЛИЗУЮЩЕГО АГЕНТА

Для удаления сернистой кислоты по способу Мак Ки продувание щелока производится при кипячении до тех пор, пока содержание сернистой кислоты не снизится до 0,35 г на 1000 мл щелока. Но так как сернистая кислота содержится не только в свободном виде, но и в связанном, то процесс нагревания и продувания продолжается довольно долго.

Линдсей и Толенс удаляли сернистую кислоту, вытесняя ее из щелока серной кислотой. Экономически этот способ не оправдал себя, так как без нагревания щелоков содержание сернистой кислоты нельзя понизить до минимума, необходимого для брожения, без прибавления значительного избытка серной кислоты, который должен быть потом нейтрализован.

По способу Марченда щелок, после предварительной обработки серной кислотой и удаления осевших примесей, подогревают, не доводя до точки кипения, а затем направляют в испаритель с пониженным давлением, где часть сернистого газа снова переходит из связанного в свободное состояние. Для перевода свободной сернистой кислоты в серную — щелок окисляют и направляют в бродительное отделение.

По мнению Мак Ки, вышеуказанные американские методы имеют перед шведскими то преимущество, что исключается ней-

трализация и связанное с этим осветление щелоков, что значительно ускоряет процесс. К сожалению, мы не располагаем подробными данными о применении этих способов в заводском масштабе. Все европейские заводы работают исключительно по шведскому методу с применением нейтрализации.

Поскольку на наших сульфитно-спиртовых заводах щелок перед брожением нейтрализуется, продувка воздухом его имеет целью главным образом удалить свободную сернистую кислоту и другие летучие вещества, а также обеспечить надлежащее перемешивание в период нейтрализации.

По данным американской промышленности [7], для условий средней интенсивности перемешивания жидкостей требуется 0,8 м³ воздуха в 1 мин. на 1 м² поперечного сечения аппарата, а для слабого перемешивания — 0,4 м³.

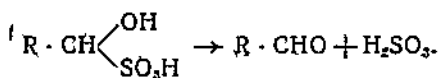
Буевской [8] указывает, что для нормального перемешивания нужно на 1 м³ жидкости 5 м³ воздуха в 1 час при давлении 5 атм.

На наших заводах, как уже указывалось выше, установленные компрессоры не удовлетворяют этим требованиям.

Для того, чтобы установить влияние на полноту удаления сернистой кислоты таких факторов — как температура, продолжительность продувки и интенсивность продувки, были поставлены специальные опыты.

Продувке подвергался щелок, взятый с Дубровского комбината. Кислотность щелока 1,96° Д, удельный вес 1,054. В 1000 мл щелока содержалось 28,6 г РВ, 7,9 г СаО, 110 г сухого остатка и 0,50 г сернистой кислоты.

Предварительные опыты показали, что при продувке 2,5 л воздуха на 1 л щелока в 1 мин. при 40° С в течение 1 часа выдувается 88% всей свободной сернистой кислоты, а при 50° С удаляется вся свободная сернистая кислота и начинается отщепление связанной с альдегидами по схеме:



Во всех случаях количество SO₂, образовавшейся за счет отщепления связанной с альдегидами, определялось прямым путем. Для этого воздух, продуваемый через щелок при различных температурных условиях и скоростях, барботировался через щелочной раствор, где вся сернистая кислота, уносимая воздухом, связывалась с едким натром, образуя сульфит натрия. После подкисления соляной кислотой сернистая кислота определялась количественно иодометрическим методом. Вычисляя свободную сернистую кислоту, определенную в щелоке до опыта, находили ко-

личество SO_2 , образовавшейся за счет связанной с альдегидными группами лигнина и углеводов.

Интенсивность отщепления сернистой кислоты в зависимости от температуры характеризуется прямой, изображенной на рис. 3.

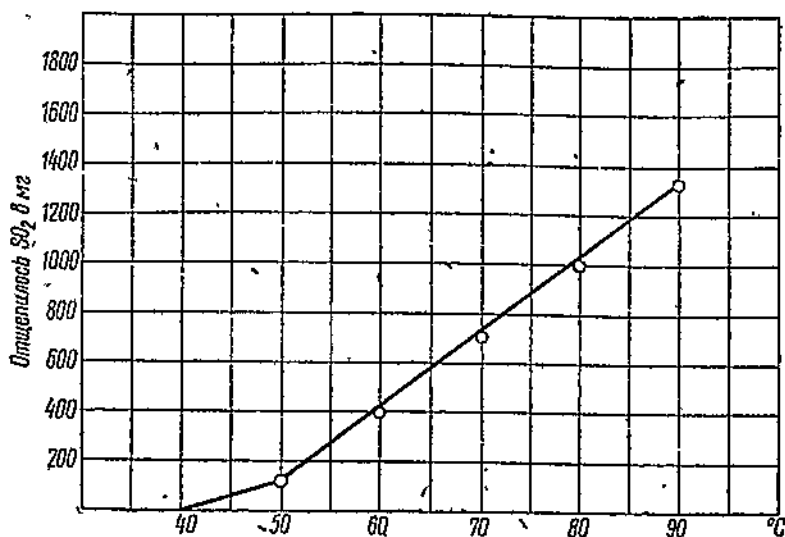


Рис. 3. Влияние температуры щелока на степень отщепления SO_2 при продувке.

Эта прямая показывает, что чем выше температура щелока, тем интенсивнее идет отщепление сернистой кислоты, и оптимальной температурой нейтрализации, способствующей более полному отщеплению сернистой кислоты, надо считать температуру в пределах $80-90^\circ\text{C}$. При этой температуре из щелока удаляется в виде сернистой кислоты 19,0% серы от общего количества ее в щелоке, или 52,0% SO_2 отщепляется от альдегидно-связанной.

На рис. 4 показано влияние продолжительности продувки на степень отщепления слабо связанной сернистой кислоты. Так же, как и в первом случае, на продувку давалось 2,5 л воздуха в 1 мин. на 1 л щелока при температуре 80°C , но переменной величиной являлась продолжительность. Из графика можно убедиться, что продувка щелока при 80°C уже в первые 30 мин. отщепляет значительную часть SO_2 .

На рис. 5 приводится зависимость между количеством воздуха, даваемого на продувку щелоков, и степенью отщепления сернистой кислоты.

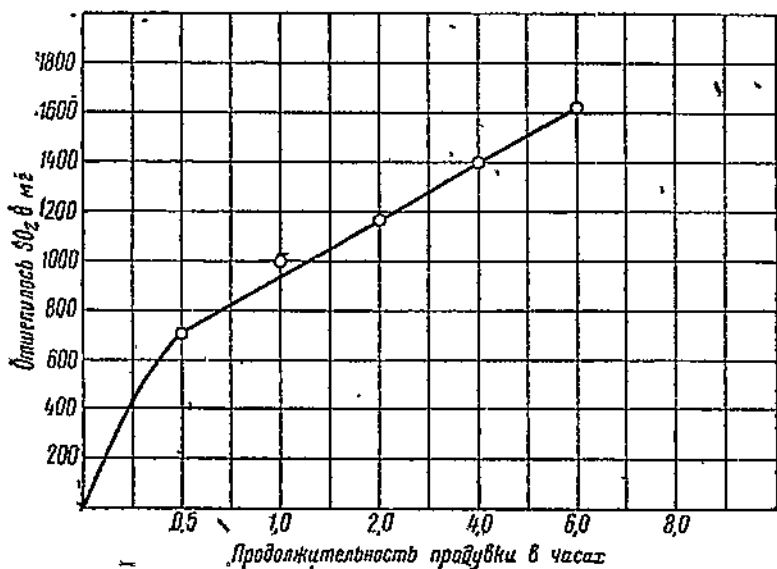


Рис. 4. Влияние продолжительности продувки на степень отщепления SO_2 .

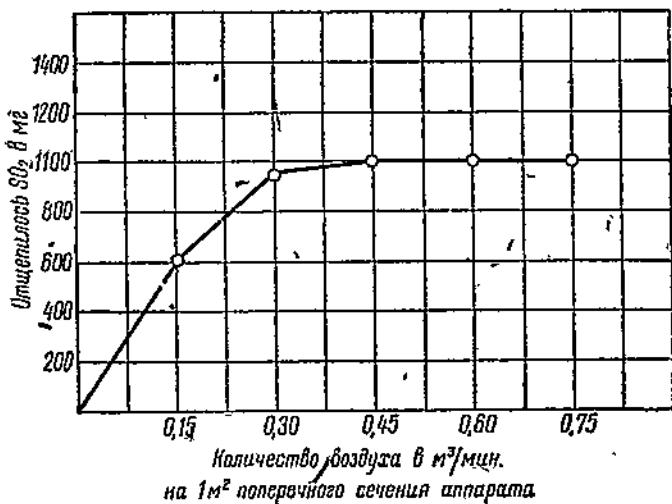


Рис. 5. Влияние количества продуваемого воздуха на степень отщепления SO_2 .

Из кривой видно, что при продувании 1 л воздуха в 1 мин. на 1 л щелока, или $0,15 \text{ м}^3$ на 1 м^2 поперечного сечения аппарата, в течение 1 часа при температуре 80°C отщепляется около 600 мг SO_2 , что составляет около $25,0\%$ альдегидно-связанной SO_2 щелока. Увеличение количества воздуха на продувку может производиться до известного предела. Кривая на рис. 5 совершенно ясно доказывает, что для более полного удаления сернистой кислоты достаточно давать $0,45 \text{ м}^3$ воздуха в 1 мин. на 1 м^2 поперечного сечения нейтрализатора при температуре щелоков 80°C . Дальнейшее увеличение количества воздуха на продувку — нецелесообразно, так как отщепления сернистой кислоты больше не наблюдается.

Во всех случаях в продутом щелоке, независимо от времени продувки и температуры, всегда остается минерально-связанная сернистая кислота в количестве $0,12\text{--}0,15 \text{ г}$ в 1 л, а общая кислотность с $1,96$ снижается только до $1,6\text{--}1,5^\circ \text{Д}$.

V. ОПЫТЫ В УСЛОВИЯХ ПРОИЗВОДСТВА

Для проверки возможного снижения расхода нейтрализующего агента на Камском заводе были проведены опыты в заводских условиях. Нейтрализация проводилась смесью карбоната кальция и извести при следующих изменениях в режиме.

1. Продувку щелока до нейтрализации, а также и в период нейтрализации осуществляли при двух одновременно включенных компрессорах, что обеспечивало подачу воздуха в количестве $5,0\text{--}5,5 \text{ м}^3$ в 1 мин., или на 1 м^2 поперечного сечения нейтрализатора $0,19 \text{ м}^3$. Считая, что весь процесс нейтрализации, включая и продувку, продолжался 2 часа, воздуха давалось до $2,6 \text{ м}^3$ на 1 м^3 щелока в 1 мин. Иными словами, интенсивность перемешивания была увеличена в 2 раза.

2. Соотношение нейтрализующего реагента изменили с таким расчетом, чтобы первые 50% кислот вступали в реакцию с карбонатом кальция, а остальные 50% — с известью. В этом случае соотношение по CaO в извести и карбонату кальция равнялось, примерно $1:2,5$.

3. Распределительное устройство для продувки воздухом было опущено в нижнюю часть конуса нейтрализационной башни.

Результаты опытов, проведенные в этих условиях, представлены в табл. 7, из которой видно, что использование нейтрализующего агента составили 90% против теоретических расчетов.

Увеличение коэффициента использования явилось следствием изменения соотношения нейтрализующего агента в сторону увеличения извести и улучшения условий перемешивания, обеспечив-

Таблица 7

| № опыта | Количество щелока (в кг) | Кислотность (в °Д) | | Нейтрализовано кислот (в %) | Требуется СаО по теоретическим расчетам (в кг) | Дано на нейтрализацию | | | | | Коэффициент использования СаО |
|---------|--------------------------|--------------------|----------|-----------------------------|--|--------------------------|--------------------|-----------|--------------------------------|--|-------------------------------|
| | | начальная | конечная | | | СаСО ₃ (в кг) | Известковое молоко | | всего израсходовано СаО (в кг) | также СаО в теоретических расчетах (в %) | |
| | | | | | | | л | плотность | | | |
| 1 | 235 | 1,3 | 0,17 | 87,0 | 360 | 425 | 1800 | 11,2 | 421 | 111,0 | 0,90 |
| 2 | 235 | 1,0 | 0,20 | 80,0 | 269 | 309 | 1300 | 10,3 | 292 | 109,0 | 0,92 |
| 3 | 235 | 0,9 | 0,20 | 78,0 | 235 | 270 | 1200 | 9,5 | 250 | 107,0 | 0,93 |
| 4 | 235 | 1,1 | 0,18 | 84,0 | 309 | 350 | 1400 | 12,1 | 350 | 114,0 | 0,88 |
| 5 | 235 | 0,8 | 0,19 | 76,0 | 205 | 232 | 373 | 24,8 | 226 | 110,0 | 0,91 |
| 6 | 235 | 1,1 | 0,19 | 83,0 | 306 | 347 | 1000 | 14,7 | 332 | 108,0 | 0,92 |
| 7 | 235 | 0,8 | 0,20 | 75,0 | 202 | 230 | 912 | 12,1 | 230 | 114,0 | 0,88 |
| Среднее | | | | 80,4 | | | | | | 110,4 | 0,90 |

ших лучшее взаимодействие непрореагировавшего карбоната кальция, оседающего на дно нейтрализатора.

Увеличение интенсивности продувки, изменение соотношения нейтрализующего агента в сторону увеличения извести и повышение температуры нейтрализации до 75—80° С позволило в дальнейшем улучшить процесс нейтрализации и ликвидировать гипсацию брагоректификационных колонн.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при нейтрализации одним карбонатом кальция, в зависимости от крупности помола и интенсивности перемешивания, коэффициент использования СаО лежит в пределах 0,41—0,69. При этом реакционная способность карбоната кальция быстро убывает под конец нейтрализации, и коэффициент использования падает до 0,25.

2. При нейтрализации одним известковым молоком коэффициент использования СаО составляет в среднем 0,91. Причем в начале нейтрализации он держится в пределах 0,96, а под конец нейтрализации падает до 0,63—0,72.

3. При нейтрализации сульфитного щелока смесью извести и карбоната кальция в отношении 1 : 3, коэффициент использования СаО составляет 0,76 (при условии нейтрализации вначале карбонатом кальция, а затем известковым молоком).

4. Изменяя соотношение в сторону уменьшения CaCO_3 и улучшая перемешивание, коэффициент использования CaO можно увеличить до 0,91.

5. При продувке щелоков воздухом удаляется не только свободная сернистая кислота, но и легкоотщепляемая, связанная с альдегидными группами лигнина и углеводов.

6. За счет удаления легкоотщепляемой серы в процессе продувки щелоков воздухом нейтрализованные щелока получают более стойкими, так как исключается дальнейшая возможность выпадения кристаллов CaSO_4 и CaSO_3 за счет отщепления SO_2 и ее соединения с ионами кальция, связанными с органическими кислотами.

7. Для более полного удаления сернистой кислоты, связанной с альдегидными группами, продувку щелоков необходимо проводить при температуре 80°C в течение 1 часа. При этом мощность компрессора должна быть такой, чтобы обеспечить подачу 0,4—0,5 м^3 воздуха в 1 мин. на 1 м^2 поперечного сечения нейтрализационного аппарата.

8. Удаление легкоотщепляемой и свободной сернистой кислоты дает возможность дополнительно снизить расход нейтрализующего агента, так как с каждого 1 м^3 щелока выдувается до 1 кг сернистой кислоты.

Таким образом снижение расхода нейтрализующего агента должно идти за счет: 1) перехода на нейтрализацию одной известью с учетом того, что распада сахаров в этих условиях не вызывается; 2) обязательной продувки воздухом щелока до его нейтрализации в течение 1 часа; 3) усиления продувки до 0,45—0,5 м^3 воздуха на 1 м^2 сечения аппарата.

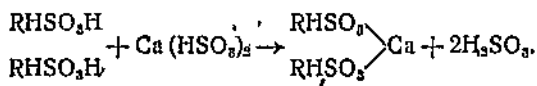
ЛИТЕРАТУРА

1. Cross Wm. E. Über die Entstehung von Essigsäure und Ameisensäure bei der Hydrolyse von ligninhaltigen Substanzen. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, v. 43, Bd. II, 1910, S. 1526.
2. Hönig M. Über den Ameisen- und Essigsäuregehalt der Sulfitcellulose—Ablaugen. Chemiker-Zeitung, Jahrgang, XXXVI, № 93, 1912, S. 889—890.
3. Партанский А. и Бенсон X. Paper Trade Journal, v. 102, № 7, 1936, p. 29—35.
4. Немилев М. В. Восемь месяцев работы Камского сульфитно-спиртового завода. «Лесохимическая промышленность» № 6, 1939.
5. Хегглюнд Э. Сульфитные щелока и их переработка на спирт. Пищепромиздат, М.—Л., 1935, стр. 19—20.
6. Фот Г. Руководство к производству спирта. ГТХИ, вып. 2, 1932, стр. 605.
7. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии, ч. II. Механические процессы, ГОНТИ, М. 1935, стр. 230—231.
8. Буевской А. В. Химическая переработка древесины. Технологии сульфитных щелоков. Конспективный курс. На правах рукописи, изд. ЛТА, 1938, стр. 39.

О РОЛИ АЛЬДЕГИДНО-СВЯЗАННОЙ SO₂ СУЛЬФИТНОГО ЩЕЛОКА В ПРОЦЕССАХ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ¹

Основная задача сульфитной варки древесины сводится к ее делигнификации, которая осуществляется путем перевода лигнина в раствор в форме его производных с сернистой кислотой. Известно, что сернистая кислота присоединяется к лигнину с образованием твердой лигносульфоновой кислоты, которая в дальнейшем с повышением температуры реакции, гидролизуясь под действием ионов водорода, переходит в раствор, с образованием растворимых лигносульфоновых кислот различной степени дисперсности.

Присутствующие в варочной кислоте ионы основания связывают лигносульфоновую кислоту, образуя растворимые кальциевые соли. Лигносульфоновая кислота, обладая высокой степенью диссоциации, легко вытесняет кальций из бисульфита по уравнению:

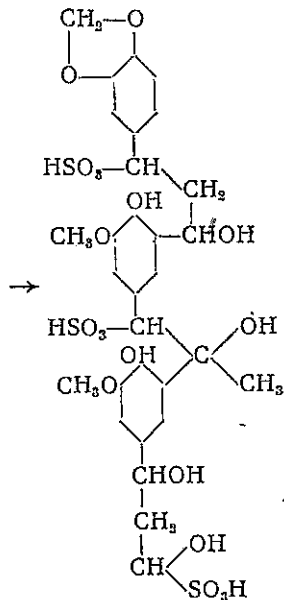
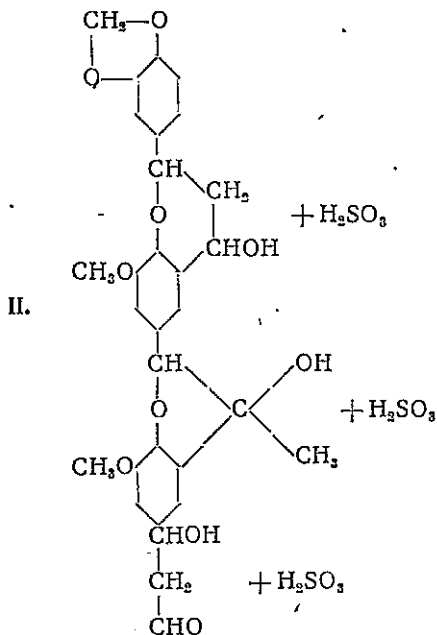
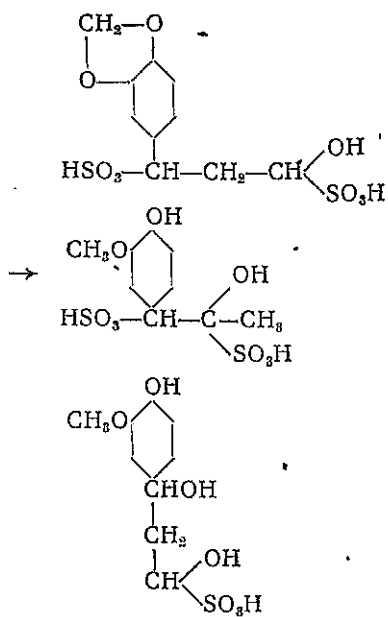
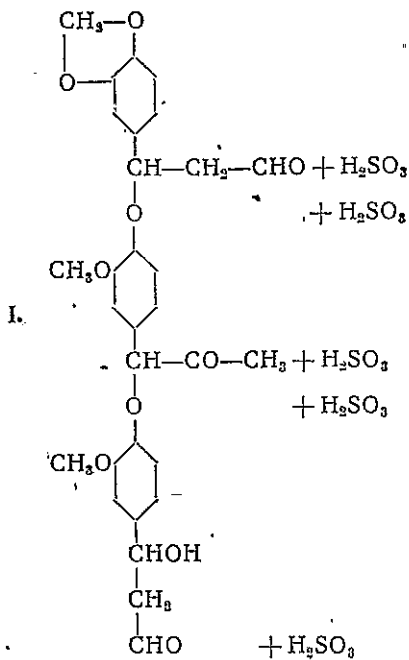


Кроме того, кальций расходуется на связывание образующейся при варке, в силу ряда побочных процессов, серной кислоты. Таким образом в варочном процессе бисульфит выступает в роли буфера, связывая сильные кислоты, что весьма важно для нормального процесса, и предотвращает гидролитическое расщепление целлюлозы и осмоление лигносульфоновых кислот.

Механизм присоединения сернистой кислоты к лигнину еще недостаточно изучен. Твердо установленным, однако, является двойственный характер этого присоединения. Часть SO₂ присоединяется к лигнину весьма прочно, другая часть — с образованием легкораспадающегося соединения.

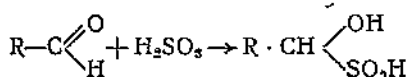
Фрейденберг рассматривает лигниц, состоящим из ряда метилированных ароматических ядер, связанных между собой боковыми цепями. Связь между отдельными ароматическими ядрами лигнина может осуществляться через кислородный мостик, а также путем дополнительной конденсации, т. е. через сплошную углеродную цепь.

¹ Работа выполнена по заданию Главлесосиирта в ЛТА им. С. М. Кирова.

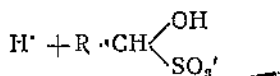


В соответствии с этим, при варке кислородный мостик разрывается, и сернистая кислота присоединяется по месту разрыва, при этом ион HSO_3' присоединяется к углероду жирной цепи, а H^+ с кислородом ароматического ядра образует фенольный гидроксил. Присоединившаяся таким образом сернистая кислота дает прочное соединение независимо от того, как осуществлена связь между ароматическими ядрами: только через кислородные мостики (схема I) или при наличии сплошного углеродного скелета (схема II). Наряду с этим присоединение может идти к свободным карбонилам боковых групп, образуя нестойкие соединения. Отсюда и двойственный характер присоединения.

Согласно исследованиям Хегглюнда, сернистая кислота может также присоединиться к карбонилам углеводов древесины, образуя легко распадающиеся альдегидбисульфитные соединения по типу:

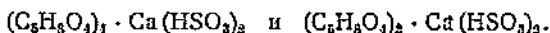


Эти соединения в водном растворе также диссоциированы на ионы:



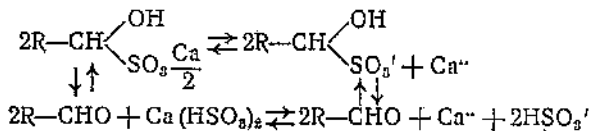
Можно себе представить, что подобные соединения могут образоваться и с другими веществами альдегидного характера, находящимися в сульфитном щелоке.

Жеребов¹, например, указывает, что возможно соединение сернистой кислоты с пентозанами, в частности он указывает на вероятность следующих соединений:



Шалайкин² также наблюдал присоединение сернистой кислоты к глюкозе, проводя опыты с чистыми растворами. Нам в своей работе удалось получить соединение сернистой кислоты с фурфуролом.

Нестойкие альдегидбисульфитные соединения при повышенной температуре варки распадаются на альдегид и кислую сернистую соль вследствие имеющей место диссоциации по типу:



¹ Журн. «Бум. пром.» № 7, 1927, стр. 387.

² «Журн. прикл. химии», т. 13, вып. 2, 1940.

Образующийся в результате отщепления бисульфит, как указывалось, расходуется на связывание лигносульфоновой и серной кислот, вследствие чего происходит освобождение SO_2 и карбоновых групп лигнина, что обычно связано с изменением окраски щелока.

Однако нормально протекающая варка требует, чтобы процесс растворения лигносульфоновой кислоты закончился раньше, чем будет израсходован весь бисульфит, вследствие чего некоторое количество последнего всегда остается в конечном варочном щелоке. Процесс варки заканчивается раньше, чем произойдет распад альдегидбисульфитных соединений, и в конечном щелоке всегда будет присутствовать слабо связанная или, как ее обычно называют, «легкоотщепляемая SO_2 ».

По анализам Резника¹, в конечном щелоке около 18—20% всей серы находится в виде легкоотщепляемой SO_2 .

| Сера | Содержание (в %) | |
|-----------------------------------|------------------|---------------|
| | в щелоке | от общей серы |
| Общая | 1,332 | 100,0 |
| Легкоотщепляемая | 0,248 | 18,6 |
| Минеральная | 0,290 | 21,8 |
| Сульфатная | 0,100 | 7,5 |
| Прочно связанная с лигнином | 0,694 | 52,1 |

Количество легкоотщепляемой SO_2 в щелоке зависит от сорта вырабатываемой целлюлозы, и чем жестче щелок, тем больше в нем легкоотщепляемой SO_2 .

Непенин и Сапрыгина² показали, что содержание легкоотщепляемой SO_2 в конечном щелоке обратно пропорционально содержанию извести в варочной кислоте. Самое большое количество легкоотщепляемой SO_2 содержится в щелоках, получаемых после варки древесины с кислотой, имеющей низкое содержание CaO .

Известно, что в процессе сульфитной варки образуются органические кислоты: уксусная и муравьиная, а также полиитионовые кислоты и их соли.

Таким образом сульфитные щелока содержат в себе довольно разнообразную смесь солей и кислот, а именно:

- 1) лигносульфоновую кислоту и ее кальциевые соли;
- 2) сернистую кислоту, связанную с альдегидами нелигнинового характера;
- 3) свободную сернистую кислоту;
- 4) соли серной кислоты;
- 5) соли сернистой кислоты (сульфит и бисульфит);

¹ Резник, «Сульфитцеллюлозные экстракты», 1935.

² «Материалы Института бумаги», вып. IV, 1933.

6) соли полиотионовых кислот;

7) органические кислоты — летучие и нелетучие.

Активная кислотность сырых щелоков колеблется в пределах, $pH = 1,8-3,0$.

Свободные кислоты щелока подлежат почти полной нейтрализации при их дальнейшей переработке, особенно в случае биохимической переработки на спирт или дрожжи. Как известно, реакция среды имеет огромное значение для биохимических процессов, и для переработки щелока на спирт его нейтрализуют до $pH = 5,5-6,0$, что отвечает общей кислотности $0,4-0,2^\circ D$.

Технология сульфитного щелока встречается зачастую с целым рядом трудно объяснимых явлений, с определенными техническими затруднениями, объяснение и предупреждение которых невозможно без подробного исследования состава и свойств щелока, динамики изменений, происходящих в отдельных стадиях технологического процесса. К таким вопросам можно было бы отнести: роль нейтрализующего агента в процессе нейтрализации, роль продувки воздухом, повышение кислотности щелоков после нейтрализации, причины образования осадков при нагревании и выпаривании щелока, причины появления сернистых соединений в парах при кипячении нейтрализованного щелока и т. д.

Все эти актуальные вопросы технологии заставили обратить особое внимание на малоизученную часть щелока — альдегидно-связанную или легкоотщепляемую SO_2 , роль которой при переработке щелоков несомненно значительна. Она содержится в щелоке в большом количестве и способна к разрушению.

Некоторые наблюдения над поведением этих соединений подтверждают ту серьезную роль, которая принадлежит им в технологии сульфитного щелока. Однако рассматривать поведение альдегидно-связанной SO_2 независимо от некоторых других вопросов было бы методически неверно, поэтому в настоящей работе пришлось обратить внимание и на другие изменения щелока, имеющие непосредственное отношение к поставленному вопросу.

I. НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ СУЛЬФИТНОГО ЩЕЛОКА

Для выяснения механизма нейтрализации был проведен опыт, который заключался в том, что натуральный сульфитный щелок¹ нейтрализовался, при прочих равных условиях, различными количествами известкового молока. Всего было нейтрализовано 12 проб щелока, которые охватили весь диапазон нейтрализации.

¹ Все работы проводились со щелоком, отобранным из котлов в конце варки, на Дубровском целлюлозном заводе.

Нейтрализованный щелок, после отделения образовавшегося осадка, анализировался.

Данные анализа (табл. 1 и рис. 1) показывают следующее.¹

1. В процессе нейтрализации происходит непрерывное уменьшение общей кислотности и увеличение pH.

2. Содержание общей (титруемой иодом) \widehat{SO}_2 на участке от pH = 2,33 до pH = 5,18 возрастает, и далее, перейдя точку максимума, незначительно, но систематически падает.

3. Аналогично общей SO_2 изменяется содержание минерально-связанной сернистой кислоты. До указанного предела происходит параллельно общему содержанию SO_2 рост минерально-связанной SO_2 , после чего содержание ее падает, и к концу процесса она численно равна общей SO_2 . Это указывает на отсутствие свободной SO_2 в растворе, что фактически во втором периоде нейтрализации и имеет место.

Таблица I

| № пробы | °Д | pH | SO_2 общая (в г/л) | SO_2 связанная (моносльфит) (в г/л) | SO_2 свободная (бисульфитная) (в г/л) | SO_2 легкоотщепля- емая (в г/л) | CaO (в г/л) |
|----------------|------|------|----------------------------|--|--|---|----------------|
| Исходный щелок | 2,00 | 2,33 | 0,622 | 0,416 | 0,206 | 4,416 | 7,47 |
| 1 | 1,60 | 3,43 | 0,761 | 0,554 | 0,207 | 3,588 | 8,45 |
| 2 | 1,00 | 4,05 | 0,900 | 0,693 | 0,207 | 2,484 | 9,65 |
| 3 | 0,80 | 4,63 | 0,970 | 0,832 | 0,138 | 2,227 | 9,65 |
| 4 | 0,60 | 4,93 | 1,040 | 1,040 | 0,000 | 2,277 | 9,20 |
| 5 | 0,45 | 5,18 | 1,118 | 1,038 | 0,070 | 2,317 | 10,03 |
| 6 | 0,30 | 5,61 | 1,040 | 0,996 | 0,040 | 2,277 | 9,95 |
| 7 | 0,25 | 5,68 | 0,970 | 0,870 | 0,100 | 2,208 | 9,52 |
| 8 | 0,20 | 6,10 | 0,900 | 0,860 | 0,004 | 1,932 | 10,17 |
| 9 | 0,10 | 6,34 | 0,831 | 0,831 | 0,000 | 1,863 | 10,12 |
| 10 | 0,05 | 6,61 | 0,831 | 0,831 | 0,000 | 1,656 | 10,12 |
| 11 | 0,00 | 6,70 | 0,761 | 0,761 | 0,000 | 1,518 | 10,15 |
| 12 | 0,00 | 7,34 | 0,761 | 0,761 | 0,000 | 1,242 | — |

¹ Перед изложением экспериментальной части следует уточнить некоторые понятия:

1) общая SO_2 , определяемая прямым титрованием иодом, представляет собою минерально-связанную SO_2 , т. е. в виде $Ca(HSO_3)_2$ и H_2SO_3 ;

2) свободная SO_2 находится по разности между общей и связанной SO_2 ; представляет собой свободную сернистую кислоту плюс половину ее в бисульфите, так как $Ca(HSO_3)_2 = H_2SO_3 + CaSO_3$;

3) связанная SO_2 , определяемая титрованием иодом после удаления из пробы свободной SO_2 , относится к части SO_2 , связанной в виде моносльфита;

4) легкоотщепляемая или альдегидно-связанная SO_2 определяется после щелочного разрушения альдегидбисульфитных соединений титрованием иодом.

4. Содержание свободной сернистой кислоты (в данном случае бисульфитной, так как количество ее меньше связанной) в начале нейтрализации остается постоянным. Падение ее начинается только при $pH = 4,6$ и далее доходит до нуля. Незначительное количество ее, возникающее в дальнейшем процессе, видимо следует отнести за счет неточности методики.

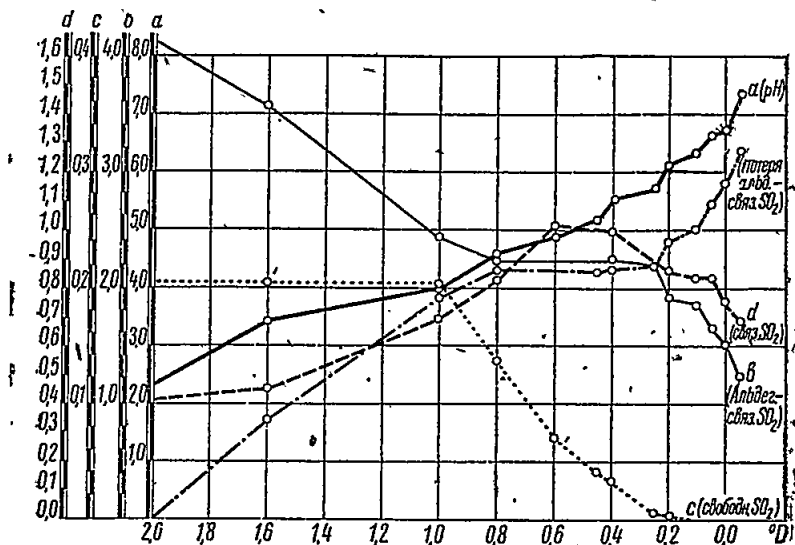


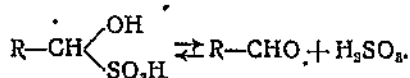
Рис. 1. Нейтрализация сульфитного щелока известковым молоком.

5. Пропорционально степени нейтрализации увеличивается содержание CaO в растворе. Это увеличение продолжается до момента выпадения осадков, т. е. в данном случае до $pH = 5,18$, после чего количество CaO понижается и далее остается постоянным.

6. Обращает на себя внимание поведение альдегидно-связанной SO_2 . Количество ее с первого же момента нейтрализации значительно падает. Падение продолжается до $pH = 4,6$, а далее, вплоть до $pH = 6,1$, количество ее практически постоянно, после чего снова наблюдается некоторое падение.

Наиболее интересным обстоятельством, которое обнаруживается при рассмотрении полученных данных, является постоянство в количестве свободной сернистой кислоты в начале нейтрализации, в то время как падает общая кислотность и возрастает pH . Получается впечатление, что в первый период нейтрализации свободная сернистая кислота не нейтрализуется. Однако это явление может быть объяснено также и нарушением равновесия между альде-

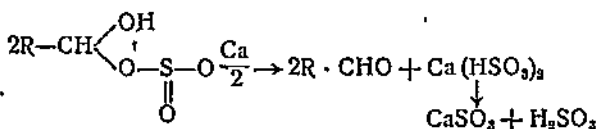
гидно-связанной SO_2 и свободной при нейтрализации последней, вследствие чего в раствор переходят новые количества свободной SO_2 :



Так или иначе, но эти наблюдения заставляют признать, что альдегидно-связанная SO_2 присутствует в растворе как кислота. Если эта кислота диссоциирована больше, чем свободная сернистая, то постоянство последней в начале процесса объясняется просто; если же степень диссоциации этих кислот равна или свободной сернистой кислоты больше, то объяснение может быть дано только вышеприведенной схемой. Однако, как видно из экспериментальных данных, в процессе нейтрализации наступает момент, когда при наличии альдегидно-связанной SO_2 начинает нейтрализоваться свободная сернистая кислота (бисульфитная). Очевидно, это может происходить в том случае, когда альдегидно-связанная SO_2 присутствует в растворе как соль или же когда эта часть сернистой кислоты образует с органическим веществом соединения некислотного характера.

Эта неясность, в самой характеристике альдегидно-связанной SO_2 сульфитного щелока, поставила перед нами вопрос об исследовании подобных соединений в чистом виде.

Возвращаясь к разбору экспериментального материала, приведенного в табл. 1, следует отметить, что момент полного исчезновения свободной SO_2 в растворе соответствует показанию pH около 5,0 при общей кислотности 0,6—0,55° Д. Дальнейший процесс, видимо, связан с нейтрализацией свободных органических кислот. Таким образом свободными кислотами в нейтрализованном щелоке, поскольку конечная кислотность его обычно равна 0,3—0,4° Д и pH = 5,5—6,0, могут явиться только органические кислоты. Однако и в последней стадии нейтрализации обнаруживается падение альдегидно-связанной SO_2 , что, естественно, связано с ее отщеплением, а следовательно, и с появлением в растворе свободных кислотных групп (ранее связанных с карбонилем) сернистой кислоты:



В силу своей большей диссоциации сернистая кислота должна вытеснить металл из солей органических кислот, снова освобождая их.

Для подведения баланса сернистой кислоты составлена на основании экспериментальных данных, показанных в табл. 1, вспомогательная табл. 2, где подсчеты произведены по следующей схеме (пример приводим для первой пробы).

До нейтрализации в щелоче содержится:

| | |
|--|-----------|
| а) общей титруемой иодом SO_2 | 0,622 г/л |
| б) альдегидно-связанной SO_2 | 4,416 г/л |
| Сумма .. | 5,038 г/л |

После нейтрализации найдено:

| | |
|---|-----------|
| а) общей SO_2 | 0,761 г/л |
| б) альдегидно-связанной SO_2 | 3,588 г/л |
| Сумма .. | 4,349 г/л |

Таким образом в процессе нейтрализации произошли потери SO_2 в количестве 0,689 г/л. Так как при реакции осадков не образовалось и все вещества остались в растворе, эта потеря SO_2 может быть объяснима только окислением SO_2 в SO_3 .

С другой стороны, в это же время произошло отщепление SO_2 в количестве:

| | |
|--|-----------|
| а) альдегидно-связанной SO_2 до нейтрализации | 4,416 г/л |
| б) " " " " SO_2 после нейтрализации | 3,588 г/л |
| Отщепилось | 0,828 г/л |

Если учесть количество окислившейся SO_2 — 0,689 г/л, то, следовательно, в растворе мы должны ожидать увеличения количества сульфита на $0,828 + 0,689 = 0,139$ г/л (по SO_2), что фактически и находим по анализам минерально-связанной SO_2 :

| | |
|------------------------------|-----------|
| а) после нейтрализации | 0,554 г/л |
| б) до нейтрализации | 0,416 г/л |
| Прирост | 0,138 г/л |

В табл. 2 подсчеты произведены не для всех проб, а только для первых трех, так как в следующих пробах, поскольку из раствора выпадали осадки, подобный подсчет не имеет смысла.

Таблица 2

| № пробы | Сумма общей и альдегидно-связанной SO_2 | | Потери (разность) | Потери альдегидно-связанной SO_2 | Количество образовавшегося сульфита (в SO_2) по расчету | Фактический прирост сульфита | Свободной SO_2 |
|---------|--|---------------------|-------------------|---|---|------------------------------|-------------------------|
| | до нейтрализации | после нейтрализации | | | | | |
| 1 | 5,038 | 4,349 | 0,689 | 0,828 | 0,139 | 0,138 | 0,207 |
| 2 | 4,349 | 3,384 | 0,965 | 1,904 | 0,139 | 0,139 | 0,207 |
| 3 | 3,384 | 3,247 | 0,137 | 0,207 | 0,170 | 0,130 | 0,138 |

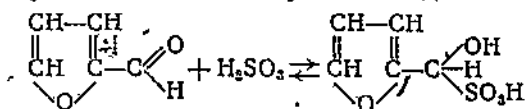
Учитывая постоянство свободной SO_2 в начале нейтрализации, а также то, что количество окислившейся SO_2 меньше количества отщепившейся, очевидно приходится предполагать, что окисление связано с разрушением альдегидбисульфитных соединений и происходит в момент их распада.

Из этого опыта видно, что по количеству и характеру явлений наибольший интерес в процессе нейтрализации представляет альдегидно-связанная SO_2 .

II. ОПЫТЫ С ИСКУССТВЕННО ПРИГОТОВЛЕННЫМИ РАСТВОРАМИ АЛЬДЕГИДНО-СВЯЗАННОЙ SO_2

Для опыта требовалось получить искусственным путем какое-либо альдегидбисульфитное соединение. Как оказалось, такое соединение может быть получено при действии свободной сернистой кислоты на водный раствор фурфурола.

Вероятная реакция между фурфуолом и сернистой кислотой может быть представлена в следующем виде:



При такой реакции к 96 г фурфурола должно присоединиться 64 г SO_2 . Так как количество альдегидно-связанной SO_2 в щелочах отвечает примерно 0,1 N раствору, был приготовлен раствор SO_2 в воде с содержанием 3,2 г/л и к нему добавлялся фурфурол в количестве максимально 4,8 г. Было приготовлено 4 раствора с одним и тем же содержанием SO_2 (3,2 г/л) и различными количествами фурфурола (1,2; 2,4; 3,6 и 4,8 г). Далее, согласно приведенному выше уравнению, для каждой пробы было вычислено, какое количество SO_2 должно остаться свободной и какое связанной с фурфуолом (нетитруемой до разрушения). Анализы, приведенные в табл. 3, показывают полное соответствие фактически найденной свободной SO_2 с расчетным количеством, за исключением последней пробы. В этом случае свободная SO_2 должна была бы вовсе отсутствовать, но анализы указывают на ее наличие, что вполне объяснимо, ввиду обратимости реакции.

Из полученных таким образом данных требовалось установить: 1) обладает ли такое соединение свойствами кислоты; 2) может ли такая кислота существовать в растворе в виде соли или при нейтрализации она распадается на составные компоненты; 3) имеет ли место разрушение такого соединения при нейтрализации; 4) произойдет ли при разрушении соединения окисление сернистой кислоты в серную.

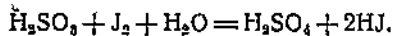
Таблица 3

| Приготовление раствора, Взято на 1 л | | Расчетное количество | | Фактически найдено свободной SO ₂ | |
|---|--|------------------------------|---|---|---------------|
| SO ₂ | C ₆ H ₄ O ₂ | свободной SO ₂ | альдегидно-свя- занной SO ₂ | через 1 час | через 20 час. |
| 3,2 | 0 | 3,2 | — | 3,20 | 3,07 |
| 3,2 | 1,2 | 2,4 | 0,8 | 2,38 | 2,21 |
| 3,2 | 2,4 | 1,6 | 1,6 | 1,45 | 1,88 |
| 3,2 | 3,6 | 0,8 | 2,4 | 0,88 | 0,86 |
| 3,2 | 4,8 | 0,0 | 3,2 | 0,51 | 0,45 |

Для опыта был приготовлен раствор сернистой кислоты и фурфуrolа, который содержал свободной (титруемой иодом) сернистой кислоты 0,384 г/л и так называемой легкоотщепляемой, т. е. связанной с фурфуrolом, 4,59 г/л. Полученный раствор нейтрализован титрованным раствором 0,1 N натриевой щелочью, после чего был составлен баланс веществ.

Перед разбором результатов опыта следует рассмотреть следующие предпосылки.

1. В растворе имеется сернистая кислота, титруемая иодом, при этом реакция протекает по уравнению:



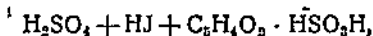
Обозначим число куб. сантиметров 0,1 N иода, пошедших на окисление, через a .

2. В растворе имеется альдегидно-связанная SO₂, которая в процессе определения (обработка пробы щелочью) распадается на альдегид и сернистую кислоту (или сульфит натрия):



Расход иода на титрование этой сернистой кислоты обозначим через A .

3. После определения свободной (титруемой иодом) SO₂ в растворе имеется сумма кислот:

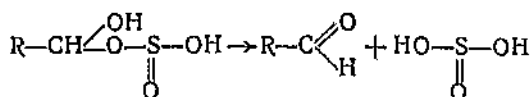


которые могут быть оттитрованы 0,1 N щелочью. Обозначим число куб. сантиметров щелочи, пошедшей на титрование раствора после определения в нем свободной SO₂, через b .

Из вышеприведенной реакции видно, что количество H₂SO₄ эквивалентно содержанию свободной SO₂ в растворе, а возникшая в результате титрования иодом HI увеличивает расход щелочи.

Количество HJ эквивалентно количеству израсходованного на окисление иода. Таким образом расход щелочи на действительное титрование кислот, содержащихся в первоначальном растворе, отвечает $c = b - a$, а на титрование только альдегидно-связанной SO_2 (исключая свободную SO_2) расход щелочи должен быть равен $d = c - a = b - 2a$.

4. Исходя из строения альдегидбисульфитного соединения, последнее имеет одну кислотную группу, т. е. выступает как одноосновная кислота. Следовательно, если титрование ее происходит без нарушения связи с альдегидной группой, то величина d должна быть точно равна $\frac{A}{2}$:



Если же в результате титрования щелочью, т. е. нейтрализации, имеет место разрушение соединения, то, так как оно связано с открытием второй кислотной группы, расход щелочи d увеличится против $d = \frac{A}{2}$ настолько, сколько дополнительных кислотных групп возникнет. При этом количество отщепившейся SO_2 может быть определено по разности легкоотщепляемой до и после титрования (нейтрализации) щелочью.

После того как были проделаны все эти определения, получены следующие данные (альдегидно-связанная SO_2 до нейтрализации определялась в отдельной пробе).

Все значения даны в куб. сантиметрах соответствующего 0,1 N раствора на 5 см^3 исследуемого.

| | |
|--|-------------------------------|
| 1. Свободная SO_2 a | 0,6 см^3 0,1 N иода |
| 2. Альдегидно-связанная SO_2 A | 7,18 см^3 0,1 N иода |
| 3. Расход щелочи на титрование b | 5,50 см^3 щелочи |
| 4. Альдегидно-связанная SO_2 после нейтрализации | 5,19 см^3 0,1 N иода |
| 5. Дополнительный расход иода после нейтрализации (прирост сульфита за счет отщепления SO_2) | 1,2 см^3 0,1 N иода |

Таким образом в процессе нейтрализации (титрование щелочью) отщепилось SO_2 : $7,18 - 5,19 = 1,99 \text{ см}^3$.

Расход 0,1 N NaOH на нейтрализацию альдегидно-связанной SO_2 составляет:

$$d = b - 2a = 5,5 - 2 \cdot 0,6 = 4,3 \text{ см}^3.$$

Если бы отщепления не происходило, то эта величина должна была бы составить:

$$\frac{A}{2} = 0,5 \cdot 7,18 = 3,59 \text{ см}^3.$$

Следовательно, на дополнительную нейтрализацию кислотных групп, ранее связанных и открывшихся при отщеплении SO_2 , расход щелочи составляет:

$$4,3 - 3,59 = 0,71 \text{ см}^3.$$

По количеству же отщепившейся SO_2 этот расход должен быть равен $1,99 : 2 = 0,99 \text{ см}^3$ 0,1 N NaOH, т. е. практически совпадает, что подтверждает высказанные соображения. После нейтрализации обнаружено дополнительное количество титруемой SO_2 , отвечающее $1,2 \text{ см}^3$ 0,1 N. Эта величина меньше отщепившейся — 1,99. Следовательно, при отщеплении часть SO_2 , а именно $1,99 - 1,2 = 0,79 \text{ см}^3$, окислилась.

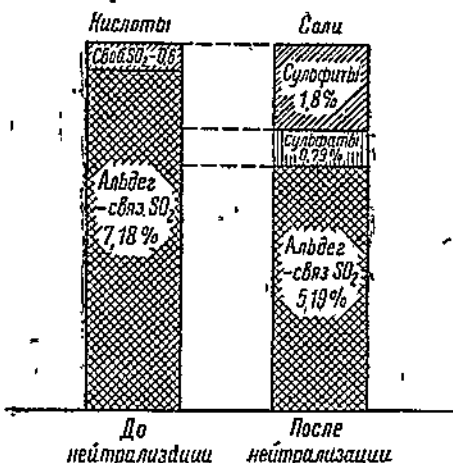


Рис. 2. Состав кислот до нейтрализации и солей после нейтрализации.

3. При отщеплении часть SO_2 окисляется в SO_3 .

Баланс веществ, полученный при данном опыте, графически представлен на рис. 2.

III. АКТИВНОСТЬ АЛЬДЕГИДНО-СВЯЗАННОЙ СЕРНИСТОЙ КИСЛОТЫ

При рассмотрении результатов опытов по нейтрализации было отмечено, что свободная сернистая кислота в начале процесса остается без изменения, в то время как происходит связывание и разрушение альдегидно-связанной SO_2 . Такое положение заставляет признать за последней большую активность, нежели у сернистой кислоты. Ряд опытов был посвящен этому вопросу. Прежде всего для этой цели были использованы описанные растворы фурфурола с сернистой кислотой. В этом опыте к 0,1 N раствору сернистой кислоты добавлялось различное количество фурфурола

с-расчетом получить в растворе, разное соотношение между H_2SO_3 и $RHSO_3H$.

В каждом таком растворе определялся рН; точно так же рН определялся в водном растворе фурфурола при концентрациях, отвечающих приготовленным смесям. Из данных, приведенных в табл. 4, видно, что от прибавления фурфурола рН раствора сернистой кислоты снижается на 0,10—0,15, несмотря на то, что водный раствор фурфурола имеет более высокий рН.

Таблица 4

| № п/п. | Состав раствора (в %) | | рН | | | Смещение рН серни- стой кис- лоты от прибавле- ния $C_5H_4O_2$ | рН сер- нистой кислоты с концен- трацией соотв. смеси | Изменение рН смеси по сравне- нию с рас- твором H_2SO_3 |
|--------|--------------------------|--|----------------------------------|----------------------------|-------|--|---|--|
| | свобод- ной SO_2 | SO_2 свя- занной с $C_5H_4O_2$ | раствора сернистой кислоты | раствора фурфу- рола | смеси | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 1 | 3,20 | 0,00 | 2,64 | — | 2,64 | 0,00 | 2,64 | 0,00 |
| 2 | 2,52 | 0,68 | 2,64 | 4,37 | 2,50 | 0,14 | 2,85 | 0,35 |
| 3 | 1,83 | 1,37 | 2,64 | 5,15 | 2,54 | 0,10 | 2,90 | 0,36 |
| 4 | 1,24 | 2,03 | 2,64 | 5,26 | 2,49 | 0,15 | 3,00 | 0,51 |
| 5 | 0,91 | 2,29 | 2,64 | — | 2,49 | 0,15 | 3,06 | 0,57 |

Однако следует учесть, что с прибавлением фурфурола часть кислотных групп сернистой кислоты связывается, и концентрация собственно кислоты (по водороду, способному к замещению) понижается. Чтобы учесть этот фактор, опыт был поставлен несколько иначе. В растворах, приготовленных тем же путем, было определено соотношение между свободной и связанной с фурфуролом сернистой кислотой. Считая, что последняя имеет только половину активных (свободных) кислотных групп, была высчитана для каждого раствора концентрация активной части кислоты. После этого были приготовлены растворы свободной сернистой кислоты, точно отвечающие концентрациям, высчитанной для смеси, и во всех растворах определен рН.

Измерения, приведенные в графе 8-й табл. 4, подтверждают предыдущий опыт. При снижении концентрации H_2SO_3 в чистом растворе обнаруживается повышение рН, тогда как в растворах с фурфуролом имеет место обратная картина.

Для того, чтобы установить пределы титрования основных групп кислот, были приготовлены и подвергнуты нейтрализации чистые растворы сернистой, альдегидно-связанной и уксусной кислот в концентрациях, отвечающих их обычному содержанию в щелоче.

При этом оказалось, что свободная сернистая кислота, в тех концентрациях, в каких она присутствует в щелоках, нейтрализуется в пределах $\text{pH}=3,27-3,82$, альдегидно-связанная SO_2 начиная от 2,64 (и ниже при больших концентрациях) и уксусная от 4,57 до нейтральной. Очевидно, что в первую очередь начинает нейтрализоваться альдегидно-связанная SO_2 , за ней сернистая и, наконец, органические кислоты, что и имело место в опытах, описанных в разделе I.

Учитывая буферность щелока и наличие равновесия между H_2SO_3 и RHSO_3H , а также расщепление последней с образованием новых свободных количеств H_2SO_3 и $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, мы не можем ожидать, что изменение pH при нейтрализации щелока будет переходить через какие-то определенные резкие точки. Все эти обстоятельства, скапливаясь, сдвигают фазы, почему в процессе нейтрализации мы и наблюдаем практически плавную поднимающуюся кривую pH и некоторое несоответствие между pH щелока и наличием в нем тех или иных свободных компонентов.

IV. БАЛАНС СЕРЫ И КИСЛОТ В СУЛЬФИТНОМ ЩЕЛОКЕ

На основании проделанных опытов и аналитических данных баланс серы и кислот в сульфитном щелоке представляется в следующем виде.

А. Сера

1. Общей серы 6,17 г/л, что в пересчете на SO_2 составляет 12,34 г/л — 100%
2. Свободной SO_2 0,206 г/л — 1,6%
3. SO_2 в сульфите 0,417 г/л — 3,1%
4. Гипса, 3,79 г/л, который содержит серы по SO_2 1,560 г/л — 12,7%
5. Альдегидно-связанной SO_2 4,416 г/л — 35,8%
6. Прочно связанной с лигнином SO_2 (по разности) 5,702 г/л — 46,5%

В. Кислоты

1. Общая кислотность щелока по расходу N раствора NaOH на 1 л составляет 100 см³ (2,0° Д). Этот расход щелочи оттитровывает все свободные кислотные группы.

2. Свободная SO_2 содержится в количестве 0,206 г/л и требует для своего связывания $\frac{0,206}{0,032} = 6,45$ см³ N раствора NaOH .

3. Какая-то часть альдегидно-связанной SO_2 находится в щелоке в виде кислоты и, следовательно, также титруется (с разрушением или без разрушения); исходя из опыта, указанного в пункте 1, начальное содержание альдегидно-связанной SO_2 4,416 г/л, а содержание ее, отвечающее моменту, когда начала нейтрализоваться свободная SO_2 , составляло 2,277 г/л. Следовательно, разность этих величин может быть без особой погрешности представлена как кислая часть альдегидно-связанной SO_2 .

Расход щелочи на ее связывание $\frac{4,416 - 2,277}{0,032} = 66,5 \text{ см}^3$

N раствора NaOH.

4. Отсюда расход щелочи на органические кислоты составит $100 - (66,5 + 6,45) = 27,05 \text{ см}^3$.

Таким образом основные группы кислот щелока представляются в следующем виде:

свободная сернистая кислота . . . 6,45 см³ — 9,25%

альдегидно-связанная SO₂ $\frac{66,5}{2} = 33,25 \text{ см}^3$ — 50,0%

органические кислоты $\frac{27,05 \text{ см}^3}{66,75 \text{ см}^3} = \frac{40,75\%}{100\%}$

Однако эти данные отвечают только аналитическому распределению кислот в исходном щелоке. Разрушение же альдегидно-связанной SO₂ в процессе фактической нейтрализации создает так называемую вторичную кислотность, увеличивая соответственно расход щелочи, и с точки зрения расхода последней распределение изменится, и представится в следующем виде:

свободная SO₂ 6,45 см³ — 6,45%

альдегидно-связанная SO₂ $33,25 + 33,25 = 66,5 \text{ см}^3$ — 66,5%

органические кислоты $\frac{27,05 \text{ см}^3}{100,0 \text{ см}^3} = 27,05\%$

100,0 см³ 100,0%

Так как в процессе нейтрализации в производстве остаточная кислотность отвечает в среднем 0,3° Д, или 15 см³ N раствора NaOH на 1 л, фактическая кислотность, подвергающаяся нейтрализации, $100 - 15 = 85 \text{ см}^3$ N раствора NaOH на 1 л.

В эту кислотность полностью входит свободная и альдегидно-связанная (как кислота) SO₂, т. е. $6,45 + 66,5 = 72,95 \text{ см}^3$, и на долю органических кислот приходится $85 - 72,95 = 12,05 \text{ см}^3$ N раствора NaOH.

Отсюда удельное значение основных компонентов при нейтрализации в производственных условиях соответствует следующему распределению:

| | Расход N раствора NaOH | Степень нейтрализации (в %) | Удельный рас- ход нейтра- лизующих ве- ществ (в %) |
|--|------------------------------|-----------------------------------|---|
| Свободная SO ₂ | 6,45 | 100 | 7,6 |
| Альдегидно-связанная SO ₂ . . . | 66,50 | 100 | 78,0 |
| Органические кислоты | 12,05 | 45 | 14,4 |
| Всего | 85,0 | — | 100,0 |

Как видно из приведенного баланса, в процессе нейтрализации сульфитного щелока самое большое значение имеет альдегидно-связанная SO_2 , которая расходует для своего связывания 75—80% всех нейтрализующих средств, и наименьшее значение имеет собственно свободная сернистая кислота.

Если по приведенному выше балансу содержание органических кислот отвечает 27 $см^3$ N раствора NaOH на 1 л, то нейтрализация их в данном конкретном случае должна начаться при кислотности щелока $\frac{27 \cdot 20}{1000} = 0,54^\circ$ Д. Обращаясь к табл. 1, видим, что при этой кислотности действительно заканчивается нейтрализация свободной сернистой кислоты и альдегидно-связанной.

V. БАЛАНС КИСЛОТ ПРИ ОТГОНКЕ ЛЕТУЧИХ ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Для более точного учета летучих органических кислот и проверки баланса, а также и с целью прямого обследования этого фактора на изменение в составе щелоков — были поставлены опыты по отгонке летучих водяным паром. Отгонка производилась с количественным отбором дистиллята и длилась до тех пор, пока дистиллят не переставал показывать кислой реакции. Исходного щелока было взято 100 $см^3$, собрано дистиллята 820 $см^3$, объем остатка составил 80 $см^3$.

Результаты опыта приведены в табл. 5. Содержание SO_2 дано пересчитанным в граммах на литр исходного щелока. Кислотность в куб. сантиметрах N раствора NaOH.

Таблица 5

| Основные показатели | В исходном щелоке | В остатке | В дистилляте |
|-----------------------------------|-------------------|-----------|--------------|
| Общая SO_2 | 0,640 | 0,204 | 1,276 |
| Свободная SO_2 | 0,240 | — | 1,276 |
| Альдегидно-связанная SO_2 | 3,040 | 1,020 | — |
| Сумма SO_2 | 3,680 | 1,220 | 1,276 |
| Расход щелочи | 90,000 | 9,600 | 82,000 |

Как видно из баланса, приведенного в табл. 5, при отгонке паром полностью удаляется и количественно находится в отгоне свободная SO_2 . Часть альдегидно-связанной SO_2 отщепляется и удаляется в виде свободной SO_2 . Однако около 30% альдегидно-связанной окисляется, что видно по суммарным потерям сернистой кислоты.

Высокий расход щелочи на титрование отгона и малая кислотность остатка указывают на то, что органические кислоты и свобод-

ная SO_2 практически полностью удалены. Малая кислотность остатка и значительное содержание в нем альдегидно-связанной SO_2 указывают на то, что эта часть последней нейтральна и находится в растворе в виде соли.

Подсчитаем кислотный баланс.

Расход щелочи в отгоне: $82,0 \text{ см}^3 \text{ N}$ раствора NaOH .

Сернистая кислота требует расхода: $\frac{1,276}{0,032} = 39,9 \text{ см}^3$.

Следовательно, на органические кислоты в отгоне расход щелочи равен $82,0 - 39,9 = 42,1 \text{ см}^3 \text{ N}$ раствора NaOH . Так как органические кислоты практически отогнаны полностью, то это количество их ранее содержалось в натуральном щелоке.

Кислотность исходного щелока 90 см^3 .

На титрование свободной SO_2 расходуется: $\frac{0,240}{0,032} = 7,5 \text{ см}^3$.

На долю органических и альдегидно-связанной SO_2 падает: $90,0 - 7,5 = 82,5 \text{ см}^3$. Следовательно, на альдегидно-связанную в натуральном щелоке расходуется: $82,5 - 42,1 = 40,4 \text{ см}^3$.

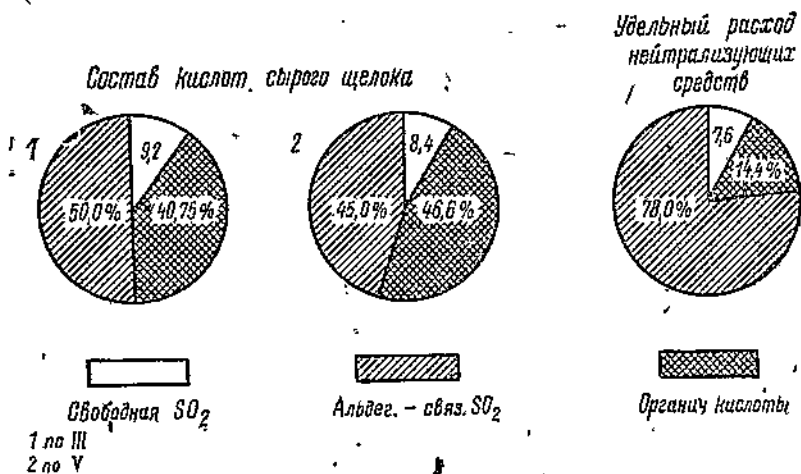


Рис. 3. Состав кислот сырого щелока.

Подходя к вопросу иначе, следует считать, что распределение кислот щелока определяется весьма близко к ранее установленному (рис. 3), а именно:

| | | |
|--|--|----------|
| свободная SO_2 | 7,5 $\text{ см}^3 \text{ N}$ раствора NaOH на 1 л | — 8,4% |
| альдегидно-связанная SO_2 | 40,3 " " " " " 1 " " | — 45,0% |
| органические кислоты | 42,1 " " " " " 1 " " | — 46,6% |
| | 90,0 " " " " " 1 " " | — 100,0% |

Всеми этими опытами показаны значение и роль альдегидно-связанной SO_2 . Дальнейшая экспериментальная работа была направлена по линии ее изучения в различных условиях обработки щелока.

VI. ВЛИЯНИЕ НЕЙТРАЛИЗУЮЩЕГО АГЕНТА

Для выяснения влияния нейтрализующего агента на изменение в составе щелока при нейтрализации был поставлен опыт, точно отвечающий условиям опыта, описанного в разделе I, но вместо известкового молока для нейтрализации применялся углекислый кальций. Нейтрализации, как и в первом случае, было подвергнуто 12 проб щелока, которые отличались друг от друга постепенно изменяющейся кислотностью. Результаты опыта приведены в табл. 6.

Таблица 6.

| № проб | од | рН | SO_2 (в г/л) | | | | СаО (в г/л) |
|----------------|------|------|----------------|-----------|-----------------------------|-----------------|----------------|
| | | | общая | связанная | свободная (бисульфитная) | легкоотделяемая | |
| Исходный щелок | 1,95 | 2,38 | 0,553 | 0,416 | 0,137 | 4,020 | 7,15 |
| 1 | 1,50 | 3,33 | 0,623 | 0,496 | 0,127 | 3,880 | 8,30 |
| 2 | 1,30 | 3,64 | 0,692 | 0,554 | 0,138 | 3,023 | 8,51 |
| 3 | 1,10 | 4,02 | 0,761 | 0,692 | 0,132 | 2,840 | 9,00 |
| 4 | 0,90 | 4,28 | 0,802 | 0,761 | 0,041 | 2,769 | 9,50 |
| 5 | 0,65 | 4,54 | 0,761 | 0,692 | 0,069 | 2,630 | 9,85 |
| 6 | 0,50 | 4,98 | 0,826 | 0,761 | 0,065 | 2,218 | 10,01 |
| 7 | 0,35 | 5,15 | 0,889 | 0,826 | 0,003 | 2,492 | 10,03 |
| 8 | 0,30 | 5,29 | 0,826 | 0,826 | 0,000 | 2,630 | 10,04 |
| 9 | 0,25 | 5,62 | 0,899 | 0,826 | 0,073 | 2,630 | 10,05 |
| 10 | 0,22 | 5,49 | 0,899 | 0,826 | 0,073 | 2,630 | 10,07 |
| 11 | 0,20 | 5,54 | 0,899 | 0,826 | 0,073 | 2,560 | 10,07 |
| 12 | 0,15 | 5,67 | 0,899 | 0,899 | 0,000 | 2,630 | 10,09 |

Как видно из табл. 6, в основном процесс мало отличается от ранее рассмотренного случая с известковым молоком. Однако особенно обращают на себя внимание относительно небольшие потери альдегидно-связанной SO_2 . Если при нейтрализации известью в течение всего периода нейтрализации процент отщепившейся SO_2 составляет 72%, то в данном опыте всего лишь 34,5%, и количество ее в нейтрализованном щелоке больше, чем в щелоке, нейтрализованном известковым молоком.

Так, если сравнивать щелока при одинаковой конечной кислотности, например при 0,2° Д, то для первого случая альдегидно-связанной SO_2 находим 1,93 г/л, а для данного случая — 2,56 г/л.

Если сравнить щелок с одинаковым значением рН, например при рН = 5,67, то для первого случая будет 2,20 г/л, а для данного случая — 2,63 г/л.

Из той же табл. 6 и рис. 4 видно, что нарастание общей SO₂ и связанной в виде моносульфита менее характерно, чем в предыдущем опыте. Кривые менее четки, не имеют таких резко выраженных характерных ступеней. Видимо, более резко выраженные основные свойства извести сказываются на процессе. Этим же следует объяснить и менее энергичное разрушение альдегидно-связанной SO₂. В частности, отщепление в конце процесса совсем

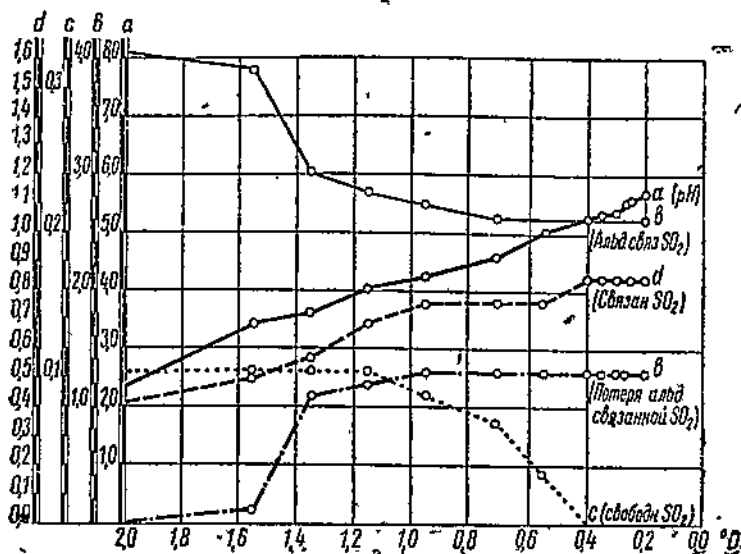


Рис. 4. Нейтрализация сульфитного щелока мелом.

ничтожное, что приводит к большому содержанию солей в нейтрализованном щелоке, а это, в свою очередь, не может не отразиться на дальнейших технологических процессах. Что же касается механизма и порядка нейтрализации, то он остается тем же.

Поведение легкоотщепляемой SO₂ было проверено для ряда возможных случаев нейтрализации на другом щелоке (табл. 7).

Из данных, приведенных в табл. 7, видно, что после нейтрализации щелока одним известняком в растворе содержится наибольшее количество альдегидно-связанной SO₂, при нейтрализации же одной известью — наименьшее. При нейтрализации смесью этих веществ порядок подачи не безразличен. Если окончание нейтрализации ведется известью, то конечное содержание альдегидно-

Таблица 7

| Нейтрализующий агент и порядок подачи | Задано на 250 см ³ | | Кислот- ность по фенол- фталеину | Количество альдегидно- связанной SO ₂ (в г/л) | Количество оставшейся альдегидно- связанной SO ₂ к на- чальному |
|--|-------------------------------|---|---|---|---|
| | CaCO ₃ (в г) | известко- вое молоко (в см ³) | | | |
| Сырой щелок | — | — | 4,7 | 5,28 | 100,0 |
| Одной известью | — | 12,0 | 1,9 | 4,00 | 75,6 |
| Одним известняком | 5,0 | — | 1,9 | 4,80 | 90,8 |
| Смесью, в начале известью | 3,0 | 4,0 | 1,8 | 4,22 | 79,8 |
| Смесью, в конце известью | 3,0 | 4,0 | 1,8 | 3,90 | 74,0 |

связанной SO₂ такое же, как и при одной извести. Обратный порядок подачи, хотя и приводит к снижению содержания SO₂ против одного известняка, но все же оно выше, чем при нейтрализации одной известью.

Если обнаруженное явление действительно имеет место, то мы вправе ожидать и соответствующего изменения зольности нейтрализованных щелоков. В одном из опытов это, положение полностью подтвердилось (табл. 8).

Таблица 8

| | Нейтрализующий агент | | |
|--|----------------------|---|-------------------|
| | Ca(OH) ₂ | Ca(OH) ₂ + CaCO ₃ | CaCO ₃ |
| Зольность нейтрализованного до 0,3° Д щелока (в %/о) | 1,09 | 1,27 | 1,41 |
| Прирост зольности по отношению к сырому щелоку (в %/о) | 21,60 | 41,50 | 52,50 |
| Выпало солей после суточного стояния (в %/о к начальному содержанию) | 4,04 | 4,22 | 4,39 |

Как видно из табл. 8, зольность щелоков, нейтрализованных карбонатом, значительно выше нейтрализованного известью, при этом выпадение осадка из фильтрованных щелоков, стоящих в покое, также находится в полном соответствии с этим, т. е. из щелоков, нейтрализованных карбонатом, выпадает больше осадка. Наиболее заметно это явление при кипячении нейтрализованных щелоков. Три пробы щелока были нейтрализованы различными нейтрализующими агентами до одной и той же конечной кислотности, сброжены и после отделения дрожжей бражка кипятилась с таким расчетом, чтобы от нее отогналось около 10% влаги (из расчета отгона в бражной колонне). При кипячении бражки из щелока, нейтрализованного карбонатом, выпадает значительно больше солей по сравнению с другими пробами (табл. 9). Это об-

стоятельство хорошо увязывается с приведенными наблюдениями о количестве остающейся альдегидно-связанной SO_2 и объясняет поведение в колоннах щеделков, различным образом нейтрализованных.

Таблица 9

| | Бракка 1 | Бракка 2 | Бракка 3 |
|---|--------------------------|--|-----------------|
| | Щелок нейтрализовал | | |
| | $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaCO}_3$ | CaCO_3 |
| Содержание Ca-солей в бражке (в г/л) . . . | 7,10 | 7,90 | 8,85 |
| Теоретическое повышение концентрации при упаривании | 7,9 | 8,8 | 9,8 |
| Фактически найдено после опыта | 7,7 | 8,4 | 8,9 |
| Выпало в осадок (в % к начальному содержанию) | 2,55 | 4,55 | 9,15 |

На основании всего изложенного выбор нейтрализующего агента для производства не представляет труда.

VII. ИЗМЕНЕНИЕ В СОСТАВЕ ЩЕЛОКА ПРИ ПРОДУВКЕ ЕГО ВОЗДУХОМ

Для выяснения влияния продувки воздухом на изменение кислотности щелока, был поставлен опыт, в котором не только фиксировались изменения, происходящие с самим щелоком, но и учитывались продукты, удаленные воздухом. Чтобы исключить попадание посторонних веществ с воздухом, последний предварительно пропускался через очистные склянки, наполненные крепкой серной кислотой, ватой и щелочью. Воздух после продувки направлялся в приемники, в которых находилось точное количество титрованной щелочи. Здесь учитывалось общее количество удаленных при продувке кислот и отдельно сернистая кислота. Для опыта был взят щелок в количестве 300 см^3 при $\text{pH} = 1,95$ и общей кислотности $3,2^\circ \text{Д}$.

Таблица 10

| Щелок | Время продувки (в мин.) | В щелоке | | | | | pH | В приемнике свободной SO_2 (в г/л) |
|--------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------------|------------------------------------|------|---|
| | | общая SO_2 | связанная SO_2 | свободная SO_2 | легкоротщепляемая SO_2 | кислотность (в $^\circ \text{Д}$) | | |
| Сырой до продувки | — | 0,830 | 0,276 | 0,554 | 3,183 | 3,2 | 1,95 | — |
| Продукты | 15 | 0,553 | 0,276 | 0,277 | 2,768 | 3,0 | 2,10 | 0,300 |
| " | 45 | 0,415 | 0,276 | 0,139 | 2,491 | 2,8 | 2,27 | 0,330 |
| " | 105 | 0,332 | 0,276 | 0,046 | 2,352 | 2,5 | 2,47 | 0,350 |
| " | 180 | 0,276 | 0,276 | 0,000 | 2,214 | 2,3 | 2,82 | 0,340 |

Примечание. SO_2 во всех модификациях показана в г/л.

Продувка продолжалась в течение 3 час. при температуре 65°C . Пробы отбирались через 15 мин., 45 мин., 1 ч. 15 м. и 3 часа.

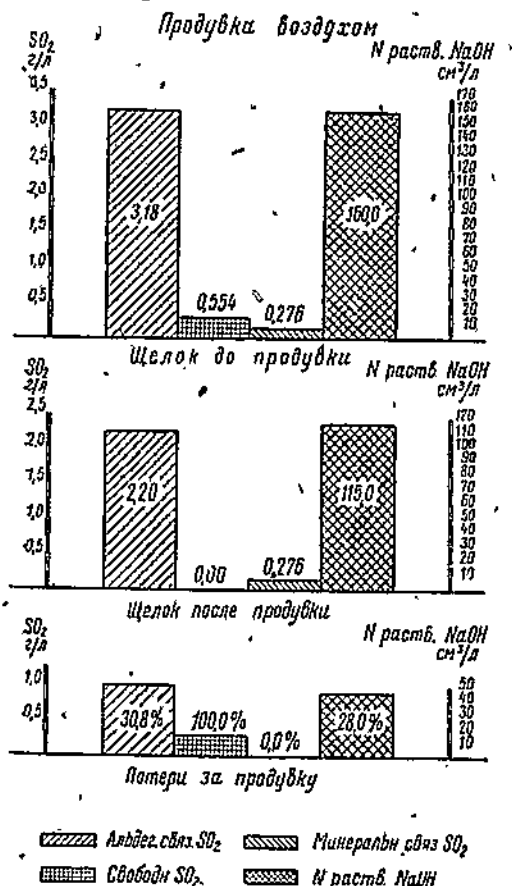


Рис. 5. Продувка воздухом.

Результаты анализов, собранные в табл. 10 и представленные на рис. 5, показывают следующее.

1. При продувке щелока воздухом удаляется свободной SO_2 . Удаление наиболее интенсивно происходит в первый период продувки. За первые 15 мин. удалено 50% свободной SO_2 .

2. Минерально-связанная SO_2 в течение всего периода продувки остается постоянной и, следовательно, не подвергается окислению.

3. Происходит частичное разрушение альдегидбисульфитных соединений, при этом наибольшее количество также разрушается в первый период продувки. Содержание альдегидно-связанной SO_2 снизилось за трехчасовую продувку на 0,969 г. Свободной SO_2 удалено 0,554 г. Очевидно, что какая-то часть альдегидно-связанной SO_2 , находясь в равновесии со свободной, отщепляется в силу удаления последней.

4. Баланс количества SO_2 в остатке и приемнике показывает, что при продувке воздухом происходит некоторое окисление SO_2 в SO_3 , главным образом за счет отщепляющейся сернистой кислоты. При наличии в растворе Са-солей окисление должно сопровождаться повышением количества гипса. Часть гипса действительно выпадала из раствора.

5. Высокая активная кислотность щелока после продувки ($\text{pH} = 2,8$) и полное отсутствие свободной SO_2 говорит за то, что часть альдегидно-связанной SO_2 диссоциирована и находится в виде кислоты.

Изменение состава щелока после продувки приведено в табл. 11.

Таблица 11

| Показатели | В натуральном щелоке до продувки | После продувки | Изменение к натур. щелоку (в %) |
|--|----------------------------------|----------------|---------------------------------|
| Сухой остаток (в г/л) | 95,10 | 97,12 | + 2,1 |
| Зола (в г/л) | 10,26 | 10,35 | + 1,0 |
| Общее содержание серы по SO ₂ (в г/л) | 11,95 | 9,37 | - 21,6 |
| CaSO ₄ (в г/л) | 5,02 | 4,78 | - 5,0 |
| CaSO ₃ (в г/л) | 0,52 | 0,52 | 0,0 |
| H ₂ SO ₃ (в г/л) | 0,554 | 0,00 | - 100,0 |
| Легкоотщепляемой SO ₂ (в г/л) | 3,183 | 2,214 | - 30,0 |
| pH | 1,95 | 2,82 | — |
| Общая кислотность (в °Д) | 3,2 | 2,3 | - 27,7 |

Как видно из приведенных данных, больше всего при продувке изменяется содержание свободной и альдегидно-связанной SO₂, а также общая кислотность.

Вследствие того, что удаление свободной SO₂ и распад альдегидно-связанной SO₂ имеют несомненно большой практический интерес, исследование данного вопроса было продолжено. В частности интересно было установить, происходит ли разрушение альдегидно-связанной SO₂ при продувке воздухом нейтрализованного щелока, т. е. когда соединение не имеет свободных кислотных групп. В табл. 12 приведены результаты продувки щелока, нейтрализованного известковым молоком до кислотности 0,65° Д (по фенолфталеину), причем продувка проводилась также в течение 3 час. при 60° С.

Таблица 12

| Щелок и время продувки | Общая кислотность (в °Д) | Общая SO ₂ (в г/л) | Легкоотщепляемая SO ₂ (в г/л) |
|-----------------------------|--------------------------|-------------------------------|--|
| Натуральный щелок | 2,40 | 0,236 | 3,07 |
| Нейтрализованный | 0,65 | 0,79 | 2,68 |
| Продуванный 15 мин. | 0,65 | 0,71 | 2,68 |
| " 30 " | 0,65 | 0,63 | 2,68 |
| " 45 " | 0,65 | 0,63 | 2,68 |
| " 60 " | 0,65 | 0,63 | 2,68 |
| " 90 " | 0,65 | 0,63 | 2,68 |
| " 120 " | 0,70 | 0,63 | 2,68 |
| " 150 " | 0,70 | 0,63 | 2,68 |
| " 180 " | 0,70 | 0,63 | 2,68 |

Из таблицы видно, что даже длительная продувка нейтрализованного щелока не приводит к разрушению альдегидно-связан-

ной SO_2 . Минерально-связанная SO_2 ($CaSO_3$) в первые 30 мин. продувки несколько уменьшается, видимо вследствие выпадения из раствора. Очевидно, продувка нейтрализованного щелока не приводит к разрушению альдегидно-связанной SO_2 , предварительная же продувка весьма эффективна.

VIII. ПОВЕДЕНИЕ АЛЬДЕГИДНО-СВЯЗАННОЙ СЕРНИСТОЙ КИСЛОТЫ В ПРОЦЕССЕ КИПЯЧЕНИЯ ЩЕЛОКА

Если при продувке воздухом сырого щелока имеет место значительное разрушение альдегидно-связанной SO_2 , то интересно было проследить, каково ее поведение при кипячении щелока. Сырой щелока был подвергнут кипячению в течение 1 часа. Через различные промежутки времени отбирались пробы для анализа.

Таблица 13

| Продолжительность кипячения | Кислотность в °Д (фенолфталеин) | Общая SO_2 (в г/л) | Легкоотщепляемая SO_2 (в г/л) |
|-----------------------------|---------------------------------|----------------------|---------------------------------|
| 0 | 4,7 | 1,60 | 4,65 |
| 15 мин. | 3,6 | 1,52 | 3,20 |
| 30 " | 2,7 | 0,40 | 3,10 |
| 40 " | 2,25 | 0,32 | 2,64 |
| 50 " | 2,25 | 0,32 | 2,00 |
| 60 " | 2,25 | 0,32 | 1,76 |

Из данных, приведенных в табл. 13, удается установить, что при кипячении сырого щелока также полностью удаляется свободная SO_2 , что доказывается постоянством общей SO_2 в конце опыта. Альдегидно-связанная SO_2 разрушается весьма энергично, при этом, видимо, отщепившаяся сернистая кислота улетучивается, так как общая кислотность щелока, после удаления свободной SO_2 , остается постоянной. Весьма характерно, что при нагреве щелока на водяной бане, т. е. когда температура его близка к кипению, но жидкость находится в покое, процесс резко замедляется (табл. 14).

Таблица 14

| Продолжительность нагрева на водяной бане | Кислотность (в °Д) | Общая SO_2 (в г/л) | Легкоотщепляемая SO_2 (в г/л) |
|---|--------------------|----------------------|---------------------------------|
| 0 | 4,7 | 1,70 | 4,32 |
| 15 мин. | 4,0 | 1,58 | 3,68 |
| 30 " | 3,8 | 1,22 | 3,20 |
| 60 " | 3,5 | 1,28 | 2,64 |
| 90 " | 3,5 | 0,80 | 2,48 |

Очевидно ток пузырьков пара или воздуха весьма благоприятно действует на процесс. Значительный интерес с теоретической и практической точки зрения имеет кипячение нейтрализованного щелока.

Этот процесс сходен с такими производственными операциями, как брагоперегонка и выпарка щелоков. Чтобы осветить этот вопрос, пробы щелока, нейтрализованного до различной кислотности, кипятились ровно по 10 мин. До и после кипячения определялись основные показатели. Весь аналитический материал собран в табл. 15. В отличие от предыдущих таблиц, в ней для удобства подсчета все значения приведены по расходу соответствующих 0,1 N растворов (щелочи и иода) на 100 см³ щелока. В графе 17 высчитано количество отщепившейся SO₂. Делением этой величины на два определено теоретическое повышение кислотности щелока (графа 18), если последнее происходит вследствие отщепления SO₂. Фактическое увеличение кислотности приведено в графе 5. Сравнивая эти величины, можно установить почти полное их совпадение. Из опыта можно сделать следующие выводы.

1. После кипячения нейтрализованного щелока, независимо от степени нейтрализации, всегда увеличивается общая кислотность, в среднем на 0,3—0,5°Д.

2. При кипячении происходит частичный распад альдегидбисульфитного соединения. В зависимости от количества отщепившейся SO₂ должна появиться «вторичная» кислотность, увеличивающая первоначальную. Увеличение общей кислотности при кипячении строго совпадает с количеством отщепившейся SO₂.

3. При кипячении появляется свободная SO₂, однако в весьма незначительных количествах.

4. В процессе кипячения часть SO₂ окисляется за счет отщепившейся, а так как щелок нейтрализован, то вследствие этого окисления должно иметь место появление соответствующих количеств гипса.

В следующем опыте щелок подвергался кипячению до тех пор, пока содержание легкоотщепляемой SO₂ переставало изменяться, после чего щелок нейтрализовался и снова подвергался кипячению (табл. 16).

При содержании легкоотщепляемой 1,6 г/л дальнейшего разрушения альдегидбисульфитного соединения не наблюдается. Не наблюдается также дальнейших изменений и при нейтрализации щелока. Эта величина остается без изменения и после кипячения нейтрализованного щелока. Этот опыт указывает, что под легкоотщепляемой SO₂ нельзя понимать какое-либо совершенно равноценное соединение. Часть сернистой кислоты, присоединяясь, образует устойчивое по отношению к кипячению и нейтрализации соединение, и, следовательно, в практической работе речь должна

| № п.п. | Щелок негидратованный | | Кислотность | | | Общая SO ₂ | | | Связанная SO ₂ (моносульфит) | | | Свободная SO ₂ | | | Легкоотщепляемая SO ₂ | | | Прирост кислотности, определяемый отношением SO ₂ | Потеря сульфита (окисление) |
|--------|-----------------------|------|-------------|------|------|-----------------------|------|------|---|-----|-----|---------------------------|-------|------|----------------------------------|------|----|--|-----------------------------|
| | 2 | 1 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | | |
| 1 | 1,0 | 50,0 | 66,0 | 16,0 | 17,2 | + 1,2 | 16,0 | 15,6 | 0,4 | 0,0 | 1,6 | 132,0 | 100,0 | 32,0 | 16,0 | 30,8 | | | |
| 2 | 1,0 | 50,0 | 69,5 | 19,5 | 18,8 | + 0,8 | 18,0 | 14,9 | 3,1 | 0,0 | 3,9 | 132,0 | 98,5 | 33,5 | 16,75 | 32,7 | | | |
| 3 | 0,7 | 35,0 | 54,2 | 19,2 | 17,2 | - 0,8 | 18,0 | 15,6 | 2,4 | 0,0 | 1,6 | 110,0 | 75,0 | 35,0 | 17,5 | 35,8 | | | |
| 4 | 0,7 | 35,0 | 54,2 | 19,2 | 17,5 | - 0,5 | 18,0 | 15,6 | 2,4 | 0,0 | 1,9 | 116,0 | 78,2 | 37,8 | 18,9 | 38,3 | | | |
| 5 | 0,2 | 10,0 | 31,0 | 21,0 | 21,0 | + 3,0 | 18,0 | 15,6 | 2,4 | 0,0 | 5,5 | 150,0 | 111,0 | 39,0 | 19,5 | 35,9 | | | |
| 6 | 0,1 | 5,0 | 29,0 | 24,0 | 20,0 | + 2,2 | 18,0 | 15,6 | 2,4 | 0,0 | 4,6 | 144,0 | 97,0 | 47,0 | 23,5 | 44,8 | | | |

Примечание. При опытах строго учтено изменение объема щелока после кипячения и складаны соответствующие погрешности.

Таблица 16

| Операции | Продолжительность кипячения (в мин.) | Кислотность (а °Д) | Общая SO_2 (в г/л) | Легкоокисляемая SO_2 (в г/л) |
|-------------------------------|--------------------------------------|--------------------|-----------------------------|---------------------------------------|
| Сырой щелок | — | 4,1 | 1,28 | 4,40 |
| Нагрев до кипячения | — | 4,1 | 1,04 | 2,72 |
| Кипячение | 15 | 2,5 | 0,32 | 2,24 |
| „ | 30 | 2,2 | 0,32 | 2,08 |
| „ | 60 | 2,1 | 0,24 | 1,76 |
| „ | 90 | 2,1 | 0,19 | 1,60 |
| „ | 120 | 2,1 | 0,16 | 1,60 |
| Нейтрализация | — | 0,5 | 0,16 | 1,60 |
| Кипячение | 10 | 0,5 | 0,16 | 1,60 |

итти не о полном разрушении альдегидбисульфитных соединений, а о подборе таких условий, при которых остающееся ее количество, являясь возможно минимальным, не будет подвергаться легкому распаду.

Если при кипячении нейтрализованных щелоков имеет место отщепление SO_2 , то, как уже выше было отмечено, при этом происходит одновременно и окисление аниона. Следовательно, в продуктах, выпадающих при ректификации или выпарке щелоков, мы вправе ожидать значительных количеств гипса. Осадки, выпавшие при кипячении нейтрализованных щелоков (бражки), указанных в предыдущем опыте, были подвергнуты анализу. При этом было обнаружено, что, независимо от метода нейтрализации, осадки, выпадающие при кипячении щелоков, состоят почти исключительно из гипса в форме дигидрата, который образуется при высоких температурах.

Здесь будет весьма уместно показать результаты анализов осадков, полученных в производственных условиях.¹

В табл. 17 приведены анализы осадков, образующихся в различных местах ректификационной аппаратуры, а в табл. 18 — анализы нагаров и накипей, образующихся при выпарке нейтрализованных щелоков (на заводе «Дубитель»). При внимательном рассмотрении аналитических данных видно, что во всех случаях нагревания, как при ректификации, так и при выпарке из жидкой среды, отлагаются преимущественно сернокислые соли кальция.

¹ Анализы выполнены лабораторией аналитической химии ЛТА под руководством доц. Н. А. Иванкина.

Таблица 17

| Накипь из бражной колонны Камского завода | Накипь из ректификационной колонны Камского завода | Осадок со дна колонны калоризатора Сясьского завода |
|--|--|--|
| <p>Внешний вид: волокнисто - кристаллические пластинчатые отложения толщиной 10—14 мм</p> <p>Состав (в %):</p> <p>Fe₂O₃ отсутств. CaO 37,51 SO₃ 52,40 SO₂ 0,25 Органических веществ 4,53 H₂O 3,00 Нерастворимого остатка 0,47</p> <hr/> <p style="text-align: right;">98,16</p> | <p>Внешний вид: волокнисто - кристаллические пластинки светлого серого цвета толщиной 4,5 мм</p> <p>Состав (в %):</p> <p>Fe₂O₃ 0,84 CaO 36,22 SO₃ 48,60 SO₂ 0,14 Органических веществ 3,62 H₂O 9,21 Нерастворимого остатка 0,28</p> <hr/> <p style="text-align: right;">98,91</p> | <p>Внешний вид: черное вещество, не растворимое в воде, растворимое в концентрированной азотной кислоте и в царской водке</p> <p>Состав (в %):</p> <p>Cu 53,20 Fe 2,51 S 20,70 Потеря при нагреве до 110°С 12,05</p> <p>Осадок состоит из CuS₂ и CuS с небольшой примесью Fe₂O₃ или FeS</p> <p>Присутствуют влага и летучие органические вещества</p> |

Таблица 18

| Накипь с внутренней стороны крышки сепаратора выпарной установки | Внутренний нагар трубок 4-го корпуса выпарной батареи | Наружный нагар трубок, со стороны пара, 3-го корпуса выпарной установки |
|--|--|---|
| <p>Состав (в %):</p> <p>Fe₂O₃ отсутств. CaO 39,62 SO₃ 54,15 SO₂ 1,00 Органических веществ 2,48 H₂O 5,37 Нерастворимого остатка 0,35</p> <hr/> <p style="text-align: right;">101,7</p> | <p>Состав (в %):</p> <p>Fe₂O₃ 5,86 CaO 27,50 SO₃ 34,51 SO₂ 0,22 Органических веществ 10,90 H₂O 15,50 Нерастворимого остатка 5,53</p> <hr/> <p style="text-align: right;">100,02</p> | <p>Состав (в %):</p> <p>Fe 57,03 S 17,57 CaO отсутств.</p> <p>В солянокислой вытяжке:</p> <p>Fe₂O₃ 29,29 SO₃ 3,27</p> <p>Вероятный состав (в %):</p> <p>FeS₂ 29,50 FeO + Fe₂O₃ 62,04 SO₃ 3,40 Летучие 5,1</p> <hr/> <p style="text-align: right;">100,04</p> |

Как показывают анализы осадка в калоризаторе, а также наружного нагара выпарных трубок, обогреваемых экстрапаром, повсеместно наблюдается значительное количество серосодержащих веществ. Учитывая, что нагреву подвергались нейтрализованные, не имеющие свободной SO₂, щелока, объяснение этому может быть найдено только в отщеплении непрочной связанной SO₂.

IX. ПОВЕДЕНИЕ АЛЬДЕГИДНО-СВЯЗАННОЙ SO₂ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ПРИЕМАХ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

Из двух практически приемлемых нейтрализующих средств — известняка и извести — предпочтение, как было доказано, следует отдать последней, так как в этом случае меньшее количество альдегидно-связанной SO₂ остается в растворе.

Однако выбор нейтрализующего агента еще не решает вопроса об оптимальном режиме. Нейтрализация известковым молоком может производиться с продувкой воздухом и без нее. Продувка может осуществляться в момент нейтрализации или предшествовать ей. Подача известкового молока может осуществляться сразу или небольшими порциями длительное время и т. д. Для выяснения этих вопросов был поставлен ряд опытов по различным приемам нейтрализации, в которых наблюдалось изменение количества альдегидно-связанной SO₂. Как видно из табл. 19, щелок, нейтрализованный после продувки, содержит меньше альдегидно-связанной SO₂, чем тот же щелок, нейтрализованный без предварительной продувки.

Продувка нейтрализованного щелока, как уже отмечалось, почти не изменяет содержания альдегидно-связанной SO₂. В тех случаях, когда после нейтрализации остается больше альдегидбисульфитных соединений, при кипячении отщепляется больше сернистой кислоты, что весьма важно для процесса ректификации как в отношении гипсациии колонн, так и для качества спирта. Из той же табл. 19 видно, что нейтрализация в момент продувки дает плохие результаты.

Таблица 19

| Щелок и метод обработки | Кислотность (в °Д) | Общая SO ₂ | Легкоотщепляемая SO ₂ | После кипячения | | | Отщепилось при кипячении SO ₂ |
|--|--------------------|-----------------------|----------------------------------|--------------------|-----------------------|----------------------------------|--|
| | | | | кислотность (в °Д) | общая SO ₂ | легкоотщепляемая SO ₂ | |
| Щелок | 4,70 | 1,20 | 4,64 | — | — | — | — |
| Продутый | 3,00 | 0,64 | 4,00 | — | — | — | — |
| Нейтрализованный | 0,69 | 0,58 | 3,06 | 0,71 | 0,67 | 2,64 | 0,42 |
| Продутый после нейтрализации | 0,67 | 0,62 | 2,92 | 0,70 | 0,35 | 2,58 | 0,34 |
| Нейтрализация без предварительной продувки | 0,69 | 0,975 | 3,26 | 1,1 | 1,00 | 2,70 | 0,56 |
| Продут только после нейтрализации | 0,60 | 0,80 | 3,20 | 1,0 | 0,94 | 2,64 | 0,56 |
| Сырой, нейтрализованный в момент продувки | 0,70 | 0,88 | 3,44 | 1,0 | 0,77 | 2,84 | 0,60 |

Предполагаемый в производственных условиях переход на непрерывную нейтрализацию требует быстрого смешения щелока с известковым молоком.

В следующем опыте было проведено сравнение быстрой и медленной нейтрализации при прочих равных условиях. Как видно из результатов опытов, приведенных в табл. 20, количество альдегидно-связанной SO_2 в щелоках, быстро нейтрализованных после продувки, такое же и даже несколько меньшее по сравнению с медленно нейтрализованными щелоками.

Таблица 20

| Щелок и метод обработки | Опыт 1 | | | Опыт 2 | | |
|--|----------------|--------------|--------------------------|----------------|--------------|--------------------------|
| | кислотность °Д | общая SO_2 | легко-отщепляемая SO_2 | кислотность °Д | общая SO_2 | легко-отщепляемая SO_2 |
| Сырой щелок | 5,5 | 1,60 | 5,63 | 5,5 | 1,60 | 5,63 |
| Продутый 30 мин. | 3,5 | 0,31 | 3,52 | 3,0 | 0,16 | 3,28 |
| Медленно нейтрализованный | 0,5 | 0,48 | 2,82 | 0,5 | 0,48 | 3,04 |
| Продутый после нейтрализации | 0,5 | 0,48 | 2,86 | 0,5 | 0,40 | 3,04 |
| Быстро нейтрализованный | 0,6 | 0,51 | 2,88 | 0,5 | 0,48 | 2,72 |
| Продутый после нейтрализации | 0,6 | 0,48 | 2,86 | 0,5 | 0,32 | 2,46 |

ВЫВОДЫ

1. На основании экспериментального изучения доказано, что в сульфитных щелоках содержится от 2,0 до 6,0 г/л сернистой кислоты, образующей нестойкие альдегидбисульфитные соединения. Эти соединения присутствуют в щелоках в виде кислоты и в виде соли.

В этих соединениях содержится около 35% от всей серы, находящейся в щелоке. Альдегидно-связанная SO_2 составляет около 50% всей суммы кислот натурального щелока. Значительное количество этих соединений и их качественные особенности играют весьма существенную роль в различных операциях при переработке сульфитных щелоков.

2. Альдегидно-связанная кислота, будучи сильно диссоциированной, подвергается нейтрализации главным образом в первый период процесса. Одновременно с нейтрализацией происходит разрушение альдегидбисульфитных соединений, сопровождающееся значительным окислением сернистой кислоты в серную. В связи с отщеплением от карбонильных групп сернистой кислоты повышается кислотность раствора, что требует увеличения расхода нейтрализующих веществ. Практически на нейтрализацию альде-

гидно-связанной SO_2 расходуется около 75% всех задаваемых на операцию нейтрализующих средств.

3. Количество остающейся (в виде соли) альдегидно-связанной сернистой кислоты в нейтрализованных щелоках сильно зависит от процесса нейтрализации.

В процессе нейтрализации щелока известковым молоком разрушение альдегидбисульфитных соединений происходит в значительно большей степени, чем при нейтрализации карбонатом кальция. В связи с этим в щелоках, нейтрализованных мелом, остается больше альдегидно-связанной SO_2 , и, следовательно, выше их зольность. При нейтрализации щелоков смесью извести и известняка порядок подачи их не безразличен. Если окончание нейтрализации ведется известью, то конечное содержание альдегидно-связанной SO_2 такое же, как и при одной извести. Обратный порядок подачи, хотя и приводит к снижению содержания альдегидно-связанной SO_2 против одного известняка, но все же содержание ее выше, чем при нейтрализации одной известью.

4. Продувка кислого щелока воздухом приводит к значительному разрушению альдегидбисульфитных соединений, при продувке же нейтрализованных щелоков содержание их практически не изменяется. С этой точки зрения предварительная продувка щелоков перед нейтрализацией совершенно обязательна, в то время как продувка после нейтрализации не имеет существенного значения. Предварительная продувка не может быть заменена продувкой в процессе нейтрализации, так как при этих условиях не удастся достигнуть такого же эффекта.

5. Значительного разрушения альдегидбисульфитных соединений удастся достигнуть при кипячении и выпаривании сырых щелоков.

При кипячении и выпаривании нейтрализованных щелоков также происходит, хотя и в меньшей степени, разрушение альдегидбисульфитных соединений. Этот процесс связан с отщеплением свободной сернистой кислоты (ранее связанной с альдегидной группой) и кальциевых солей. В том случае, когда отщепившаяся свободная сернистая кислота не успеет связаться в соль, она может выйти из раствора с парами. В результате частичного окисления SO_2 при распаде альдегидбисульфитных соединений, в условиях кипячения нейтрализованного щелока образуется гипс, который выпадает из раствора. Разрушением альдегидбисульфитных соединений при нагревании объясняется повышение кислотности щелока, появление SO_2 в паровой фазе и выпадение осадков.

ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РЕДУЦИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ПРИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ И АЭРАЦИИ СУЛЬФИТНЫХ ЩЕЛОКОВ

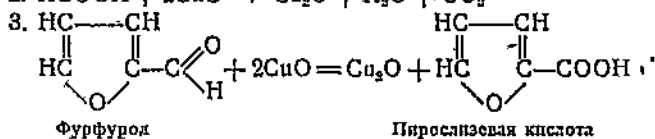
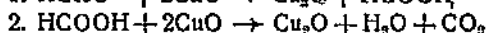
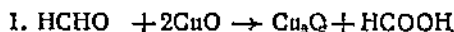
Ни один вопрос в сульфитно-спиртовой промышленности не является настолько неясным, как вопрос о редуцирующих веществах в щелоче.

Под редуцирующими веществами (РВ) следует понимать все те продукты, которые способны восстанавливать фелингов раствор, или, другими словами, переводить в щелочной среде Cu_2O в Cu_2O .

Так как реакция щелочного восстановления CuO типична для углеводов, то этот аналитический показатель является одним из основных при контроле за технологическим процессом сульфитно-спиртового производства. Однако пользоваться показателем изменений РВ для оценки отдельных явлений нужно с большой осторожностью.

Сбраживаемые и несбраживаемые углеводы количественно определяются по классическому методу Б е р т р а н а, в настоящее время пока единственному, широко применяемому в аналитической практике.

Однако в сульфитном щелоче также будут определяться и другие восстановители, например:



Фурфурол

Пироксилиновая кислота

Следовательно, при несомненном наличии этих продуктов в щелоче они также образуют осадок Cu_2O и этим самым входят в состав РВ.

Таким образом под редуцирующими веществами следует понимать три основные группы соединений:

- 1) редуцирующие вещества неуглеводного характера,
- 2) сбраживаемые углеводы,
- 3) несбраживаемые углеводы.

Аналитические данные заводов, которыми мы располагаем, дают следующие цифры: по Сясьскому заводу содержание РВ от 1,37 до 2,07‰; на Камском заводе содержание РВ после включения в работу танков и внедрения промывки целлюлозы щелоками и составляло от 1,45 до 2,59‰.

Соотношение сбраживаемых и несбраживаемых сахаров в щелоках более или менее постоянно.

Например, из приведенных в табл. 1 анализов сахаров ясно видно, что 30% всего количества падает на долю несбраживаемых пентоз, остальные 70% сахаров относятся к группе сбраживаемых [1].

Таблица 1

| Сахара | По Гексозу (в %) | По Краузе (в %) |
|----------------------------------|------------------------|-----------------------|
| Пентозы | 30,0 | 29,0 |
| Маниоза | 43,0 | 32,0 |
| Галактоза | 2,6 | 0,7 |
| Фруктоза | 2,8 | 16,6 |
| Неопределенного сахара | 21,6 | 21,7 |
| | 100,0 | 100,0 |

Соотношение сбраживаемых и несбраживаемых РВ по Камскому заводу не обнаруживает такой закономерности (табл. 2).

Таблица 2

| № образцов | РВ (в г/л) | Сбраживаемые | | Несбраживаемые | |
|-------------------|---------------|--------------|-----|----------------|-----|
| | | в г/л | в % | в г/л | в % |
| 1 | 21,5 | 12,5 | 58 | 9,0 | 42 |
| 2 | 18,2 | 12,4 | 68 | 5,8 | 32 |
| 3 | 15,0 | 9,9 | 66 | 5,1 | 34 |
| 4 | 18,5 | 11,5 | 62 | 7,0 | 38 |
| 5 | 19,8 | 11,9 | 60 | 7,9 | 40 |
| 6 | 19,1 | 11,8 | 59 | 7,3 | 41 |
| Среднее | | | 62 | | 38 |

Причиной такого колебания соотношений «сбраживаемых» и «несбраживаемых» в производственных щелоках является не столько фактическое колебание относительного количества пентоз или гексоз, сколько аналитическая ошибка, связанная с усло-

ностью метода. Только одна из указанных групп РВ обнаруживается прямым определением, вторая же всегда находится по разности.

Кроме того, на показание соотношения в значительной степени должна влиять неуглеводная часть, содержание которой неопределенно и изменчиво.

Об относительном составе собственно углеводной части щелоков отечественного происхождения литература чрезвычайно бедна.

По данным Первозванского и Чельцовой [2], соотношение сахаров в щелоках крайне неодинаково (табл. 3).

Таблица 3

| № образцов | Общее количество сахара (п 2/а) | Пентозы | | Метилпентозы | | Гексозы | |
|------------|---------------------------------|---------|------|--------------|------|---------|------|
| | | г/а | % | г/а | % | г/а | % |
| 1 | 20,7 | 6,0 | 29,0 | — | — | 14,7 | 71,0 |
| 2 | 23,2 | 8,9 | 38,4 | 2,9 | 12,5 | 11,4 | 49,1 |
| 3 | 14,9 | 5,8 | 38,9 | 3,7 | 24,9 | 5,4 | 36,2 |
| 4 | 22,4 | 8,4 | 37,5 | 2,1 | 9,4 | 11,9 | 53,1 |
| 5 | 12,7 | 3,6 | 28,4 | 2,6 | 20,6 | 6,5 | 51,0 |

В вопросе о химических индивидуумах углеводов щелока мнения различных авторов, как известно, расходятся. К л а с с о н считает их главным образом за глюкозу и отчасти маннозу и галактозу; К р а у з е, Х е г г л у н д, П е р в о з в а н с к и й, наоборот,

не находят в щелоках глюкозы, но зато нашли маннозу, галактозу и фруктозу.

Особый интерес представляет собой вопрос о так называемом «разрушении сахаров». К сожалению, в практике часто смешивают два совершенно разных понятия — уменьшение редуцирующей способности щелока, и разрушение сахаров — и часто подменяют один термин другим.

Полное разрушение сахаров происходит под действием сильных щелочей. Для того, чтобы иметь право говорить о разрушении сахаров, очевидно нужно доказать не только уменьшение РВ, но и присутствие продуктов их разрушения, или обнаружить фактическое уменьшение гексоз и пентоз.

В литературе имеется целый ряд отдельных высказываний о собственно разрушении сахаров. Так, Х е г г л у н д указывает, что при нейтрализации щелока известью наблюдается разрушение сахаров вследствие «местного перещелачивания».

В работе Буевского и Худяева (отчет НИС ЛТА, 1939 г.), проведенной на заводе «Дубитель», показано, что потери сахаров при обработке щелока известковым молоком зависят от условий перемешивания и температуры щелока.

Имеющиеся данные не дают представлений о степени разрушения редуцирующих веществ. Отдельные же специалисты дока-

зывают, что потери их наблюдаются лишь в том случае, если нейтрализация проводится одной известью, и совершенно исключаются при нейтрализации таким слабым реагентом, как карбонат кальция. Исходя из этого, настоящая работа имеет в виду выяснить, как влияет нейтрализующий агент на «редуцирующие вещества», содержащиеся в сульфитном щелоке.

Для проведения опытов был специально смонтирован деревянный нейтрализатор загрузочной емкостью около 3000 л щелока.

Для аэрации щелока перед нейтрализацией и для перемещивания его в период нейтрализации был подведен сжатый воздух, а подвод острого пара давал возможность проводить нейтрализацию при любой заданной температуре.

В соответствии с поставленной задачей, методика проведения опытов сводилась к следующему.

1. Перед нейтрализацией сырой щелок продувался воздухом в течение 30 мин. Во всех опытах в единицу времени воздуха давалось одно и то же количество, примерно $0,3 \text{ м}^3$ на 1 м^2 поверхности нейтрализатора.

2. В зависимости от температуры сырого щелока и температуры опыта, перед нейтрализацией щелок охлаждался воздухом или подогревался острым паром.

3. Во всех опытах нейтрализация щелока проводилась до кислотности $0,2-0,3^\circ \text{Д}$, что соответствовало $\text{pH} = 5,6-5,8$.

4. Анализ сырого и нейтрализованного щелока на содержание редуцирующих веществ проводился по методу Бертра на без предварительного осаждения пробы уксуснокислым свинцом.

5. В первых 9 опытах применялась известь с содержанием $\text{CaO} - 47,0\%$, в 10-м, 11-м и 12-м опытах — $51,8\%$ и в 13-м, 14-м и 15-м опытах — $52,2\%$ CaO . В опытах 16-м, 17-м, 18-м и 19-м применялся карбонат кальция, приготовленный из мраморного бута, с содержанием $\text{CaO} - 50,84\%$.

Результаты 15 опытов, изложенные в табл. 4, показывают, что потери редуцирующих веществ при нейтрализации известью в среднем составили $3,2\%$ от исходного с колебаниями от $2,0$ до $4,7\%$, а при нейтрализации с помощью карбоната кальция — $5,4\%$.

Данные, следовательно, показывают, что при прочих равных условиях изменение редуцирующих веществ происходит в одних и тех же пределах, независимо от природы нейтрализующего агента. Эти наблюдения противоречат литературным данным, согласно которым при нейтрализации щелоков известью должны иметь место наибольшие потери редуцирующих веществ.

Основываясь на литературных данных, при проектировании новых заводов предусматривалось осуществление нейтрализации смесью карбоната кальция и извести, а на действующих заводах

в начале нейтрализации стремились давать известь, а в конце — карбонат кальция.

Таблица 4

| № опыта | Нейтрализующий агент | Температура нейтрализации (в °С) | Сырой щелок | | | Щелок после нейтрализации | | | Потери РВ | |
|--------------|---------------------------------------|----------------------------------|--------------------|-------------------------------|-----------------|---------------------------|-------------------------------|-----------------|-----------|------|
| | | | объем щелока (в л) | содержание РВ в 1000 мл (в г) | всего РВ (в кг) | объем щелока (в л) | содержание РВ в 1000 мл (в г) | всего РВ (в кг) | в кг | в % |
| 10, 11, 12 | Известковое молоко крепостью 10—12°Вé | 55 | 8 190 | 22,7 | 186,0 | 8 312 | 22,1 | 183,70 | 2,30 | 1,24 |
| 7, 8, 9 и 10 | То же | 70 | 10 975 | 22,3 | 244,7 | 11 770 | 19,8 | 233,05 | 11,65 | 4,7 |
| 1, 2, 3 | " " | 80 | 11 180 | 20,3 | 227,2 | 11 350 | 19,7 | 222,6 | 4,6 | 2,0 |
| 4, 5, 6, 13 | " " | 90 | 10 725 | 22,5 | 241,2 | 11 045 | 21,0 | 231,5 | 9,7 | 4,0 |
| 16, 17 | CaCO ₃ | 70 | 5 500 | 22,2 | 122,5 | 5 301 | 21,9 | 116,1 | 6,4 | 5,2 |
| 18, 19 | " " | 90 | 5 030 | 18,4 | 92,52 | 4 938 | 17,8 | 87,10 | 5,42 | 5,8 |

Чтобы установить, действительно ли имеются потери сахаров, нами был поставлен специальный опыт с продолжительным продуванием сырого щелока при температуре 60—47° С, без его нейтрализации. Для опыта было взято сырого щелока 2805 л. Анализ его показал: кислотность—1,19° Д, содержание РВ—1,45%_о, СаО—2,89 г в 1 л и содержание SO₂—0,13 г.

Изменение температуры, количества щелока и содержания редуцирующих веществ видно из табл. 5. Общая потеря редуцирующих веществ после 10 часов продувки составила 4,84%_о.

Таблица 5

| Продолжит. продувания | Температура щелока (в °С) | Объем щелока (в л) | Редуцирующих веществ | | | |
|-----------------------|---------------------------|--------------------|----------------------|--------------|--------|-------|
| | | | в 1000 мл (в г) | всего (в кг) | потери | |
| | | | | | (в кг) | (в %) |
| 0 час. | 59,0 | 2805 | 14,5 | 40,70 | 0 | 0 |
| 1 " | 57,0 | 2785 | 14,0 | 38,99 | 1,71 | 4,2 |
| 2 часа | 55,5 | 2780 | 14,0 | 38,92 | 1,78 | 4,3 |
| 3 " | 54,5 | 2770 | 14,0 | 38,78 | 1,92 | 4,7 |
| 5 час. | 51,5 | 2755 | 14,0 | 38,57 | 2,13 | 5,2 |
| 7 " | 49,5 | 2750 | 14,1 | 38,77 | 1,88 | 4,7 |
| 10 " | 47,0 | 2740 | 14,15 | 38,77 | 1,93 | 4,84 |

При этом при продувке в течение первого часа теряется 4,2%, а остальное количество при продувке в течение последующих 8 часов. Общая кислотность снизилась до 1,04° Д и содержание SO₂ до 0,06 г в 1 л.

Опыт показал, что потеря редуцирующих веществ происходит не за счет разрушения сахаров, а за счет уноса с воздухом части восстанавливающих продуктов, о которых говорилось выше.

Для того, чтобы подтвердить полученные данные, были проведены следующие наблюдения. В склянку емкостью 1,5—2,0 л помещали 1 л щелока, нагревали до 80° С и продували различное время воздухом в количестве 2,5 л в 1 мин. Для улавливания летучих веществ выходящий из склянки воздух барботировался через водяной и щелочной поглотители.

Анализы показали, что во всех опытах в водяных поглотителях содержались редуцирующие вещества, а в щелочных — отсутствовали.

Так, например, при продувании щелока в течение 3 час. при указанных выше условиях, в водяном поглотителе найдено 0,4 г РВ, или 1,96% от загруженных; при продувании в течение 0,5 часа — 0,32 г РВ, или 1,56% от загруженных. Эти опыты, с прямым определением редуцирующих веществ, уносимых воздухом, с достаточной убедительностью подтверждают факт потерь редуцирующих нес сахаров.

Анализ поглотителей на карбонильные группы с солянокислым гидроксилмином показал, что в зависимости от температуры и времени продувания в поглотителе задерживалось от 0,06 до 0,27 г альдегидов и кетонов в пересчете на ацетальдегид с 1 л щелока.

Уменьшение редуцирующей способности в количестве 3,0% при нейтрализации растительных гидролизатов до pH = 5,8 наблюдал Гутгерц [3], который эти потери объясняет тем, что часть веществ, не являющихся сахарами, после нейтрализации теряет способность редуцировать.

Для проверки данных, полученных на опытном нейтрализаторе, нами были проведены опыты в производственных условиях Камского завода. При этом, для выяснения влияния извести на разрушение редуцирующих веществ, проба щелока на анализ отбиралась после продувания его воздухом в течение 50 мин. до нейтрализации и после нейтрализации. Одновременно в пробах определялись также и сбраживаемые сахара, причем кислый щелок перед сбраживанием нейтрализовался содой.

Нейтрализация проводилась известковым молоком плотностью от 10 до 22° Вё.

Результаты опытов показали, что разрушения редуцирующих веществ, за исключением опыта 4, не наблюдалось (табл. 6).

Таблица 6

| № опытов | Количество щелока (в %) | Кислотность (в °Д) | | Дано на нейтрализацию известкового молока | | | Содержание РВ (в %) | | | | | | | | Разрушено редуцирующих веществ (в %) |
|----------|-------------------------|--------------------|---------------------|---|-------------------|----------|-----------------------------------|----------------|----------|--------------|---------------------|----------------|----------|--------------|--------------------------------------|
| | | до нейтрализации | после нейтрализации | в л | плотность (в °Вé) | 100% СаО | до нейтрализации (после продувки) | | | | после нейтрализации | | | | |
| | | | | | | | до брожения | после брожения | сброжено | сбраживаемых | до брожения | после брожения | сброжено | сбраживаемых | |
| 1 | 235 | 1,3 | 0,27 | 2400 | 15,1 | 372 | 1,25 | 0,49 | 0,76 | 61,0 | 1,25 | 0,48 | 0,76 | 61,0 | 0,0 |
| 2 | 235 | 1,1 | 0,18 | 3575 | 10,0 | 336 | 1,12 | 0,36 | 0,76 | 68,0 | 1,12 | 0,36 | 0,76 | 68,0 | 0,0 |
| 3 | 235 | 1,4 | 0,20 | 3650 | 12,1 | 438 | 1,39 | 0,56 | 0,83 | 60,0 | 1,39 | 0,52 | 0,87 | 62,6 | 0,0 |
| 4 | 235 | 0,9 | 0,19 | 2200 | 11,8 | 256 | 1,00 | 0,39 | 0,61 | 61,0 | 0,96 | 0,30 | 0,66 | 66,4 | 4,0 |
| 5 | 235 | 1,3 | 0,20 | 1625 | 22,6 | 397 | 1,20 | 0,41 | 0,79 | 66,0 | 1,20 | 0,41 | 0,79 | 66,0 | 0,0 |

Приведенные данные подтверждают также, что потери происходят за счет редуцирующих веществ неуглеводного характера, удаляемых при продувании щелока воздухом.

Остается невыясненным вопрос о природе этих веществ, что является предметом особого изучения. Однако анализы поглотительных вод с солянокислым гидроксиламином дают основание полагать, что они состоят из альдегидов (формальдегид, ацетальдегид и др.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Хегглунд Э. Сульфитные щелока и их переработка на спирт, пер. со 2-го нем. изд. под ред. проф. Первозванского В. В., Пищепромиздат, М.—Л., 1935, стр. 14.
2. Первозванский В. В. и Чельцова Ю. С. Труды ЦНИИ пищ. пром., т. III, вып. 5, 1932, стр. 201.
3. Гутгерц Н. И. Комплексная химическая переработка растительных отходов, Труды ВНИПРО, вып. 1, Днепродзержинск, 1937, стр. 75.

ПРОЦЕСС ОСАЖДЕНИЯ И ХАРАКТЕР ОСАДКА ПРИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ СУЛЬФИТНОГО ЩЕЛОКА

Вопрос о количестве и составе шлама, получающегося при нейтрализации сульфитных щелоков, и о скорости его осаждения недостаточно освещен в специальной литературе. Между тем, этот вопрос имеет большое значение в сульфитно-спиртовом производстве.

По Хегглюнду [1], шлам, накапливающийся в нейтрализационной башне, состоит преимущественно из сульфита и сульфата кальция и содержит незначительное количество органических веществ, к которым относится и целлюлоза.

| Состав шлама (в %) | После 4-го оборота | После 6-го оборота |
|---|--------------------|--------------------|
| CaSO ₃ | 39,6 | 60,9 |
| CaCO ₃ | 35,5 | 7,2 |
| CaSO ₄ | 22,1 | 28,8 |
| Нерастворимых органических веществ..... | 2,8 | 3,1 |

Из этих данных видно, что с увеличением числа оборотов нейтрализационной башни количество непрореагировавшего карбоната кальция уменьшается при одновременном увеличении CaSO₃. Это объясняется дополнительным использованием непрореагировавшего и выпавшего в осадок CaCO₃ при перемешивании сырого щелока со шламом в последующих оборотах.

Содержание сульфита кальция в шламе Хегглюнд связывает с содержанием сернистой кислоты в щелоках. При незначительном содержании ее случается, что удаляемый известковый шлам вообще не содержит сульфитов и состоит главным образом из гипса.

Немилов [2] приводит следующий состав шлама Камского сульфитно-спиртового завода (в %):

| | |
|---|----|
| CaCO ₃ | 45 |
| CaSO ₃ | 25 |
| CaSO ₄ и другие нерастворимые органические вещества (главным образом целлюлоза)..... | 12 |
| | 18 |

На том же заводе С. И. Сухановский, В. Д. Угрюмов и Э. Т. Тихонова [3] определили следующий состав сухого шламма (в %):

| | |
|--------------------------------|------|
| органических веществ | 67,8 |
| CaSO ₄ | 15,2 |
| CaCO ₃ | 8,9 |
| CaO | 8,1 |

Из приведенных данных следует, что состав шламма, получающегося при нейтрализации сульфитных щелоков, крайне непостоянен и варьирует в широких пределах.

Надо считать, что основными факторами, влияющими на состав шламма, являются: 1) состав щелоков, 2) физико-химическая характеристика нейтрализующего агента, 3) температура нейтрализации, 4) степень перемешивания щелоков при нейтрализации и 5) количество воздуха, задаваемого на продувку.

В сульфитных щелоках содержится большое количество целлюлозы, основная масса которой остается в нейтрализаторе и в отдельных случаях достигает до 90% сухого шламма, если нейтрализация щелока произведена одним известковым молоком. Это вызывает необходимость удаления целлюлозы из щелока перед его нейтрализацией.

По вопросу о скорости осаждения шламма в литературе также нет определенных указаний. По наблюдениям Немилова [2], быстрее всего осветляются щелока, нейтрализованные одним известковым молоком, и медленнее — нейтрализованные CaCO₃ или смесью этих реагентов.

I. СОСТАВ ШЛАММА, ПОЛУЧАЮЩЕГОСЯ ПРИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ СУЛЬФИТНОГО ЩЕЛОКА

Приведенные выше литературные данные указывают на то, что состав шламма крайне непостоянен. Поэтому мы в своей работе, прежде всего, решили дать характеристику шламма действующих сульфитно-спиртовых заводов, взятого непосредственно на заводе, и для сравнения изучить состав осадка, получающегося при нейтрализации щелока в лабораторных условиях.

А. ШЛАММ СЯСЬСКОГО ЗАВОДА

Для характеристики был взят шламм из нейтрализационной башни после 11 оборотов. Нейтрализация производилась одним карбонатом кальция. Щелок поступал плотностью от 3,5 до 4,8° Вё, при кислотности 1,2—1,67° Д. Нейтрализация производилась при температуре 70—75° С до кислотности 0,47—0,55 (по фенолфталеину) и рН = 5,5—5,6.

После 11 последовательных нейтрализаций, щелок от последней нейтрализации был перекачен в отстойник, а остаток в конусной части нейтрализатора в количестве 25 м³ был спущен в канализацию.

В средней пробе шлама, имевшего удельный вес 1,089, содержалось:

| | |
|---------------------------|--------|
| щелока | 98,47% |
| сухого вещества | 1,59% |

Сухое вещество шлама состояло из 65,19% целлюлозы и 34,81% минеральных веществ.

После 6-часового отстаивания, осветленный щелок был передан на градирию, а из остатка была взята проба. Анализ этой пробы показал, что шлам из отстойника имел удельный вес 1,070 и состоял из:

| | |
|--|--------|
| щелока | 91,07% |
| сухого вещества (твердая фаза) | 8,93% |

Твердая фаза щелока состояла из 73% целлюлозы и 27% веществ минерального порядка.

Сопоставляя соотношение целлюлозы и минеральных веществ в твердой фазе из отстойников со шламом из нейтрализаторов, мы видим, что это соотношение в отстойнике изменилось в сторону увеличения целлюлозы и уменьшения минеральных веществ, которые в большем количестве, чем в отстойниках, осаждаются в нейтрализационной башне.

Минеральная часть шлама из отстойников имела следующий состав (в %):

| | |
|---------------------------------|-------|
| CaSO ₄ | 22,15 |
| CaCO ₃ | 73,07 |
| нерастворимых веществ | 4,78 |

Из этих данных видно, что шлам Сясьского завода в основной массе состоит из целлюлозы, а анализ минерального осадка указывает на отсутствие в нем CaSO₃.

Б. ШЛАММ КАМСКОГО СУЛЬФИТНО-СПИРТОВОГО ЗАВОДА

Для исследования были взяты образцы шлама, полученные при нейтрализации одним известковым молоком и смесью известкового молока с карбонатом кальция после 6 оборотов нейтрализатора.

1. Нейтрализация одним известковым молоком

За шесть оборотов башни было нейтрализовано 1190 м³ щелока. Температура нейтрализации 75—80° С, содержание РВ от

7,8 до 2,34⁰/о, кислотность сырого щелока 1,2—1,5⁰ Д. Нейтрализация производилась до кислотности 0,18—0,25⁰ Д (по метилротовой бумажке), что соответствует рН = 5,7—5,8.

После 6 нейтрализаций оставшийся в конусной части башни жидкий шлам был удален в канализацию. Собранный на стенках конуса твердый остаток (около 1 м³) анализировался. Для исследования были взяты пробы из жидкой и твердой частей шлама.

Жидкая часть шлама имела удельный вес 1,036 и содержала 88,55⁰/о щелока и 11,45⁰/о не растворимых в щелоке веществ.

Сжигание твердого осадка показало содержание в нем 14,2⁰/о золы и 85,8⁰/о органических веществ.

Твердый осадок из жидкой части шлама вместе с целлюлозой, высушенный до постоянного веса, имел состав (в %):

| | |
|---|-------|
| CaSO ₄ | 4,25 |
| CaSO ₃ | 0,75 |
| CaCO ₃ | 7,85 |
| CaO | 2,60 |
| целлюлозы и прочих органических веществ | 82,75 |
| невязка | 1,84 |

Отсюда видно, что в шламме, удаляемом из нейтрализатора в канализацию, содержится преимущественно целлюлоза.

Твердая часть шлама в количестве 1 м³, осевшая на стенку конуса нейтрализатора, имела удельный вес 1,320 и содержала щелока 53,32⁰/о и сухих веществ 46,68⁰/о.

Анализ сухого вещества, высушенного до постоянного веса, показал состав (в %):

| | |
|---|-------|
| CaSO ₄ | 6,92 |
| CaSO ₃ | 4,88 |
| CaCO ₃ | 18,77 |
| CaO | 26,11 |
| целлюлозы и прочих органических веществ | 32,36 |
| нерастворимых веществ | 3,44 |
| непредвиденные потери | 7,52 |

2. Нейтрализация смесью известкового молока и карбоната кальция в отношении 1:2,5

За 6 оборотов башни было нейтрализовано 1240 м³ щелока с кислотностью от 1,2 до 1,6⁰ Д и с содержанием РВ от 2,1 до 2,55⁰/о. Нейтрализация производилась при температуре 75—80⁰ С до кислотности 0,2—0,25⁰ Д.

Так же, как и в предыдущем случае, после слива щелока, от последней нейтрализации шлама оставалось 30,0 м³, или 2,4⁰/о от щелока.

Из 30 м³ шламма 29 м³ было спущено в канализацию, а 1 м³ густого шламма остался в нейтрализаторе.

Осадок в башне, полученный в количестве 1 м³, имел удельный вес 1,71 и содержал сухих веществ 46,67%.

При сжигании сухого остатка в нем оставалось золы — 56,86%.

Сухой остаток, высушенный до постоянного веса, имел следующий состав (в %):

| | |
|---|-------|
| CaSO ₄ | 5,75 |
| CaSO ₃ | 2,90 |
| CaCO ₃ | 44,57 |
| CaO | 1,0 |
| целлюлозы и других органических веществ | 24,52 |
| нерастворимых веществ | 2,65 |
| прочих неопределенных | 18,61 |

Сравнивая результаты исследования шламма Камского спиртового завода и шламма Сясьского завода, убеждаемся в правильности ранее сделанного нами вывода о том, что состав шламма находится в зависимости от нейтрализующего агента и его качества, от условий нейтрализации и от качества сульфитного щелока.

В щелоках, нейтрализованных одной известняковой мукой или же смесью известняковой муки и известкового молока, минеральная часть шламма содержит от 45 до 73% непрореагировавшего CaCO₃.

Большое количество целлюлозы — от 65 до 73% от сухого осадка — в шламме Сясьского завода объясняется плохой работой сцезного узла.

В. СОСТАВ ШЛАММА, ПОЛУЧЕННОГО В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

Поскольку на вновь проектируемых заводах целлюлоза будет исключена из сферы шламмообразования путем предварительной фильтрации сырого щелока, нам важно было изучить состав осадков, получающихся при нейтрализации известью и карбонатом кальция сырого щелока, не содержащего целлюлозы.

Для изучения этого вопроса был взят щелок с Дубровского целлюлозного завода непосредственно из варочного котла.

Анализ этого щелока показал, что он имеет удельный вес 1,05, кислотность 2,3° Д, РВ — 2,66%.

В 1000 мл этого щелока содержалось:

| | |
|---------------------------|--------|
| сухого осадка | 112 г |
| CaO | 8 г |
| SO ₂ | 1,15 г |

Для нейтрализации были выбраны следующие реагенты.

1. Химически чистый карбонат кальция, в котором было

| | |
|---|-------|
| частиц размером от 30 до 20 μ | 14,7% |
| " " " от 20 до 10 μ | 64,7% |
| " " " от 10 до 5 μ | 11,7% |

2. Известковое молоко с содержанием 100 г СаО в 1000 мл, которое было приготовлено из извести, полученной путем прокалывания химически чистого СаСО₃; полученная после прокалывания известь содержала 97,73% СаО и 2,27% СаСО₃; известь имела 40% частиц размером 20—10 μ и 55,6% размером 10—5 μ .

3. Известковое молоко с содержанием 100 г СаО в 1000 мл, приготовленное из технической извести, просеянной через сито с 900 отверстий на 1 см² и состоявшей из 54,82% СаО, 38,0% СаСО₃ и 7,18% нерастворимых веществ.

Степень дисперсности (в %) этой извести определялась следующими данными:

| | |
|---|------|
| После просеивания на сите, имевшем 10 000 отверстий на 1 см ² , оставалось | 25,0 |
| Проходило через сито: | |
| частиц размером 60—40 μ | 16,2 |
| " " 40—30 " | 4,2 |
| " " 30—20 " | 0,0 |
| " " 20—10 " | 21,6 |
| " " 10—5 " | 33,0 |

Чтобы приблизить условия нейтрализации к производственным условиям, сырой щелок предварительно продувался воздухом при 80—85° С, после чего при той же температуре нейтрализовался.

Нейтрализованный щелок отстаивался в течение 3 час., осадок отфильтровывался на воронке Бюхнера, сушился до постоянного веса и анализировался на СаО, SO⁴, SO₂, CO₂, минеральный остаток и нерастворимые вещества.

Для исследования получавшихся осадков было проведено пять нейтрализаций СаСО₃: четыре — известковым молоком, приготовленным из химически чистой извести, и две нейтрализации — известковым молоком из технической извести.

В табл. 1 сведены результаты этих опытов с описанием условий нейтрализации.

Из таблицы видно, что при нейтрализации одним СаСО₃ количество осадка получается в среднем 1,9 г на 1 л щелока, что составляет 36% от введенного количества нейтрализующего агента. В основном осадок состоит из СаСО₃ (88—91%); содержание гипса колеблется от 2,3 до 6,25%. Сернистокислого кальция содержится очень незначительно или же он совсем отсутствует.

При нейтрализации известковым молоком шламма получается очень незначительное количество. На 1 л приходится в среднем 0,137 г, т. е. примерно в 14 раз меньше, чем при нейтрализации

Таблица

| Чем нейтрализовано | Количество щелоча (в г) | Кислотность (в %) | | Введено нейтрализующего агента (в г) | | Получено осадка (в г) | | Состав осадка (в %) | | | | | | | |
|---|-------------------------|-------------------|----------|--------------------------------------|-------|-----------------------|--------|---------------------|-------|-------------------|-------------------|------------------------|-----------------------|---------------|-------------------|
| | | начальная | конечная | CaCO ₃ | CaO | всего | на 1 л | CaCO ₃ | CaO | CaSO ₄ | CaSO ₃ | органического вещества | нерастворимых веществ | баланс осадка | |
| | | | | | | | | | | | | | | | CaCO ₃ |
| CaCO ₃ | 1,225 | 1,53 | 0,33 | 5,45 | — | 1,713 | 1,39 | 88,00 | — | 4,73 | 0,75 | 9,87 | — | — | 102,86 |
| | 1,250 | 1,55 | 0,27 | 6,05 | — | 2,804 | 2,20 | 88,70 | — | 6,25 | 0,85 | 3,49 | — | — | 103,79 |
| | 2,800 | 1,51 | 0,31 | 13,21 | — | 5,300 | 1,89 | 88,28 | — | 6,28 | 0,00 | 10,19 | — | — | 104,87 |
| | 2,500 | 1,88 | 0,34 | 25,60 | — | 3,430 | 2,17 | 91,55 | — | 2,30 | 0,45 | 6,40 | — | — | 100,70 |
| Известковое молоко из чистой извести | 5,0 | 1,88 | 0,27 | — | 12,0 | 0,6430 | 0,1280 | — | — | 11,70 | 27,06 | — | — | — | — |
| | 5,0 | 1,88 | 0,33 | — | 12,0 | 1,6150 | 0,3230 | 44,22 | 4,94 | 8,52 | 21,52 | 20,82 | — | — | 100,12 |
| | 5,0 | 2,04 | 0,27 | — | 14,16 | 0,8350 | 0,1017 | 45,45 | 12,40 | 16,25 | 12,10 | 15,37 | — | — | 99,57 |
| | 5,0 | 2,04 | 0,27 | — | 14,16 | 0,2770 | 0,0554 | — | — | 11,70 | — | — | — | — | — |
| Известковое молоко из технической извести | 1,0 | 1,88 | 0,30 | — | — | 0,0769 | 0,0769 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | 2,0 | 1,88 | 0,30 | — | 5,0 | 3,88 | 1,94 | 28,0 | 6,80 | 14,22 | 20,28 | 21,30 | 6,51 | — | 97,94 |

карбонатом кальция, что подтверждается также и производственными данными.

Содержание CaCO_3 в осадке составляло около 45,0%, а общее количество его равнялось, примерно, тому количеству CaCO_3 , которое было введено с известью. Вероятно, при нейтрализации это небольшое количество CaCO_3 , наряду с большим содержанием CaO , не вступает в реакцию, а сразу же осаждается. Содержание гипса колеблется от 8,52 до 16,25%. В отличие от шламма, полученного при нейтрализации одним карбонатом кальция, в котором сернистоокислого кальция или совсем не было обнаружено, или он был в очень незначительном количестве, шлам, полученный при нейтрализации одним известковым молоком, содержит от 12 до 27% CaSO_3 .

Это явление, вероятно, объясняется тем, что CaO , являясь более сильным щелочным реагентом, чем CaCO_3 , при нейтрализации частично отщепляет слабо связанную с альдегидами и другими соединениями SO_2 , которая, освобождаясь, вступает в реакцию с CaO и образует CaSO_3 .

Из таблицы также видно, что при нейтрализации щелока одним карбонатом кальция органических веществ в шламме содержится 6,4—10%, а при нейтрализации известковым молоком — 13—20%. Увеличение органической части в шламме при нейтрализации известковым молоком, вероятно, объясняется частичным осаждением лигносульфонового комплекса.

При нейтрализации обычно применяемой технической известью осадка получается значительно больше, чем при нейтрализации химически чистой известью. Состав его по содержанию CaSO_4 и CaSO_3 приближается к шламму, полученному при нейтрализации чистой известью, отличаясь от него лишь меньшим содержанием CaCO_3 и наличием нерастворимых веществ.

При нейтрализации химически чистой известью получается осадок из частиц более крупного размера, чем в предыдущем случае. При стоянии в течение суток наблюдалось уменьшение осадка.

Осветленный щелок, слитый или отфильтрованный от осадка через 3 часа после нейтрализации, при дальнейшем стоянии давал муть, которую не удавалось задержать ни при осторожной декантации, ни при повторной фильтрации через обыкновенный беззольный фильтр.

Появившуюся в щелоке Сясьского спиртозавода (в анализируемой нами пробе) в результате стояния муть удалось отфильтровать и сжечь. На 250 мл щелока оказалось минерального остатка в случае отстоянного щелока 25,2 мг и в случае отфильтрованного щелока — 14,6 мг. Качественная реакция показала в полученных осадках присутствие ионов кальция и SO^{2-}_4 . Это указывает на то, что при стоянии имеет место выпадение частиц гипса.

II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ ВЗВЕШЕННЫХ ЧАСТИЦ ШЛАММА И СКОРОСТИ ИХ ОСАЖДЕНИЯ

В этом разделе, представляющем безусловный интерес для проектных организаций, помимо основных выводов о размерах частиц и скорости их осаждения, приводится обзор методов седиментометрического анализа, описание метода подсчета накапливающегося осадка, расчет времени осаждения частиц и т. д.

А. МЕТОД СЕДИМЕНТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Методы седиментометрического анализа основаны на том, что в определенной среде взвешенные частицы под действием силы тяжести выпадают из суспензии с различными скоростями в зависимости от их размера и удельного веса.¹

Учет выпадающих частиц позволяет различить полидисперсную систему по отдельным фракциям с определенными диаметрами частиц.

Размеры частиц определяют под микроскопом или приблизительно рассчитываются по формуле Стокса. Процентное содержание отдельных фракций частиц определяется опытным путем.

Из проверенных нами методов наиболее подходящим оказался метод весового определения накапливающегося осадка, который считается наиболее точным из современных методов седиментометрического анализа и вполне пригодным для подсчета накапливающегося осадка в производственных условиях.

На основе уравнения Шлезинга (13) путем построения графика, выражающего зависимость накопления осадка от времени и нахождения отрезков, отсекаемых касательными на оси ординат, имеется возможность определить процентное содержание отдельных фракций, т. е. выполнить седиментометрический анализ суспензии. Уравнение это имеет следующий вид

$$q = P - t \frac{dt}{dP},$$

где q — вес всех фракций, полностью осевших за время $t_n = t$
 P — общий вес осадка ко времени t_n .

Эквивалентные радиусы или диаметры частичек можно рассчитать из уравнения Стокса, полагая, что частицы имеют форму

¹ Теория данного вопроса и методы изложены в ряде отдельных статей. См. перечень литературы с № 4 до № 12.

шара; если этого нет, то значения эквивалентных радиусов приблизительно характеризуют размер частиц.

Для производственных целей важно знать весовое количество или весовое процентное содержание частиц, осевших за определенное время, что и удается получить применением метода взвешивания осадка; поэтому приближенная оценка размеров частиц вполне достаточна. Для получения точных значений размеров частиц необходимы микроскопические исследования.

Уравнение Стокса для расчета радиусов частиц r имеет следующий вид:

$$r = K \sqrt{\frac{H}{t}},$$

где H — высота падения частиц,

t — время падения,

K — константа, равная

$$\sqrt{\frac{9\eta}{2(\gamma_1 - \gamma_2)g}},$$

где η — коэффициент внутреннего трения жидкости (вязкость) в паузах,

γ_1 — удельный вес твердой фазы,

γ_2 — удельный вес жидкости,

g — ускорение силы тяжести.

Подсчет количества осевшей твердой фазы из суспензии или количества оставшейся твердой фазы, при том или другом времени оседания, производят на основании седиментометрического анализа, учитывая математическую теорию процесса накопления осадка. Иногда данный вопрос решают грубо, проводя расчет времени осадения и количества осевшей твердой фазы по скорости оседания частиц с наименьшим диаметром, что приводит к значительным ошибкам.

На основе седиментометрического анализа определяются средние диаметры частиц, характеризующие фракцию.

Тот факт, что размеры частиц определены приблизительно, не имеет существенного значения, так как для производственных условий расчеты являются практически приемлемыми.

Проведя численные расчеты коэффициентов в формуле Стокса, мы получим следующую формулу для подсчета времени оседания частиц:

$$t_d = \frac{1837000H\eta}{(\gamma_1 - \gamma_2)d^2},$$

где t_d — время (в сек.) выпадения частиц того или иного диаметра,

H — высота падения частиц в сантиметрах,

η — коэффициент внутреннего трения (вязкость),

γ_1 — удельный вес твердой фазы,

γ_2 — удельный вес жидкой фазы,

d — диаметр частиц (в μ).

Б. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Из всех методов взвешивания накапливающегося осадка наиболее точным является метод Свен Одена. Но конструкция автоматических весов Одена очень сложна и на ее осуществление необходимо затратить много времени и средств. Поэтому нами, по примеру Фигуровского, были использованы пружинные весы Мак-Бена.

Учитывая, что нейтрализованный сульфитный щелок имеет очень малую концентрацию твердой фазы (в пределах 0,1—2 г на 1 л), необходимо было сконструировать прибор с очень чувствительными весами. Для этого были применены пружины из кварцевых нитей и из фосфористой бронзы.

Удлинение пружины наблюдалось под микроскопом.

Предварительно проверялась зависимость величины удлинения от нагрузки. По экспериментальным данным, для наших пружин было установлено наличие закона Гука, в соответствии с чем они были градуированы.

Результаты градуировки приводятся ниже.

| Вес (в мг) | Данна пружины (в μ) |
|------------|--------------------------|
| 10 | 74 |
| 20 | 146 |
| 30 | 216 |
| 50 | 365 |

Для приближения наших работ к производственным условиям, необходимо было сконструировать установку, рассчитанную на работу при высоких температурах (порядка 80—90° С).

Наибольшую точность дала седиментометрическая установка, собранная по схеме, показанной на рис. 1.

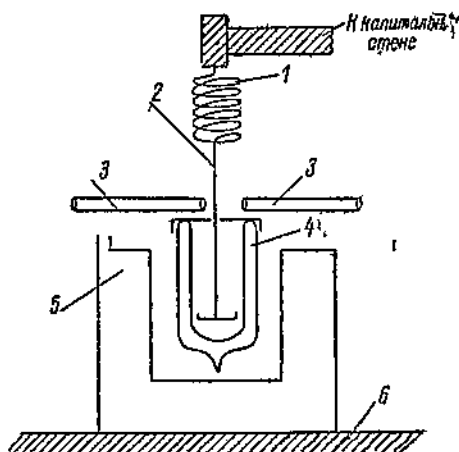


Рис. 1. Схема седиментометрической установки.

1 — пружинные весы; 2 — точка замера; 3 — трубка к вытяжному вентилятору; 4 — сосуд Дьюара; 5 — термостат; 6 — фундамент.

В качестве седиментационного цилиндра был выбран дьюаровский сосуд. Предварительно сосуд Дьюара нагревался до 70—90° С, а затем в него выливалась хорошо перемешанная суспензия, нагретая до той же температуры.

Если опыт продолжался долго и температура суспензии спускалась ниже 10° С, то дьюаровский сосуд помещался в термостат с двойными стенками, вода между которыми кипятилась нагревателем.

Дьюаровский сосуд наполнялся суспензией почти доверху. Чтобы избежать конденсации паров на стержне чашки весов и на дружине, дьюаровский сосуд закрывался крышкой, в которой было только отверстие для стержня.

Пары, проходящие через эту крышку, отводились в сторону от прибора путем создания очень слабого разрежения воздуха около стержня; при этом разрежении весы оставались на месте.

Градуировка весов производилась в этих же условиях.

В. МЕТОДИКА ПОДСЧЕТА КОЛИЧЕСТВА ЧАСТИЦ ОПРЕДЕЛЕННОГО РАЗМЕРА

Зависимость накопления осадка от времени осаждения твердой фазы позволяет, на основе общей теории накопления осадка, рассчитать распределение частиц твердой фазы по размерам.

Для этого строится график: по оси абсцисс откладывается время осаждения суспензии, по оси ординат вес накапливающегося на чашке весов осадка.

Поскольку начальная концентрация твердой фазы неизвестна, предел кривой находится экспериментально.

В наших опытах мы ограничили верхними пределами времени, соответствующими диаметрам частиц в 5 μ . В некоторых случаях проведены наблюдения по оседанию частиц, меньших 5 μ .

Опыты показали, что в исследуемых системах практически нет частиц с размером меньше 5 μ . Их исследование не вызывается практической необходимостью, так как на производстве экономически нецелесообразно ожидать их выпадения из щелоков.

По построенной кривой зависимости накопления осадка от времени осаждения твердой фазы находится процентное содержание частиц определенного размера.

Для удобства дальнейшего сопоставления размеров частиц в различных суспензиях, нами выбраны одинаковые интервалы диаметров частиц. Также для удобства сопоставлений выбрано 5 фракций частиц:

- | | |
|----------------------|----------------------|
| 1) от 60 до 40 μ | 4) от 20 до 10 μ |
| 2) » 40 » 30 » | 5) » 10 » 5 » |
| 3) » 30 » 20 » | |

По формуле Стокса для указанных диаметров частиц рассчитывается время их осаждения.

Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Таблица 2

| Размеры частиц в μ | Время осаждения (в сек.) | | | |
|------------------------|--------------------------|----------|-----------------|----------|
| | при $H = 20$ см | | при $H = 16$ см | |
| | при 20°C | при 80°C | при 20°C | при 80°C |
| 60 | 150 | 85 | 120 | 28 |
| 40 | 330 | 79 | 264 | 63 |
| 30 | 550 | 149 | 440 | 112 |
| 20 | 1 220 | 317 | 976 | 253 |
| 10 | 4 900 | 1267 | 3 920 | 1012 |
| 5 | 19 600 | 5070 | 15 680 | 4080 |

Для рассчитанного времени выпадения частиц указанного размера отмечается соответствующая ордината кривой зависимости накопления осадка от времени.

В отмеченных на кривой точках, соответствующих определенным размерам частиц, проводятся касательные к кривой до пересечения с осью ординат.

Отрезки, отсекаемые касательными на оси ординат, характеризуют процентное содержание частиц определенного размера.

Процентное содержание отдельных фракций рассчитывается по отношению величины отрезков, отсекаемых касательными, к величине предельной ординаты.

Соотношение между временем осаждения и размерами частиц твердой фазы характеризуется следующими данными.

Г. РЕЗУЛЬТАТЫ СЕДИМЕНТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Как для определения состава осадков, так и для седиментометрического анализа сульфитный щелок нейтрализовали химически чистым карбонатом кальция, известковым молоком из извести, приготовленной из химически чистого карбоната кальция, и известковым молоком, приготовленным из технической извести. Поэтому осадки, получавшиеся при нейтрализации, по своему химическому составу были близки к тем, которые приведены в первом разделе этой работы.

В применявшихся нейтрализующих агентах были определены скорость осаждения и величины частиц. Размер частиц у карбо-

ната кальция определялся в нейтрализованном сульфитном щелоке, а у извести в керосине.

Для приближения к производственным условиям скорость осаждения и величина частиц определялись при температуре 80°C .

Для сравнения были произведены опыты со щелоком, охлажденным после нейтрализации до 20°C и с охлажденным и вновь нагретым до 80°C .

Результаты экспериментальных работ по седиментометрическому анализу представлены кривыми на рис. 2, 3, 4 и 5.

На рис. 6 показана зависимость накопления осадка от времени осаждения твердой фазы: 1) сразу после нейтрализации карбонатом кальция при температуре 80°C , 2) после охлаждения суспензии до 20°C и 3) после 4 дней стояния вновь подогретой до 80°C суспензия.

В табл. 3, 4 и 5 приведены условия проведения анализов и распределения твердых частиц по размерам, вычисленным по графикам, составленным на основании седиментометрического анализа.

В табл. 3 приводятся результаты этих анализов при нейтрализации щелока химически чистым карбонатом кальция.

Таблица 3

| Размер частиц (в м) | Содержание фракций различного размера частиц (в %) | | | | |
|---------------------|--|--|--|--|--|
| | при 80°C , кислотность $0,3^{\circ}\text{Д}$, сразу после нейтрализации | при 25°C , кислотность $0,3^{\circ}\text{Д}$ | при 80°C , через 4 дни после нейтрализации кислотность $0,3^{\circ}\text{Д}$ | при 80°C , через 2 недели после нейтрализации, кислотность $0,3^{\circ}\text{Д}$ | при 80°C , CaSO_3 в нейтрализованном щелоке |
| 60—40 | 24,5 | 2,5 | 0,0 | 0,0 | 4,8 |
| 40—30 | 24,5 | 1,8 | 0,0 | 0,0 | 4,7 |
| 30—20 | 18,0 | 15,5 | 17,2 | 2,0 | 4,5 |
| 20—10 | 23,5 | 42,0 | 42,8 | 38,0 | 64,5 |
| 10—5 | 9,5 | 38,2 | 40,0 | 60,0 | 11,5 |

Высота столба, из которого происходило осаждение частиц, равнялась 20 см.

Удельный вес щелока при $20^{\circ}\text{C} = 1,06$
 $80^{\circ}\text{C} = 0,96$
 Вязкость щелока при $20^{\circ}\text{C} = 0,0165$ пуаза
 $80^{\circ}\text{C} = 0,046$

Удельный вес шламма, состоявшего из смеси CaSO_3 и гипса, принимался равным 2,3.

Удельный вес CaSO_3 был определен экспериментально и равнялся 2,52, что вполне соответствует обычному значению по справочным данным.

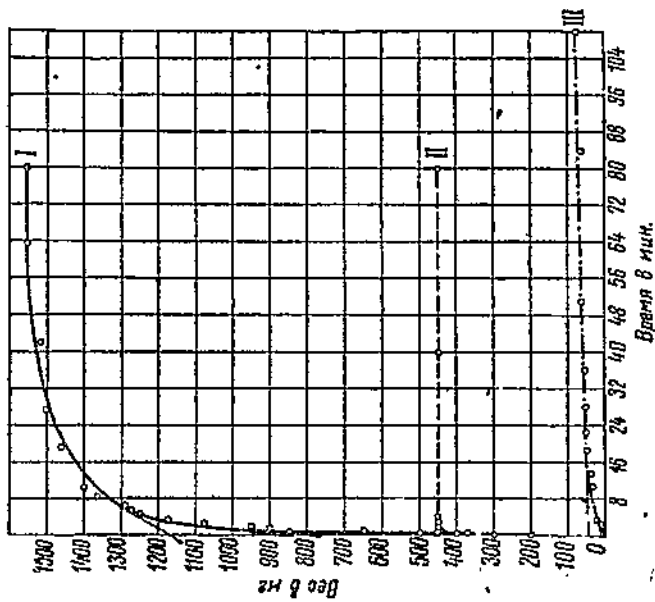


Рис. 2. Нейтрализация сульфитного щелока различными реагентами,

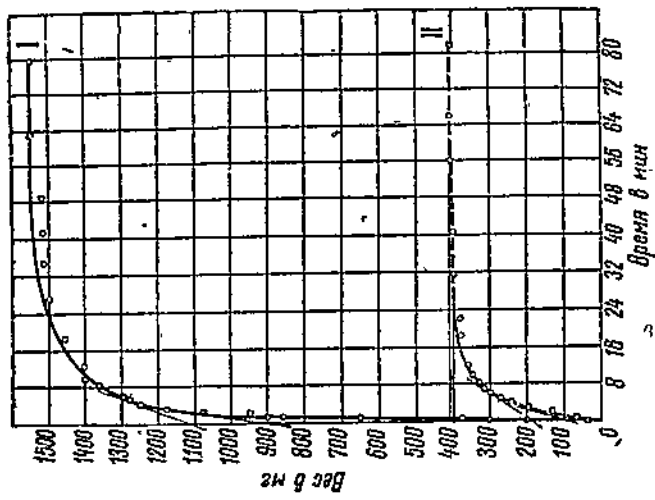


Рис. 3. Кривая скорости осаждения в керосине порошкообразного CaSO_3 и осадка после нейтрализации щелока медом,

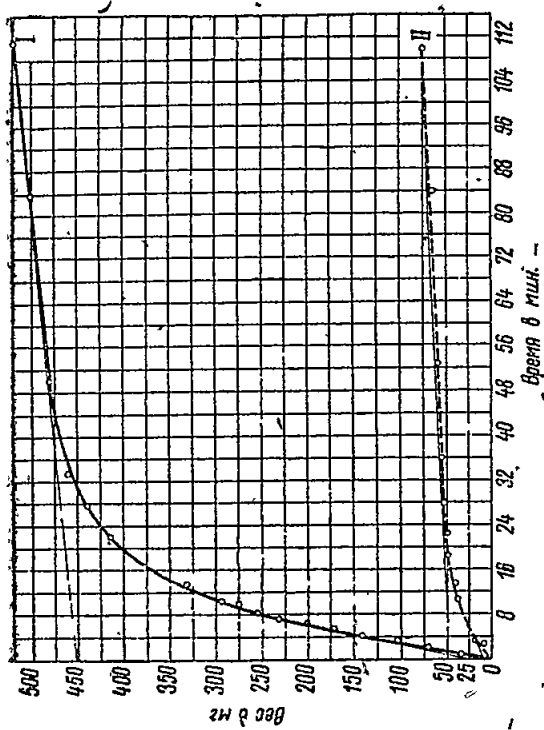


Рис. 4. Кривая скорости осаждения в керосине порошкообразной известки и осадка, полученного при нейтрализации щелоча химически чистой известью.

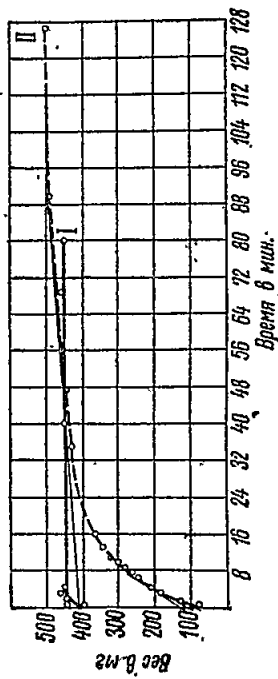


Рис. 5. Кривая скорости осаждения в керосине порошкообразной известки и осадка, полученного при нейтрализации щелоча технической известью.

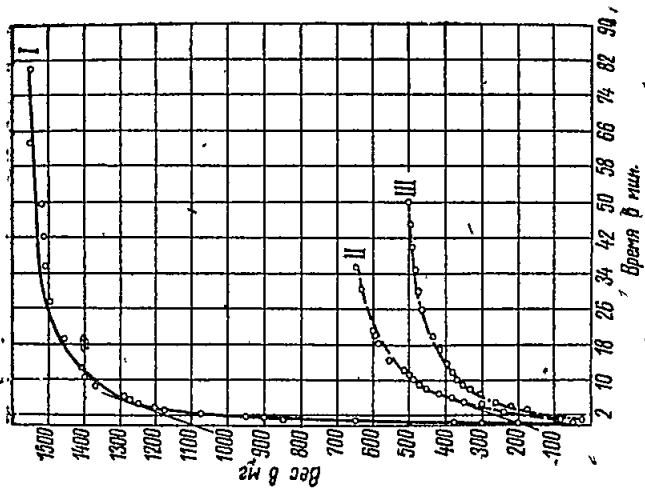


Рис. 6. Кривые скорости при различных условиях осаждения.

В табл. 4 приводятся результаты анализа щелока, нейтрализованного чистой известью.

Таблица 4

| Размер частиц (в μ) | Содержание фракций различного размера частиц (в %) | | Порошок СаО в керосине, при 20°C |
|--------------------------|---|------------------------------|----------------------------------|
| | при 80°C, кислотность 0,15°Д, сразу после нейтрализации | при 20°C, кислотность 0,15°Д | |
| 60 | 70,0 | 74,0 | 0,0 |
| 60 | 0,0 | 5,3 | 0,0 |
| 60—40 | 0,0 | 3,2 | 0,0 |
| 40—30 | 0,0 | 1,6 | 0,0 |
| 30—20 | 1,8 | 4,9 | 4,7 |
| 20—10 | 16,4 | 6,0 | 40,0 |
| 10—5 | 11,8 | 0 | 55,3 |

В данных опытах крупные частицы (свыше 60 μ) отфильтрованы через сито в 10 000 отверстий на 1 см², остальные определены путем седиментометрического анализа.

В этих опытах все расчетные данные для вычисления скорости осаждения частиц шлама, за исключением удельного веса извести, соответствуют данным опытов со щелоком, нейтрализованным СаСО₃ (табл. 3). Определенный нами удельный вес извести равен 2,91.

Результаты анализов щелока, нейтрализованного технической известью, приводятся в табл. 5.

Таблица 5

| Размер частиц (в μ) | Содержание фракций различного размера частиц (в %) | | | | Порошок технической извести в керосине, при 20°C |
|--------------------------|---|------------------------------|---|------------------------------|--|
| | при 80°C, кислотность 0,29°Д, сразу после нейтрализации | при 20°C, кислотность 0,29°Д | при 80°C, кислотность 0,29°Д, сразу после нейтрализации | при 20°C, кислотность 0,29°Д | |
| 60 | 91,5 | 90,0 | 95,0 | 90,0 | 25,0 |
| 60—40 | 5,1 | 5,0 | 0,0 | 0,0 | 16,0 |
| 40—30 | 3,4 | 4,0 | 0,0 | 0,0 | 4,2 |
| 30—20 | 0,0 | 1,0 | 3,5 | 10,0 | 0,0 |
| 20—10 | 0,0 | 0,0 | 1,5 | 0,0 | 21,6 |
| 10—5 | 0,0 | 0,0 | (от 20—15 μ) 0 (15 μ) | 0,0 | 33,0 |

При нейтрализации технической известью основная масса осадка состояла из крупных частиц. Даже при очень тщательном

перемешивании не удавалось достигнуть равномерного распределения частиц в суспензии (нейтрализованном щелоке). Поэтому, при производстве этой серии опытов, осадок выливался сверху. Процентное содержание фракций частиц по размерам в этом случае определялось отрезками, образуемыми пересечением с осью ординат перпендикуляров (а не касательных, как это делалось в предыдущих случаях при равномерном распределении осадка) из точек на кривой, соответствующих времени выпадения данных фракций.

Высота осаждения этой серии опытов равнялась 16 см, а не 20 см, как в предыдущих двух случаях.

При анализе порошка извести частицы свыше 60 μ отфильтрованы через сито в 10 000 отверстий на 1 см², остальные определены путем седиментометрического анализа при равномерно распределенной твердой фазе.

Удельный вес данной извести равен 2,5. Остальные расчетные данные соответствуют данным предыдущих опытов.

Из приведенных таблиц и кривых можно видеть, что при нейтрализации CaCO₃ выпадают кристаллы с большим количеством мелких фракций. В пределах от 60—10 μ почти равномерно распределяется 90% всего осадка.

Характерно, что при стоянии этой системы кристаллы уменьшаются в своих размерах.

Так, при охлаждении до 20° С число частиц в пределах от 10 до 5 μ возросло с 9,5 до 38,2%, а в пределах от 20 до 5 μ — с 33 до 80,2%.

Через две недели стояния частиц в пределах от 60 до 30 μ совсем не обнаружено.

Частиц в пределах 20—5 μ содержится уже 98%.

Уменьшение размеров частиц при стоянии, по всей вероятности, объясняется частичным растворением кристаллов с поверхности, а также возможным химическим взаимодействием CaCO₃ с кислотами, образующимися при стоянии нейтрализованного щелока.

Последнее может иметь место, так как в лабораторных условиях и в условиях производства наблюдается увеличение кислотности нейтрализованного щелока при его стоянии.

Уменьшением размеров частиц, вероятно, и объясняется то обстоятельство, что при нейтрализации одной известняковой мукой на Сясьском спиртовом заводе щелок иногда плохо отстаивается.

При нейтрализации CaO, как химически чистой, так и технической, осадок состоит преимущественно из более крупных кристаллов.

Так, при нейтрализации химически чистой известью получается около 70% кристаллов размером выше 60 μ , остальные 30% рас-

пределяются преимущественно между фракциями от 20 до 5 μ (мелкие кристаллы).

При нейтрализации технической известью крупных кристаллов получается еще больше: 90—95% кристаллов имеют размеры свыше 60 μ , остальные 10—5% распределяются в пределах от 15 μ и выше.

При стоянии этих щелоков уменьшения кристаллов не наблюдается, наоборот, имеется некоторая тенденция к их росту.

В опыте, проведенном сразу после нейтрализации химически чистой известью, 30% частиц имеют размеры в пределах от 5 до 30 μ (даже до 20); после охлаждения частицы этой фракции отвечают размерам от 10 до 60 μ .

Наши лабораторные опыты, а также заводская практика доказывают, что сульфитные щелока, нейтрализованные одним карбонатом кальция, отстаиваются значительно медленнее щелоков, нейтрализованных известковым молоком.

ВЫВОДЫ

В результате изучения химического состава осадков, получающихся при нейтрализации сульфитного щелока различными нейтрализующими агентами, количества образующегося при этом осадка, скорости осаждения его и величины частиц установлено следующее.

1. При нейтрализации карбонатом кальция осадка образуется в среднем около 2 г на 1 л, или 2 кг на 1 м³ щелока.

Осадок содержит от 88 до 91% карбоната кальция, от 2,3 до 6,25% гипса, от 6—10% органических веществ. Сернистокислый кальций или совсем отсутствует или же имеется в очень незначительном количестве.

При нейтрализации образуются частицы размером преимущественно от 60 до 10 μ . При этом количественное распределение их по фракциям равномерно.

При охлаждении нейтрализованного щелока размеры кристаллов уменьшаются, что также наблюдается и при длительном отстаивании.

2. При нейтрализации химически чистой известью осадка образуется очень незначительное количество, примерно в 14 раз меньше, чем при нейтрализации карбонатом кальция.

В отличие от шламма, получаемого при нейтрализации карбонатом кальция, шлам от нейтрализации известковым молоком содержит от 12 до 27% СаО.

Содержание гипса колеблется от 8,52 до 16,25%, органических веществ — от 13 до 20%.

Частицы образующегося в этом случае шламма — преимущественно крупного размера: 72% их имеют размеры выше 60 μ .

Поэтому осветление щелоков, нейтрализованных одним известковым молоком, происходит значительно быстрее, чем щелоков, нейтрализованных карбонатом кальция.

3. При нейтрализации технической известью осадок по химическому составу приближается к осадку, получающемуся при нейтрализации химически чистой известью. Крупных частиц больше, чем при нейтрализации химически чистой известью. 90—95% частиц имеют размеры выше 60 μ . Для осветления щелока, имеющего такое содержание крупных частиц и находящегося в отстойнике высотой 6 м, достаточно 1 часа 15 мин. — 1 часа 30 мин.

4. Анализ шламма действующих спиртовых заводов показывает значительное содержание в нем целлюлозы, что значительно увеличивает количество шламма и удлиняет время отстоя щелоков.

5. Седиментометрический анализ осадков дает представление о величине частиц, образующихся при нейтрализации сульфитного щелока.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хегглунд Э. Сульфитные щелока и их переработка на спирт. Пищепромиздат, 1935.
2. Немилов М. В. Восемь месяцев работы Камского сульфит-спиртового завода. «Лесохим. промышл.», 1939, № 6, стр. 66.
3. Техническая помощь Камскому сульфитно-спиртовому заводу. Отчет ВНИИГСа за 1940 г.
4. Sven Oden. Alexander's Colloid Chemistry, I, 1926.
5. Сведберг. Химия коллоидов. 1930.
6. Думанский А. В. Записки Сель.-хоз. ин-та, Воронеж, 1928.
7. Gessner H. Schlammanalyse, Leipzig, 1931.
8. Hahn F. V. Dispersoidanalyse.
9. Путилов К. А. Исследования по физико-химии технических суспензий (под ред. Ребиндера), ОНТИ, 1933.
10. Фигуровский Н. А. «Заводская лабор.» № 7, 1936.
11. Фигуровский Н. А. Современные методы седиментометрического анализа суспензий. 1939.
12. Ромашев Г. И. Основные принципы и методы определения дисперсного состава промышленных пылей. Изд. Ин-та охраны труда, Л., 1938.
13. Schloesing père Compt. Rend., 1903, pp. 136, 137, 369, 1608.

СОСТАВ СПИРТА ГИДРОЛИЗНОГО И СУЛЬФИТНО-СПИРТОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Состав сульфитного и гидролизного спиртов совершенно недостаточно охарактеризован в технической литературе.

Обычно при изложении этого вопроса ссылаются на анализы Хегглюнда [1], согласно которым состав сульфитного спирта представляется в следующем виде (табл. 1),

Таблица 1

| Составные части | Сырой спирт | | |
|---------------------------------------|---------------------|-----------|----------------------------|
| | с колонны Авсарнуса | | с колонн Гольцери-Гримм |
| | образец 1 | образец 2 | образец 3 |
| Общее количество спирта (в весовых %) | 94,2 | 94,0 | 94,5 |
| Метиловый спирт | 3,2 | 0,8 | 0,35 |
| Уксусный альдегид | 0,35 | 1,00 | 0,00 |
| Ацетон | Следы | | — |
| Сивушное масло | 0,24 | 0,70 | 0,10 |
| Фурфурол | Не обнаружен | | — |
| Цимол | То же | | — |

Недостаточное количество анализов и значительное расхождение между ними не позволяют на основании приведенных данных сделать заключение о составе спирта, вырабатываемого на сульфитно-спиртовых заводах.

Широкое развитие сульфитно-спиртового производства в СССР выдвигает высокие требования не только к количественным выходам спирта, но и к его качеству, которое должно быть поднято, если не до уровня чистого пищевого ректификата, то, во всяком случае, до уровня вполне стандартной продукции. В этом разрезе и проводилась настоящая работа, имеющая своей ближайшей целью дать групповую характеристику основных фракций спирта, получаемых при строго определенных условиях, и в связи с этим уточнить основные методы анализа спирта, применяемые в нашей практике.

Анализ ряда образцов гидролизного и сульфитного спиртов, приведенный нами в табл. 2, устанавливает их общую характери-

¹ В работе принимала участие А. А. Немкина.

Таблица 2

| Наименование спирта | d_{20}^{20} | Кре- пость (в весе- вых %) | Кле- лоты (в з/а) | Альдегиды (в з/а) | Эфиры (в з/а) | Общая серра (в з/а) | Сухой осапок (в з/а) | Минераль- ный оста- ток (в з/а) | Метиловый спирт (в з/а) | Расход 0,1 N KMnO ₄ на 1 л спирта (в мл) |
|--|---------------|-------------------------------------|-------------------------|----------------------|------------------|---------------------------|----------------------------|--|-------------------------------|--|
| Ректификат из пищевого сырья | 0,8100 | 98,1 | 0,038 | Не обнар. | 0,166 | 0,003 | 0,007 | Отсутств. | Отсутств. | Не расх. |
| Сульфитный спирт, образец № 1 | 0,8180 | 90,5 | 0,060 | 2,82 | 0,550 | Не устан. | 0,152 | 0,024 | 6,85 | 102,0 |
| То же, образец № 2 | 0,8180 | 90,5 | 0,067 | 2,67 | 0,387 | 0,010 | 0,078 | 0,016 | Не опр. | 74,0 |
| То же, образец № 3 | 0,8205 | 89,6 | 0,116 | 2,83 | 1,410 | 0,128 | 0,116 | 0,020 | 9,36 | 94,3 |
| То же, образец № 4 | 0,8259 | 87,5 | 0,151 | 2,16 | 0,640 | 0,040 | 0,123 | 0,018 | Не опр. | 103,0 |
| То же, образец № 5 | 0,8200 | 89,8 | 0,283 | 2,09 | 0,490 | 0,118 | 0,147 | 0,024 | 11,50 | 88,5 |
| Гидролизный спирт, образец № 1 | 0,8394 | 82,2 | 0,060 | 1,25 | 0,640 | Не устан. | 0,054 | Отсутств. | 3,07 | 135,0 |
| То же, образец № 2 | 0,8399 | 82,1 | 0,067 | 1,03 | 0,550 | 0,005 | 0,069 | " | Не опр. | 93,4 |
| То же, образец № 3 | 0,8233 | 88,6 | 0,136 | 0,85 | 0,530 | 0,060 | 0,058 | " | -1,95 | 130,0 |
| Альдегидная фракция гидро- лизного спирта, образец № 1 | 0,8134 | 92,3 | 0,324 | 6,18 | 7,600 | 0,116 | 0,056 | 0,008 | 5,48 | 170,0 |
| То же, образец № 2 | 0,8130 | 92,4 | 0,793 | 3,15 | 5,560 | Не устан. | 0,032 | 0,004 | 5,71 | 72,0 |
| Спиртовая фракция гидро- лизного спирта, образец № 1 | 0,8216 | 89,2 | 0,067 | 0,65 | 0,460 | 0,064 | 0,020 | — | 2,54 | 48,0 |
| То же, образец № 2 | 0,8235 | 88,4 | 0,035 | 0,36 | 0,320 | Не устан. | 0,016 | — | 1,69 | 50,0 |

стику. Из этой таблицы видно, что при общем содержании спиртов около 90% по весу, или 93,0% по объему, они содержат кислоты (в пересчете на уксусную кислоту) от 0,035 до 0,793 г/л спирта, альдегиды и кетоны (в пересчете на уксусный альдегид) — от 0,36 до 6,18 г/л, эфиры — от 0,32 до 7,6 г/л (в пересчете на этилацетат), метиловый спирт — в количестве от 1,69 до 11,5 г/л. Обычные нормы этих основных продуктов, встречающихся в сыром спирте, значительно ниже этих максимальных количеств. Высокое содержание кислот, эфиров и альдегидов характеризует собой эфирно-альдегидную фракцию, обогащаемую в процессе ректификации летучими продуктами за счет примесей и некоторых побочных реакций. Среднее содержание кислот в этих спиртах надо принять от 0,06 до 0,08 г/л, альдегидов от 1 до 3 г/л и эфиров от 0,5 до 1,5 г/л. Сера в сульфитном и гидролизном спиртах встречается далеко не всегда, и природа серусодержащих продуктов не ясна.

Так как весьма редко можно обнаружить в спирте сернистую кислоту и все же достаточное для аналитического определения содержание общей серы, достигающее 0,128 г/л, мы должны заключить, что сера, определяемая в спиртах, находится в сложных органических соединениях.

Происхождение этих продуктов — типа меркаптана (C_2H_5SH) — легко можно объяснить реакцией между бисульфитом, серной кислотой и этиловым спиртом, всегда возможной при несомненном наличии этих продуктов и в сыром щелоке и в бражке. В чистом виде или окисленные в дисульфиды ($C_2H_5-S-C_2H_5$) по температуре перегонки (от 20° — метилмеркаптан, до 112° — диэтилмеркаптан) они легко могут перейти в погоны спирта при ректификации. Наличие серы в альдегидной фракции в количестве 0,116 г/л подкрепляет это предположение.

Вопрос о точном определении этих продуктов представляет несомненный научный интерес и решение его — дело ближайших работ в области изучения состава щелока.

Весьма характерно отношение гидролизного и сульфитного спиртов к марганцовокислому кальцию. Так называемая проба Ланге не выдерживается ни одним из образцов, и, по сравнению с чистым ректификатом, сульфитный и гидролизный спирты требуют на окисление около 100 мл 0,1 N раствора $KMnO_4$ на 1 л спирта. Следовательно, оба вида спирта содержат примеси продуктов, недопустимых в чистом спирте, но легко удаляемых при действии окислителей.

Для детального изучения распределения этих продуктов по фракциям нами было произведено несколько последовательных ректификаций на опытной лабораторной колонке типа Подбельняка.

Исходный спирт, остаток и полученные фракции подвергались

подробному исследованию и по всем важнейшим показателям проводился баланс по удельному весу, спиртам (в пересчете на этиловый спирт), кислотам, эфирам, общему числу карбонильных групп, альдегидам и кетонам в отдельности, метиловому спирту. Попутно определялось во фракциях отношение к марганцовокислому калию, к концентрированной серной кислоте (проба Савалы, Ланге, Виталли), а также бромное число и фурфурол.

Ниже приводится разбор полученных данных отдельно по сульфитному и гидролизному спиртам и, наконец, дается сравнительная характеристика обоих видов спирта.

1. ИЗУЧЕНИЕ ГРУППОВОГО СОСТАВА СУЛЬФИТНОГО СПИРТА

Для определения состава изучался сульфитный спирт Сясьского спиртозавода, полученный без отделения эфирно-альдегидной фракции и без нейтрализации на колонне.

А. ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРОГО СПИРТА

1. Внешний вид: прозрачный, коричнево-желтого оттенка.

2. При разбавлении водой в отношении 1 : 4, не мутится.

3. Удельный вес $d_{20} = 0,8180$;

Весовой процент — 90,46;

Объемный процент — 93,60 (по Фертману) [8].

По ацетилированию:

весовой процент спирта — 87,9;

объемный процент спирта — 91,7.

4. Проба Савалы — не выдерживает.

5. Проба Виталли — при приливании к 10 мл спирта 10 мл концентрированной H_2SO_4 образуется отчетливое черно-бурое кольцо на границе обоих слоев.

6. Отношение к марганцовокислому калию: на 1 л спирта в кислой среде расходуется 102 мл 0,1 N раствора $KMnO_4$.

7. На 1 л спирта расходуется 0,96 мл N раствора щелочи, что соответствует 57,6 мг уксусной кислоты, или 0,007% в весовом выражении.

8. На омыление эфиров в 1 л спирта расходуется 6,2 мл N раствора щелочи, или 0,546 г/л на этилацетат.

9. Общее количество соединений с карбонильной группой (альдегидов и кетонов) соответствует 64 мг-экв на 1 л спирта, или на уксусный альдегид — 2,82 г/л.

Одних альдегидов на уксусный альдегид — 1,92 г/л, кетонов, при условном пересчете на уксусный альдегид, 0,9 г/л, в том числе легкокипящих 0,87 г/л.

10. Фурфурола — не обнаружено.
 11. Непредельных соединений: на 1 л спирта 'расходуется 122,6 мл 0,1 N раствора брома.
 12. Метилового спирта — 6,85 г/л.
 13. Сухого остатка — 0,152 г/л.
 14. Минерального остатка — 0,024 г/л.
 15. Серы — не обнаружено.
 16. Сивушных масел по хлороформной пробе — следы.
 Таким образом взятый на исследование спирт по всем показателям весьма близко подходит к обычным сырым сульфитным спиртам.

Б. ФРАКЦИОННАЯ РАЗГОНКА СУЛЬФИТНОГО СПИРТА

Для разгонки применялась колонка Подбельняка высотой 1 м и диаметром 35 мм.

Спирт загружался на фракционирование спирта определялось по весу. Скорость отгонки путем регулирования нагрева поддерживалась так, чтобы капли дестиллята поступали в приемники со скоростью 1 капля в 1 сек.

Колба нагревалась на водяной бане. Давление при фракционировании отвечает 754—756 мм ртутного столба.

Из табл. 3, в которой приведены результаты разгонки 1927 г спирта, видно, что в температурных пределах 77,8—80° С отошло 99,3% спирта (по объему).

Таблица 3

| № фракции | Температурный интервал | Получено дестиллята | | | | |
|------------------|------------------------|---------------------|--------|-----------|-----------|------------|
| | | в г | в мл | по объему | всего в % | d_{20}^4 |
| I | 77,8—78,1 | 321,9 | 385,0 | 19,9 | 19,9 | 0,815 |
| II | 78,0—78,5 | 462,04 | 568,0 | 29,5 | 49,4 | 0,815 |
| III | 78,5—79,0 | 591,0 | 723,0 | 37,5 | 87,0 | 0,819 |
| IV | 79,5—80,0 | 197,0 | 239,0 | 12,3 | 99,3 | 0,830 |
| Потери | | 8,1 | 12,0 | 0,7 | — | — |
| Итого | — | 1580,04 | 1927,0 | 100,0 | — | — |

Из таблицы также видно, что спирт, взятый на исследование, не содержит легкокипящей головной части, которая, таким образом, была — как собственно эфирно-альдегидная фракция — выведена из нашего исследования.

Отсутствие легкокипящих фракций, перегоняемых в заметных количествах до 78° С, вообще, как правило, свойственно спиртам

гидролизного и сульфитного происхождения, что легко видеть из данных табл. 4, полученных при разгонке, по Энглеру, ряда образцов спирта (по 200 мл при 758 мм).

Таблица 4

| № фракции | По объему (в %) | I | II | III | IV | V |
|-----------|-----------------|----------------------|---------------|-------------------|---------------------|-------------------|
| | | Температура разгонки | | | | |
| | | камский спирт | сяський спирт | гидролизный спирт | альдегидная фракция | спиртовая фракция |
| I | 10 | 78,0 | 78,0 | 78,0 | 76,0—77,0 | 78,5 |
| | 20 | 78,0 | 78,5 | 78,7 | 77,8 | 78,5 |
| | 25 | 78,2 | 78,5 | 78,7 | 78,0 | 78,5 |
| II | 30 | 78,2 | 78,8 | 78,8 | 78,0 | 78,8 |
| | 40 | 78,2 | 79,0 | 79,0 | 78,0 | 78,8 |
| | 50 | 78,4 | 79,0 | 79,0 | 78,0 | 78,8 |
| III | 60 | 78,4 | 79,0 | 79,0 | 78,1 | 78,8 |
| | 65 | 78,4 | 79,0 | 79,0 | 78,8 | 78,8 |
| | 75 | 78,7 | 80,0 | 80,0 | 81,7 | 79,0 |
| IV | 80 | 78,7 | 80,5 | 80,5 | 81,7 | 79,0 |
| | 90 | 80,0 | 82,0 | 82,0 | 81,8 | 79,2 |
| | 95 | 81,1 | 82,0 | 82,0 | 81,8 | 79,2 |
| | 99 | 82,0 | 82,0 | 82,0 | 81,8 | 80,0 |

Образцы, приведенные в табл. 4, получены:

I — с Краснокамского сульфитного спиртозавода,

II — с Сясьского сульфитного спиртозавода,

III — с Ленинградского гидролизного спиртозавода,

IV — эфирно-альдегидная фракция, этого же завода,

V — спиртовая фракция гидролизного спирта того же завода.

Из табл. 4 видно, что Сясьский сульфитный спирт в пределах 78—79° С дает 90% дестиллята и около 10% кипит при более высокой температуре.

Так как первая капля спирта, при разгонке на колонке Подбельняка, отгонялась при 76,5° С и температура тотчас поднималась до 77,8° С, ни при каких условиях нам не удавалось получить низкокипящих фракций без повторных ректификаций.

Фракции I—IV соединены по температурным признакам из общего количества 10 фракций, отобранных в специальные приемники.¹

¹ По объемному признаку.

В дальнейшем рассмотрим состав фракций по отдельным компонентам.

Кислотность спирта определялась по специально выработанной методике, так как наличие в спирте легкоомыляемых эфиров влияет на точность титрования. Как видно из табл. 5, определение кислотности удалось провести с достаточной точностью.

Таблица 5

| № фракции | Температурные разгонки | Спирта по объему (в %) | Всего (в %) | Кислотность | | | |
|---------------|------------------------|------------------------|-------------|-------------|--------|----------------|-------------|
| | | | | в N/л | в мг/л | отходной (в %) | итого (в %) |
| I | 78,0 | 4,92 | 4,92 | 0,56 | 33,6 | 2,86 | 2,86 |
| II | 78,0 | 5,14 | 10,06 | 0,56 | 33,6 | 2,99 | 5,85 |
| III | 78,0 | 4,49 | 14,53 | 0,61 | 36,6 | 2,84 | 8,69 |
| IV | 78,0 | 5,39 | 19,94 | 0,66 | 39,6 | 3,70 | 12,40 |
| V | 78,3 | 15,41 | 35,35 | 0,56 | 33,6 | 8,94 | 21,33 |
| VI | 78,5 | 14,06 | 44,41 | 0,56 | 33,6 | 8,15 | 29,48 |
| VII | 78,6 | 15,30 | 69,71 | 0,46 | 27,6 | 7,30 | 36,80 |
| VIII | 78,8 | 15,00 | 79,71 | 0,41 | 24,6 | 6,46 | 43,24 |
| IX | 79,0 | 7,21 | 86,92 | 0,41 | 24,6 | 3,03 | 46,29 |
| X | 79,5 | 11,52 | 98,44 | 0,41 | 24,6 | 4,90 | 51,19 |
| Остаток . . . | — | 0,88 | 99,30 | 53,40 | 204,0 | 48,81 | 100,0 |
| Потери . . . | — | 0,70 | — | — | — | — | — |
| Итого . . . | — | — | 100,0 | — | — | — | 100,0 |

Из табл. 5 совершенно очевидно, что кислотность спирта при фракционной разгонке все время сохраняется на одном уровне 0,4—0,6 ед. нормальности или около 30 мг уксусной кислоты на 1 л.

По своей природе кислоты делятся на легко отходящие с паром, количество которых составляет около 50% от суммы кислот, и на кислоты, сосредоточивающиеся в остатке (природа которых нами ближе не установлена).

Кислотность остатка при этом поднимается до 3,2 г/л, превышающая кислотность фракций в 100 раз.

При определении эфиров (обычным методом омыления) обращает на себя внимание следующий факт. Часть эфиров легко омыляется на холоду и тем самым создает известные трудности в определении кислотности спирта. От общей суммы эфиров и в гидролизном и в сульфитном спиртах она составляет 20—25%. Эти эфиры мы назовем легкоомыляемыми (метил-формиат, этил-формиат), и они отходят в главной массе в головную часть спирта. Основная масса эфиров (70—75%) типа этил-ацетата (2-я группа),

и, наконец 3-я группа относится к эфирам, остающимся в остатке (бутил-ацетат и прочие соединения).

Табл. 6 дает представление о распределении эфиров по фракциям.

Таблица 6

| №-фракции | Температура разгонки (в °С) | Спирт по объему (в %) | | Эфиры | | | |
|---------------|-----------------------------|-----------------------|--------------------------|--------|---------|------------------------------|-------------|
| | | по фракции | общий объем от исходного | в N/л | в мг/л | к исходному по фракции (в %) | общий (в %) |
| I | 78,0 | 4,92 | 4,92 | 8,44 | 748,2 | 6,47 | 6,47 |
| II | 78,0 | 5,14 | 10,06 | 8,94 | 792,3 | 7,22 | 13,69 |
| III | 78,0 | 4,49 | 14,55 | 8,89 | 788,0 | 6,31 | 20,00 |
| IV | 78,0 | 5,89 | 19,94 | 8,36 | 741,0 | 8,09 | 28,10 |
| V | 78,3 | 15,41 | 35,35 | 8,94 | 792,3 | 21,71 | 49,80 |
| VI | 78,5 | 14,06 | 49,41 | 5,94 | 527,0 | 13,14 | 62,94 |
| VII | 78,6 | 15,30 | 64,71 | 3,04 | 269,5 | 7,34 | 70,28 |
| VIII | 78,8 | 15,00 | 79,71 | 3,09 | 274,0 | 7,26 | 77,54 |
| IX | 79,0 | 7,21 | 86,92 | 3,09 | 274,0 | 3,51 | 81,05 |
| X | 79,5 | 11,52 | 98,44 | 0,10 | 8,8 | 0,14 | 81,20 |
| Остаток . . . | — | 0,88 | 99,30 | 139,00 | 12320,0 | 18,80 | 100,00 |
| Потери . . . | — | 0,70 | — | — | — | — | — |
| Итого . . | — | — | 100,0 | — | — | — | — |

Из исходных эфиров около 20% находится в остатке. Остаток содержит 10—12% эфиров от всего веса остатка. Обычное количество эфиров колеблется в пределах 800 мг/л, и самая тщательная разгонка все же не освобождает спирт от эфиров. Правда, их количество падает в 10-й фракции до 9 мг/л, но с точки зрения очистки спирта от эфиров путем разгонки это не может играть роли, так как с 9-й фракцией уже отходит 87% спирта.

Распределение кислот и эфиров характеризуется кривыми на рис. 1.

При определении в спирте альдегидов, кетонов и метилового спирта необходимо вести сопряженное их определение, так как все три показателя находятся друг с другом в прямой аналитической связи.

Метиловый спирт нами определялся по реакции с фуксиносернистой кислотой по специально разработанной методике.

Для определения собственно альдегидов мы применяли иодмеркуратный метод и полученные данные, выраженные в граммах на литр, вычитали из показаний по определению метилового спирта. Кетоны определялись при помощи гидроксилamina, причем из данных анализа вычитались альдегиды, также в граммах на литр.

Из данных, приведенных в табл. 7, отчетливо устанавливается распределение альдегидов, кетонов и метилового спирта.

Таблица 7

| № фракции | Температура кипения (в °С) | Отшло (в % к исходному объему) | | | | Соотношение (в %) | | Концентрация (в г/л) | | |
|-----------------|----------------------------|--------------------------------|------------|---------|-------------------|-------------------|--------|----------------------|---------|-------------------|
| | | спирта | альдегидов | кетонол | метилового спирта | альдегиды | кетоны | альдегидов | кетонол | метилового спирта |
| I | 76,5—78,0 | 5,0 | 13,9 | 28,1 | 3,05 | 55,0 | 45,0 | 5,72 | 4,67 | 4,28 |
| II | 78,0—78,3 | 35,4 | 67,9 | 73,9 | 13,9 | 75,0 | 25,0 | 2,56 | 0,88 | 12,44 |
| III | 78,3—78,5 | 49,4 | 81,4 | 95,4 | 58,2 | 60,0 | 40,0 | 1,91 | 0,27 | 8,00 |
| IV | 78,5—79,0 | 86,9 | 98,3 | 96,35 | 86,4 | 99,6 | 0,4 | 0,25 | 0,00 | 2,80 |
| V | Остаток | 99,3 | 98,5 | 98,8 | 91,4 | 20,0 | 80,0 | 0,04 | 0,20 | 0,00 |
| | Потери | 0,7 | 1,5 | 1,2 | 8,6 | 75,0 | 25,0 | — | — | — |
| Итого | | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | — | — | — | — | — |

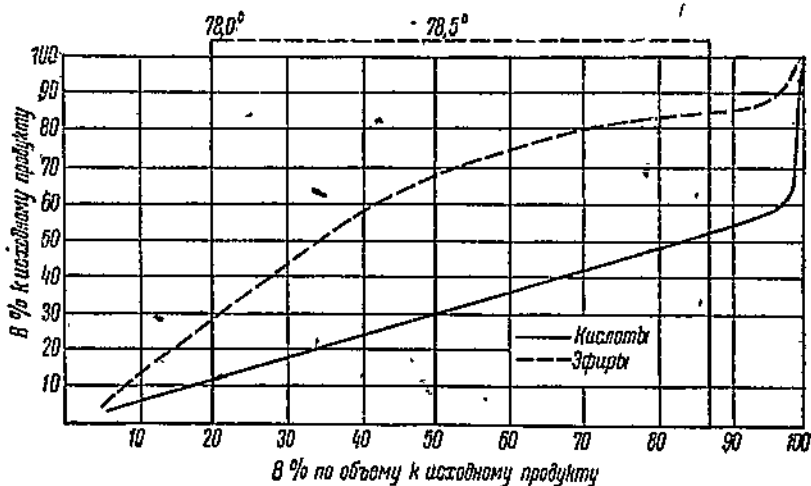


Рис. 1. Распределение кислот и эфиров в сульфитном спирте при фракционной перегонке.

Альдегиды распределяются по всем фракциям спирта, причем их концентрация в 5,72 г/л падает до 0,04 г/л в хвостовой части дистиллята. Почти полное их исчезновение после 79° С указывает на то, что альдегиды в основной своей массе мы вправе считать за уксусный альдегид.

Кетоны идут во всех фракциях вместе с указанным альдегидом и совершенно исчезают после 78,5° С (в дистиллят отходит около 96% от исходного количества).

Метиловый спирт отходит на протяжении всей ректификации до остатка, сохраняя концентрацию до 2,8 г/л.

Соотношение альдегидов и кетонов меняется от 45% кетонов — к общему количеству карбонильных соединений — до 0,4%, т. е. кетоны сходят почти на-нет. Следовательно, основная масса кетонов, видимо, состоит из ацетона и лишь около 2% от всей массы кетонов отходит в остаток (высококипящие кетоны).

На рис. 2 графически показано распределение всех этих трех компонентов по фракциям.

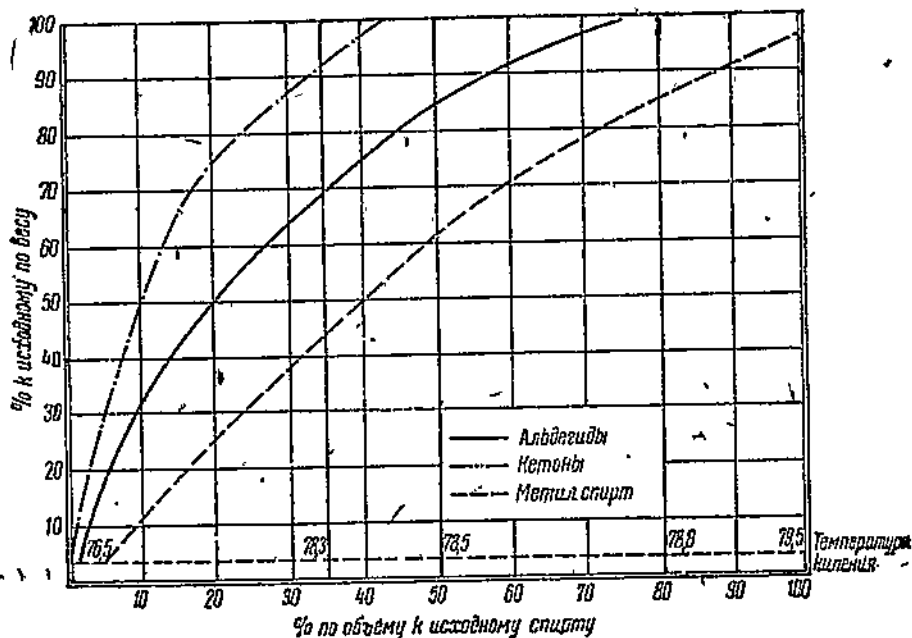


Рис. 2. Распределение альдегидов, кетонов и метилового спирта при фракционной перегонке.

Весьма характерны данные, получаемые при пробах спирта на его отношение к $KMnO_4$, H_2SO_4 и по так называемому бромному числу, т. е. по расходу брома (в миллилитрах 0,1 N раствора) на 1 л спирта (табл. 8).

Из данных табл. 8 следует, что, судя по перманганатному числу, главная масса загрязняющих веществ сосредоточена в хвосте (остаток), и влияние загрязняющих спирт примесей начинает понижать его качество после отхода 90% спирта.

Проба Виталли указывает на то, что, при отходе 50% по объему спирта (т. е. главной массы альдегидов и кетонов), спирт стано-

ВНЕТСЯ ОЧЕНЬ СТОЙКИМ К ВОЗДЕЙСТВИЮ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ.

Таблица 8

| № фракции | Температура кипения (в °С) | Спирт (в %) по объему | | Расход $KMnO_4$ на 1 л спирта | | Расход Br на 1 л | | Проба с H_2SO_4 |
|---------------|----------------------------|-----------------------|-------------|-------------------------------|--------------|------------------|--------------|------------------------|
| | | по фракции | общий объем | мл | сравн. K^a | мл | сравн. K^a | |
| I | 78,0 | 4,92 | 4,92 | 60 | 3,2 | 98,1 | 1,25 | Темнокоричневое кольцо |
| II | 78,0 | 5,14 | 10,06 | 50 | 2,6 | 93,2 | 1,20 | То же |
| III | 78,0 | 4,49 | 14,55 | 40 | 2,1 | 93,2 | 1,20 | " " |
| IV | 78,0 | 5,39 | 18,94 | 30 | 1,7 | 93,2 | 1,20 | " " |
| V | 78,3 | 15,41 | 35,4 | 19 | 1,0 | 93,2 | 1,20 | " " |
| VI | 78,5 | 14,06 | 49,4 | 21 | 1,1 | 88,3 | 1,12 | Бледное кольцо |
| VII | 78,6 | 15,30 | 64,7 | 21 | 1,1 | 88,3 | 1,12 | Следы |
| VIII | 78,8 | 15,00 | 79,7 | 21 | 1,1 | 88,3 | 1,12 | " " |
| IX | 79,0 | 7,21 | 86,9 | 24 | 1,3 | 78,5 | 1,00 | " " |
| X | 79,5 | 11,51 | 98,4 | 37 | 2,0 | 78,5 | 1,00 | " " |
| Остаток . . . | — | 0,88 | 98,3 | 2900 | 137,0 | 2900,0 | 37,00 | Черное кольцо |
| Потери . . . | — | 0,70 | 100,0 | — | — | — | — | — |

Рис. 3 указывает на ход изменения составных частей спирта при его фракционировании. Из графика видно, что в головной части и массе спирта, отходящей до 50% по объему от исходного, бромное число остается почти на одном уровне, резко поднимаясь лишь в конце. Расход $KMnO_4$ падает от 60 до 20 мл, проба Виталли становится положительной, содержание альдегидов падает от 6 до 2 г/л, кетонов — от 5 г/л, почти до нуля, эфиров — от 0,7 до 0,5 г/л, после чего эфирное число падает до 0,25 г/л и ниже. Кислотность около 40 мг/л с небольшими колебаниями в ту и другую сторону держится все время на одном и том же уровне, резко поднимаясь в хвостовой части.

Определение общего количества спиртовых групп в исходном спирте и фракциях методом ацелирования дало весьма малое отличие от определения спирта по удельному весу.

Остаток в колбе после разгонки сульфитного спирта представляет мутную жидкость с хлопьями взвешенных частиц. По своему составу он характеризуется следующими показателями:

$d_{20}^0 = 0,881$,

кислотность — 3,20 г/л в пересчете на уксусную кислоту,

эфиров — 12,24 г/л (на этил-ацетат),

альдегидов на уксусный альдегид — 2,8 г/л,

кетонов (при условном пересчете на ацетон) — 14,6 г/л,

общее количество спирта — 662 г/л.

На 1 л остатка расходуется 2901 мл 0,1 N раствора брома и 2600 мл 0,1 N раствора $KMnO_4$.

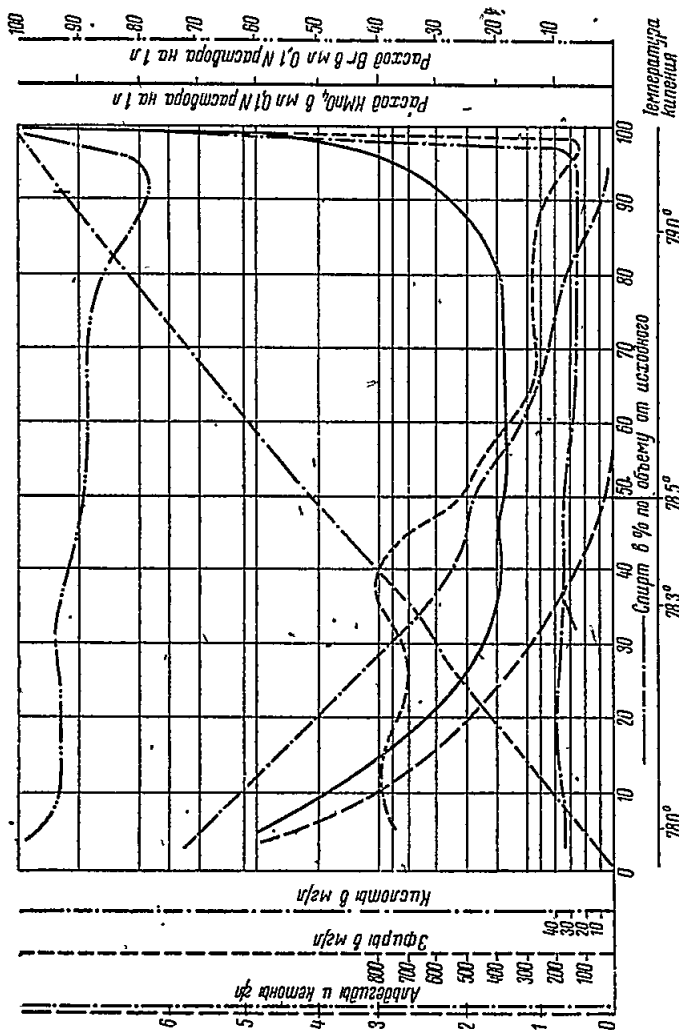


Рис. 3. Изменение состава сульфитного спирта при фракционной перегонке.

Сухого остатка определено 5,77 г/л и минерального — 0,24 г.

Из этих данных следует, что остаток сульфитного спирта представляет сложную смесь спиртов, эфиров, кетонов и соединений с двойными связями, поглощающими значительное количество брома. Состав остатка более подробно нами не исследован.

II. ИЗУЧЕНИЕ ГРУППОВОГО СОСТАВА ГИДРОЛИЗНОГО СПИРТА

Гидролизный спирт, полученный на Ленинградском заводе, подвергался фракционной разгонке на колонке Подбельняка в тех же условиях и по той же методике, как и сульфитный спирт.

А. ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРОГО СПИРТА

1. Внешний вид: прозрачная жидкость, бледножелтого цвета.
2. При разбавлении водой в отношении 1 : 4 не мутнеет.
3. $d_{20}^{20} = 0,8364$.
Весовой процент спирта — 82,8.
Объемный процент спирта — 87,8.
По ацетилованию:
весовой процент спирта — 83,7,
объемный процент спирта — 88,5.
4. Проба Виталли — черно-бурое кольцо.
5. Отношение к 0,1 N раствору $KMnO_4$ — на 1 л спирта расходует 135 мл.
6. На 1 л спирта расходует 0,965 мл N раствора NaOH, что соответствует 58,0 мг уксусной кислоты или 0,007% в весовом выражении.
7. На омыление эфиров в 1 л спирта расходует 7,3 мл раствора щелочи, что соответствует 625 мг этил-ацетата.
8. Общее количество альдегидов и кетонов соответствует 28,5 мг-эка на 1 л спирта, в суммарном пересчете на уксусный альдегид — 1,26 г/л.
9. Альдегидов на уксусный альдегид — 0,99 г/л.
10. Кетонов — 0,27 г/л.
Соотношение альдегидов и кетонов в исходном спирте (к общей сумме): альдегидов — 79%, кетонов — 21%.
11. Состав кетонов: легкокипящих — 50%, остающихся в остатке — 50%.
12. Фурфурола — 20 мг/л.
13. На 1 л спирта идет 68,7 мл 0,1 N раствора брома и 135 мл 0,1 N раствора перманганата.
14. Метилового спирта — 3,07 г/л.
15. Сухого остатка — 0,054 г/л.
16. Минеральный остаток — отсутствует.
17. SO_2 — нет.
18. Общее количество серы — не установлено.
19. Сивушных масел, по данным, полученным при экстракции остатка от фракционной разгонки серным эфиром — 3,64 г/л, или 0,486% по весу на абсолютный спирт.

Б. ФРАКЦИОННАЯ РАЗГОНКА ГИДРОЛИЗНОГО СПИРТА

Загружено в колбу 1,901 л спирта, общим весом 1,59 кг.
 Атмосферное давление при разгонке 758 мм.
 Результаты разгонки приведены в табл. 9.

Таблица 9

| № фракции | Температурный интервал | Получено дистиллата | | | [d] ₂₀ ^o |
|------------------------|------------------------|---------------------|---------------|-----------------|--------------------------------|
| | | в г | в мл | по объему (в %) | |
| I | 78 — 79 | 354,44 | 431,0 | 22,66 | 0,8223 |
| II | 79,0 — 79,5 | 647,46 | 784,4 | 41,24 | 0,8254 |
| III | 79,5 — 80,0 | 181,89 | 218,9 | 11,51 | 0,8311 |
| IV | 80,0 — 81,0 | 293,49 | 350,5 | 18,43 | 0,8373 |
| Остаток | 81,0 | 107,20 | 110,2 | 5,79 | 0,9732 |
| Потери | — | 5,52 | 6,0 | 0,37 | — |
| Итого | — | 1590,00 | 1901,0 | 100,0 | — |

Так же, как и у сульфитного спирта, всего было получено 10 фракций, из них первые 4 по 5% по объему от исходного и дальнейшие около 200 мл каждая. Для удобства данные сгруппированы по температурным признакам.

Из табл. 9 следует, что до 79° С отходит лишь 22,7%^o, а остальная масса спирта отгоняется от 79 до 83° С и выше, что прежде всего объясняется недостаточной крепостью спирта (82,8%^o) по сравнению с сульфитным спиртом (90,46%^o).

Таблица 10

| № фракции | Температура разгонки (в °С) | Спирт в % | | Крепота | | | |
|------------------------|-----------------------------|------------|---------------|----------|----------|-----------------------------|----------------------------|
| | | по фракции | общий объем | Н/л | в мл/л | к исходной по фракции (в %) | по общему дистиллату (в %) |
| I | 78,0 — 78,6 | 5,36 | 5,36 | 0,51 | 30,6 | 2,83 | 2,83 |
| II | 78,6 — 79,0 | 5,95 | 11,31 | 0,51 | 30,6 | 3,11 | 5,94 |
| III | 79,0 | 5,86 | 17,17 | 0,51 | 30,6 | 3,11 | 9,05 |
| IV | 79,0 | 5,49 | 22,66 | 0,46 | 27,6 | 2,61 | 11,66 |
| V | 79,0 — 79,2 | 13,40 | 36,06 | 0,51 | 30,6 | 7,08 | 18,74 |
| VI | 79,2 — 79,3 | 14,20 | 50,26 | 0,51 | 30,6 | 7,52 | 26,26 |
| VII | 79,3 — 79,5 | 13,64 | 63,90 | 0,46 | 27,6 | 6,48 | 32,74 |
| VIII | 79,5 — 80,0 | 11,51 | 75,41 | 0,41 | 24,6 | 4,90 | 37,64 |
| IX | 80,0 — 81,0 | 13,76 | 89,17 | 0,41 | 24,6 | 5,29 | 42,93 |
| X | 81,0 | 4,67 | 93,84 | 0,41 | 24,6 | 1,95 | 44,88 |
| Остаток | 81,0 | 5,79 | 98,63 | 11,85 | 711,0 | 71,19 | 116,07 |
| Потери | — | — | 0,37 | — | — | — | + 16,07 |
| Итого | — | — | 100,00 | — | — | — | 116,07 |

Изменение свойств гидролизного спирта по отдельным показателям, при его фракционировании, рассмотрим в такой же последовательности, как и у сульфитного спирта.

Из данных табл. 10 видно, что первоначальная кислотность, составлявшая около 60 мг/л, при первых погонах снизилась до 30 мг/л и далее до 24,6 мг/л, т. е. уменьшилась более чем в 2 раза по сравнению с исходным спиртом. Явление, совершенно аналогично тому, которое наблюдалось у сульфитного спирта. И в этом случае главная масса кислот находится в остатке (71,2% от исходного количества), причем сумма кислот при их балансе превышает на 16% количество их в загруженном спирте. Это указывает на омыление при разгонке части эфиров, что, как будет показано дальше, подтверждается при их балансе.

В табл. 11 сведены данные по составу эфирной части гидролизного спирта. Обращает на себя внимание более высокое эфирное число по сравнению с сульфитным спиртом во всех фракциях, не падающим ниже 0,3 г/л даже в последних фракциях.

Таблица 11

| № фракции | Температура разгонки (в °С) | Спирт к исходному (в%) | | Эфиры | | | |
|---------------|-----------------------------|------------------------|------------------------|-------|---------|-------------------|----------------------------------|
| | | по фракции | общий, объем дистилята | г/л | мг/л | к исходному (в %) | общее количество дистилята (в %) |
| I | 78,6 | 5,36 | 5,36 | 13,00 | 1144,00 | 9,60 | 9,60 |
| II | 79,0 | 5,95 | 11,31 | 9,49 | 835,12 | 7,71 | 17,31 |
| III | 79,0 | 5,86 | 17,17 | 8,49 | 737,12 | 6,82 | 24,13 |
| IV | 79,0 | 5,49 | 22,66 | 6,04 | 531,50 | 4,54 | 28,67 |
| V | 79,2 | 13,40 | 36,06 | 4,99 | 439,12 | 9,15 | 37,82 |
| VI | 79,3 | 14,20 | 50,26 | 3,99 | 351,12 | 7,80 | 45,62 |
| VII | 79,5 | 13,64 | 63,90 | 3,54 | 311,52 | 6,63 | 52,25 |
| VIII | 80,0 | 11,51 | 75,41 | 3,99 | 351,12 | 6,30 | 58,55 |
| IX | 81,0 | 13,76 | 89,17 | 3,59 | 315,90 | 6,70 | 65,25 |
| X | 81,0 | 4,67 | 93,84 | 3,59 | 315,90 | 2,30 | 67,55 |
| Остаток . . . | 81,0 | 5,79 | 99,63 | 36,30 | 3194,40 | 28,70 | 96,30 |
| Потери . . . | — | — | 0,37 | — | — | — | 3,70 |
| Итого | — | — | 100,00 | — | — | — | 100,00 |

Распределение эфиров и кислот в отдельных фракциях иллюстрируется соответствующим графиком (рис. 4). Из графика видно, что, при фракционировании гидролизного спирта, главная масса кислот отходит в последних 10% спирта, по объему от исходного спирта, после 81°С и в этих же температурных границах отгоняется 35% эфиров.

Следовательно, и в гидролизном и в сульфитном спирте имеет место одно и то же явление.

Фракционная разгонка не может освободить сама по себе основной спирт от массы кислот и эфиров, но кислотность может быть легко снижена до 30 мг/л и содержание эфиров — до 0,2—0,3 г/л.

Для того, чтобы полностью освободиться от кислот, необходимо удалить источник их образования — эфиры — после предва-

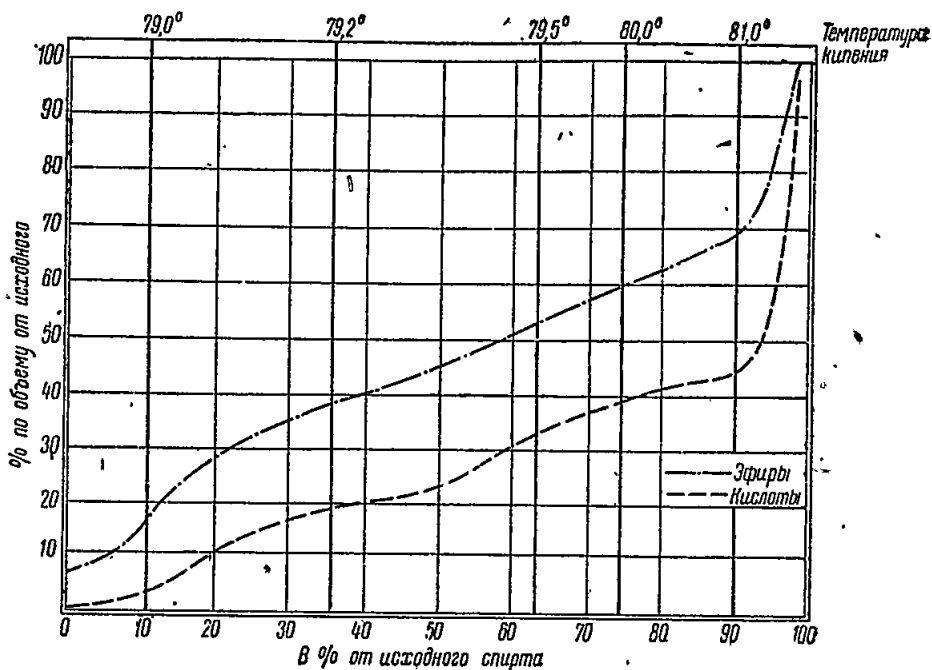


Рис. 4. Распределение кислот и эфиров в гидролизном спирте при фракционной перегонке.

рительного удаления главной их массы в головной и хвостовой части спирта. По данным лабораторных опытов, для омыления эфиров и связывания кислот необходимо вводить щелочь в соответствующем теоретическому расчету или несколько большем количестве.

Баланс альдегидов и кетонов в гидролизном спирте устанавливает важное принципиальное отличие гидролизного спирта от сульфитного. Если в сульфитном спирте при отгонке 50% объема отходит почти вся масса кетонов, то у гидролизного спирта основная масса кетонов мало летуча и отходит в хвостовую часть, что иллюстрируется табл. 12 и кривой на рис. 5.

Таблица 12

| № фракции | Температурный интервал | Отошло спирта по объему (в %) | Отошло (в % к последующему) | | | Соотношение (в %) | | Концентрация (в г/л) | | |
|-----------|------------------------|-------------------------------|-----------------------------|---------|-------------------|-------------------|---------|----------------------|---------|-------------------|
| | | | альдегидов | кетонов | метилового спирта | альдегидов | кетонов | альдегидов | кетонов | метилового спирта |
| I | 78,0—79,0 | 11,4 | 31,95 | 18,05 | 9,35 | 85,13 | 14,87 | 2,17 | 0,30 | 2,83 |
| II | 79,0—79,5 | 64,0 | 74,33 | 29,20 | 67,10 | 92,48 | 7,52 | 0,40 | 0,02 | 3,60 |
| III | 79,5—80,0 | 75,4 | 78,92 | — | 79,54 | 100,00 | 0,00 | 0,38 | 0,00 | 3,62 |
| IV | 80,0—81,0 | 93,9 | 90,18 | — | 92,91 | 100,00 | 0,00 | 1,21 | 0,00 | 1,79 |
| V | 81,0 и выше | 99,7 | — | 79,29 | — | 0,00 | 100,00 | — | 2,57 | — |
| | Потери . . . | 0,3 | 9,82 | 20,71 | 7,09 | 60,66 | 39,34 | — | — | — |
| | Итого . | 100,0 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | — | — | — | — | — |

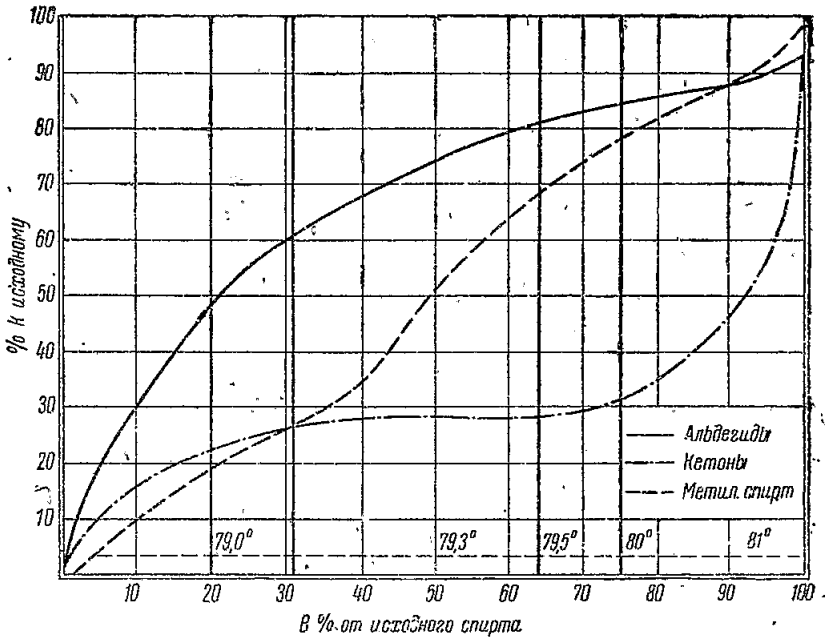


Рис. 5. Распределение альдегидов, кетонов и метилового спирта при фракционной перегонке гидролизного спирта на колонке Подбельняка.

В гидролизном спирте в начале фракционирования альдегиды составляют 85% и кетоны — 15%, вскоре это соотношение устанавливается в 92 и 8%, а в конце кетоны исчезают вовсе.

Метилового спирта в гидролизном спирте установлено вдвое меньше, чем в сульфитном (6,85 и 3,34 г/л). Порядок отхода его не составляет принципиальной разницы по сравнению с сульфитным спиртом.

В табл. 13 сведены все показатели по отношению фракций к KMnO_4 и H_2SO_4 , а также приведены данные по расходу брома на 1 л спирта.

Таблица 13

| № фракции | Температура перегонки | Спирт по объему (в %) | | Расход KMnO_4 на 1 л | | Расход Br на 1 л | | Проба с H_2SO_4 |
|-------------|-----------------------|-----------------------|-------------|-------------------------------|------------|------------------|------------|---------------------------------|
| | | по фракции | общий объем | мл | сравн. "К" | в мл | сравн. "К" | |
| I | ... 78,6 | 5,36 | 5,36 | 60,0 | 2,5 | 34,4 | 1,4 | Темнокоричневое кольцо |
| II | ... 79,0 | 5,95 | 11,31 | 57,14 | 2,4 | 34,4 | 1,4 | Бледножелтое кольцо |
| III | 79,0 ... | 5,86 | 17,17 | 38,46 | 1,6 | 39,3 | 1,6 | То же |
| IV | 79,0 ... | 5,49 | 22,66 | 32,80 | 1,4 | 37,3 | 1,5 | Следы |
| V | ... 79,2 | 18,40 | 36,06 | 30,58 | 1,3 | 24,5 | 1,0 | " |
| VI | ... 79,3 | 14,20 | 50,26 | 23,53 | 1,0 | 29,4 | 1,2 | " |
| VII | ... 79,5 | 13,64 | 63,90 | 27,40 | 1,2 | 29,4 | 1,2 | " |
| VIII | 80,0 ... | 11,51 | 75,41 | 23,53 | 1,0 | 34,4 | 1,4 | " |
| IX | ... 81,0 | 13,76 | 89,17 | 31,20 | 1,3 | 34,4 | 1,4 | Коричневое кольцо |
| X | 81,0 ... | 4,67 | 93,84 | 40,00 | 1,7 | — | — | То же |
| Остаток ... | 81,0 | 5,79 | 99,63 | 1200,00 | 51,0 | 524,8 | 21,42 | Бурое кольцо |
| Потери ... | — | 0,37 | 100,00 | — | — | — | — | — |
| Итого ... | — | 100,00 | 100,00 | — | — | — | — | — |

Если у сульфитного спирта расход KMnO_4 снизился от 102 до 20 мл, то у гидролизного — с 135 до 30 мл.

Следовательно, очистка спирта от примесей и в том и другом случае идет совершенно одинаково.

Бромное число также сохраняет все время одну и ту же величину, резко поднимаясь к концу фракционирования. Все изменения хорошо иллюстрируются графиком на рис. 6.

Остаток после отгонки 94% спирта от исходного объема представляет собой мутноватую жидкость желто-коричневого цвета со взвешенными частицами темнокоричневого масла, содержание которого путем экстракции определено в количестве 3,64 г/л, или 0,486% к весу спирта.

Если принять это за сивушные масла, то количество последних соответствует средним данным, описанным в литературе (0,21—0,66%).

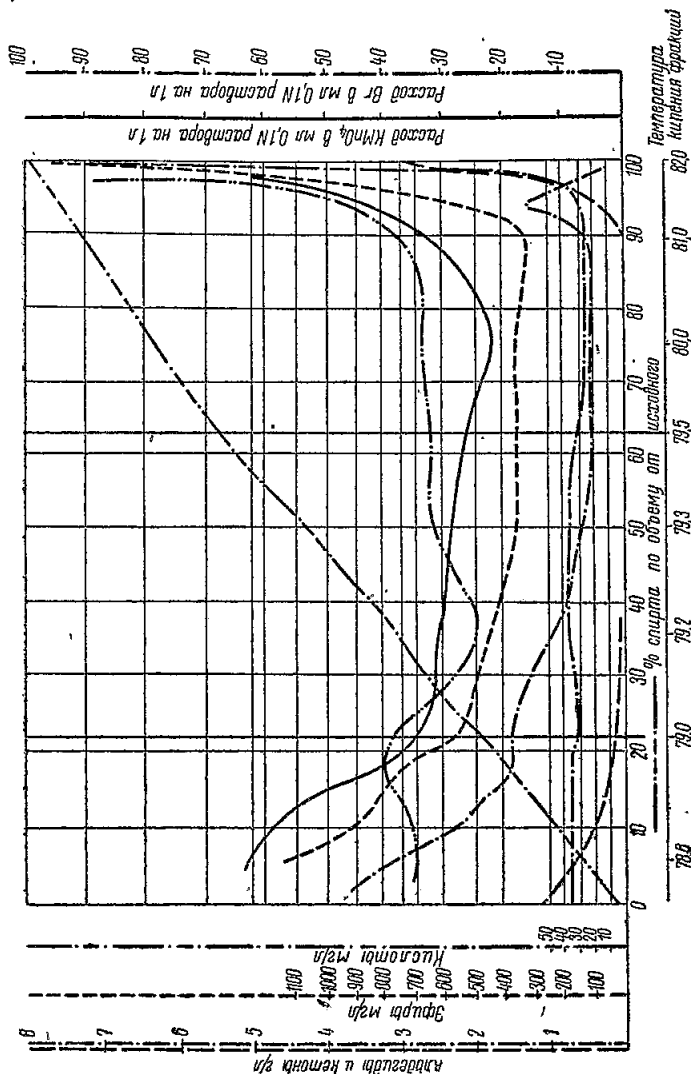


Рис. 6. Изменение состава гидролизованного спирта при фракционной перегонке.

Кислотность остатка (в пересчете на уксусную кислоту) — 0,711 г/л, эфиров — 3,19 г/л, кетонов (на ацетон) — 3,3 г/л. Расход 0,1 N раствора $KMnO_4$ на 1 л спирта составляет 1200 мл. Расход брома на 1 л — 524 мл 0,1 N раствора брома.

Сравнение этих данных с данными по составу остатка у сульфитного спирта приведено в табл. 14.

Таблица 14

| Показатели | Сульфитный спирт | Гидролизный спирт |
|--|------------------|-------------------|
| Сивушное масло в г/л | Не устан. | 3,64 |
| d_{20}° | 0,861 | 0,9732 |
| Кислотность в г/л | 3,2 | 0,711 |
| Эфиры в г/л | 12,24 | 3,19 |
| Альдегиды в г/л | 2,8 | Отсутств. |
| Кетоны в г/л | 14,6 | 3,3 |
| Расход $KMnO_4$ в мл 0,1N раствора | 2600 | 1200 |
| брома * 0,1N | 2901 | 524 |
| Общее количество спирта в г/л | 662 | 250 |

Несмотря на относительно малое количество в остатке сульфитного спирта кетонов по отношению к исходной массе (0,2%), они составляют в остатке 84% по отношению к общей массе карбонильных соединений. У гидролизного спирта, наоборот, в остатке сосредоточивается 50% всех кетонов спирта, при отсутствии альдегидов.

Легко видеть из сводной табл. 14 резкое отличие обоих остатков по всем показателям, объясняемое различием в самой технологии получения обоих видов спирта.

ВЫВОДЫ

1. По своему составу сульфитный и гидролизный спирты отличаются по отношению к бром, характеру карбонильных соединений, по природе получаемого остатка.

Сульфитный спирт содержит в 2—3 раза более соединений, поглощающих бром, чем спирт гидролизный.

Сульфитный спирт содержит легколетучие кетоны, гидролизный — тяжелокипящие.

2. Судя по пробе Савалья — Виталли, гидролизный спирт содержит меньшее количество загрязняющих его продуктов.

3. При фракционной перегонке главная масса примесей отходит с 20% по объему от исходного спирта и с 10% остатка.

4. Получение стандартного продукта возможно при соединении химической очистки с перегонкой.

Для этого главная масса спирта, по данным лабораторных опытов, должна быть отделена от головной и хвостовой части и подвергнута дополнительной ректификации с применением раствора щелочи в количестве, соответствующем теоретическому расчету или несколько превышающем его.

5. Для точного изучения распределения в этиловом спирте метилового спирта необходимо разработать метод безошибочного его определения, так как метод Дениже-Фаленберга может быть принят лишь условно.

6. Хвостовая часть спирта должна быть подвергнута специальному исследованию, так как химический состав ее представляет несомненный интерес.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хеггдунд, Э. Сульфитные щелока и их переработка на спирт. Пищепромиздат, 1935, стр. 48.
2. Фогт Г. Руководство к производству спирта. 1932.
3. Фертман Г. И. Химия спиртового производства. 1936.
4. Швальбе и Зибер. Химический производственный контроль в целлюлозной и бумажной промышленности.
5. Проф. Фукс А. А. Руководство по производству спирта. 1935.
6. Дениже И. Руководство по техно-химическому контролю спиртового производства. 1933.
7. Maerker-Delbrück. Handbuch der Spiritus Fabrikation. 1908.
8. Фертман Г. И. Справочные таблицы по контролю спиртового производства. 1940, стр. 25.

**УЛУЧШЕНИЕ КАЧЕСТВА ЭТИЛОВОГО СПИРТА
ИЗ СУЛЬФИТНЫХ ЩЕЛОКОВ И ГИДРОЛИЗАТА**

Из сульфитных щелоков за границей, по литературным данным, производится как неочищенный спирт-сырец, так и очищенный спирт-ректификат. Перегонка сброженного щелока (бражки) обычно ведется на непрерывнодействующих аппаратах: Авенариуса, Гольцерн-Гримма и Гильома-Гольцерн-Гримма. Для получения спирта-сырца сгонку бражки на упомянутых аппаратах ведут только на бражной и спиртовой колоннах при выключенных остальных вспомогательных колоннах: окончательной спиртовой колонне, калоризаторе, эфиристо-альдегидной колонне и отделителе сивушных масел. При выработке же спирта-ректификата процесс перегонки ведется с включением в работу всех конструктивных частей того или иного аппарата.

По материалам иностранной литературы, сульфитный спирт-сырец, получаемый с аппаратов Авенариуса и Гольцерн-Гримма, характеризуется составом и показателями, данными в табл. 1.

Таблица 1

| Состав и характер | С аппарата Авенариуса | С аппарата Гольцерн- Гримма |
|--|--------------------------|-----------------------------------|
| Этиловый спирт (в объемных %) | 96,18 | 96,46 |
| Метиловый спирт | 2,52 | 0,45 |
| Ацетальдегид | 0,067 | 0,00 |
| Сивушное масло | 0,48 | 0,10 |
| Скорость обесцвечивания с $KMnO_4$ (в сек.) | 15 | 40 |
| Запах | Резкий | Слабый |
| Окраска | Желтоватый | Бесцветный |

Получение очищенного спирта-ректификата, крепостью 96,5—97,0% (объемных), удовлетворяющего всем требованиям, установленным на спирт-ректификат на непрерывнодействующих брагоректификационных аппаратах (упомянутых выше систем) достигается, по описанию Хегглюнда, при следующем ведении режима сгонки:

- 1) головной эфиро-альдегидной фракции отбирается в среднем 5⁰/₀ от спирта;
- 2) хвостовой фракции, или сивушных масел, отбирается в среднем 1,6⁰/₀;
- 3) давление на ректификационной колонне поддерживается 0,18—0,185 атм.

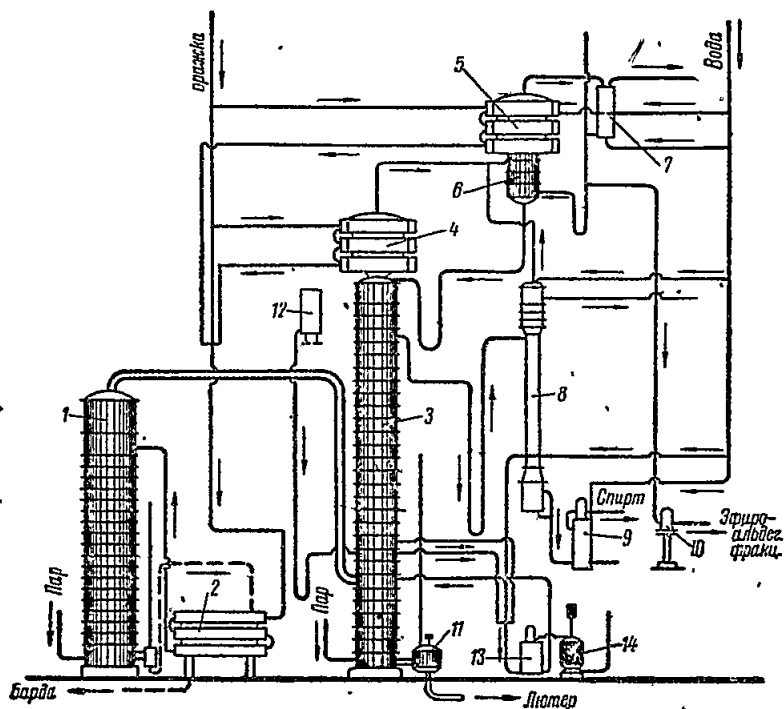


Рис. 1. Непрерывнодействующий брагоперегонный аппарат системы Авенариуса.

1 — бражная колонна; 2 — бардажной подогреватель; 3 — ректификационная колонна; 4 — дефлегматор; 5 — калоризатор; 6 — колонна калоризатора; 7 — холодильник для головных продуктов; 8 — спиртовая колонна для отделения головных продуктов от спирта; 9 — холодильник для спирта; 10 — фонарь для головных продуктов; 11 — регулятор лютерной воды; 12 — бачок для раствора щелочи; 13 — отделитель сивушных масел; 14 — промыватель сивушных масел.

В СССР спиртозаводы, вырабатывающие спирт из сульфитных щелоков, до последнего времени выпускали спирт в виде неочищенного спирта-сырца для технических целей. Установленные на заводах непрерывнодействующие брагоректификационные аппараты системы Авенариуса (рис. 1), или модернизированные аппараты этой же системы работали без включения всех их конструктив-

ных частей, т. е. только на бражной и ректификационной колоннах, при выключенных окончателной спиртовой, калоризаторной, эфи́ро-альдегидной колоннах и отделителе сивушных масел.

Получающийся при такой работе аппарата спирт характеризуется показателями, приведенными в табл. 2.

Для сравнения в таблице даются анализы спирта-сырца, полученного из зерно-картофельного сырья.

Таблица 2

| Состав и характер | Спирт из зерно-картофельного сырья | Спирт из сульфитных щелоков | |
|---|------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| | | Сясьского завода | Краснокамского завода |
| Внешний вид | Прозрачный, бесцветный | Мутный, желтоватого цвета | Мутный, розово-коричневого цвета |
| Крепость (в объемных %) | 90,0 | 95,9 | 92,7 |
| Фурфурол (в мг на 1000 мл) | 50,0 | 0,00 | 50,0 |
| Эфиры на этил-ацетат (в мг на 1000 мл) | 305,0 | 387,0 | 641,0 |
| Кислотность на уксусную кислоту (в мг на 1000 мл) | 82,0 | 67,0 | 151,0 |
| Сивушное масло по Розе (в объемных %) | 0,397 | — | — |
| Сухой остаток (в мг на 1000 мл) | — | 78,0 | 123,0 |
| Минеральный остаток (в мг на 1000 мл) | — | 16,0 | 18,0 |
| Сера (в мг на 1000 мл) | — | 10,0 | 40,0 |
| Карбонильных соединений на ацетальдегид (в мг на 1000 мл) | — | 2667,0 | 2156,0 |
| Расход 0,1 N раствора перманганата на 1000 мл | — | 74 | 103,0 |

Приведенные в табл. 2 данные указывают, что спирт-сырец из сульфитных щелоков как по внешнему виду, так по содержанию сухого остатка, серы, карбонильных соединений, эфиров и метилового спирта значительно отличается от сырца из зерно-картофельного сырья.

Наличие в сульфитном спирте повышенного содержания указанных примесей характеризует его как низкокачественный продукт по сравнению со спиртом из зерно-картофельного сырья. Для повышения качества сульфитного и гидролизного спиртов был проведен ряд экспериментальных работ, результаты которых сообщаются в настоящей статье.

1. ОПЫТЫ ПО УЛУЧШЕНИЮ КАЧЕСТВА СПИРТА ИЗ СУЛЬФИТНОГО ЩЕЛОКА

А. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ОПЫТЫ

Для того, чтобы выяснить возможность получения спирта улучшенного качества, были проведены следующие предварительные опыты.

1. Наблюдение за работой аппарата при принятом заводом режиме с выключенными окончательной колонкой и отделителем сивушных масел, без нейтрализации кислот в ректификационной колонне.

2. Получение спирта без отъема эфирно-альдегидной фракции и сивушных масел, но с применением нейтрализации кислот в ректификационной колонне 5% раствором едкого натра.

3. Работа на аппарате с отъемом эфирно-альдегидной фракции и сивушных масел без нейтрализации кислот в ректификационной колонне.

4. Работа на аппарате с отъемом головной эфирно-альдегидной фракции и сивушных масел с нейтрализацией кислот в ректификационной колонне 5% раствором едкого натра при ведении сгонки с повышенной крепостью спирта 95—95,5% объемных.

5. Работа на аппарате с отъемом эфирно-альдегидной фракции и с нейтрализацией кислот в ректификационной колонне 5% раствором едкого натра.

Подача раствора едкого натра производилась на 17-ю тарелку, т. е. на две тарелки выше питательной.

При проведении вышеуказанных опытов учитывалось:

1) количество переработанной бражки и содержание в ней спирта;

2) количество полученного спирта, головных и хвостовых продуктов;

3) выходы спирта с 1 м³ бражки;

4) потери спирта в барде и в лютере;

5) производительность аппарата в час по количеству бражки и спирта;

6) расход каустика на нейтрализацию кислот в граммах на 1 л спирта;

7) температура и давление пара в колоннах.

В табл. 3 показаны условия, при которых были проведены опыты на колонном аппарате, и данные по количеству эфирно-альдегидной фракции, сивушных масел и спирта, полученные в каждом опыте, а также количество израсходованного на нейтрализацию едкого натра.

Таблица 3

| Условия опыта | Продолжительность опыта (в час.) | Переработано бражки (в л.) | | Получено спирта | | Эфир-алкогольной фракции | | Всего получено абсолютн. алкоголя | | | Дано на нейтрализ. сухого NaOH (в г/л) | Отношение фракции к спирту (в %) |
|---------------|----------------------------------|----------------------------|---------|-----------------|----------|--------------------------|------------------------|---|----------------|---------|--|----------------------------------|
| | | за время опыта | в 1 час | объем (в л) | крепость | объем (в л) | крепость по спиртомеру | в пересчете на абсолютн. алкоголь (в л) | за время опыта | в 1 час | | |
| I | 13,0 | 404,0 | 31,0 | 1701,0 | 92,3 | 1575,0 | — | — | 1575,0 | 121,2 | 3,90 | — |
| II | 22,0 | 698,0 | 31,7 | 2959,0 | 93,6 | 2746,0 | — | — | 2746,0 | 124,9 | 3,90 | 2,67 |
| III | 18,0 | 545,0 | 30,3 | 2325,0 | 93,3 | 2150,0 | 60,0 | 84,9 | 50,6 | 2200,6 | 4,01 | — |
| IV | 5,0 | 111,0 | 22,0 | 484,0 | 95,0 | 459,0 | 17,0 | 87,7 | 14,9 | 473,9 | 4,28 | 3,2 |
| V | 19,30 | 662,0 | 33,4 | 2344,0 | 93,0 | 2177,6 | 60,0 | 85,6 | 50,9 | 2227,5 | 3,37 | 2,3 |

Таблица 4

| № опыта | Содержание спирта в бражке (в весовых %) | Содержание спирта (в весовых %) | | Давление (в атм) | | Температура бражки при поступлении на бражную колонну | Производительность аппарата (в час) | | Крепость спирта (в объемных %) | Выход спирта из 1 л бражки (в л абсол. алкоголя) |
|---------|--|---------------------------------|----------|--------------------|-----------------------------|---|--|--|--------------------------------|--|
| | | в барде | в лютере | на бражной колонне | на ректификационной колонне | | по количеству бражки (в м ³) | по количеству спирта (в л абсол. алкоголя) | | |
| I | 0,48 | 0,098 | 0,032 | 0,31 | 0,18 | 61,0 | 31,0 | 121,2 | 92,3 | 3,90 |
| II | 0,50 | 0,110 | 0,081 | 0,32 | 0,18 | 60,0 | 31,7 | 124,9 | 93,6 | 3,90 |
| III | 0,48 | 0,087 | 0,033 | 0,30 | 0,17 | 60,5 | 30,3 | 122,3 | 93,9 | 4,04 |
| IV | 0,52 | 0,110 | 0,036 | 0,30* | 0,18* | 60,0 | 22,2 | 94,9 | 95,0 | 4,28 |
| V | 0,47 | 0,091 | 0,031 | 0,31 | 0,17 | 60,0 | 33,4 | 114,3 | 93,0 | 3,77 |

* Через 3 часа после начала опыта давление на аппарате начало снижаться вследствие включения в работу третьего аппарата и недостачи пара; в связи с этим через 5 час. после начала опыт был прекращен.

В табл. 3 и 4 приводятся данные о работе аппарата при проведении опытов. Из этих материалов видно следующее.

1. На нейтрализацию кислот давалось от 2,67 до 9,04 г едкого натра на 1 л спирта.

2. Эфирно-альдегидной фракции по отношению к спирту отбиралось 2,3—3,2⁰/_в.

3. Производительность колонны по бражке составляла от 22 до 33,4 м³ в 1 час и по абсолютному алкоголю в спирте и эфирно-альдегидной фракции — 94,9—124,9 л.

4. Содержание спирта в бражке колебалось от 0,47 до 0,52⁰/_в, что указывает на низкую концентрацию РВ в щелоках, перерабатывавшихся в период проведения опытных работ.

5. Содержание спирта в отходящей барде было от 0,087 до 0,11⁰/_в, а в лютере от 0,031 до 0,036⁰/_в.

6. Выход с 1 м³ щелока составлял 3,37—4,28 л абсолютного алкоголя.

7. Давление на бражной колонне колебалось в пределах 0,30—0,32 атм и на ректификационной — 0,17—0,18 атм.

8. Температура бражки, поступающей на бражную колонну, составляла 60—61° С.

9. Из намечавшихся пяти опытов только в одном четвертом удалось отобрать хвостовую фракцию. При этом было отобрано всего 3,2 л, или 0,66⁰/_в по объему к очищенному спирту. Отобранное масло имело черный маслянистый вид, не определялось как обычное свищенное масло и не содержало заметного количества алкоголя.

Таблица 5

| № опыта | Краткая характеристика опыта | Внешние признаки | Кислотность (в объемных %) | Кислотность (в мг на 1000 мг) в пересчете на уксусную кислоту | Эфиры (в мг на 1000 мг) в пересчете на глицеринат | Альдегидов и кетонов (в мг на 1000 мг) в пересчете на ацетальдегид | Сухой остаток (в мг на 1000 мг) | Серы (в мг на 1000 мг) |
|---------|---|---|----------------------------|---|---|--|---------------------------------|------------------------|
| I | Без отъема головной и хвостовой фракций и без нейтрализации | Темный с коричнево-красным оттенком | 92,3 | 498 | 552 | 4230 | 814 | 173 |
| II | С нейтрализацией, но без отъема эфиров и альдегидов | Прозрачный с коричнево-красноватым оттенком | 93,6 | 45 | 288 | 3450 | 70 | 15 |
| III | С отбором эфиров и альдегидов, но без нейтрализации | То же | 93,2 | 114 | 147 | 2620 | 70 | 24 |
| IV | С отъемом головной и хвостовой фракций и нейтрализацией | Бесцветный прозрачный, слегка опалесцирует | 95,0 | 48 | 100 | 2220 | 44 | 12 |
| V | С нейтрализацией и отъемом эфиров и альдегидов | Прозрачный с коричнево-красноватым оттенком | 93,0 | 33 | 130 | 2110 | 84 | 29 |

Примечания: 1. Определение кислотности и эфиров проведено по ОСТу.

2. Пробу Савая и пробу Ланге не выдерживают все 5 проб.

3. Сивушные масла реакцией с хлороформом и хлористым натрием не обнаружены.

В табл. 5 приведены результаты анализа спиртов, полученных в условиях опытов, указанных в табл. 3. Из аналитических данных и наблюдений за процессом ректификации можно сделать следующие выводы.

1. При любом методе сгонки (с отбором эфирно-альдегидной фракции, без отбора, с нейтрализацией и без нейтрализации) спирт из эпруvetteки получается прозрачный и бесцветный.

2. Спирт, полученный без нейтрализации кислот щелочью в ректификационной колонне и без отъема эфирно-альдегидной фракции, в течение первых 3—4 суток темнеет, принимая коричнево-красноватый оттенок, при этом наблюдается увеличение кислотности (вероятно, за счет омыления эфиров).

3. С применением одной лишь нейтрализации, но без отъема эфирно-альдегидной фракции, спирт получается бесцветный, но через некоторое время принимает заметный коричнево-красноватый оттенок.

4. Спирт, полученный с отъемом эфирно-альдегидной фракции, но без нейтрализации кислот, также через 3—4 дня начинает заметно темнеть.

5. Спирт, полученный с отъемом головной и хвостовой фракции с нейтрализацией кислот (опыт IV) остается бесцветным и прозрачным, принимая еле заметную опалесцирующую окраску.

Основной причиной, приводящей к изменению окраски спирта, является, всего вероятнее, наличие в нем альдегидов, сивушных масел и непредельных соединений.

6. При нейтрализации кислот и отборе эфирно-альдегидной фракции общее количество серы снизилось с 173 до 12 мг в 1000 мл, т. е. уменьшилось в 14—15 раз. Без применения нейтрализации кислот, а лишь только при отъеме головной фракции, содержание серы снизилось до 25—30 мг в 1000 мл.

7. Отбор эфирно-альдегидной фракции в количестве $2,30/4$ от спирта дал возможность снизить содержание карбонильных групп в пересчете на ацетальдегид в 2 раза и содержание эфиров в 3,5—5 раз.

8. В пробах спирта всех 5 опытов качественной реакцией с серной кислотой и салициловым альдегидом доказано присутствие сивушных масел.

9. Во всех пробах спирта присутствие фурфурола не обнаружено. Качественной реакцией доказано присутствие метилового спирта.

10. Сухого остатка содержалось от 44 до 84 мг в 1000 мл спирта.

11. Кислотность спирта была снижена до 33 мг на 1000 мл, при этом она изменялась следующим образом:

а) кислотность спирта, полученного без нейтрализации и без

отбора эфирно-альдегидной фракции, увеличилась в течение 8 суток со дня сгонки с 48 до 498 мг в 1 л в пересчете на уксусную кислоту;

б) кислотность спирта, полученного без нейтрализации, но с отъемом эфирно-альдегидной фракции в количестве 2,6% от спирта, через 8 суток увеличилась с 24 до 114 мг в 1000 мл;

в) кислотности спирта, полученного без отъема головной эфирно-альдегидной фракции, но с нейтрализацией едким натром, через 8 суток увеличилась с 22 до 46 мг в 1000 мл;

г) кислотность спирта, полученного с отъемом эфирно-альдегидной фракции, отъемом сивушных масел и применением нейтрализации едким натром в ректификационной колонне, увеличилась через 8 суток с 20 только до 33 мг.

Таким образом в первом случае кислотность увеличилась в 10 раз, тогда как в последнем опыте — только на 60%. Полученные образцы эфирно-альдегидной фракции были подвергнуты анализу. В табл. 6 приведены результаты анализов образцов от двух опытов, в которых количество отобранной фракции составляет 2,3—2,34% от спирта с той лишь разницей, что в опыте III головная фракция отбиралась без нейтрализации кислот, а в опыте V — с нейтрализацией. При этом на нейтрализацию, как это видно из табл. 3, давалось 9,04 г едкого натра на 1 л спирта.

Таблица 6

| Эфирно-альдегидная фракция | Крепость (в объемных %) | d_{15}^{16} | Кислотность в мг на 1 л в пересчете на уксусную кислоту | Альдегидов и кетонов в мг на 1 л в пересчете на ацетальдегид | Эфиров в мг на 1 л в пересчете на этилацетат | Серы в мг на 1 л |
|---|-------------------------|---------------|---|--|--|------------------|
| Эфирно-альдегидная фракция опыта III, отобранная от спирта в количестве 2,3%, без нейтрализации | 84,9 | 0,8515 | 11 300 | 143 900 | 9260 | 1980 |
| Эфирно-альдегидная фракция опыта V, отобранная от спирта в количестве 2,34%, с нейтрализацией | 85,6 | 0,8490 | 7 140 | 154 500 | 7820 | 3500 |

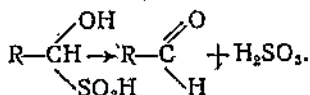
Подача едкого натра в колонну сказалась и на составе эфирно-альдегидной фракции. Если без нейтрализации кислотность головной фракции составляла 0,11%, то с нейтрализацией — 0,071%; эфиров — без нейтрализации — 0,092%, с нейтрализацией — 0,078%.

Что касается карбонильных соединений (в пересчете на ацетальдегид), то на их количество процесс нейтрализации не повлиял и содержание их равно 14,4—15,4% от фракции. Обращает на себя

внимание большое количество серы. Во фракции третьего опыта (без нейтрализации) серы содержится 1980 мг на 1000 мл, или на SO_2 — 3960 мг, а во фракции пятого опыта (с нейтрализацией) — 3500 мг серы, или 7000 мг SO_2 .

Это указывает на то, что серосодержащие вещества при ректификации спирта в значительной части скапливаются в головной фракции. В каких соединениях находится сера в спирте и в эфиральдегидной фракции, в настоящее время еще не установлено.

Здесь, возможно, присутствует свободная сернистая кислота, появляющаяся вследствие разрушения альдегидно-связанной SO_2 при кипении бражки в бражной колонне по реакции:



Для того, чтобы доказать возможность отщепления из нейтрализованного щелока сернистой кислоты, связанной с альдегидами, был поставлен ряд опытов, подтвердивших наши предположения. Кривые, показанные на рис. 2, характеризуют отщепление сернистой кислоты в зависимости от времени кипячения нейтрализованного щелока, и щелока, предварительно азрированного воздухом, но не подвергнувшегося нейтрализации.

Как видно из этой кривой, за каждые 10 мин. кипячения отщепляется примерно 30—40 мг SO_2 , тогда как в сыром щелоке в первые 10 мин. кипячения отщепилось 169 мг. Количество сернистой кислоты, образующейся при ректификации за счет отщепления, зависит от степени аэрации щелоков до нейтрализации и на градусе, от нейтрализующего агента и времени пребывания бражки в колонне. Отсюда следует, что нейтрализация кислот в ректификационной колонне должна преследовать две цели: 1) снижение кислотности спирта за счет органических кислот и 2) уменьшение коррозии аппаратуры, особенно дефлегматоров, за счет сернистой кислоты.

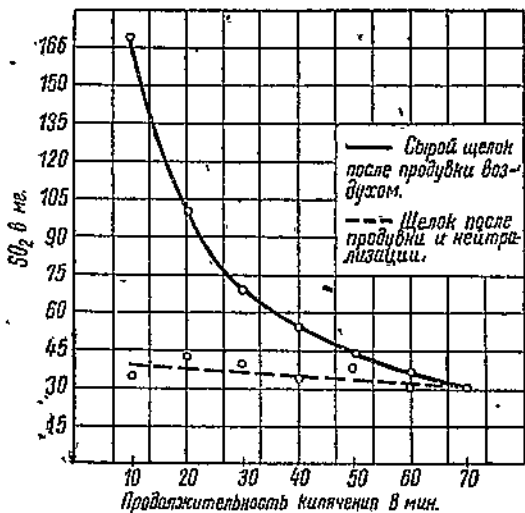


Рис. 2. Интенсивность отщепления SO_2 , связанной с альдегидами, при кипячении щелоков.

Поэтому, при расчетах необходимого количества едкого натра, следует учитывать расход его на сернистую кислоту, количество которой, как уже указывалось выше, зависит от приведенных факторов и может быть различно.

В заключение этого раздела следует остановиться на сивушных маслах, отобранных в опыте IV.

Выше указывалось, что при ректификации с включением в работу сивухоотделителя и маслопромывателя не удалось получить сивушных масел ни непрерывно, ни периодически. В IV опыте, при повышенном давлении в ректификационной колонне до 0,20 атм и сгонке спирта крепостью 95,0—96,5%, в отделителе сивушных масел было собрано черное маслянистое вещество, анализ которого дал следующие результаты:

| | | |
|--|----------|-------------------------------|
| цвет — черный, | | растворим — в эфире (серном), |
| запах — резкий, смолистый, | | в ацетоне, в скиндинде, |
| уд. вес (влажн.) | 0,982, | реакция — нейтральная; |
| влажность | 51% | аминового спирта — следы, |
| уд. вес (безводн.) | 0,937 | фурфурола — следы, |
| нерастворимого в эфире | | редуцирует — слабо, |
| осадка | 2,45 г/л | сера — есть, |
| нерастворим в воде, в щелочи, в спирте | | фенолы — отсутствуют. |

При разгонке 45 мл сырой пробы при 99° С отгоняется вода с небольшим количеством фурфурола. Отогнанная вода имеет слабо кислую реакцию и редуцирует.

Безводная проба разгоняется на следующие фракции:

| | | | |
|-----------|--------------|----------|----------------------------|
| I фракция | 92 — 103°С, | отогнано | 1,5 мл воды и 1,5 мл масла |
| II " | 205 — 218°С, | " | 1,5 мл масла желтого цвета |
| III " | 272 — 278°С, | " | 2 мл " " " |
| IV " | 279 — 305°С, | " | 20 мл " синего цвета |
| V " | 305 — 282°С, | " | 8 мл " " " |

Остаток и потери 12 мл.

В погоне фурфурол не обнаружен, фенолов не найдено. Редуцирующих веществ в I, II и III погонах — нет, в IV и V — обнаружены.

То обстоятельство, что при включении в работу маслоотделителя и маслопромывателя сивушных масел получить не удалось, заставило предположить, что зона скопления сивушных масел в ректификационной колонне находится не на тех тарелках, где конструкцией предусмотрен их отбор, а на других.

В дальнейшем путем забора проб по высоте ректификационной колонны удалось установить, что сивушные масла концентрируются на 30, 31, 32 и 33 тарелках колонны (считая снизу) при принятом режиме работы аппарата: при крепости спирта 95,0—95,5%, давлении в бражной колонне 0,30—0,33 атм и в ректифика-

кационной колонне — 0,17—0,19 атм. Конструкцией же аппарата предусмотрен отъем масел с 18-й и 20-й тарелок (снизу).

Таким образом подтвердилось предположение о том, что зона скопления сивушных масел находится в другом месте ректификационной колонны.

Отобранные сивушные масла из 30-й, 31-й, 32-й и 33-й тарелок имели вначале светложелтый цвет, напоминающий цвет рафинированного подсолнечного масла, затем, находясь в открытых бутылках на воздухе, потемнели до коричнево-красноватого цвета.

Анализ (по ОСТу) указанных сивушных масел дал следующие результаты:

цвет — светложелтый, чистый, прозрачный,
при смешении с H_2SO_4 и водой (1:1:1) получается однородная, прозрачная смесь;
при смешении с водой (100:5) взмучивается, а затем отслаивается сверху;
при смешении с водой (50:50) — масло уменьшается в объеме на 12%;
удельный вес — 0,839 при 15,5°;
начальная температура кипения — 94° С.

Анализ показывает, что эти сивушные масла полностью отвечают требованиям ОСТа 4261.

Какое количество сивушных масел можно получить при ректификации сульфитного спирта-сырца, определить не представилось возможным, так как для этой цели отъем сивушных масел нужно было производить с указанных выше тарелок, оборудовав отвод их из колонны установкой трубок в виде гребенки.

Б. ВЫЯСНЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО РЕЖИМА

Для выяснения отбора оптимального количества эфирно-альдегидной фракции по отношению к спирту и установления влияния различного количества едкого натра, даваемого на нейтрализацию, были проведены следующие опыты:

1) ректификация без отбора эфирно-альдегидной фракции с подачей различного количества едкого натра в ректификационную колонну;

2) ректификация спирта без нейтрализации, но с отъемом различного количества эфирно-альдегидной фракции;

3) ректификация с отъемом 5% эфирно-альдегидной фракции и с нейтрализацией различным количеством едкого натра.

В этих опытах подача 5% раствора едкого натра производилась на 7-ю тарелку сверху или на 2 тарелки ниже места отбора спирта.

В табл. 7 приведены условия отбора эфирно-альдегидной фракции и нейтрализации, продолжительность опыта, производительность по бражке, по спирту и т. д.

| Условия опыта | № опыта | Продолжительность опыта (в час.) | | Переработано бражки (в л/л) | | Получено спирта | | | Эфирно-альдегидной фракции | | | Всего получено абсолютного алкоголя | | | Лино нектариз., су-хото NaOH (в г/л) | Отношение эфира к спирту (в %) | |
|---|---------|----------------------------------|---------|-----------------------------|---------|-----------------|---------|---------|----------------------------|---------|---------|-------------------------------------|---------|---------|--------------------------------------|--------------------------------|---------|
| | | в 1 час | в 1 час | в 1 час | в 1 час | в 1 час | в 1 час | в 1 час | в 1 час | в 1 час | в 1 час | в 1 час | в 1 час | в 1 час | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | в 1 час |
| Без отъема головной фракции, но с нейтрализацией различным количеством NaOH | I | 8 | 200,5 | 25,0 | 960,0 | 94,1 | 905,3 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | II | 8 | 199,3 | 24,9 | 800,0 | 94,3 | 767,9 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | III | 8 | 213,2 | 26,6 | 896,0 | 94,1 | 849,5 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Без нейтрализации, но с отъемом различного количества головной фракции | IV | 8 | 210,5 | 26,3 | 1040,0 | 93,6 | 978,6 | 36,4 | 85,0 | 28,1 | 1006,7 | 125,0 | 4,75 | — | — | — | 2,1 |
| | V | 8 | 223,0 | 28,0 | 878,4 | 93,3 | 818,9 | 45,0 | 89,1 | 39,5 | 858,4 | 107,0 | 3,85 | — | — | — | 5,1 |
| | VI | 8 | 234,0 | 29,2 | 809,0 | 94,9 | 763,2 | 86,0 | 84,5 | 71,6 | 834,8 | 104,0 | 3,56 | — | — | — | 10,7 |
| С отъемом 50% головной фракции и нейтральной различной количеством NaOH | VII | 8 | 220,0 | 27,5 | 922,0 | 93,9 | 870,7 | 45,0 | 90,4 | 40,0 | 910,7 | 114,0 | 4,14 | 2,3 | — | — | 4,9 |
| | VIII | 8 | 228,0 | 28,5 | 980,0 | 94,1 | 927,0 | 46,0 | 85,3 | 38,6 | 965,6 | 120,0 | 4,23 | 5,2 | — | — | 4,7 |
| | IX | 8 | 221,9 | 27,7 | 910,0 | 93,6 | 856,0 | 45,0 | 82,7 | 36,7 | 892,7 | 112,0 | 4,02 | 10,2 | — | — | 5,0 |
| | X | 4 | 103,0 | 25,7 | 479,0 | 94,7 | 457,0 | 24,4 | 84,7 | 20,4 | 477,4 | 119,0 | 4,64 | 20,1 | — | — | 5,0 |

В табл. 8 приводится характеристика работы аппарата при проведении этой серии опытов. Как видно из таблицы, содержание спирта колебалось в пределах 0,41—0,50%, потери спирта в барде составляли 0,11—0,15% и в лютере 0,036—0,093%.

Таблица 8

| № опыта | Содержание спирта в бражке (в %) | Потери спирта (в %) | | Давление (в атм) | | Температура бражки при поступлении в бражную колонну |
|---------|----------------------------------|---------------------|----------|-------------------|-------------------|--|
| | | в барде | в лютере | в бражной колонне | в ректиф. колонне | |
| I | 0,50 | 0,11 | 0,036 | 0,27 | 0,14 | 59,0 |
| II | 0,48 | 0,11 | 0,052 | 0,31 | 0,20 | 59,0 |
| III | 0,48 | 0,12 | 0,045 | 0,315 | 0,165 | 60,0 |
| IV | 0,51 | 0,13 | 0,082 | 0,31 | 0,16 | 61,0 |
| V | 0,48 | 0,13 | 0,061 | 0,33 | 0,18 | 60,0 |
| VI | 0,41 | 0,15 | 0,045 | 0,315 | 0,185 | 60,0 |
| VII | 0,46 | 0,12 | 0,046 | 0,33 | 0,19 | 60,5 |
| VIII | 0,47 | 0,12 | 0,093 | 0,33 | 0,18 | 60,0 |
| IX | 0,49 | 0,13 | 0,062 | 0,33 | 0,19 | 60,0 |
| X | 0,50 | 0,11 | 0,048 | 0,33 | 0,18 | 60,0 |

В табл. 9 приводятся результаты анализа спирта (10 опытов).

Сопоставляя данные анализа отдельных опытов, необходимо сделать следующие выводы.

1. Во всех опытах при отборе эфирно-альдегидной фракции и нейтрализации спирт получался прозрачный и бесцветный, крепостью 93,3—94,5% (объемных).

2. Количество 0,1 N раствора перманганата, расходуемое на 1000 мл спирта, составляет от 18 до 47 мл. Крайне трудно установить какую-нибудь зависимость расхода перманганата от количества отбираемой эфирно-альдегидной фракции или количества едкого натра, даваемого на нейтрализацию. Однако следует обратить внимание на то, что получаемый спирт, по ранее практиковавшемуся режиму без нейтрализации и отбора головной фракции, был значительно более загрязнен, так как расход перманганата составлял от 70 до 130 мл на 1000 мл спирта.

Из этой серии опытов выделяется опыт X с отбором 5,0% эфирно-альдегидной фракции и нейтрализацией 20 г едкого натра на 1 л спирта. На 1 л спирта этого опыта расходуется в 10 раз меньше перманганата, чем в других. В данном случае, возможно, сказалась усиленная нейтрализация.

3. За исключением V и IX опытов, содержание метилового спирта определено от 0,1 до 0,2%.

4. Содержание в спирте кислот зависит от режима работы ректификационного аппарата:

| № опыта | Наименование определений | | | | | | | | | |
|--|--|------|------|------|-------|-------|------|------|--------|------|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX | X |
| | ректификация с отъемом 5% го- довой фракции и нейтрал. NaOH на расчете на 1 л спирта (в г) | | | | | | | | | |
| | 2,5 | 5 | 10 | 2,5 | 5 | 10 | 2,5 | 5 | 10 | 20 |
| Крепость спирта (в объемных %) | 94,3 | 93,5 | 93,8 | 94,1 | 93,3 | 94,5 | 93,7 | 93,9 | 94,0 | 94,1 |
| Расход 0,1 N раствора $KMnO_4$ на 1000 мл спирта (в мл) | 32,0 | 45,0 | 28,0 | 28,0 | 47,0 | 18,0 | 22,0 | 22,0 | 22,0 | 2,8 |
| Содержание C_2H_5OH на 1000 мл спирта (в мл) | 1000 | 2000 | 1000 | 1500 | нет | 1500 | 2000 | 1000 | следы | 1000 |
| Содержание кислот в пересчете на уксусную кислоту на 1000 мл спирта (в мг) | 52,5 | 52,5 | 29,0 | 70,5 | 61,5 | 52,5 | 69 | 64,5 | 45,0 | 24,0 |
| Содержание эфиров на 1000 мл спирта в пересчете на этилацетат (в мг) | 718 | 669 | 528 | 759 | 563,2 | 457,6 | 1316 | 985 | 598,4 | 880 |
| Содержание альдегидов и кетонов на 1000 мл спирта в пересчете на ацетальдегид (в мг) | 5157 | 4986 | 4822 | 4769 | 3414 | 2868 | 4376 | 4356 | 4030,4 | 4506 |
| Содержание SO_2 на 1000 мл спирта (в мг) | 14,0 | 10,0 | 10,0 | 17,6 | 17,6 | 10,0 | 17,6 | 17,6 | 17,6 | 11,0 |
| Содержание сухого остатка на 1000 мл спирта (в мг) | 9,0 | 22,0 | 10,0 | 42,0 | 43,0 | 40,0 | 54,0 | 40,0 | 8,0 | 60,0 |

Примечание. Определение кислотности и эфиров произведено по методу ВНИИГСа.

а) при различном количестве едкого натра, без отъема эфиральдегидной фракции, кислотность спирта снизилась с 52,5 до 29,0 мг в 1000 мл спирта;

б) при отъеме различного количества эфиральдегидной фракции, без нейтрализации, кислотность с 70 снизилась до 52 мг;

в) при ректификации с отъемом 5,0% эфиральдегидной фракции и нейтрализации различным количеством едкого натра, кислотность с 69 снизилась до 24 мг.

Как видно из этих данных, содержание кислот во всех опытах составляет 52—70 мг на 1000 мл спирта, и только в двух опытах количество кислот снизилось до 29 и 24 мг (опыты III и X).

Эти данные указывают на то, что режим отбора эфиральдегидной фракции и количества едкого натра, даваемого на нейтрализацию при тех условиях, в которых проводились опыты, незначительно влияют на количество кислот в спирте. Для того, чтобы получить спирт, удовлетворяющий по кислотности требованиям временных технических условий, достаточно поэтому произвести отъем эфиральдегидной фракции или осуществлять нейтрализацию кислот в ректификационной колонне. Однако, как показали наблюдения на заводах и лабораторные опыты института, нейтрализация должна производиться главным образом для ликвидации коррозии аппаратуры, а отбор эфиральдегидной фракции — для получения спирта, устойчивого по цвету и по кислотности, увеличивающейся при стоянии за счет омыления эфиров. На образцах спирта Сясьского завода установлено, что кислотность спирта, полученного без нейтрализации и отъема эфиральдегидной фракции, при хранении увеличивается. Специально поставленными опытами доказано, что начальная кислотность такого спирта с 50 мг в 1 л увеличилась до 87 мг.

5. Содержание эфиров, правда, незначительно, но постепенно уменьшается в зависимости от количества едкого натра, введенного на нейтрализацию, и от количества отбираемой головной фракции. В первом случае имеет место омыление, а во втором — часть эфиров уходит в головную фракцию.

Было выяснено, что около 30% эфиров при определении по ОСТу улетучивается при кипячении с обратным холодильником еще до нейтрализации кислот и омыления эфиров щелочью, поэтому данные анализа (табл. 9) получены без предварительного кипячения спирта перед определением эфиров, которые, надо считать, отображают истинное содержание омыляемых в пересчете на этилацетат. Обычно, при анализе по ОСТу, в сульфитном спирте омыляемых определяется в 2 раза меньше, чем методом без предварительного кипячения.

6. Карбонильных соединений в пересчете на ацетальдегид содержится от 0,28 до 0,51%. Из этих данных видно, что от коли-

чества едкого натра содержание карбонильных соединений не изменяется, тогда как количество отбираемой эфирно-альдегидной фракции заметно влияет на содержание карбонильных соединений. При отборе 2,5% эфирно-альдегидной фракции, содержание карбонильных соединений составило 4769 мг в 1 л спирта, при отборе 5%—3414 мг, а при 10%—2868 мг. Если принять за 100% содержание карбонильных соединений в опыте с отбором головной фракции в количестве 2,5%, то при отборе 10% содержание карбонильных соединений уменьшилось на 40%, или почти в 2 раза. По сравнению с предварительными опытами количество альдегидов и кетонов увеличилось, что, вероятно, нужно объяснить недостаточной аэрацией щелока на градирне.

7. Если в предварительных опытах спирт содержал до 170 мг сернистой кислоты на 1000 мл спирта, то данные последующих опытов (табл. 9) показывают, что максимальное содержание ее только 17,6 мг. В данном случае на количество сернистой кислоты в спирте оказали влияние и нейтрализация и, как увидим ниже, отбор головной фракции.

8. Количество сухого остатка значительно снизилось. Если без нейтрализации и отъема эфирно-альдегидной фракции сухого остатка содержалось 120 мг, причем в отдельных партиях спирта содержание его доходило до 800 мг, то в наших опытах максимальное количество его было определено в 60 мг, а в I и IX опытах только 8—9 мг. Нужно заметить, что количество сухого остатка зависит главным образом от загрязненности ректификационного аппарата и недостаточности фильтрации спирта по выходе его из холодильников. К этому нужно прибавить и то, что на наших заводах не производится отбора сивушных масел, которые, попадая в спиртовую фракцию, увеличивают сухой остаток. Последний определяется выпариванием и сушкой при 105° С до постоянного веса.

9. Минерального остатка в полученных образцах спирта не найдено. Это указывает на то, что сухой остаток состоит из органических соединений, которые при прокаливании сгорают.

В табл. 10 сведены результаты анализа образцов эфирно-альдегидной фракции, полученных при различных условиях отбора.

На основании этих данных можно сделать следующие выводы.

1. Спирт получался прозрачно-желтоватым без разбавления водой и бесцветным при разбавлении 1:4.

2. Крепость эфирно-альдегидной фракции по спиртомеру равна 84,7—90,4%. Небольшая крепость по сравнению со спиртовой фракцией объясняется исключительно большим содержанием альдегидов, удельный вес которых близок к единице.

3. В отличие от спирта, эфирно-альдегидная фракция содержит больше количество веществ, окисляющихся перманганатом. Если

Таблица 10

| № спирта | IV | | V | | VI | | VII | | VIII | | IX | | X | |
|--|--|---------|--|---------|--|---------|---------|---------|------|---|-----|---|-----|---|
| | ректификация спирта без нейтрализации с отъемом головной фракции (в %) | | ректификация спирта без нейтрализации с отъемом головной фракции (в %) | | ректификация с отъемом 5% головной фракции и нейтрализации 10% раствором NaOH из расчета (в г на 1 л спирта) | | | | | | | | | |
| Наименование определяемый | 2,5 | 5 | 2,5 | 5 | 2,5 | 5 | 2,5 | 5 | 2,5 | 5 | 2,5 | 5 | 2,5 | 5 |
| Крепость (в объемных %) | 85,7 | 89,1 | 86,3 | 89,1 | 85,3 | 89,1 | 84,7 | 87,8 | | | | | | |
| Расход 0,1 N раствора $KMnO_4$ на 1000 мл спирта (в мг) | 452,0 | 182,0 | 200,0 | 182,0 | 110,0 | 57,5 | 50,0 | 64,0 | | | | | | |
| Содержание кислот в пересчете на уксусную кислоту на 1000 мл спирта (в мг) | 6825 | 2340 | 4395 | 2340 | 1854 | 845,5 | 142 | 644 | | | | | | |
| Содержание эфиров на 1000 мл спирта в пересчете на этилацетат (в мг) | 8307 | 5139 | 7286 | 5139 | 4385 | 4329 | 4020 | 6125 | | | | | | |
| Содержание альдегидов и кетонов на 1000 мл спирта в пересчете на ацетальдегид (в мг) | 173 360 | 110 000 | 156 024 | 110 000 | 198 880 | 178 200 | 176 880 | 173 360 | | | | | | |
| Содержание SO_2 на 1000 мл спирта (в мг) | 968,0 | 540,0 | — | 540,0 | 409,6 | 72,0 | 96,0 | 112,0 | | | | | | |
| Содержание сухого остатка на 1000 мл спирта (в мг) | 220,0 | 132,0 | 192,0 | 132,0 | 114,0 | — | 220,0 | 300,0 | | | | | | |
| Содержание минерального остатка на 1000 мл спирта (в мг) | 98,0 | 24,0 | 52,0 | 24,0 | 26,0 | 12,0 | 98,0 | нет | | | | | | |

на 1000 мл спирта расходовалось от 18 до 47 мл 0,1 N раствора перманганата, то на 1000 мл эфирно-альдегидной фракции расходуется от 50 до 452 мл. При отъеме различного количества головной фракции без нейтрализации спирта в ректификационной колонне 0,1 N раствора перманганата, расходуется 452—182 мл на 1000 мл эфирно-альдегидной фракции. При ректификации, с отъемом 5% головной фракции и нейтрализации от 2,5 до 20 г едкого натра на 1 л спирта, расход перманганата выражается в 50—110 мл на 1000 мл фракции. Этим доказывается, что при нейтрализации уменьшается количество окисляемых веществ.

4. Образцы эфирно-альдегидной фракции, полученные без нейтрализации, содержат в 1000 мл от 2340 до 6825 мг кислот в пересчете на уксусную. Образцы эфирно-альдегидной фракции, отобранные в количестве 5,0% от спирта, при нейтрализации различным количеством едкого натра содержат 142—644 мг кислот и лишь только при минимальном количестве едкого натра (2,5 г на 1 л спирта) кислот содержалось 1854 мг. Отсюда следует, что, при отъеме одинакового количества эфирно-альдегидной фракции, кислотность ее снижается с увеличением вводимого на нейтрализацию едкого натра.

5. Содержание эфиров в головной фракции в 10 раз больше, чем в спирте, и равно 4020—8307 мг в 1000 мл. Как видно из таблицы, условия отбора и количество нейтрализующего агента на содержание эфиров не влияют.

6. Относительное содержание карбонильных соединений в пересчете на ацетальдегид также не зависит от количества отбираемой эфирно-альдегидной фракции и количества едкого натра, вводимого в колонну. Абсолютное же количество увеличивается с увеличением отбора головной фракции. Последнее подтверждается результатами анализа спирта, приведенными в табл. 9, из которых видно, что чем больше отбирается головной фракции, тем меньше в спирте карбонильных соединений. В спирте их обычно содержится до 5000 мг в 1000 мл, а в эфирно-альдегидной фракции — до 198 900 мг, или в 37 раз больше, чем в спирте.

Для того, чтобы дать характеристику головной фракции по температуре разгонки, была отобрана проба эфирно-альдегидной фракции в количестве 5,0% от спирта, без нейтрализации. Анализ этой фракции показал:

| | | | |
|--------------------------------------|-------|--------------------------------|------|
| спирта | 63,5% | эфиров на этилацетат | 3,4% |
| кетонор на ацетон | 8,7% | кислот на уксусную | 0,5% |
| альдегидов на ацетальдегид | 23,5% | воды | 0,4% |

В табл. 11 приведены результаты трех последовательных разгонок на колонке Подбельняка с отбором фракций через 2°. Из этой таблицы видно следующее.

1. Начальная температура кипения 18,5° С и конечная 77° С. По количеству выделяются фракции в температурном интервале 44—48° С (3,6% общего количества), 56—58° С (4,85%), 70—72° С (7,2%) и 74—76° С (12,3%).

Ввиду того, что температура кипения фракции очень низка, после трех перегонки потери составили 23%, которые надо отнести исключительно, за счет низкокипящих веществ (ацетальдегид, метилформиат и пр.).

Таблица 11

| № п/п. | Температурный интервал фракции (в °С) | Вес фракции (в г) | В % к общему весу | d_{45}^{15} | Уд. рефракция при 15° С | Содержание альдегидов и кетонов во фракции (в %) |
|-------------------|---------------------------------------|-------------------|-------------------|---------------|-------------------------|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1 | 18,5—25 | 8,18 | 0,46 | 1,0049 | 0,24560 | — |
| 2 | 25—30 | 26,55 | 1,32 | 0,9919 | 0,24330 | — |
| 3 | 30—35 | 9,53 | 0,47 | 0,9701 | 0,24880 | 14,08 |
| 4 | 35—40 | 15,91 | 0,80 | 0,9391 | 0,25193 | 22,58 |
| 5 | 40—42 | 12,00 | 0,60 | 0,9459 | 0,25280 | 30,46 |
| 6 | 42—44 | 13,73 | 0,09 | 0,9336 | 0,25275 | 23,75 |
| 7 | 44—46 | 53,35 | 2,20 | 0,9234 | 0,25554 | 25,40 |
| 8 | 46—48 | 28,78 | 1,44 | 0,9273 | 0,25382 | 27,84 |
| 9 | 48—50 | 17,09 | 0,85 | 0,9056 | 0,25637 | 31,11 |
| 10 | 50—52 | 9,08 | 0,45 | 0,9040 | 0,25593 | 32,12 |
| 11 | 52—54 | 13,00 | 0,65 | 0,8998 | 0,25633 | 32,60 |
| 12 | 54—56 | 22,38 | 1,12 | 0,8881 | 0,25912 | 33,37 |
| 13 | 56—58 | 99,33 | 4,95 | 0,8825 | 0,26031 | 44,30 |
| 14 | 58—60 | 36,38 | 1,82 | 0,8846 | 0,25290 | 38,52 |
| 15 | 60—62 | 49,29 | 2,46 | 0,8788 | 0,26111 | 39,42 |
| 16 | 62—64 | 70,39 | 3,50 | 0,8733 | 0,26186 | 36,45 |
| 17 | 64—66 | 52,46 | 2,60 | 0,8619 | 0,26495 | 30,93 |
| 18 | 66—68 | 55,59 | 2,77 | 0,8552 | 0,26692 | 26,59 |
| 19 | 68—70 | 80,64 | 4,03 | 0,8455 | 0,26624 | 21,36 |
| 20 | 70—72 | 144,53 | 7,20 | 0,8332 | 0,26920 | 14,41 |
| 21 | 72—74 | 95,87 | 4,80 | 0,8223 | 0,27119 | 13,91 |
| 22 | 74—76 | 245,95 | 12,30 | 0,8133 | 0,27327 | 2,77 |
| 23 | 76—77 | 138,88 | 6,90 | 0,8114 | 0,27437 | 0,63 |
| 24 | 77 | 55,96 | 2,80 | 0,8186 | 0,27425 | 0,46 |
| Итого | | 1354,55 | 67,7 | | | |
| Остаток | | 182,5 | 9,1 | | | |
| Потери | | 462,65 | 23,2 | | | |
| Всего | | 2000,0 | | | | |

Примечание. Процент содержания альдегидов и кетонов в 1-й и 2-й фракциях не определялся вследствие осмоления этих фракций.

2. Удельный вес с повышением температуры уменьшается.

3. Удельная рефракция, определенная при 15° С, с повышением температуры увеличивается.

4. Количество карбонильных соединений, определенное в каждой фракции с солянокислым гидроксиламином, постепенно увеличивается с повышением температуры до фракции, кипящей при 56—58° С, а затем начинает уменьшаться и во фракции, кипящей при 74—76° С, содержится только 2,77%. Максимальное количество карбонильных соединений в пересчете на ацетальдегид, равное 44,3%, содержится во фракции, кипящей при 56—58° С. Надо полагать, что в этой фракции содержится преимущественно ацетон, температура кипения которого равна 56° С. При пересчете карбонильных соединений на ацетон, во фракции 54—56° С его будет 44,0%, во фракции 56—58° С — 58,4%, а во фракциях 58—60° С и 60—62° С — 51,5%.

5. Содержание сернистой кислоты в головной фракции доходит до 968 мг на 1000 мл. Такое большое содержание по сравнению со спиртом объясняется хорошей растворимостью сернистой кислоты при низких температурах, что имеет место при прохождении ее через холодильник, в котором конденсируется головная фракция. Насколько влияет нейтрализация на содержание сернистой кислоты, видно из 4 опытов, проведенных с отъемом эфирно-альдегидной фракции и нейтрализацией различным количеством едкого натра. Во всех опытах, за исключением одного, с нейтрализацией 2,5 г едкого натра на 1 л спирта, содержание сернистой кислоты составляет только 72—112 мг.

6. Содержание сухого остатка во всех опытах почти одинаково и равно 114—300 мг; минерального остатка содержится от 24 до 98 мг в 1000 мл.

На основании работ, проведенных в заводских условиях, можно сделать следующие выводы:

1. При ректификации спирта без нейтрализации и отбора эфирно-альдегидной фракции получающийся спирт в течение первых 3—4 суток темнеет, принимая коричнево-красноватый оттенок.

2. При нейтрализации кислот в ректификационной колонне и отборе эфирно-альдегидной фракции спирт получается бесцветным и прозрачным, оставаясь без изменения при продолжительном хранении.

3. В результате нейтрализации и отбора эфирно-альдегидной фракции качество спирта значительно улучшается:

а) расход перманганата на 1000 мл спирта снижается в 3—4 раза по сравнению со спиртом, полученным без нейтрализации и отъема головной фракции;

б) содержание кислот, определяемых по ОСТу, снижается до 30 мг;

в) истинное количество омыляемых снижается до 500 мг, а определяемых по ОСТу, — до 100—250 мг;

г) при отборе около 5% эфирно-альдегидной фракции количество карбонильных соединений снижается в 2 раза; в условиях зимнего времени, когда часть щелока проходила, минуя градирню, количество карбонильных соединений снижалось в 2 раза при условии отбора 10% эфирно-альдегидной фракций;

д) количество сернистой кислоты снизилось до 18 мг, или уменьшилось примерно в 10 раз.

4. Эфирно-альдегидная фракция содержит в своем составе спирты, кетоны, альдегиды и другие соединения. Изучение химического состава этой фракции должно явиться предметом самостоятельного исследования.

5. Спирт улучшенного качества может быть получен при следующем режиме работы аппарата:

а) При сгонке спирта крепостью не ниже 95% при давлении в бражной колонне 0,31—0,33 ата и в ректификационной 0,17—0,19 ата, давая бражки 25—20 м³/час, можно достичь максимальной производительности аппарата, ровной работы и легкости управления.

б) При указанном выше режиме головная фракция может быть полнее отделена от спирта.

в) Для более полного отделения эфирно-альдегидной фракции необходимо последнюю отбирать в количествах не менее 5,0% от спирта, а в отдельных случаях и больше, что определяется анализом спирта, в котором содержание эфиров в пересчете на этилацетат должно быть не более 400 мг на 1000 мл спирта и карбонильных соединений в пересчете на ацетальдегид не более 2000—2500 мг. Ввиду того, что полный химический состав эфирно-альдегидной фракции не выяснен и методы промышленного ее использования отсутствуют, для отделения спирта, содержащегося в ней до 70%, и превращения альдегидов в этиловый спирт методом брожения (английский патент № 341353 от 24/IV 1939 г. и германский — № 519245 от 25/IV 1939 г.) — необходимо возвращать эфирно-альдегидную фракцию в бродильный чан. Для этого от эфирно-альдегидной эпруветки каждого аппарата следует провести отдельные линии к активаторам из труб диаметром 13,5—25 мм. С каждого аппарата головную фракцию давать на один активатор.

г) Для снижения кислотности, уменьшения серусодержащих веществ и ликвидации коррозии аппаратуры в ректификационную колонну вводить 10% раствор едкого натра, из расчета 10 г на 1 л спирта.

д) Для более полного использования едкого натра и во избежание разбавления спирта подачу раствора производить на 12-ю тарелку сверху, или на 5 тарелок ниже места отбора спирта.

е) Для снижения содержания сухого и минерального остатка в спирте следует производить промывку всех частей аппарата, за исключением бражной колонны, 1 раз в месяц. Кроме общего фильтра системы Крылова, нужно установить шерстяные фильтры возле спиртовой эпруветки каждого аппарата, а также производить чистку и промывку 1 раз в 3 месяца всей спиртоприемной аппаратуры.

ж) Для непрерывного отъема сивушных масел следует подвести к колонне от маслоотделителя трубу диаметром 18,5—25 мм, включая ее в виде гребенки к тарелкам 30, 31, 32 и 33-й, вместо 18—20-й тарелок, как имеет место на существующей конструкции.

II. ОПЫТЫ ПО УЛУЧШЕНИЮ КАЧЕСТВА ГИДРОЛИЗНОГО СПИРТА

Изучение состава гидролизного спирта показало, что он, по сравнению с сульфитным спиртом, содержит в 2—3 раза меньше веществ, поглощающих бром, имеет, судя по пробе Савалы—Виталли, меньше загрязняющих продуктов и в противоположность сульфитному спирту содержит высококипящие кетоны, тогда как последний — низкокипящие. Гидролизный спирт с колонного аппарата получается и остается бесцветным при продолжительном хранении. В табл. 12 приведены результаты анализа имевшихся в нашем распоряжении образцов гидролизного спирта, полученного из различных видов сырья.

Ряд опытов проводился на одноколонном аппарате непрерывного действия, схема которого изображена на рис. 3.

В табл. 13 приведены условия, в которых проводились опыты.

В табл. 14 приведены результаты анализа спирта, полученного при различных условиях, указанных в табл. 13.

На основании этих данных, можно сделать следующие выводы.

1. Спирт получается бесцветным и прозрачным; при разбавлении водой в отношении 1 : 4 остается без изменения.

2. При нейтрализации и отборе эфирно-альдегидной фракции количество окисляемых веществ в спирте значительно снижается. При этом:

а) если на 1000 мл спирта, полученного без отъема эфирно-альдегидной фракции и нейтрализации, идет 93—130 мл 0,1 N раствора перманганата, то при отборе эфирно-альдегидной фракции без нейтрализации расход перманганата снижается до 40—55 мл;

б) нейтрализация без отбора эфирно-альдегидной фракции не уменьшает заметно количества окисляемых перманганатом веществ; следовательно, в гидролизном спирте окисляемые перманганатом вещества отходят в головных погонах;

Таблица 12

| № опыта | Характеристика спирта и условия опыта | Внешний вид | | Крепость (в объем. %) | Расход O_2 в расчетах K_{MnO_4} (в мг) | Кислотность в пересчете на уксусную кислоту (в мг) | Содержание эфиров и пересчет на этилацетат (в мг) | Сумма альдегидов и кетонов (в мг) | Содержание серы (в мг) | Сухого остатка (в мг) | Минерального остатка (в мг) | Содержание фурфурола (в мг) | Содержание метилового спирта (в мг) |
|---------|---------------------------------------|------------------------------------|---------------------------|-----------------------|--|--|---|-----------------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|
| | | без разбавления водной | с разбавлением водной 1:4 | | | | | | | | | | |
| I | Спирт из древесины, образец № 1 . . . | прозрачный, с зеленоватым оттенком | — | 84,5 | 93,4 | 67,0 | 549 | 1030 | 5,0 | 69 | нет | 50 | 3070 |
| II | Спирт из древесины, образец № 2 . | прозрачный, бледножелтый | — | 89,5 | 130,0 | 136 | 582 | 854 | 60,0 | 58 | " | 30 | 1950 |
| III | Спирт-сырец из подсолнечной лузги . | прозрачный, желтый | прозрачный | 79,0 | 289,8 | 214 | — | 1155 | нет | 92 | " | нет | 5161 |
| IV | Спирт-сырец из конопляной костры | прозрачный, желтый | небольшая муть | 72,0 | 285,7 | 287 | — | 1785 | " | 28 | " | " | 4703 |
| V | Средняя проба спирта-сырца | прозрачный, слегка желтый | бесцветный мутный | 76,0 | 194,1 | 201 | — | 1359 | " | 100 | 48 | следы | 2013 |
| VI | Спирт-сырец из хлопковой шелухи | желтого цвета | бесцветный мутный | 81,0 | 74,4 | 160,2 | 1401,8 | 1628 | " | 136 | — | 12 | нет |

38 Примечание. Все расчеты сделаны на 1000 мл спирта.

| Условия проведения опыта | № опыта | Марка хлороформа NaOH на 1 л спирта (в г) | Продолжительность опыта в часах | Переработка бражки (в %) | | Сохранение спирта в бражке (в %) | Потеря спирта в бражке (в %) | Давление в аппарате (в атм) | Температура поступающей бражки (в °С) | Получено спирта (в %) | | | Получено этиро-альдегидной фракции (в %) | | Всего получено этиро-альдегидного спирта (в %) | | Отношение этиро-альдегидной фракции к количеству спирта (в %) | | |
|---|---------|---|---------------------------------|--------------------------|---------|----------------------------------|------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|-----------------------|--------------------------------|--------------------|--|-------------------------|--|---------------|---|---------|--------------|
| | | | | за время опыта | в 1 час | | | | | всего | крепость спирта (в объемных %) | абсолютного спирта | всего | крепость по спирто-меру | в переносе на 80-миллитный якорь | всего за опыт | | в 1 час | в 1 № бражки |
| Без отбора этиро-альдегидной фракции, но с нейтрализацией каустиком в различных количествах | I | 1,06 | 8 | 82,2 | 10,22 | 1,35 | 0,071 | 0,53 | 59 | 1000 | 93,8 | 939 | — | — | 939 | 117,4 | 11,35 | — | |
| | II | 2,72 | 8 | 84,6 | 10,58 | 1,35 | 0,068 | 0,60 | 59 | 1062,5 | 91,3 | 970 | — | — | 970 | 121,25 | 11,43 | — | |
| | III | 3,77 | 8 | 85,2 | 10,65 | 1,42 | 0,080 | 0,60 | 59 | 1419 | 93,4 | 1325 | — | — | 1325 | 165,6 | 15,6 | — | |
| | IV | 11,1 | 8 | 84,6 | 10,58 | 1,43 | 0,059 | 0,60 | 59 | 1068 | 92,7 | 990 | — | — | 990 | 123,7 | 11,7 | — | |
| С отбором этиро-альдегидной фракции, но без нейтрализации кислот каустиком | V | — | 8 | 97,8 | 12,22 | 1,30 | 0,047 | 0,55 | 59 | 1544 | 91,3 | 1410 | 30,0 | 94,2 | 28,2 | 1438,2 | 179,8 | 18,4 | 2,0 |
| | VI | — | 6,5 | 74,2 | 11,41 | 1,37 | 0,053 | 0,53 | 61 | 1179 | 92,0 | 1085 | 35,45 | 94,5 | 33,5 | 1118,5 | 172,0 | 15,0 | 3,09 |
| | VII | — | 8 | 102,6 | 12,82 | 1,39 | 0,052 | 0,60 | 59 | 1313 | 92,9 | 1220 | 68,7 | 94,6 | 65,0 | 1285,0 | 180,6 | 12,5 | 5,32 |
| | VIII | — | 8 | 84,6 | 10,58 | 1,35 | 0,068 | 0,60 | 59 | 1062,5 | 91,3 | 970 | 103,6 | 94,6 | 98,0 | 1168,0 | 133,5 | 13,7 | 10,10 |
| С отбором 5% этиро-альдегидной фракции с нейтрализацией каустиком в различных количествах | IX | 0,852 | 8 | 83,2 | 10,40 | 1,27 | 0,074 | 0,52 | 61 | 1143,4 | 92,0 | 1111,9 | 65,6 | 94,5 | 62,0 | 1174 | 147,0 | 14,1 | 5,7 |
| | X | 2,43 | 8 | 70,2 | 8,77 | 1,28 | 0,068 | 0,52 | 61 | 1076,0 | 90,7 | 976 | 52,7 | 94,8 | 50,1 | 1026,1 | 128,0 | 14,6 | 5,3 |
| | XI | 5,75 | 8 | 67,2 | 8,40 | 1,30 | 0,056 | 0,53 | 61 | 923,7 | 89,2 | 824 | 48,96 | 91,9 | 45,0 | 869 | 109,0 | 12,93 | 5,46 |
| | XII | 10,0 | 8 | 68,4 | 8,55 | 1,43 | 0,055 | 0,50 | 60 | 897,2 | 90,5 | 812 | 43,8 | 93,6 | 41,0 | 853 | 107,0 | 12,5 | 5,1 |

Таблица 14

| № опыта | реактификация с отъемом 5% головной фракции и нейтрализацией NaOH на расчете на 1 л спирта в 2 | | | | | | | | | | | |
|---|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX | XI | XII | |
| Наименование определенных | реактификация спирта без нейтрализации с отъемом головной фракции в % к спирту | | | | | | | | | | | |
| | 1,06 | 2,72 | 3,77 | 11,1 | 2,0 | 3,09 | 5,32 | 10,1 | 0,852 | 2,43 | 5,75 | 10,0 |
| Крепость спирта в (объемных %) | 92,53 | 91,03 | 93,27 | 91,03 | 92,53 | 91,30 | 91,03 | 90,26 | 92,0 | 90,68 | 89,49 | 91,3 |
| Расход 0,1 N раствора KMnO ₄ на 1000 мл спирта (в мл) | 86,8 | 91,7 | 100,0 | 102,0 | 44,8 | 55,0 | 37,0 | 40,0 | 80,7 | 68,5 | 36,9 | 25,0 |
| Кислотность на 1000 мл в пересчете на уксусную кислоту (в мг) | 58,0 | 43,4 | 37,2 | 32,2 | 50,4 | 45,6 | 38,4 | 30,0 | 45,6 | 38,4 | 32,4 | 23,4 |
| Содержание эфиров на 1000 мл в пересчете на этилацетат (в мг) | 928 | 986 | 1044 | 1065 | 774 | 669 | 593 | 525 | 671 | 582 | 593 | 476 |
| Содержание альдегидов и кетонов на 1000 мл в пересчете на ацетальдегид (в мг) | 844 | 884 | 1080 | 542 | 836 | 650 | 252 | 559 | 797 | 611 | 559 | 361 |
| Содержание серы на 1000 мл спирта (в мг) | нет | нет | нет | нет | нет | нет | нет | нет | нет | нет | нет | нет |
| Содержание фурфурола на 1000 мл (в мг) | 70 | 70 | нет | 36 | 76 | 132 | 148 | 112 | нет | следы | 76 | 12 |
| Содержание сухого остатка на 1000 мл (в мг) | 40 | 40 | 40 | 28 | 40 | 36 | 24 | 12 | 80 | 44 | 40 | 26 |
| Содержание минерального остатка на 1000 мл (в мг) | 8 | 30 | 26 | 8 | — | — | — | — | 36 | 4 | нет | нет |

Примечание. Определение кислотности и эфиров произведено по методу ВНИИГСа.

в) при нейтрализации различным количеством едкого натра в отборе 5,0% эфирно-альдегидной фракции количество окисляемых веществ уменьшилось, и расход перманганата снизился до 25 мл на 1000 мл спирта.

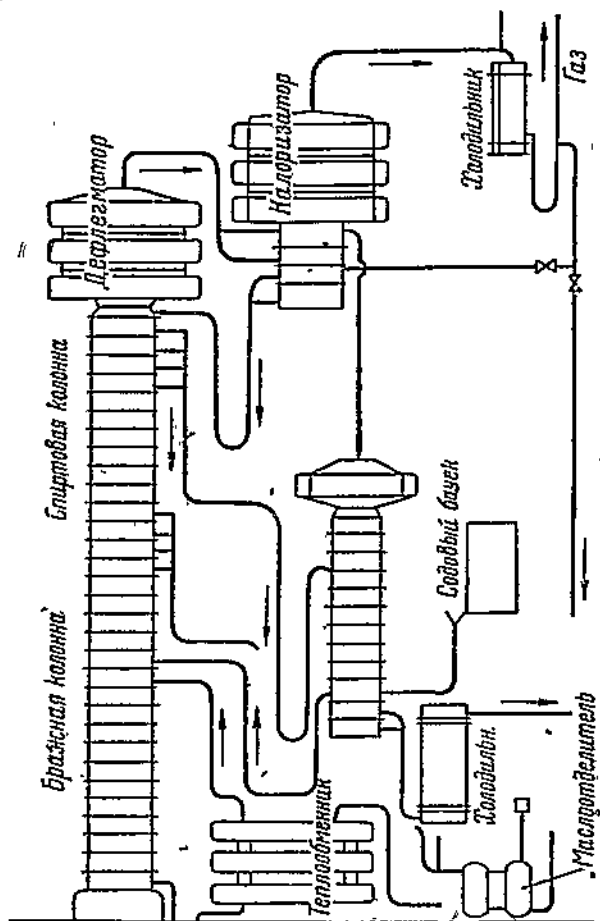


Рис. 3. Непрерывно действующий одноколонный ректификационный аппарат.

3. Как нейтрализация, так и отбор эфирно-альдегидной фракции снижают кислотность спирта до 50—23 мг на 1000 мл спирта в пересчете на уксусную кислоту. В отличие от сульфитного спирта, для снижения кислотности, достаточно производить отбор

2,5% эфирно-альдегидной фракции или давать на нейтрализацию около 1 г едкого натра на 1 л спирта. В том и другом случае получается спирт, вполне удовлетворяющий предъявляемым к нему требованиям.

4. Истинное количество эфиров, определенное без предварительного кипячения спирта перед нейтрализацией, несколько меньше, чем в сульфитном спирте, полученном при тех же условиях, и может быть снижено до 500 мг на 1000 мл спирта. От количества сухого едкого натра, даваемого на нейтрализацию кислот, содержание эфиров в спирте не изменяется, что, вероятно, объясняется тем, что едкий натр, попадая в колонну, переходит при большом количестве углекислоты в углекислый натрий, которым, как известно, эфиры практически не омыляются. Количество эфиров в спирте уменьшается с отбором эфирно-альдегидной фракции. Как видно из таблицы, для получения спирта с наименьшим содержанием его необходимо производить отбор эфирно-альдегидной фракции в количестве 5%.

5. Альдегидов и кетонов в пересчете на ацетальдегид в гидролизном спирте почти в 3 раза меньше, чем в сульфитном. Также, как и при ректификации сульфитного спирта, на их содержание в спирте влияет количество отбираемой эфирно-альдегидной фракции. При отборе 5% содержание альдегидов и кетонов можно снизить до 600 мг в 1000 мл спирта.

6. Сухой остаток в период проведения опытных работ не превышал 44 мг в 1000 мл и только лишь в одном случае был 80 мг.

Отсюда следует, что для улучшения гидролизного спирта вполне достаточно производить отъем эфирно-альдегидной фракции в количестве 5% от спирта. Что касается нейтрализации, то, как видно из опытных работ, она не оказывает заметного влияния на качество спирта. Однако введение едкого натра или соды в колонну желательно для уменьшения коррозии. Для этой цели достаточно давать 1 г едкого натра на 1000 мл спирта.

В табл. 15 приводятся данные по составу образцов эфирно-альдегидной фракции, полученных при проведении опытных работ. Рассматривая эти данные следует сделать следующие выводы.

1. Внешний вид получаемого спирта — зеленовато-прозрачный, при разбавлении водой 1 : 4 — бесцветный.

2. Крепость эфирно-альдегидной фракции, определенная спиртомером, значительно выше спирта, тогда как при ректификации сульфитного спирта эфирно-альдегидная фракция получается значительно слабее спирта. Это обстоятельство указывает на то, что легкокипящие вещества гидролизного спирта имеют низкий удельный вес, а сульфитного — высокий, приближающийся к единице (см. табл. 11).

| № опыта | V | VI | VII | VIII | IX | X | XI | XII |
|---|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | головная этиро-альдегидная фракция при отчете от спирта (в %) | | | | | | | |
| Наименование определяемой | 2,0 | 3,09 | 5,32 | 10,1 | 0,832 | 2,43 | 5,75 | 10,0 |
| | головная этиро-альдегидная фракция при отчете 5% от спирта при нейтрализации NaOH из расчета на 1 л спирта (в г) | | | | | | | |
| Крепость (в объемных %) | 94,2 | 94,5 | 94,6 | 94,6 | 94,5 | 94,8 | 91,9 | 93,6 |
| Удельный вес при 20°/с | 0,8145 | 0,8131 | 0,8130 | 0,8130 | 0,8134 | 0,8122 | 0,8228 | 0,8167 |
| Расход 0,1N раствора KMnO ₄ на 1000 мл (в мг) | 187,5 | 163,0 | 127,0 | 131,0 | 178,5 | 196,0 | 151,5 | 113,6 |
| Содержание кислот на 1000 мл в пересчете на уксусную кислоту (в мг) | 244,8 | 228,0 | 192,0 | 163,0 | 247,8 | 163,2 | 230,4 | 194,8 |
| Содержание эфиров на 1000 мл в пересчете на этилацетат (в мг) | 8266 | 8150 | 7132 | 6220 | 8496 | 6309 | 5272 | 4887 |
| Содержание альдегидов и кетонов на 1000 мл в пересчете на ацетальдегид (в мг) | 17084 | 15720 | 18860 | 11270 | 17087 | 14844 | 5887 | 7693 |
| Содержание сухого остатка на 1000 мл (в мг) | 68 | 46 | 40 | 36 | 62 | 56 | 40 | 70 |
| Содержание минерального остатка на 1000 мл (в мг) | 24 | 12 | 16 | 8 | 27 | 18 | 12 | 25 |

3. Кислотность значительно ниже кислотности головной фракции сульфитного спирта и составляет 138—247 мг. Увеличение отбора головной фракции заметно сказывается на снижении кислотности.

4. Содержание омыляемых, рассчитанное на этилацетат, такое же, как и эфирно-альдегидной фракции сульфитного спирта. С увеличением количества эфирно-альдегидной фракции, отбираемой при ректификации, и количества вводимого на нейтрализацию едкого натра, содержание омыляемых уменьшается.

5. С увеличением количества отбираемой эфирно-альдегидной фракции и едкого натра при отъеме 5% головной фракции количество альдегидов и кетонов уменьшается. В отличие от головной фракции сульфитного спирта, головная фракция гидролизного спирта содержит в 10—15 раз меньше альдегидов и кетонов.

6. Расход перманганата составляет 113—196 мг 0,1 N раствора на 1000 мг головной фракции. Так же, как и на содержании омыляемых и альдегидов и кетонов, на расходе перманганата сказывается количество отбираемой головной фракции и нейтрализация при одновременном отъеме 5% головной фракции.

Для улучшения качества спирта на гидролизных заводах необходимо на основании проведенных экспериментальных работ вести процесс следующим образом.

1. Включать в работу окончательную и кадоризаторную колонны.

2. Эфирно-альдегидной фракции отнимать не менее 4—5% от количества стоняемого спирта.

3. Применять нейтрализацию, необходимую для уменьшения коррозии аппаратуры. На нейтрализацию давать 1—2 г едкого натра на 1000 мг спирта. Ввод 10% едкого натра осуществлять на 10-ю тарелку сверху.

4. Эфирно-альдегидную фракцию, содержащую преимущественно спирт, возвращать в бродильные чаны, как это нами рекомендовано для сульфитно-спиртового производства.

ЛИТЕЙНЫЕ КОНЦЕНТРАТЫ ИЗ БАРДЫ СУЛЬФИТНЫХ ЩЕЛОКОВ*

Для изготовления форм и шишек в литейной промышленности применяется в качестве связующего для формовочных земель целый ряд разнообразных органических и неорганических веществ: олифа, мука, декстрин, меласса, глина, цемент и др. Для этой цели применяются также сульфитные экстракты или, вернее, концентраты, получаемые путем упарки нейтрализованного сульфитного щелока. Связующие для литейной промышленности должны удовлетворять основному требованию — обладать склеивающей способностью. Изготовленные с их применением формы, особенно шишки, должны быть прочны, мало гигроскопичны, не липки, должны хорошо удаляться из форм, обладать высокой газопроницаемостью и после заливки металлом легко высыпаться. Концентраты из сульфитных щелоков в основном отвечают этим требованиям, и применение их в композиции с другими веществами достигло значительных размеров.

Однако с точки зрения наиболее рационального использования сульфитных щелоков непосредственно производство из них концентратов нецелесообразно, так как исключает возможность получения из содержащихся в щелоке редуцирующих веществ спирта.

В 1939 год правительство вынесло постановление, что все сульфитные щелока должны использоваться для получения из них спирта. Развитие сульфитно-спиртовой промышленности лишило сырьевой базы производство концентратов и перед ВНИИГС¹ была поставлена задача — получение высококачественных литейных концентратов из барды-отхода сульфитно-спиртового производства.

Барда сульфитно-спиртового производства отличается от сульфитного щелока отсутствием гексоз, использованных при брожении на спирт. Можно предполагать, что лигносульфоновые кислоты и их соли остаются в барде неизменными; количество вводимых при производстве спирта питательных солей — суперфосфата и сульфата аммония — незначительно и не должно сказываться на свойствах концентрата.

* Работа г. Гундобина, В. П. и Аман А. Х. была закончена в 1940 году. В период Отечественной войны Главлесоспиртом при СНК СССР, выстроены и освоены цехи по получению литейных крепителей на ряде сульфитно-спиртовых заводов. *Примечание редактора.*

В данной работе получение концентратов велось в соответствии с техническими требованиями литейной промышленности, являющейся наиболее крупным потребителем концентратов.

В отечественной технической литературе имеются указания на ряд работ в этом направлении: работы ЦНИИМАШ, ЦНИЛХИ, лаборатории Союзформлите и др. Однако, все эти работы не дают исчерпывающего решения для получения концентратов, удовлетворяющих техническим требованиям литейной промышленности. В иностранной литературе прямые указания о производстве литейных концентратов из сульфитно-спиртовой барды отсутствовали.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа по использованию сульфитно-спиртовой барды для получения литейных концентратов проводилась на щелоках Балахнинского бумкомбината.

Ввиду отсутствия на Балахнинском комбинате спиртового производства барда получалась специально в соответствии с типовой технологической схемой производства сульфитно-спиртовых заводов, а именно, сырой сульфитный щелок продувался воздухом, нейтрализовался, обогащался питательными солями и сбраживался на спирт дрожжами расы А³. За время брожения, длившегося около 24 часов, удавалось сбраживать 57,5 до 62,8% редуцирующих веществ. Сброженный щелок (бражка), имеющий в среднем рН = 5,4, упаривался в выпарном аппарате до удельного веса 1,16 — 1,18. Дальнейшее упаривание до удельного веса 1,28 производилось на открытой поверхности на водяной бане.

В табл. 1 приведены данные одного из опытов, характеризующие состав исходного щелока, нейтрализованного щелока с

Таблица 1

| Показатели | Исходный щелок | Нейтрализованный щелок | Нейтрализованный щелок с добавкой питательных солей | Бражка |
|---|----------------|------------------------|---|--------|
| Удельный вес | 1,040 | 1,04 | 1,043 | 1,038 |
| Сухих веществ (в %) | 8,82 | 9,48 | 9,48 | 8,4 |
| СаО (в г/л) | 6,5 | 7,49 | 7,56 | 8,66 |
| Зола (в %, к сухому веществу) | 13,91 | 13,33 | 15,24 | 17,86 |
| РВ (в г/л) | 19,37 | 18,71 | 17,67 | 10,0 |
| рН | 3,0 | 5,7 | 5,7 | — |
| Кислотность (в °Д) | 1,21 | 0,31 | 0,31 | 0,56 |

добавкой питательных солей и без добавки их и бражки, полученной из этого щелока.

В табл. 2 приведены результаты механических испытаний смеси из луберецкого песка и 3⁰/₀ концентратов (считая на сухое вещество), полученных из щелока с добавлением питательных солей и без них и из барды.

Испытания проводились согласно техническим условиям на сульфитные экстракты, принятым трестом «Дубитель» для Балахинского экстрактового завода.

Таблица 2

| Показатели | Концентрат из нейтрализованного щелока | Концентрат из нейтрализованного щелока с добавлением питательных солей | Концентрат из барды |
|---|--|--|---------------------|
| Разрывное усилие при испытании сухой восьмерки (в $кг/см^2$) | 1,26 | 1,23 | 0,91 |
| Сжатие в сыром виде (в $кг/см^2$) | 0,77 | 0,05 | 0,06 |
| Газопроницаемость (в $см/мин$) | 334 | 265 | 262 |
| Гигроскопичность (в $\%$) | 0,335 | 0,275 | 0,445 |
| Влажность песчаной смеси (в $\%$) | 2,48 | 2,48 | 2,48 |

Из приведенной таблицы видно, что питательные соли не оказывают существенного влияния на прочность концентрата. Удаление же сахаров путем брожения снижает прочность концентрата с 1,26—1,23 до 0,91 $кг/см^2$.

По литературным данным, связующая способность сульфитного экстракта объясняется присутствием гексоз и пентоз, роль же лигносульфоновых кислот в этом отношении невелика.

Для проверки этого был проведен опыт досбраживания бражки дрожжами расы КДЛ¹ с целью удаления всех гексоз и пентоз. Полученный таким образом дважды сброженный щелок был упарен и результаты испытания его в сравнении с результатами испытаний концентратов из щелока и из барды приведены в табл. 3, из которой следует, что удаление из исходного продукта гексоз снижает связующую прочность на 28⁰/₀, а удаление, кроме того, пентоз — еще на 11,5⁰/₀.

Изыскание такого способа могло идти или по наиболее простому пути введения специальных добавок в песок или же по

¹ Карасик Е. Л. «Лесохим. пром.» № 3, 1939, стр. 18.

Таблица 3

| Наименование образца | Состав концентрата | | | | | Результаты механических испытаний | | | |
|---|---------------------|-----------------------------|----------------------------|----------|-----|--|--------------------------------|--|------------------------|
| | Сух. вещество (в %) | Вода (в % к сухому остатку) | CaO (в % к сухому остатку) | PV (в %) | pH | Разрывное усилие (в кг/см ²) | Сжатие (в кг/см ²) | Газопроницаемость (в см ³ /мин) | Гигроскопичность (в %) |
| Концентрат из сульфитного щелока | 53,0 | 18,33 | 7,49 | 18,34 | 5,7 | 1,28 | 0,07 | 334 | 0,33 |
| Барда от ображивания пекарскими дрожжами | 53,9 | 14,06 | 8,66 | 10,7 | 5,9 | 0,91 | 0,06 | 262 | 0,44 |
| Барда после дополнительного ображивания расой КДЛ | 53,74 | 14,72 | 8,0 | 5,7 | 5,3 | 0,76 | 0,05 | 173 | 0,48 |

пути химической обработки бардяного концентрата. В наших изысканиях были изучены оба эти направления.

А. ВВЕДЕНИЕ ДОБАВОК В ПЕСЧАНУЮ СМЕСЬ

1. Введение глины

В качестве первой добавки к песку была испытана глина, как наиболее распространенная добавка, применяемая в литейной промышленности. Для опыта применялась отмученная жирная глина в сухом виде. Песок для этой цели применялся люберецкий, отмытый от глины.

Смесь песка с глиной перемешивалась на бегунах; к ней затем добавлялся бардяной концентрат удельного веса 1,28 в количестве 3% (из расчета на сухое вещество) и приливалась вода до влажности замеса 2,7—2,8%.

Зависимость между содержанием глины в песчаной смеси и ее прочностью представлена в табл. 4 и графически на рис. 1.

Таблица 4

| Содержание глины в песке (в %) | Разрывное усилие (в кг/см ²) | Сжатие (в кг/см ²) | Газопроницаемость (в см ³ /мин) | Гигроскопичность (в %) |
|--------------------------------|--|--------------------------------|--|------------------------|
| 0 | 0,90 | 0,045 | 162 | 0,41 |
| 0,5 | 1,66 | 0,050 | 162 | 0,40 |
| 1,0 | 2,52 | 0,050 | 165 | 0,26 |
| 2,0 | 2,80 | 0,065 | 151 | 0,25 |
| 3,0 | 2,67 | 0,110 | 158 | 0,34 |

Из приведенных данных следует, что присутствие глины в песке в количестве 1—2% дает удовлетворительную прочность

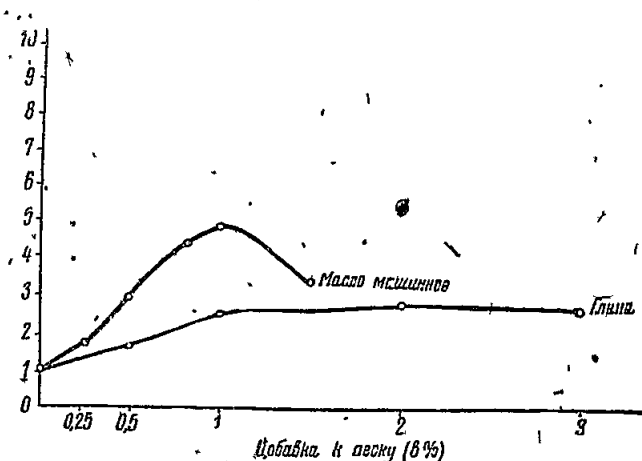


Рис. 1. Влияние минерального масла и глины на разрывное усилие связующей массы из барды.

формовочной смеси без значительного уменьшения при этом газопроницаемости.

2. Введение машинного масла

В качестве следующей добавки в песок вводилось отработанное минеральное масло удельного веса 0,923 в количестве от 0,25 до 1,0% к весу песка.

Результаты испытаний приведены в табл. 5 и графически на рис. 1.

Таблица 5

| Количество минерального масла (в % к песку) | Разрывное усилие (в кг/см²) | Сжатие (в кг/см²) | Газопроницаемость (в см/мин) | Гигроскопичность (в %) |
|---|-----------------------------|-------------------|------------------------------|------------------------|
| 0,00 | 0,80 | 0,066 | 202 | 0,39 |
| 0,25 | 1,69 | 0,065 | 173 | 0,44 |
| 0,50 | 3,00 | 0,060 | 173 | 0,44 |
| 1,00 | 4,92 | 0,060 | 145 | 0,46 |
| 1,50 | 3,37 | 0,061 | 165 | 0,38 |

Из таблицы и графика видно, что введение в замес минерального масла в количестве 1% увеличивает прочность почти до

5 кг/см². Дальнейшее увеличение его количества влечет понижение прочности смеси.

Приведенные опыты указывают на возможность получения этим путем удовлетворительной прочности формовочной смеси с бардяным концентратом.

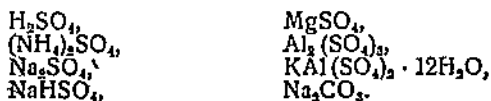
Б. ХИМИЧЕСКИЕ ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ СКЛЕИВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ БАРДЯНОГО КОНЦЕНТРАТА

В литературе имеется ряд указаний, что увеличения прочности формовочной смеси можно достигнуть путем предварительной обработки концентрата некоторыми электролитами. Действие электролита, введенного в песок, должно быть принципиально такого же характера, как и при введении его непосредственно в концентрат, так как взаимодействовать электролит и в том и в другом случае может только с веществами, входящими в состав концентрата. Нами были изучены оба эти возможные пути повышения качества бардяного концентрата.

1. Введение электролитов в концентрат

1) *Подбор реактивов.* При введении электролитов в бардяной концентрат изучалось влияние как катионов, так и анионов на свойства получаемых в результате этого концентратов.

В качестве электролитов применялись следующие реактивы (технические):



При обработке барды (или бардяного концентрата) указанными реактивами происходит замена иона кальция, связанного с лигносульфовым комплексом сульфитного щелока, соответствующим катионом вводимой соли. Кальций в виде сульфата или карбоната кальция может быть удален путем отстаивания обработанного раствора.

Для возможно полного удаления иона кальция обработке подвергалась уже упаренная барда удельного веса 1,16—1,18, так как вследствие большого объема барды до упарки часть образовавшегося гипса перешла бы в раствор и при последующем уваривании выделялась бы на поверхности нагрева испарного аппарата.

Во избежание затраты тепла на подогрев жидкости до 100°C, отвечающей минимальной растворимости гипса, первоначально решено было удалять его при 60—70° С, т. е. при температуре щелока, выходящего из второго корпуса вакуум-выпарного аппарата.

Впоследствии, в производственных условиях, пришлось отказаться от этой температуры и перейти на более высокую; однако в лабораторных условиях все же температура поддерживалась около 60—70° С.

Осажденный гипс отстаивался в течение 4—8 час.

После удаления кальциевых солей концентрат упаривался в чашках на водяной бане до удельного веса 1,28, как это принято техническими условиями и нормативами треста Союзформолитье.

Результаты химического анализа и механических испытаний концентратов, полученных при этих опытах, приведены в табл. 6.

Таблица 6

| № опыта | Наименование реактива | Состав концентрата | | | | | Результаты механических испытаний песчаной смеси | | | | |
|---------|--|----------------------|------------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----|--|--------------------------------|---|-----------------|--|
| | | сухие вещества (в %) | зола (в % к сухому веществу) | CaO (в % к сухому веществу) | РВ (в % к сухому веществу) | рН | разрывное усилие (в кг/см ²) | сжатие (в кг/см ²) | газопропускная способность (в см ³ /мин) | прочность (в %) | |
| 1 | Без обработки | 63,90 | 14,05 | 8,88 | 11,70 | 5,9 | 0,80 | 0,060 | 202 | 0,39 | |
| 2 | H ₂ SO ₄ | 51,50 | 4,62 | 1,06 | 13,81 | 2,0 | 5,00 | 0,210 | 271 | 0,58 | |
| 3 | (NH ₄) ₂ SO ₄ | 59,53 | 5,61 | 0,76 | 9,60 | 5,2 | 11,20 | 0,070 | 218 | 0,30 | |
| 4 | Na ₂ SO ₄ | 50,32 | 25,00 | 0,84 | 13,11 | 5,8 | 9,74 | 0,046 | 217 | 0,36 | |
| 5 | NaHSO ₄ | 55,77 | 6,87 | 0,74 | 12,03 | 5,0 | 8,43 | 0,045 | 226 | 0,36 | |
| 6 | MgSO ₄ | — | — | 1,06 | — | 5,7 | 1,16 | 0,060 | 158 | 0,45 | |
| 7 | Al ₂ (SO ₄) ₃ | 58,27 | 17,64 | 2,80 | 12,79 | 3,5 | 0,97 | 0,080 | 201 | 0,45 | |
| 8 | KAl(SO ₄) ₂ · 12 H ₂ O | 58,13 | 13,95 | 0,99 | 13,81 | 3,0 | 1,95 | 0,050 | 181 | 0,53 | |
| 9 | Na ₂ CO ₃ | 59,00 | 22,06 | 2,73 | 13,30 | 7,5 | 10,20 | 0,054 | 206 | 0,53 | |

Из табл. 6 видно, что наибольшую крепость на разрыв песчаной восьмерки дали концентраты, содержавшие ионы аммония, натрия, за ними ионы водорода.

2) *Подбор количества реактива.* Для получения максимальной крепости песчаной восьмерки, приготовленной с 3% бардяного концентрата следовало выяснить необходимую степень осаждения кальция. Для этого барда удельного веса 1,16—1,18 обрабатывалась содой и сульфатом натрия. Кальций в пересчете на CaO был удален из концентрата в пределах от 15 до 92%.

Результаты опытов приведены в табл. 7 (осаждение посредством Na_2SO_4) и в табл. 8 (осаждение посредством Na_2CO_3).

Таблица 7

| № п/п. | Степень осаждения ионов Са (в %) | Состав концентрата | | | | Результаты механических испытаний | | | |
|--------|----------------------------------|---|---------------------------------------|-----------------------------|-----|--|--------------------------------|---|---------------------|
| | | содержание СаО (в % от сухого вещества) | содерж. золь (в % от сухого вещества) | РВ (в % от сухого вещества) | рН | разрывное усилие (в кг/см ²) | сжатие (в кг/см ²) | газопропускность (в см ³ /мин) | герметичность (в %) |
| 1 | Без осадк. | 8,88 | 14,05 | 11,70 | 5,9 | 0,80 | 0,060 | 202 | 0,39 |
| 2 | 52 | 4,20 | 16,01 | 12,20 | 5,8 | 2,10 | 0,060 | 201 | 0,27 |
| 3 | 60 | 3,53 | 19,84 | 11,83 | 5,8 | 4,52 | 0,060 | 187 | 0,40 |
| 4 | 78 | 1,93 | 20,03 | 17,90 | 5, | 8,88 | 0,060 | 223 | 0,43 |
| 5 | 92 | 0,84 | 25,06 | 13,11 | 5, | 8,74 | 0,047 | 217 | 0,36 |

Таблица 8

| № п/п. | Степень осаждения ионов Са (в %) | Состав концентрата | | | | Результаты механических испытаний | | | |
|--------|----------------------------------|---|--|-----------------------------|-----|--|--------------------------------|---|---------------------|
| | | содержание СаО (в % от сухого вещества) | содержание золь (в % от сухого вещества) | РВ (в % от сухого вещества) | рН | разрывное усилие (в кг/см ²) | сжатие (в кг/см ²) | газопропускность (в см ³ /мин) | герметичность (в %) |
| 1 | Без обраб. | 8,88 | 14,05 | 11,70 | 5,9 | 0,80 | 0,06 | 202 | 0,39 |
| 2 | 15,0 | 7,52 | 16,91 | 13,45 | 6,6 | 1,04 | 0,05 | 186 | 0,53 |
| 3 | 23,0 | 6,32 | 14,66 | 11,86 | 6,4 | 1,50 | 0,05 | 216 | 0,38 |
| 4 | 46,5 | 4,70 | 19,06 | 14,68 | 6,4 | 8,53 | 0,08 | 213 | 0,48 |
| 5 | 69,0 | 2,75 | 22,06 | 13,30 | 7,5 | 10,20 | 0,054 | 206 | 0,58 |

В приведенных таблицах и диаграммах (рис. 2, 3, 4) представлена зависимость прочности от содержания окиси кальция в концентрате.

При осаждении содой эта зависимость выражается почти прямой линией; при применении сульфата натрия максимум наблюдается, примерно, при осаждении 75% от содержащегося количества ионов Са или при остатке его в растворе в количестве 1,93% (СаО в пересчете на сухое вещество).

2. Введение электролитов в песок

Действие электролитов было также испытано путем введения их в песок с применением в качестве связующего необработан-

ного бардяного концентрата. При этих опытах применялся люберецкий тщательно отмытый песок.

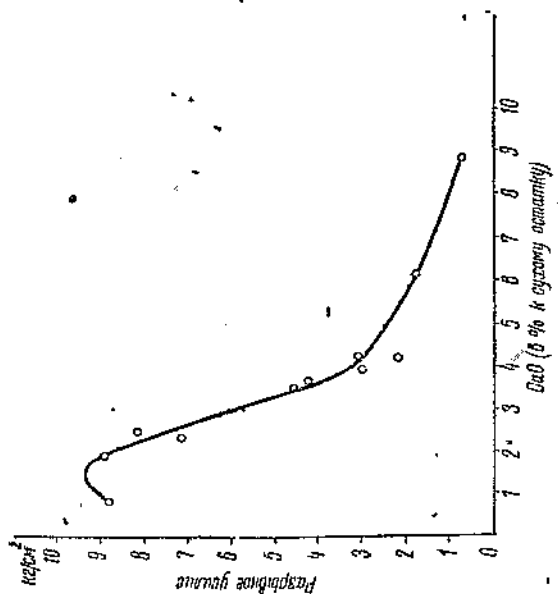


Рис. 3. Влияние на разрывное усилие связующей массы из барды введения иона Na при обработке массы Na_2SO_4 .

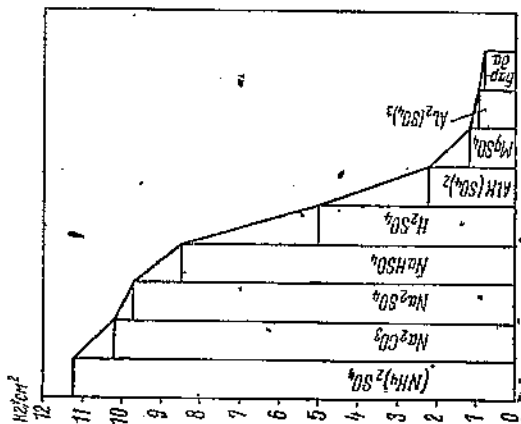


Рис. 2. Влияние на разрывное усилие связующей массы из барды при замене иона Ca ионами других металлов.

Из приведенного графика (рис. 5) видно, что введение серной кислоты в песок, как и при предварительной обработке ею концентрата, дает некоторое повышение прочности песчаной смеси;

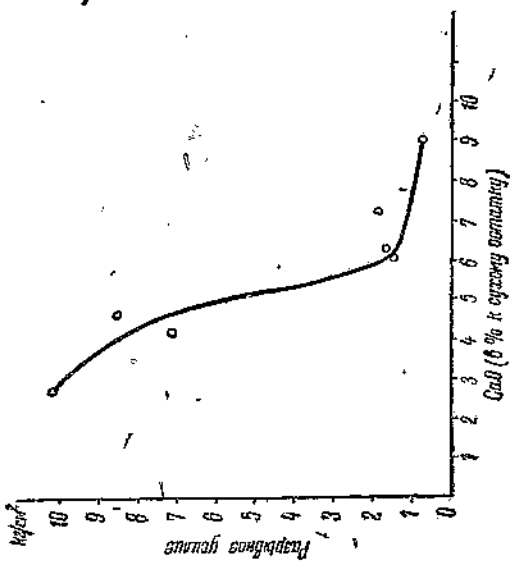


Рис. 4. Влияние на разрывное усилие связующей массы барды введения иона Na при обработке массы Na_2CO_3 .

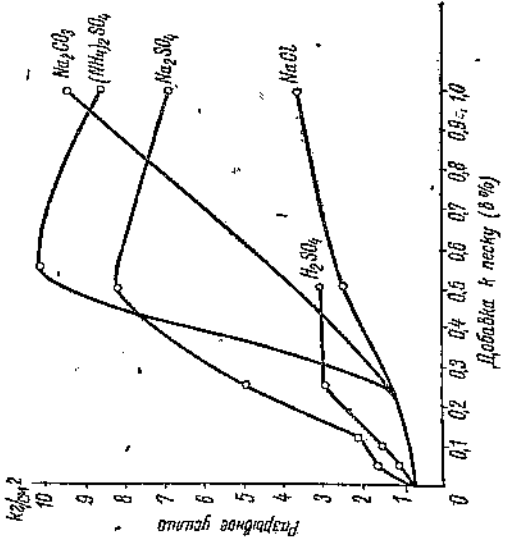


Рис. 5. Влияние различных добавок к песчаную смесь на её разрывное усилие.

однако вследствие получающейся большой кислотности смеси, обрабатываемой обычно руками, применение кислоты нежелательно.

Введением в песок соды, сульфата натрия и сульфата аммония можно достигнуть, как и при обработке этими реактивами барды, значительной прочности.

Аналогично кривой, показывающей зависимость прочности от введенного реактива или от степени осаждения кальция при обработке барды сульфатом натрия, кривые, выражающие эту зависимость при введении $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и Na_2SO_4 в песок, имеют максимум, примерно, при введении их около 0,5% от песка.

Применение $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ дает максимальную прочность в 10,24 кг/см², Na_2SO_4 — 8,25 кг/см² при почти одинаковых показателях газопроницаемости и гигроскопичности. При применении соды прочность возрастает почти прямолинейно, и при введении 1% она равняется 9,5 кг/см². Гигроскопичность и газопроницаемость одинаковы. Введение в песок сернокислого магния, сернокислого алюминия и алюминиевых квасцов, как и в предыдущих опытах, не дало сколько-нибудь значительных результатов.

Кроме указанных солей, были проведены опыты с поваренной солью и с «фенольным» сульфитом натрия — отходом от производства фенолов и нафтолов. Поваренная соль довольно часто прибавляется к формовочной смеси в литейной промышленности. Опыты с применением ее в качестве добавки к песку показали некоторое повышение прочности.

При введении NaCl в количестве 1% прочность смеси возрастает до 3,69 кг/см², но вместе с тем возрастает и гигроскопичность (от 0,42 до 0,61—0,71%).

Примененный для опытов «фенольный» сульфит натрия имел следующий химический состав: Na_2CO_3 — 60%, Na_2SO_3 — 20%, Na_2SO_4 — 4%, NaCl — 0,09%, органических веществ — 3,91%, влаги — 12,00%.

Вследствие значительного содержания соды можно ожидать, что введение в смесь этого продукта дает увеличение прочности формовочной смеси.

При предварительной обработке бардяного концентрата была сделана попытка применения этого продукта; однако, из-за ожидаемого при этом значительного увеличения зольности и снижения качества концентрата, она закончена не была.

Введение «фенольного» сульфита натрия в песок дало положительные результаты (табл. 9).

Из сравнения приведенных данных предварительной обработки барды электролитами и введения последних в песчаную смесь следует, что влияние того или иного электролита одинаково и не зависит от способа его применения. Однако по условиям произ-

водства формовочных материалов введение небольших добавок в сухие вещества представляет определенные технические затруднения, а поэтому более целесообразным является предварительная обработка концентрата. При воздействии на концентрат сульфатов и соды происходит замена иона кальция другим соответствующим ионом, в результате чего изменяется полярность и поверхностная активность, что, в свою очередь, должно сказаться на изменении физических свойств вещества. Ионы Na^+ и NH_4^+ , как наиболее полярные, дают максимальное увеличение прочности. Максимум при применении сульфата натрия и серноокислого аммония свидетельствует о коллоидном характере химических процессов, происходящих при осаждении.

Таблица 9

| Количество введенного фенольного сульфата (в % от песка) | Прочность на разрыв (в кг/см ²) | Прочность на сжатие (в кг/см ²) | Газопроницаемость (в см/мин) | Гигроскопичность (в %) | Влага замеса (в %) |
|--|---|---|------------------------------|------------------------|--------------------|
| 0,00 | 0,72 | 0,055 | 174 | 0,48 | 2,70 |
| 0,25 | 0,87 | 0,080 | 186 | 0,46 | 2,22 |
| 0,50 | 3,06 | 0,080 | 186 | 0,55 | 2,16 |
| 2,00 | 5,79 | 0,090 | 184 | 0,39 | 2,65 |

Можно предполагать, что увеличение количества реактива до известного предела влечет за собой частичную коагуляцию коллоидной части шелока, вызывая при этом ускоренную фиксацию пленки на кварце, что и дает увеличение прочности. Дальнейшее же увеличение количества реактива приводит к усиленной коагуляции и нарушает равновесие системы, следствием чего и является понижение прочности.

Поваренная соль не вызывает осаждения иона кальция; ее влияние на повышение прочности, вероятно, является результатом только коагулирующего действия по отношению к бардяному концентрату.

3. Коэффициент использования реактива при осаждении иона Са, характер и количество получающегося при этом осадка

Из всех реактивов, давших наиболее благоприятные результаты при обработке барды, наименее дефицитным является сульфат натрия. Поэтому на нем решено было вести дальнейшее изучение вопроса осаждения.

Сернистый аммоний, кроме указанных соображений, не может применяться еще и вследствие большого выделения аммиачного газа из формовочной смеси при литье.

Для выяснения коэффициента использования сульфата натрия были проведены опыты осаждения окиси кальция из упаренной барды до удельного веса 1,158 различным количеством сульфата при 60—80° С. Содержание окиси кальция определялось до опыта и после отстаивания осажденного концентрата.

Результаты данных опытов приведены в табл. 10, из которой видно, что коэффициент использования сульфата натрия близок к 0,96.

Таблица 10

| Количество 43,7% сульфата натрия, взятого для осаждения 1 л барды | Осаждение CaO (в г/л) | | Остаток CaO (в г/л) | | Остаток CaO (в % на сухое вещество) | Коэффициент использования Na ₂ SO ₄ |
|---|-----------------------|------------|---------------------|------------|-------------------------------------|---|
| | по расчету | фактически | по расчету | фактически | | |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 23,30 | 9,55 | |
| 30 | 5,16 | 4,70 | 18,4 | 18,50 | 7,58 | 0,91 |
| 60 | 10,30 | 9,96 | 13,0 | 13,35 | 2,38 | 0,96 |
| 90 | 15,50 | 17,46 | 7,8 | 5,81 | — | — |
| 120 | 20,60 | 19,73 | 2,7 | 3,57 | 1,46 | 0,96 |

Количество выпавшего осадка при этих опытах составляет 12,8—20% от объема жидкости, в зависимости от степени осаждения кальция.

Осадок, полученный при осаждении сульфатом натрия (90 г/л), характеризуется следующими данными: удельный вес — 1,593, сухого вещества — 53%, из которого органических веществ — 55,03%, что дает потерю органических веществ, увлекаемых осадком, примерно, в 25%.

При обработке концентрата, удельного веса 1,12 безводным 96% сульфатом из расчета на 75% осаждения CaO удалось про- извести более полное отделение осадка от раствора. При этом потеря органических веществ составляла только от 6 до 10%.

4. Дополнительное выпадение кальциевых солей при упаривании концентратов

Концентраты, применявшиеся для определения коэффициента использования сульфата натрия, были после их отделения от осадка упарены до удельного веса 1,28. При анализе было замечено, что содержание окиси кальция (в пересчете на сухое вещество) после упарки несколько уменьшилось, а на стенках выпар-

ных чашек был обнаружен слой минерального осадка. В табл. 11 приведены данные этих анализов, из которых следует, что выпадение СаО тем больше, чем меньше была степень его осаждения. При 75 и 84,7% осаждения разница в его содержании до и после упаривания находится в пределах ошибки опыта.

Таблица 11

| Наименование | СаО (в % от сухого вещества) | | |
|---|------------------------------|------------------|----------|
| | до упаривания | после упаривания | разность |
| Барда | 9,55 | 6,32 | 3,23 |
| Барда, в которой Са удален на 22,2% | 7,58 | 4,03 | 3,55 |
| То же 42,6% | 5,73 | 3,60 | 2,13 |
| " 75% | 2,38 | 2,36 | 0,02 |
| " 84,7% | 1,46 | 1,51 | 0,05 |

Было также установлено, что при упаривании сульфитного щелока выпадает меньшее количество кальциевых солей, чем при выпаривании необработанной барды. Это явление объясняется тем, что в барде содержится меньшее количество редуцирующих веществ, которые, как известно, препятствуют выпадению гипса. В табл. 12 приведены данные о выпадении гипса в пересчете на СаО в зависимости от содержания РВ в концентратах.

Таблица 12

| Упариваемое вещество | Содержание СаО (в % от сухого вещества) | | | РВ (в % к сухому веществу) |
|---|---|------------------|----------|----------------------------|
| | до упаривания | после упаривания | разность | |
| Нейтрализованный щелок | 7,49 | 7,45 | 0,04 | 18,71 |
| Нейтрализованный щелок с добавкой питательных солей | 7,56 | 7,20 | 0,36 | 17,67 |
| Бражка | 8,66 | 7,50 | 1,16 | 10,00 |

5. Опыты по введению различного количества бардяного концентрата в песчаную смесь

Влияние количества введенного бардяного концентрата на прочность песчаной смеси изучалось на образце, обработанном из расчета 75% осаждения ионов кальция. Результаты опытов приведены в табл. 13, из которой видно, что добавка к песку 1%

обработанного бардяного концентрата дает тот же эффект, как 3% концентрата из сульфитного щелока.

Таблица 13

| Количество концентрата по отношению к песку (в %) | Прочность на разрыв (в кг/см ²) | Прочность на сжатие (в кг/см ²) | Газопроницаемость (в см/мин) | Гигроскопичность (в %) |
|---|---|---|------------------------------|------------------------|
| 3 | 7,48 | 0,055 | 158 | 0,40 |
| 2 | 6,05 | 0,040 | 165 | 0,45 |
| 1 | 2,40 | 0,040 | 169 | 0,21 |
| Сульфитный экстракт 3% | 2,35 | 0,05 | 154 | 0,40 |

На основании всего изложенного решено было остановиться на способе приготовления связующего путем упарки барды, обработанной сульфатом натрия, с расчетом осаждения 75% содержащегося в ней иона кальция.

В. КАЧЕСТВО ПОЛУЧЕННЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Испытаний качества концентратов, полученных из сульфитно-спиртовой барды в заводских условиях как без обработки, так и с обработкой сульфатом натрия, велись согласно принятым техническим условиям на экстракты литейных марок. Результаты испытания приведены в табл. 14.

Таблица 14

| Показатели | Сульфитный экстракт | Концентрат из необработанной барды | Концентрат из барды с удалением 50% кальция | Концентрат из барды с удалением 75% кальция |
|---|---------------------|------------------------------------|---|---|
| Сухой остаток (в %) | 80,00 | 76,86 | 75,59 | 78,21 |
| Зола (в %) | 16,57 | 12,91 | 13,95 | 15,54 |
| Окись кальция (в %) | 8,39 | 7,74 | 4,13 | 1,92 |
| РВ (в %) | 17,39 | 9,36 | 9,92 | 9,91 |
| pH | 5,50 | 5,90 | — | 6,80 |
| Прочность на разрыв (в кг/см ²) | 2,50 | 0,70 | 1,72 | 10,00 |
| Гигроскопичность (в %) | 0,40 | 0,23 | 0,35 | 0,28 |
| Влага замеса (в %) | 2,45 | 2,08 | 2,52 | 2,24 |

Из приведенных в табл. 14 данных следует, что прочность образцов при применении концентрата из барды, обработанной сульфатом натрия, превосходит прочность, получаемую при сульфитных экстрактах, в 4 раза. Гигроскопичность всех концентратов ниже, чем у сульфитных экстрактов.

Таким образом можно полагать, что концентрат, полученный из барды, обработанной сульфатом натрия из расчета осаждения 75% ионов Са и замаркированный — «барда 75» является весьма высококачественным для литейной промышленности.

Так как, согласно техническим условиям на сульфитные экстракты, в последних должно определяться количество таннидов и доброкачественность, образцы опытной партии концентратов были также испытаны на доброкачественность лабораторией завода «Дубитель».

Таблица 15

| Показатель | Балахнинский сульфитный экстракт | Концентрат из необработанной барды | Концентрат из барды с удалением 75% кальция |
|-------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|---|
| Сухой остаток (в %) | 80 | 77,30 | 76,77 |
| Нетаниды (в %) | 52 | 38,54 | 38,91 |
| Таниды (в %) | 28 | 38,75 | 37,86 |
| Доброкачественность (в %) . . | 34,96 | 50,12 | 49,31 |

Результаты испытаний приведены в табл. 15, из которой следует, что доброкачественность концентратов из барды выше доброкачественности сульфитных экстрактов и приближается к доброкачественности продуктов высших зарубежных марок, получаемых из сульфитных щелоков. Это обстоятельство дает основание полагать, что барда при соответствующей обработке может быть применена для получения дубильных экстрактов.

II. ИСПЫТАНИЯ КОНЦЕНТРАТОВ В ЗАВОДСКИХ УСЛОВИЯХ

Испытания формовочных качеств концентратов экспериментальной партии производились на Московском автозаводе им. Сталина.

А. ЛАБОРАТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ

Лабораторные испытания показали, что наилучшим заменителем сульфитных концентратов является концентрат из барды, в которой ионы кальция заменены ионами натрия на 75%.

Этот концентрат дает в отношении дозировки, режима сушки стержней, а равно и газовыделения лучшие показатели, чем сульфитный концентрат, особенно на чисто кварцевых смесях. В отно-

шении прилипаемости и гигроскопичности¹ он, как это свойственно всем концентратам из барды, несколько уступает концентрату из сульфитного щелока. Тем не менее, незначительной добавкой в смесь крепителя 4 ГУ, разработанного НАТИ, качество смеси в отношении прилипаемости может быть улучшено.

Концентрат из необработанной барды уступает по качеству облагороженному концентрату, особенно в отношении прочности на кварцевых смесях. В глинистых же смесях необлагороженный концентрат дает показатели, близкие к показателям смесей на концентратах из сульфитного щелока. К недостаткам необлагороженного концентрата необходимо также отнести неприятный запах, напоминающий сероводород, образующийся при его варке, т. е. при приготовлении из него водного раствора. Этот запах может объясняться, по всей вероятности, разложением сернистых соединений, образовавшихся при процессе брожения сульфитного щелока. При обработке концентрата сульфатом натрия, эти сернистые соединения, вероятно, выпадают вместе с гипсом в осадок и удаляются из концентрата, вследствие чего при растворении облагороженного бардяного концентрата такого запаха не наблюдается.

Бардяной концентрат, облагороженный на 50%, занимает по своим качествам промежуточное положение между облагороженным на 75% и необлагороженными концентратами и ближе всего подходит по качествам к концентратам, полученным из сульфитного щелока.

На основании лабораторных опытов можно считать, что бардяные концентраты могут служить заменителями концентратов из сульфитного щелока. Для проведения экспериментов в цеховых условиях были, на основании этих же опытов, разработаны рецептуры смесей на бардяных концентратах и режим их сушки.

В. ЦЕХОВЫЕ ИСПЫТАНИЯ

Цеховые испытания бардяных концентратов (необлагороженного и облагороженного на 75%) были проведены с достаточно большой экспериментальной партией (7 т) на стержнях различного вида литья (серый чугун, ковкий чугун, сталь) различного веса и конфигурации. Было испытано свыше 45 тысяч стержней. Цеховые опыты также показали, что формовочные смеси на концентратах из барды, по сравнению со смесями на концентратах из

¹ По данным испытаний на заводе ЗИС, гигроскопичность обработанного на 75% концентрата равна 0,31%; средняя гигроскопичность сульфитных экстрактов, по данным завода — 0,29%. Данные наших испытаний и результаты, полученные заводом «Дубитель», показывают гигроскопичность сульфитного экстракта около 0,4%.

сульфитного щелока, обладают большей прилипаемостью и повышенной гигроскопичностью. Следует также отметить несколько более высокую вязкость раствора бардяного концентрата, несколько более пониженную текучесть смеси на бардяном концентрате и, как следствие, необходимость затраты большего усилия на уплотнение стержня.

Однако указанные недостатки, обнаруженные в производстве с опытной партией были быстро изжиты литейщиками при получении валовой продукции с заводов, вырабатывающих литейные концентраты из сульфитно-спиртовой барды и в настоящее время литейные концентраты из барды нашли широкое применение в промышленности.

При сравнении концентратов из облагороженной и необлагороженной барды, как связующего, с концентратом из сульфитного щелока, необходимо отметить следующие достоинства концентрата, облагороженного на 75%.

1. Пониженную дозировку его для получения одинаковой прочности.

2. Меньшую чувствительность смесей к колебаниям температур при сушке стержней как в конвейерных горизонтальных сушилах, так и камеральных типа Шильде, а вследствие этого и меньшую опасность пережога стержней.

3. Большую однородность поверхностной и внутренней прочности стержня на барде.

4. Значительно более высокую прочность стержней из кварцевых смесей на барде, по сравнению с таковыми же стержнями на сульфитном щелоке, при одинаковом содержании того и другого связующего в смеси.

Во всех прочих отношениях (наружный вид стержня, выбивка стержня из отливки, чистота отливки и пр.) стержни на барде не уступают стержням на концентрате из сульфитного щелока. Брак при изготовлении и применении стержней на бардяном концентрате не превышает брака при применении концентрата из сульфитного щелока. Что касается необлагороженной барды, то такая не обладает какими-либо особыми недостатками, помимо указанных выше, свойственных бардяным концентратам вообще, — может быть приравнена в остальном к сульфитному щелоку.

5. С 1941 года производство литейных концентратов начало прогрессировать и в настоящее время уже четыре завода выпускают товарную продукцию.

Литейное производство полностью освоило применение литейных концентратов из барды. Спрос на литейные концентраты настолько вырос, что производство их не успевает полностью удовлетворить потребителей и приводит к необходимости расширить производство на существующих заводах и строить новые.

ВЫВОДЫ*

1. Проведенная в лабораторном и заводском масштабах работа по получению концентратов из сульфитно-спиртовой барды и последующее испытание их в заводских условиях показали полную возможность замены ими сульфитных экстрактов, применяемых в качестве связующего формовочных песков в литейном деле.

2. Концентрат из необработанной барды может быть применен для изготовления форм неотвественного значения, при применении же специальных мероприятий можно готовить из него формы для самых ответственных отливок.

3. Введение в формовочную смесь глины или же применение для нее глинистых песков, а также отработанного минерального масла или крепителя 4 ГУ позволяет получить весьма высококачественную формовочную смесь с концентратом из необработанной барды.

4. Обработка барды до ее упаривания некоторыми электролитами, способными заменить ионы Ca^{2+} , содержащиеся в ней, другими ионами, позволяет получить связующее высокого качества. Такой же высокий эффект получается, если электролит вводить в сухую формовочную смесь, применяя концентрат из необработанной барды. Следует предпочесть первый из указанных способов, так как введение небольшого количества добавок в сухую формовочную смесь представляет, как известно, значительные технические затруднения.

5. К электролитам, обуславливающим получение высококачественного концентрата и изученным в данной работе, относятся сульфаты аммония и натрия, сода и серная кислота. Хорошие результаты дает также введение в сухую формовочную смесь поваренной соли и отбросного сульфита натрия, получающегося при производстве фенолов.

6. Заводские испытания, проведенные в литейных цехах автомобильных заводов Союза на большом количестве отливок, показали, что такой концентрат дает лучшие результаты, чем концентрат, получаемый из сульфитного щелока.

* Концентрат из сульфитно-спиртовой барды за последние годы получил широкий спрос в литейной промышленности, что позволяет решать вопрос о комплексном использовании сульфитных щелоков. *Примечание редактора.*

Редактор А. В. Бувельской.

1 изд. Тираж 1000. Подписано к печати 28/XI 1944 г. М—4744. Печ. листов 10,75. Авт. листов 10,25. 40000 зн., в печ. листе. Заказ № 1077.

2-я типография «Печатный Двор» им. А. М. Горького, треста «Полиграфкнига» ОГИЗа при СНК РСФСР. Ленинград, Гатчинская, 26.