

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«Київський політехнічний інститут»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
ДО ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ
І КОНТРОЛЬНИХ ЗАВДАНЬ
З ДИСЦИПЛІНИ «ТЕХНОЛОГІЯ ЦЕЛЮЛОЗИ »

для студентів спеціалізації 7. 091611. 02
“Хімічна технологія целюлозно-паперового виробництва”

Затверджено
на засіданні кафедри екології та
технології рослинних полімерів
Протокол № 11 від 25. 06. 03.

Київ 2003

Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт і контрольних завдань з дисципліни “Технологія целюлози” для студентів спеціалізації 7.091611. 02 “Хімічна технологія целюлозно-паперового виробництва”/

С.Ф. Примаков, Л. П. Антоненко, В. А. Барбаш, І. М. Дейкун, Р.І. Черьопкіна – К.: КПІ, 2003 - 71 с.

Укладачі: С.П. Примаков, канд. техн. наук, проф.

Л. П. Антоненко канд. хім. наук, доц.

В. А. Барбаш, канд. хім. наук, доц.

І. М. Дейкун, ст. викладач.

Р.І. Черьопкіна, асистент

Відповідальний редактор: М.Д.Гомеля

Рецензент: Ю.В. Князєв

1 ЗАГАЛЬНІ ВИМОГИ ДО ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

Лабораторні роботи з дисципліни "Технологія целюлози" істотно відрізняються від тих, котрі виконуються студентами на молодших курсах.

По-перше, ці роботи в багатьох випадках моделюють складні технологічні процеси і тому пов'язані з використанням автоклавів, розмелювального, відливного та іншого устаткування, що вимагає строгого дотримання правил експлуатації і техніки безпеки. Тому перед початком роботи студенти зобов'язані пройти загальний інструктаж з техніки безпеки в лабораторії целюлозно-паперового виробництва. Без зазначеного інструктажу і відповідного контрольного опитування студенти до роботи в лабораторії не допускаються.

По-друге, у зв'язку зі специфікою целюлозного виробництва, лабораторні роботи дуже різноманітні за змістом, більшість із них є досить трудомісткими, багатоопераційними і тривалими за часом, тому необхідна ретельна підготовка до них, ясне розуміння всіх операцій і чітка організація роботи.

По-третє, основною задачею цих робіт є не тільки оволодіння методами контролю якості основної сировини, хімікатів і готової продукції целюлозного виробництва, але і чітке розуміння впливу різних технологічних факторів на вихід і якість готової продукції, економіку виробництва, екологію навколишнього середовища й уміння регулювати їх у потрібному напрямку.

По-четверте, ці лабораторні роботи нерозривно пов'язані з набуттям студентами навичок науково-дослідної роботи з обраної спеціалізації, тому необхідне правильне планування і постановка цих робіт, щоб вони не були одноманітними, а носили характер наукового пошуку, який вимагає від студентів прояву їхньої ініціативи і самостійності.

До кожної роботи студент повинен готуватися самостійно шляхом попереднього складання протоколу, у якому потрібно коротко відбити теоретичні уявлення про відтворюваний технологічний процес, привести основні рівняння реакцій, методику експерименту, розрахункові формули, представити розрахунки витрат основних

реагентів і т.п.

Для ведення протоколу лабораторних робіт як робочий журнал рекомендується брати загальний зошит, всі основні записи робити тільки на правій сторінці, залишаючи ліву для допоміжних розрахунків, запису спостережень і відхилень від заданих умов і т.п.

У цьому журналі необхідно вказувати дату проведення експерименту й обов'язково фіксувати всі умови, за яких він проводився, щоб можна було, в разі потреби, точно відтворити отримані результати.

Готовність студента до лабораторної роботи перевіряється викладачем під час індивідуальної співбесіди чи в процесі колоквіуму.

Після обговорення результатів роботи і визнання її виконання, робота підписується викладачем і вважається виконаною.

2 ВИРОБНИЦТВО СУЛЬФІТНОЇ ЦЕЛЮЛОЗИ

2.1 Аналіз деревних трісок

Деревні тріски одержують шляхом подрібнення деревини в спеціальних рубальних машинах з наступним сортуванням. Якість трісок залежить насамперед від якості вихідної деревини, від виду рубальної машини і її технічного стану, а також від роботи сортувалок.

Тріски отримують, в основному, в деревнопідготовчому відділі підприємства подрібнюванням балансової деревини. Останнім часом на целюлозно-паперових підприємствах стали переробляти у великій кількості так звані "технологічні тріски", які одержують від різних деревнопереробних підприємств. Якість таких трісок, як правило, нижча, ніж одержуваних в деревнопідготовчому відділі целюлозно-паперового заводу.

Від якості трісок значною мірою залежать і вихід, і якість одержуваних волокнистих напівфабрикатів - целюлози, напівцелюлози і деревної маси.

Основні якісні показники трісок: породний склад, фракційний склад, характер відрубів (зрізу), вологість, вміст у трісках кори, лубу.

2.1.1. Визначення розмірів трісок. Розміри трісок дуже впливають на швидкість просочування їх варильними розчинами, на рівномірність провару, вихід і якість целюлози. Основним розміром

трісок є їх довжина вздовж волокон, тому що швидкість проникнення рідини у тріски в цьому напрямку приблизно в 15...20 разів більша, ніж у радіальному і тангенціальному. Звичайно довжина трісок складає 15...20 мм, товщина 2...3 мм і ширина 10...10 мм. Регульованим розміром є перший, і він досягається зміною виступу ножів на диску рубальної машини.

Для визначення розмірів трісок беруть близько 50 г відсортованих трісок і вручну вимірюють розміри кожної трісочки по трьох напрямках: довжині, ширині і товщині.

Середні розміри трісок по обмірюваному напрямку, мм:

$$L = \frac{\sum l_i}{n},$$

де l_i - розмір окремої тріски по обмірюваному напрямку, мм;

n - кількість обмірюваних трісок, шт.

2.1.2. Визначення фракційного складу трісок. Фракційний склад трісок визначають шляхом їх послідовного сортування через набір сит: перше - з отворами прямокутного перерізу 30х30 мм; друге - з отворами прямокутного перерізу 10х10 мм; третє - з круглими отворами діаметром 5 мм.

Для аналізу беруть на технічних терезах наважку трісок масою 500 г і просівають шляхом струшування через перше сито 30х30 мм. Залишок на ситі є крупними трісками (фракція 1), їх збирають і зважують. Далі тріски, що пройшли через перше сито, сортують через сито з отворами 10х10 мм. Залишок на цьому ситі є нормальними трісками (фракція 2), її збирають і зважують. Тріски, що пройшли через друге сито, сортують через сито з отворами діаметром 5 мм і одержують ще дві фракції: залишок на ситі - дрібні тріски (фракція 3) і тріски, які пройшли через сито - тирса (фракція 4).

Поділ трісок на фракції найкраще робити на спеціальному механічному ситовому аналізаторі, у якому сита встановлені одне під іншим і розподіл на фракції відбувається одночасно.

Вміст кожної фракції в трісках розраховують за формулами:

$$x_1 = \frac{p_1 \cdot 100}{p}; \quad x_2 = \frac{p_2 \cdot 100}{p}; \quad x_3 = \frac{p_3 \cdot 100}{p}; \quad x_4 = \frac{p_4 \cdot 100}{p},$$

де x_1, x_2, x_3, x_4 - вміст у трісках відповідно крупних, нормальних, дрібних трісок і тирси (фракції 1, 2, 3, 4), %;

p_1, p_2, p_3, p_4 - маса відповідних фракцій, г;

p - маса трісок, взятих для аналізу, г.

2.1.3. Визначення вологості трісок. Вологість трісок дуже впливає на процес просочення їх варильними розчинами, на концентрацію активних реагентів у процесі делігніфікації, а отже, на рівномірність провару, вихід целюлози і її якість. Тому тріски, що завантажуються в котел, повинні мати однорідну вологість, коливання по вологості не повинне перевищувати 5%.

Для визначення вологості беруть на технічних терезах наважку трісок масою 50...100 г, поміщають у порцелянову чашку і сушать у сушильній шафі при температурі 105...110 °С до постійної маси. Перше зважування роблять не раніш, ніж через 2 години після початку сушіння, друге - через 3 години. Сушіння продовжують доти, доки різниця по масі останніх зважувань не буде перевищувати 0,05 г.

Вологість трісок, %:

$$B = \frac{p_1 - p_2}{p_1} \cdot 100,$$

де p_1, p_2 - маса наважки трісок відповідно до і після висушування, г.

Коефіцієнт сухості трісок:

$$K_{\text{сух}} = \frac{p_2}{p_1}$$

2.1.4. Визначення вмісту кори в трісках. Кора є дуже небажаним компонентом трісок. При сульфітному варінні вона практично вся залишається в целюлозі і підвищує її засміченість. При лужному варінні кора значною мірою здатна переходити в розчин, але вона підвищує забруднення целюлози і збільшує витрату реагентів на варіння. Наявність кори в трісках приводить також до зниження виходу целюлози, тому що в корі міститься багато лігніну і мало целюлози.

Для визначення вмісту кори в трісках беруть 1 кг трісок, вручну відбирають із них всю кору і зважують.

Вміст кори в трісках, %:

$$K = \frac{p_2}{p_1} \cdot 100,$$

де p_1 - маса наважки трісок для аналізу, г;

p_2 - маса кори, г.

2.1.5. Визначення в трісках вмісту деревини листяних і хвойних порід. В основу даного методу аналізу покладена різна будова лігніну хвойних і листяних порід і його різні кольорові реакції щодо різних реагентів.

Для аналізу трісок за породним складом кладуть близько 50 г трісок в спеціальну ємність з монель-металевої сітки № 24 і поміщають її на 2 хв у порцеляновий стакан з 1%-м розчином перманганату калію, після чого ємність з трісками промивають водопровідною водою під краном до зникнення забарвлення перманганату. Потім цю ж ємність занурюють на 2 хв у 12%-й розчин соляної кислоти, знову промивають водою і занурюють на 1 хв у 1%-й розчин аміаку. Після такої обробки тріски різних порід деревини набувають різного забарвлення: тріски листяних порід пурпурово-червоне, хвойних порід - світло-коричнєве чи жовте.

Після цього тріски сортують за кольором на дві фракції і зважують кожен з них.

Вміст кожної фракції визначають за формулою:

$$x_1 = \frac{A \cdot 100}{A + B}$$

$$x_2 = \frac{B \cdot 100}{A + B} \quad \text{чи} \quad x_2 = 100 - x_1,$$

де x_1 - вміст трісок листяних порід (пурпурово-червоне), %;

x_2 - вміст трісок хвойних порід (світло-коричнєве чи жовте), %;

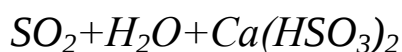
A - маса трісок листяних порід, г;

B - маса трісок хвойних порід, г.

2.2. Аналіз та приготування сульфітних варильних розчинів

У целюлозно-паперовому виробництві сульфітною кислотою прийнято називати водні розчини SO_2 , що містять бісульфіти кальцію, магнію, натрію чи амонію.

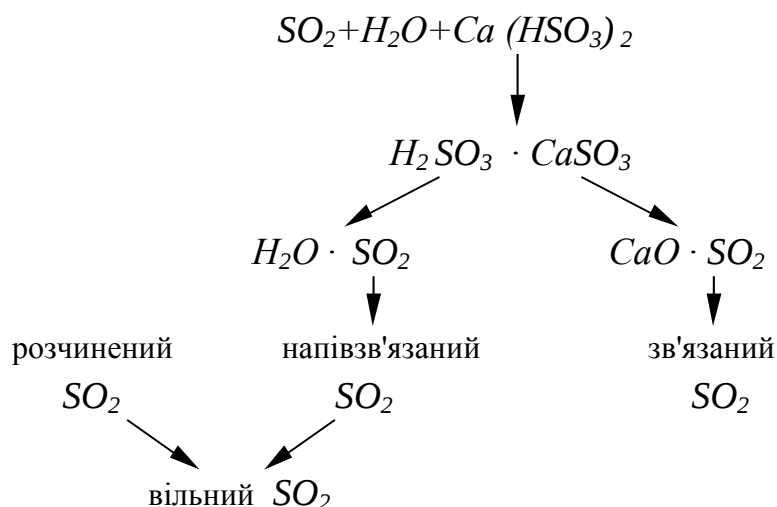
Схематичний склад кислоти, що містить, наприклад, бісульфіт кальцію (чи кальцієву основу) можна зобразити таким чином:



Склад кислоти звичайно характеризується вмістом у ній всього і зв'язаного SO_2 , а також значенням pH . Знаючи ці дані, можна легко розрахувати вміст у кислоті й інших компонентів: напівзв'язаного,

розчиненого (гідратованого) і вільного SO_2 , а також вміст основи.

Розрахунок цей можна легко зробити, представивши компоненти кислоти таким чином:



Зі схеми видно, що загальний вміст SO_2 у кислоті складається із розчиненого, напівзв'язаного і зв'язаного SO_2 .

Суму розчиненого і напівзв'язаного SO_2 прийнято називати вільним SO_2 , тому що ці види SO_2 виділяються з кислоти при нагріванні її до кипіння. Отже, загальний вміст SO_2 дорівнює сумі зв'язаного і вільного SO_2 . Вільний SO_2 - це сума розчиненого і напівзв'язаного SO_2 . Напівзв'язаний SO_2 дорівнює половині SO_2 , що міститься в бісульфіті.

В лабораторних умовах сульфітну кислоту отримують шляхом пропускання сірчистого газу через суспензії чи розчини відповідних основ.

Кількість і склад одержуваної кислоти вказується викладачем.

Наприклад, необхідно приготувати 5 л кислоти на кальцієвій основі, що містить 7% всього SO_2 і 1% зв'язаного SO_2 .

У даному випадку в об'ємі 5 л повинно міститися:

усього SO_2 - $5 \cdot 70 = 350$ г

у тому числі зв'язаного SO_2 - $5 \cdot 10 = 50$ г

вміст $CaO = 50 \cdot \frac{56}{64} = 43,75$ г.

Для приготування кислоти на кальцієвій основі можна використовувати вапно, крейду, мармур чи вапняк, що містять відому кількість CaO .

Необхідну наважку вапняку, що містить, наприклад, 54% CaO можна визначити в такий спосіб:

$$43,75 \cdot \frac{100}{56} \cdot \frac{100}{54} = 144,67 \text{ г.}$$

Цю наважку вапняку, подрібнену в порошок, потрібно помістити в поглинальну ємність місткістю 6...7 л і залити холодною водою, кількість якої визначається за різницею між загальною масою кислоти і вмістом у ній SO_2 і CaO :

$$5000 - 350 - 43,75 = 4606,25 \text{ г} \approx 4606 \text{ мл}$$

Поглинальну ємність закривають гумовою пробкою з двома скляними трубками і через неї повільно (2...3 бульбашки за 1 с) пропускають сірчистий газ з балона до одержання кислоти з потрібним вмістом SO_2 .

Готувати кислоту необхідно тільки у витяжній шафі.

Для зручності визначення моменту приготування кислоти з заданим вмістом SO_2 ємність з кислотою рекомендується установити на терези і пропускати газ до збільшення її маси на 350 г.

Схема установки для готування кислоти зображена на рис.1.

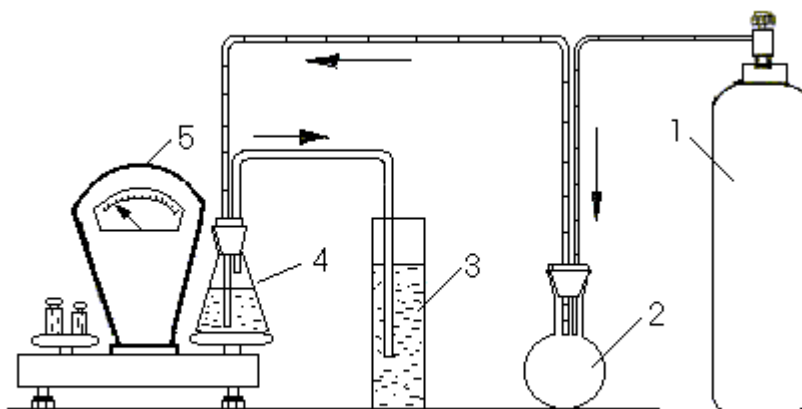
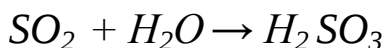


Рис.1.Схема приготування кислоти:

- 1 - балон з двоокисом сірки; 2 - порожня колба (бризкоуловлювач);
3 - гідрозатвор; 4 – поглинач (ємність з кислотою); 5 – терези

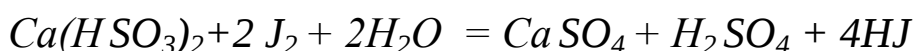
Взаємодія сірчистого газу з водою і вапняком відбувається за наступними реакціями:



Приготування кислоти на інших основах проводиться аналогічно. У цьому випадку застосовують суспензії *Mg*, розчини *Na₂CO₃*, *NaOH* чи *NH₄OH*.

Аналіз кислоти можна робити різними способами.

2.2.1. Визначення вмісту всього SO_2 в кислоті. Загальний вміст SO_2 у сульфітних варильних розчинах часто визначають найбільш простим методом йодометричного титрування в присутності крохмалю як індикатора. Цей метод ґрунтується на здатності йоду окислювати всі форми SO_2 до сірчаної кислоти чи до сульфатів за реакціями:



У конічну колбу об'ємом 200...250 мл наливають близько 50 мл дистильованої води, декілька крапель 0,2%-го розчину крохмалю і сюди ж з бюретки доливають 0,1 н. розчин йоду в кількості приблизно 50...75% загального об'єму, необхідного на титрування проби. Потім у колбу для титрування вносять піпеткою 1 мл аналізованої кислоти, занурюючи кінчик піпетки в рідину, і по краплях дотитровують 0,1 н. розчином йоду до синього забарвлення, що не зникає.

Вміст всього SO_2 у кислоті, г/л:

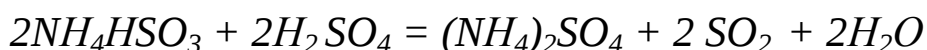
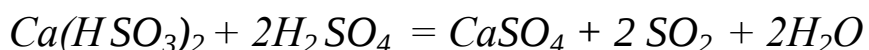
$$SO_2 = VKT \cdot 1000,$$

де *V* — загальна витрата розчину йоду на титрування, мл;

K - нормальність розчину йоду;

T — титр 1 н. розчину SO_2 , рівний 0,032.

2.2.2 Визначення вмісту зв'язаного SO_2 у кислоті. У випадку кислоти на кальцієвій чи магнієвій основі зв'язаний SO_2 найпростіше визначати за методом О.К.Гіллера. При наявності розчинних основ користуються методом, який ґрунтується на здатності сірчаної кислоти взаємодіяти з бісульфітами за реакціями:



У конічну колбу об'ємом 250...300 мл наливають близько 100 мл дистильованої води і точно 10 мл 0,1 н. розчину сірчаної кислоти, піпеткою вносять туди 1 мл досліджуваної кислоти, при цьому кінчик піпетки з кислотою занурюють у рідину. Розчин кип'ятять протягом 10 хв до повного видалення вільного SO_2 і SO_2 , що виділився в результаті взаємодії сірчаної кислоти з бісульфітами по приведених вище реакціях. Потім вміст колби швидко охолоджують до кімнатної температури, додають 2...3 краплі індикатора метилового червоного і титрують сірчану кислоту, що залишилася, 0,1 н. розчином $NaOH$ до переходу червоного кольору в жовтий.

Вміст зв'язаного SO_2 , г/л:

$$SO_2 = (V_1 K_1 - V_2 K_2) \cdot T \cdot 1000$$

де V_1 - кількість сірчаної кислоти, мл (10 мл);

K_1 - нормальність сірчаної кислоти;

V_2 - витрата розчину $NaOH$ на титрування, мл;

K_2 - нормальність розчину $NaOH$;

T - титр 1 н. розчину SO_2 , рівний 0,032.

Вміст основи розраховують, виходячи з еквівалентних мас відповідних основ і SO_2 :

$$CaO = \text{зв'язаний } SO_2 \cdot \frac{56}{64} = \text{зв'язаний } SO_2 \cdot 0,875$$

$$Na_2O = \text{зв'язаний } SO_2 \cdot \frac{62}{64} = \text{зв'язаний } SO_2 \cdot 0,969$$

$$Mg = \text{зв'язаний } SO_2 \cdot \frac{40}{64} = \text{зв'язаний } SO_2 \cdot 0,630$$

$$(NH_4)_2O = \text{зв'язаний } SO_2 \cdot \frac{52}{64} = \text{зв'язаний } SO_2 \cdot 0,813$$

2.2.3. Аналіз нейтрально-сульфітного розчину. Нейтрально-сульфітний розчин застосовується для отримання нейтрально-сульфітної напівцелюлози і хімічної деревної маси. У цьому розчині активними реагентами є Na_2SO_3 і Na_2CO_3 .

Вміст Na_2SO_3 можна визначити йодометричним методом, як при аналізі сульфитної кислоти:



У нейтрально-сульфітному розчині всі SO_2 знаходяться у вигляді зв'язаного SO_2 . Тому, знаючи вміст зв'язаного SO_2 , легко можна розрахувати вміст Na_2SO_3 за формулою:

$$Na_2SO_3 = \text{зв'язаний } SO_2 \cdot \frac{126}{64} = \text{зв'язаний } SO_2 \cdot 1,969,$$

де 126 і 64 - молекулярні маси відповідно Na_2SO_3 і SO_2 .

Для визначення вмісту в нейтрально-сульфітному розчині Na_2CO_3 необхідно розчин після визначення загального SO_2 знебарвити однією краплею 0,1 н. розчину тіосульфату, додати 2...3 краплі індикатора метилоранжу і титрувати 0,1 н. розчином $NaOH$ до жовтого забарвлення.

Вміст Na_2CO_3 у розчині, г/л:

$$Na_2CO_3 = (V_1K_1 - V_2K_2) \cdot T \cdot 1000$$

де V_1 - витрата розчину йоду на титрування, мл;

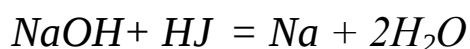
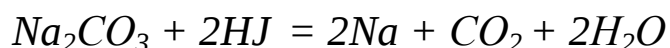
K_1 - нормальність розчину йоду;

V_2 - витрата розчину $NaOH$ на титрування, мл;

K_2 - нормальність розчину $NaOH$;

T - титр 1 н. розчину Na_2CO_3 , рівний 0,053.

Цей метод визначення Na_2CO_3 ґрунтується на наступних реакціях:



2.3 Варіння сульфітної целюлози

Сульфітним варінням прийнято називати процес делігніфікації деревини під впливом сульфітних варильних розчинів. Основною задачею варіння є розчинення лігніну й одержання в неушкодженному вигляді целюлозних волокон як структурних елементів рослинної тканини, названих по способу отримання сульфітною целюлозою.

2.3.1 Проведення варіння. Лабораторні варіння проводяться в кислототривких сталевих автоклавах місткістю 5...6 л, обладнаних примусовою циркуляцією і електрообігрівом чи за завданням керівника - у батарейних автоклавах місткістю 0,4...1,0 л, що обігріваються повітрям чи занурюються в масляну чи гліцеринову баню.

Схема лабораторної установки для варіння в автоклаві місткістю 6 л показана на рис.2.

Перед проведенням варіння студенти обов'язково повинні пройти спеціальний інструктаж з техніки безпеки при роботі з

автоклавами. Без інструктажу робота з автоклавами категорично забороняється.

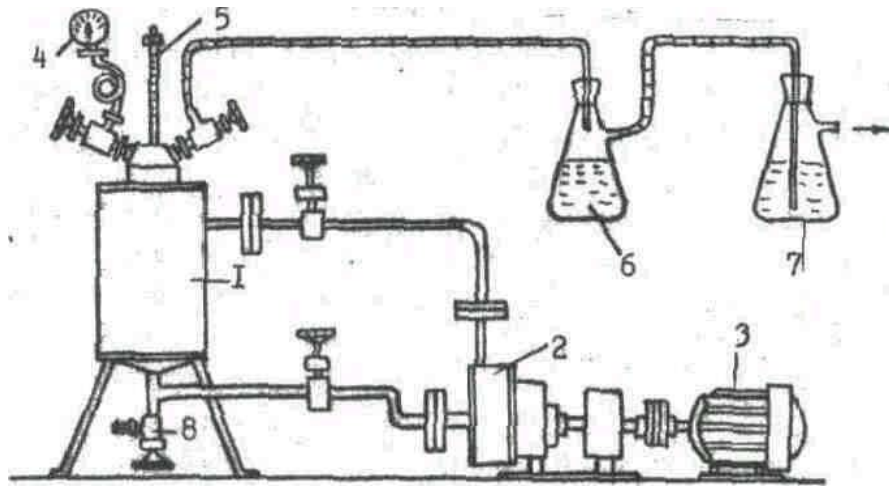


Рис.2. Схема установки для варіння целюлози:
1- автоклав; 2 - циркуляційний насос; 3 – електродвигун; 4 - манометр; 5 – термометр; 6 – бризкоуловлювач; 7 - поглинач двоокису сірки, 8 - нижній штуцер

Перед завантаженням трісок на дно автоклава кладуть сітку з кислототривкої сталі з діаметром отворів 2...3 мм для запобігання забивання отвору нижнього забірної штуцера. Після цього автоклав завантажується трісками, попередньо відсортованими і зваженими на технічних терезах. На тріски, для запобігання їх спливання, кладуть спеціальний перфорований диск, і автоклав закривають кришкою. Перед установкою кришки варто ретельно очистити свинцеву прокладку від залишків трісок і тирси. Затягувати гайки потрібно обережно і поступово, не підряд, а хрест-навхрест, щоб не було перекосу кришки. Після цього встановлюють контактний термометр, попередньо заповнивши кишеню термометра гліцерином.

Заповнювати автоклав кислотою потрібно тільки після закриття кришки. Цю операцію найкраще робити за допомогою спеціального насоса, а при його відсутності можна засмоктати кислоту і водоструминним насосом, приєднавши його до колби, як показано на рис.2. Момент повного заповнення автоклава кислотою відзначається її появою в бризкоуловлювачі. Після цього закривають відповідні

штуцера і включають електрообігрів, що здійснюється строго за заданим режимом.

Заданий температурний графік варіння викреслюється заздалегідь, в процесі варіння через кожні 10...15 хв його коригують за допомогою контактного термометра, з'єданого через спеціальне реле з електрообігрівом автоклава. На графіку фіксуються температура і тиск.

Допустимий тиск у лабораторному автоклаві зафіксований червоною рисою на манометрі, і він звичайно не перевищує 0,8...1,0 МПа. Для запобігання подальшого підвищення тиску в автоклаві з нього необхідно періодично робити неглибокі здувки газу (обережно під витяжною шафою в поглинач із щолоком шляхом відкривання на 0,5...1 оберт штуцера в кришці автоклава). Процес варіння контролюється за показниками термометра, манометра, а також за змінами титру і кольору щолоку.

Проби щолоку відбирають дуже обережно через нижній штуцер і обов'язково через холодильник.

Відбір щолоку на аналіз студенти роблять:

- 1) після закриття кришки і 5-хвилинної роботи циркуляції;
- 2) після досягнення температури просочення;
- 3) після закінчення просочення;
- 4) після досягнення кінцевої температури варіння;
- 5) після заданого часу варіння на кінцевій температурі.

У щолоку, що відбирається, звичайно визначають вміст загального і зв'язаного SO_2 . Отримані дані зводять у таблицю.

По закінченні процесу варіння через верхній штуцер відбувається кінцева газова здувка через холодильник. Тривалість здувки газу - 15...20 хв. Після здувки газу до 0,1 МПа дозволяється починати відбір щолоку через нижній штуцер.

Конденсат і щолок, що перекидається, із здувочними газами збирається в бризкоуловлювачі і потім змішується із відпрацьованими щолоками.

Після зниження тиску в автоклаві до атмосферного і зниження температури нижче 100°C дозволяється відкривати кришку автоклава.

Перед розгвинчуванням гайок кришки автоклава необхідно зняти термометр, щоб випадково його не зіпсувати.

Після відкриття кришки масу в автоклаві на 5 хв заливають

теплою водою і проводять її попереднє дифузійне промивання, після чого слабкий щолок видаляють з автоклава через нижній штуцер.

Потім целюлозу спеціальним черпаком вивантажують у емальовану каструлю чи в іншу посудину місткістю близько 10 л, а автоклав наполовину заповнюють водою і включають циркуляційний насос на 1...2 хв для промивання системи, після чого видаляють промивну воду, а залишки волокна на нижній сітці приєднують до загальної кількості маси після варіння.

Зразок схеми запису в лабораторному журналі при варінні целюлози

Порода деревини	- тополя, ялина і т. д
Вологість трісок	- 20,0%; $K_{\text{сух}} = 0,80$
Середні розміри трісок	- 20x20x3 мм
Завантажено трісок: повітр. сух.	- 850,0 г
абс. сух.	- $850 \cdot 0,80 = 680$ г
Вологи в трісках	- 170 г
Залито варильної кислоти на натрієвій основі	- 3910 мл
Склад кислоти:	
вміст усього SO_2	- 80,0 г/л
зв'язаного SO_2	- 10,0 г/л
Na_2O	- $10 \cdot 0,97 = 9,7$ г/л.

Гідромодуль варіння (з урахуванням вмісту води в трісках):

$$M = \frac{3190 + 170}{680} = 6,0$$

Задано на варіння, у відсотках від абсолютно сухої сировини:

$$\text{загального } SO_2 = \frac{391 \cdot 80 \cdot 100}{680} = 46,0\%$$

$$Na_2O = \frac{391 \cdot 9,7 \cdot 100}{680} = 5,6\%$$

Заданий температурний режим варіння, год-хв:

підйом температури від 20 до 105 °С.	1-30
просочення при температурі 105 °С.	1-30
підйом температури до 135 °С.	1-30
варіння при температурі 135 °С.	1-30

загальний час варіння. 5-45

2.3.2.Промивання, сортування і визначення виходу целюлози.

Остаточне промивання звареної целюлози виконується в процесі сортування в лабораторному зціднику під дією струменя води з водопровідного крана. Зцідник складається з двох сит, вставлених одне в інше, верхнє сито має діаметр отворів 2...3 мм і призначене для уловлювання костриці і непровару, а нижнє сито із сітки № 40 служить для збору промитої і відсортованої целюлози.

Зварену целюлозу невеликими порціями переносять на верхнє сито і на ньому, у випадку потреби, злегка сепарують рукою і ретельно промивають зі шланга струменем води невеликого напору до повного проходження волокна в нижнє сито. Після кожного промивання сита звільняють від маси, причому непровар і відсортовану масу збирають окремо, і процес продовжується, поки не буде відсортована вся маса після варіння. Завантажувати багато маси в зцідник не потрібно, тому що це буде уповільнювати процес сортування. Не слід також давати великий напір води, тому що це призведе до додаткових відмивань волокна та збільшить забруднення целюлози.

Після закінчення сортування целюлозу невеликими порціями рівномірно віджимають через рушник чи вручну, зневоднюють протягом 5 хв у лабораторній центрифугі і зважують на технічних терезах.

Після зважування відбирають середню пробу целюлози (близько 10 г) для визначення її сухості.

Непровар весь збирають в одну порцелянову чашку і сушать, спочатку на повітрі, а потім у сушильній шафі до абсолютно сухого стану.

Після одержання даних про сухість целюлози і кількість непровару розраховують вихід сортованої целюлози, непровару і загальний вихід у відсотках від абсолютно сухої сировини.

Наприклад, кількість віджатої целюлози - 1050 г.

Коефіцієнт сухості її $K_{\text{сух}} = 0,35$.

Маса абс. сух. целюлози - $1050 \cdot 0,35 = 367,5$ г.

Маса абс. сух. непровару - 7,2 г.

Вихід сортованої целюлози - $\frac{367,5 \cdot 100}{680} = 54,00\%$.

Вихід непровару - $\frac{72 \cdot 100}{680} = 1,06\%$.

Загальний вихід - $54,00 + 1,06 = 55,06\%$.

Непровар до загального виходу - $\frac{1,06 \cdot 100}{55,06} = 1,92\%$.

2.3.3. Визначення ступеня провару целюлози. Ступінь провару целюлози є одним з найважливіших показників, що характеризують повноту видалення лігніну з рослинної сировини в процесі варіння і тому від цього показника залежать багато фізико-хімічних властивостей технічної целюлози.

Ступінь провару целюлози прийнято визначати наступними двома способами: визначенням перманганатного числа (по Б'єркману) і ступеня делігніфікації (по Каппа). Останній метод є міжнародним стандартом для визначення ступеня провару целюлози і напівцелюлози.

Визначення перманганатного числа

Перманганатним числом прийнято називати кількість мілілітрів 0,02 н. розчину $KMnO_4$, які пішли на окислення лігніну в кислому середовищі, що міститься в 2 г абс. сух. целюлози протягом 30 с при кімнатній температурі - $(20 \pm 5) ^\circ C$. Спосіб придатний для целюлоз, що містять порівняно невелику кількість лігніну.

З підготовленої проби целюлози беруть з точністю до 0,01 г наважку, що містить 2 г абс. сух. волокна, вносять її в склянку місткістю 750...800 мл і заливають точно 100 мл дистильованої води. Склянку підставляють під стандартну мішалку типу СЛМ-2, що робить (1000 ± 50) об/хв і вміст перемішують протягом 2 хв до зникнення грудочок. Потім швидко доливають попередньо відміряні в одну склянку 30 мл 0,1 н. розчину $KMnO_4$ і 5 мл 1 н. розчину H_2SO_4 , одночасно включаючи секундомір. Склянку споліскують 20 мл води і зливають її в реакційну суміш з целюлозою.

Після закінчення 30 с реакцію окислення лігніну припиняють швидким доливанням зі склянки точно 100 мл 0,02 н. розчину сульфатів двохосновного заліза й амонію (солі Мора) $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$. Склянку споліскують 40 мл води, додають її в реакційну склянку і перемішують ще 10...15 с.

Перманганат, що не прореагував з лігніном, окислює двохвалентне залізо до трьохвалентного за реакцією:



Потім вміст склянки з волокном переносять на лійку зі скляним фільтром № 1 і фільтрують у суху колбу Бунзена за допомогою водоструминного насоса. Відбирають піпеткою 100 мл фільтрату й відтитровують надлишок солі Мора 0,02 н. розчином $KMnO_4$ до першої появи рожевого забарвлення.

Розрахунок роблять таким чином.

Взято для окислення лігніну 30 мл 0,1 н. розчину $KMnO_4$, внесено води на сепарування целюлози - 100 мл і на ополіскування перманганату – 20 мл. Загальний об'єм розчину перманганату калію з урахуванням розведення водою складає $30 + 100 + 20 = 150$ мл. Концентрація його в момент окислення лігніну буде 0,02 н.

$$\frac{30 \cdot 0,1}{150} = 0,02$$

Загальний об'єм розчину після припинення реакції окислення доливанням солі Мора і споліскування її залишків водою складає:

150 мл - 0,02 н. розчин $KMnO_4$,
 5 мл - 1 н. розчин H_2SO_4
 100 мл - 0,02 н. розчин солі Мора
 40 мл - вода на споліскування солі Мора
 5 мл - волога в зразку целюлози

300 мл - загальний об'єм

Кількість води в наважці целюлози може бути різною в залежності від її вологості, тому її потрібно враховувати при розрахунку кількості води, використаної для споліскування склянки з-під розчину солі Мора.

Кількість води для споліскування солі Мора визначається за різницею:

45 - a , де a - кількість вологи в наважці целюлози.

Перманганатне число обчислюють за формулою:

$$P = 150 - (100 - 3V),$$

де V - кількість 0,02 н. розчину $KMnO_4$, яка пішла на зворотнє титрування, мл.

Якщо застосовувані розчини мають поправки до нормальності, це

необхідно враховувати, і розрахунок проводити за формулою:

$$П = (30 K_1 + 120) - (100 K_2 - 3 VK_3),$$

де K_1 , K_2 , K_3 - поправочні коефіцієнти відповідно 0,1 н. розчину $KMnO_4$, 0,02 н. розчину солі Мора, 0,02 н. розчину $KMnO_4$.

При аналізі м'якої целюлози витрата перманганату незначна і на відновлення його надлишку береться 120...150 мл розчину солі Мора. Тому для м'якої целюлози формула повинна бути змінена. Наприклад, якщо взяти 150 мл солі Мора:

$$П = 150 - (150 - 3,5 V)$$

Роблять два паралельних дослідження, за результат береться середнє значення. Розбіжність між паралельними дослідженнями не повинна перевищувати трьох одиниць.

Примітка. Розчини марганцевокислого калію і солі Мора відмірюють бюретками, воду - мірним циліндром на 100 мл.

Визначення ступеня делігніфікації

Ступінь делігніфікації целюлози чи напівцелюлози (по Каппа) характеризується кількістю мілілітрів 0,1 н. розчину $KMnO_4$, що йде на окислення лігніну, який міститься в 1 г абс. сух. волокна протягом 10 хв при температурі 25 °С і витраті перманганату 50% від заданного.

Це - найбільш точний і швидкий непрямий метод визначення лігніну, тому що між числом Каппа і вмістом лігніну існує майже прямолінійна залежність.

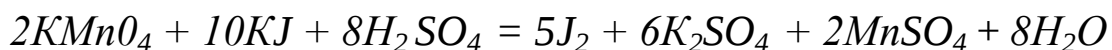
Перше визначення проводять з метою знаходження потрібної наважки целюлози для аналізу, при якому витрачається 30...70% перманганату від заданного. Чим гірше проварена целюлоза, тим меншою повинна бути наважка.

При відомому приблизному вмісті лігніну наважку целюлози можна визначити з табл.1.

Підготовлену наважку целюлози, взятую з точністю до 0,0002 г, розбивають у 250 мл дистильованої води в мішалці-гідророзбивачі до зникнення грудочок, уникаючи розрізання волокон. Отриману масу переносять у реакційну склянку місткістю 1 л. Посудину ретельно споліскують 100 мл дистильованої води, яку також виливають у реакційну склянку. Пробу целюлози в склянці розмішують мішалкою

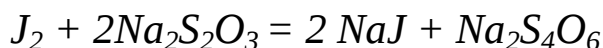
до зникнення грудочок маси. Не перериваючи перемішування маси, доливають до неї суміш, що складається з 50 мл 0,1 н. розчину $KMnO_4$ і 50 мл 4 н. розчину H_2SO_4 , попередньо відміряних в склянку. Склянку з-під суміші споліскують 50 мл дистильованої води, яку також виливають у реакційну склянку, загальний об'єм рідини в якій повинен складати точно 500 мл. Через 5 хв із моменту приливання розчину вимірюють температуру реакційної суміші, яка повинна знаходитися у межах $(20 \pm 5) ^\circ C$.

Точно через 10 хв від початку реакції в реакційну склянку додають з мірного циліндра 10 мл 1 М розчину KJ для припинення реакції окислення лігніну за рахунок відновлення перманганату йодистим калієм за реакцією:



Не припиняючи перемішування, вільний йод, що виділився, титрують 0,2 н. розчином $Na_2S_2O_3$ до солом'яного кольору, потім додають 5...10 крапель 0,5%-го розчину крохмалю як індикатор і продовжують титрування до знебарвлення суміші.

Реакція взаємодії йоду із тіосульфатом натрію:



Таблиця 1- Маса наважки абс. сух. целюлози (напівцелюлози) для визначення ступеня делігніфікації при відомому вмісті лігніну

Поглинання перманганату, %	Лігнін %	Наважка (г) при вмісті лігніну (%)									
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	0			2,35	1,55	1,15	0,92	0,76	0,65	0,57	0,50
50				4,10	2,67	2,00	1,60	1,34	1,14	0,99	0,88
70				6,20	4,10	3,05	2,45	2,00	1,73	1,50	1,35
30	10	0,45	0,41	0,37	0,35	0,32	0,30	0,28	0,26	0,25	0,24
50		0,79	0,71	0,65	0,60	0,56	0,52	0,49	0,46	0,43	0,41
70		1,20	1,09	0,99	0,92	0,85	0,79	0,74	0,70	0,66	0,62
30	20	0,22	0,21	0,20							
50		0,39	0,37	0,35							
70		0,59	0,56	0,53							

Паралельно визначають витрату тіосульфату натрію на титрування холостої проби.

При дослідженні напівцелюлози беруть 100 мл 0,1 н. розчину $KMnO_4$, 100 мл 4 н. розчину H_2SO_4 і 20 мл 1 М розчину KJ . Загальний

об'єм рідини повинен складати 1000 мл, інші умови залишаються незмінними.

При дослідженні целюлози з невеликим вмістом лігніну аналіз варто виконувати відповідно вимогам ГОСТ 10070-74.

Ступінь делігніфікації целюлози:

$$x = \frac{V_d}{m} [1 + 0,013(25 - t)],$$

де V - витрата 0,1 н. розчину $KMnO_4$, мл:

$$V = \frac{(V_1 - V_2) H}{0,1},$$

V_1 - об'єм 0,2 н. розчину $Na_2S_2O_3$, витрачений на титрування холостої проби;

V_2 - об'єм 0,2 н. розчину $Na_2S_2O_3$, витрачений на титрування аналізованої проби з наважкою целюлози, мл;

H - нормальність розчину $Na_2S_2O_3$;

D - коефіцієнт перерахування на 50%-ві витрати марганцевокислого калію, що залежить від V (визначають з табл.2);

m - маса наважки абс. сух. целюлози, г;

t - середня температура реакційної суміші, °C.

При визначенні ступеня делігніфікації напівцелюлози коефіцієнт перерахунку знаходять також за табл.2, але в цьому випадку V - отриману витрату $KMnO_4$ - ділять навпіл.

Таблиця 2 - Значення поправочного коефіцієнта d до визначення ступеня делігніфікації

Поглинання перманганату, мл	Поглинання перманганату, мл									
	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5
15	0,958	0,960	0,962	0,964	0,966	0,968	0,970	0,973	0,975	0,977
20	0,979	0,981	0,983	0,985	0,987	0,989	0,991	0,994	0,996	0,998
25	1,000	1,002	1,002	1,004	1,006	1,009	1,011	1,015	1,017	1,019
30	1,022	1,024	1,026	1,028	1,030	1,033	1,035	1,037	1,039	1,042

35	1,044									
----	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--

За остаточний результат приймають середнє арифметичне з двох визначень.

При ступеню делігніфікації менше 100 результати досліджень округляють з похибкою не більше 0,1; розбіжності, що допускаються між паралельними визначеннями, не повинні перевищувати 0,5 одиниці.

При ступеню делігніфікації більше 100 результати досліджень округляють з похибкою не більше 1, розбіжності, що допускаються між паралельними визначеннями не повинні перевищувати 2 одиниці.

Щоб одержати 50%-і витрати марганцевокислого калію на окислення зразка целюлози, його масу визначають за формулою:

$$m_{50} = m_x \frac{50}{x}$$

де m_{50} - маса наважки для 50%-го поглинання марганцевокислого калію, г;

m_x - маса наважки целюлози при x %-ному поглинанні марганцевокислого калію на досліджувану наважку;

x - витрати перманганату калію на наважку, що досліджується, m_x , %.

При вмісті лігніну 2...16% між ступенем делігніфікації целюлози і вмістом в ній лігніну існує прямолінійна залежність. Тому, знаючи ступінь делігніфікації, можна легко визначити кількість лігніну у волокнистому напівфабрикаті за рівняннями, %:

для сульфітної целюлози

$$L = x \cdot 0,17\%;$$

для сульфатної целюлози

$$L = x \cdot 0,15\%;$$

для напівцелюлози

$$L = x \cdot 0,16\%;$$

де x - ступінь делігніфікації.

2.3.4. Розмелювання целюлози і виготовлення із неї відливок для фізико-механічних випробувань. Для приготування відливок із целюлози можна використовувати суху чи вологу целюлозу. Для досліджень необхідно взяти наважку масою 16 г у перерахунок на абс. сух. масу. У випадку сухої целюлози цю наважку варто вручну

розірвати на шматочки площею близько 10 см^2 і залити дистильованою водою для набрякання. Температура води повинна бути $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$, час набрякання - не менше 2 год, кількість води, що заливається, повинна бути такою, щоб концентрація маси складала 6% (загальний об'єм маси повинен бути 267 мл).

Набряклу целюлозу додатково розривають вручну на шматочки розміром приблизно $1 \times 1 \text{ см}$, кількісно переносять у стакан відцентрово-розмелювального апарата (ВРА) і рівномірно вкладають її навколо дисків, які розмелюють. Температура маси перед розмелюванням - $(18 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

Розмелювальні стакани вставляють у гнізда ВРА строго симетрично, наприклад, 6 стаканів, 3 стакани (через один), 4 чи 2 стакани в діаметрально протилежних гніздах. Кожен стакан закривають тільки своєю кришкою і вставляють у відповідні номери гнізд. Необхідно звернути увагу на стан гумової прокладки і надійність затягування їхніх болтів.

Категорично забороняється вести розмелювання при відкритій кришці кожуха ВРА і різко збільшувати число обертів. Відкривати кришку ВРА можна тільки після повної зупинки ротора апарата.

Розмелювання ведеться при частоті обертання ротора $(2,50 \pm 0,05) \text{ с}^{-1}$ або $(150 \pm 3) \text{ об/хв}$. Частоту обертання ротора ВРА періодично перевіряють тахометром. Тривалість розмелювання залежить від виду целюлози і звичайно ведеться до досягнення ступеня млива $(60 \pm 2) ^\circ\text{ШР}$.

Ступінь млива періодично контролюється шляхом відбору спеціальним ковшиком проби маси (2 г у перерахуванні на абс. сух. волокно). У цих випадках масу після визначення ступеня млива кожного разу приєднують до вихідної проби, витримуючи при цьому сталість її концентрації.

При досягненні заданого ступеня млива (чи заданої тривалості розмелювання), волокнисту суспензію з будь-якого розмелювального стакану кількісно переносять у спеціальний лабораторний дезінтегратор, розбавляють водою до 2000 мл (концентрація маси - 0,8%) і сепарують до рівномірного розподілу волокон протягом 2 хв. Температура води - $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$.

Після дезінтегратора суспензію переносять у розподільний апарат, розбавляють водою до 6670 мл (концентрація 0,24%), ретельно

перемішують і відбирають 2 рази по 835 мл для визначення ступеня млива і 5 разів по 1000 мл - для приготування відливок.

Маса перших двох проб по 835 мл повинна бути по 2 г, а інших проб - по 2,4 г абс. сух. волокна.

Для визначення ступеня млива відібрані проби суспензії поміщають у вимірювальний циліндр і доливають водою до 1000 мл. Температура суспензії повинна бути $(20 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

Ступінь млива маси визначають на апараті СР-2. Для цього закривають ущільнювальний конус, заливають суспензію в циліндр апарата і через 5 с піднімають ущільнювальний конус. Ступінь млива маси визначають з похибкою не більш $1 ^\circ\text{ШР}$.

Відливки целюлози виготовляють на апараті типу Рапід-Кеген чи ЛА конструкції ВНПО бумпрома. Спочатку в завантажувальну камеру заливають воду до 4000 мл, потім 1000 мл суспензії із вмістом 2,4 г абс. сух. волокна, розбавляють водою до 8000 мл і перемішують до рівномірного розподілу волокон по всьому об'єму камери.

Зневоднювання спочатку виконують за допомогою спускного крана апарата, а далі включають вакуум 26,6 кПа (близько 200 мм рт.ст) та продовжують зневоднювання протягом 10 с.

Потім відкривають камери і на вологому відливкові роблять мітку, накладають на відлинок спеціальний лист картону діаметром 240 мм (маса 1 м^2 – 200 г, проклеїка не менш 2 мм, однобічна гладкість не менш 100 с), двічі прокатують без натиску віджимним валком і знімають відлинок із сітки.

На відлинок накладають лист паперу діаметром 205 мм (маса 1 м^2 паперу - 60...70 г, проклеїка не менш 1,25 мм, гладкість не менше 120 с) і відлинок, що знаходиться між картоном-носієм і листом паперу, поміщають у вакуум-сушильну камеру при включеному вакуум-насосі під розрідженням 96 кПа (720 мм рт.ст.) і температурі $(96 \pm 1) ^\circ\text{C}$. Допускається сушіння відлинок на листовідливній сітці, поміщаючи її у вакуум-сушильну камеру за тих самих умов.

Тривалість сушіння - не менш 4...5 хв. Кожен відлинок зважують окремо. Маса відливка в розрахунку на 1 м^2 в абс. сух. стані повинна бути (75 ± 1) г. Для визначення фізико-механічних показників відбирають відливки з рівномірним просвітом.

Перед фізико-механічними дослідженнями відливки кондиціонують до рівномірної вологості не менше - 2,5 год при відносній вологості повітря $(65 \pm 2)\%$ і температурі $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

Для целюлозних відливків звичайно визначається:

- 1) маса 1 м², г;
- 2) товщина, мкм;
- 3) щільність, г/см³;
- 4) розривна довжина, м;
- 5) розтягування чи подовження целюлози до моменту розриву, %;
- 6) опір зламові, число подвійних перегинів;
- 7) опір продавлюванню, Па;
- 8) опір роздиранню, Н (гс).

Будова приладів і методика визначення зазначених фізико-механічних показників целюлози такі ж, як і при дослідженні паперу. Будова і робота апарата типу ЛА викладені окремо.

2.3.5 Визначення фізико – механічних показників целюлози.

Перед визначенням показників міцності одержаних целюлозних відливків визначається їхня маса 1 м² у г, товщина в мкм і щільність у г/см³. Для цього береться не менш 10 відливків (для навчальних цілей може бути використана і менша їх кількість).

Масу 1 м² відливка целюлози визначають за формулою:

$$g = \frac{P}{S},$$

де P – середня маса одного відливка, г;

S – площа відливка, м² ($S = 0,031$ м²).

Товщина відливків визначається товщиноміром індикаторним при тиску 0,1 МПа на виміряну площу 1 м².

Щільність обчислюють за формулою:

$$\gamma = \frac{g}{h},$$

де γ – щільність, г/см³;

g – маса 1 м² відливка, г;

h – товщина в мкм.

Після зазначених визначень целюлозні відливки розрізаються відповідно до розмірів, зазначених на рис.3.

Міцність на розрив визначається за допомогою динамометра РМБ – 30-2М або іншого типу, принцип роботи яких однаковий. При дослідженні целюлозних відливків відстань між затискачами динамометра встановлюється на 100 мм.

Міцність на розрив виражається величиною розривного зусилля в ньютонх із указанням ширини смужки чи показником розривної

довжини в метрах (чи кілометрах), тобто такою розрахунковою довжиною смужки целюлози, при якій вона, будучи вільно підвішеною за один кінець, розривається в місці підвісу під дією сили власної ваги.

Виходячи з визначення поняття розривної довжини можна скласти співвідношення (формула Гойера):

$$\frac{L}{l} = \frac{P}{p}, \quad \text{звідки} \quad L = \frac{P \cdot l}{p}$$

де L – розривна довжина, м;
 l – довжина смужки, м ($l = 0,1$ м);
 P – розривне зусилля, гс;
 p – маса випробуваної смужки, г.

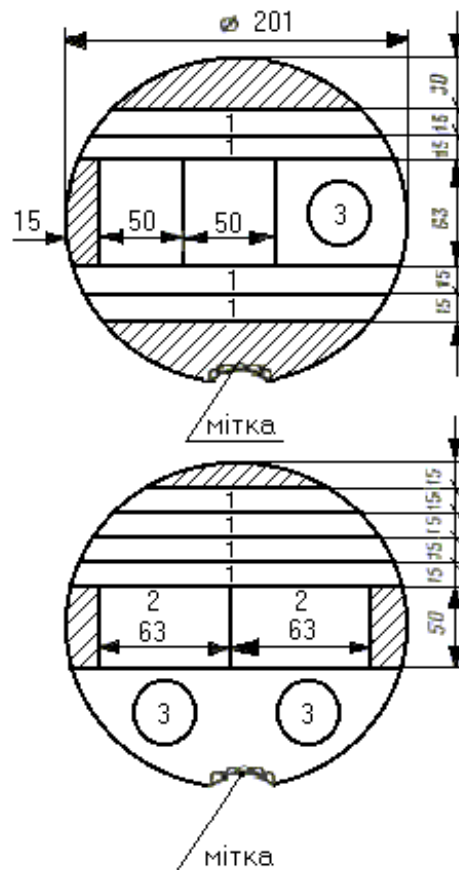


Рис.3. Схема нарізання зразків для фізико-механічних досліджень целюлози:

1 - зразки для визначення опору розриву при розтягуванні і міцності на злам; 2 – визначення опору роздиранню; 3 – зразки для визначення опору

продавлюванню

Результат округляють з точністю до 50 при $L = 5000$ м, і до 100 при L понад 5000 м.

Останнім часом часто міцність на розрив виражають як питомий опір розривові, як індекс міцності при розтягуванні чи як границю міцності при розтягуванні.

Питомий опір розриву (F_{num}) у кН/м (кгс/мм) обчислюють за формулою:

$$F_{num} = \frac{F}{b}$$

де F – руйнівне зусилля, Н (кгс) (1 кгс = 9,81 Н);

b – ширина зразка, мм ($b = 15$ мм).

Індекс міцності при розтягуванні (I_F) у Н/(м·г) (кгс/(м·г)) обчислюють за формулою:

$$I_F = \frac{F_{num}}{g} \cdot 10^3,$$

де F_{num} – питомий опір розриву, кН/м (кгс/мм);

g – маса відливка целюлози площею 1 м^2 , г.

Примітка. Числове значення індексу міцності Н·г/м дорівнює числовому значенню розривної довжини в метрах, помноженому на коефіцієнт $9,81 \cdot 10^3$.

Границя міцності при розтягуванні (σ) у МПа (кгс/мм²) обчислюється за формулою:

$$\sigma = \frac{F}{b \cdot h},$$

де F – руйнівне зусилля, Н(кгс);

b – ширина зразка, мм;

h – товщина зразка, мм.

Міцність на злам при багаторазових перегибах (число подвійних перегинів) визначається на приладі И-1-2 при максимальному натягу зразка 9,81 Н(1 кгс).

Для дослідження береться зразок (шириною 15 мм і довжиною 100 мм) і закріплюється в затискачах так, щоб він не вислизав під час іспитів. Число подвійних перегинів відраховують по лічильнику.

Середнє арифметичне десяти досліджень округляють до цілих чисел, зазначених нижче

1 – при числі перегинів до 100
 10 – понад 100 до 1000
 100 - понад 1000.

Опір роздиранню визначається на приладі Р-1 (типу Ельмендорфа) чи РБ. Дія цих приладів ґрунтується на принципі падаючого маятника і полягає у визначенні величини зусилля, витраченого на роздирання зразка на визначену довжину ($43 \pm 0,5$ мм), рахуючи від кінця поперечного надрізу, зробленого закріпленням на приладі ножом.

Для дослідження беруть чотири (чи іншу кількість) зразки, встановлюють їх у затискачі до упору, закріплюють їх і надрізають за допомогою ножа.

Різким натисканням на гальмо приладу звільняють маятник, який при падінні роздирає зразки. По шкалі роблять відлік показів, зафіксованих стрілкою. Покази повинні знаходитись в межах від 20 до 80% шкали маятника.

Абсолютний опір роздиранню (E) у мН (гс) обчислюють за формулою:

$$E = \frac{z \cdot c}{n},$$

де z – середнє арифметичне показів по шкалі;
 c - ціна поділок шкали, мН(гс);
 n – кількість досліджуваних зразків.

Індекс опору роздиранню (X) у мН (гс) обчислюють за формулою:

$$X = \frac{E}{g},$$

де g – маса відливка целюлози площею 1 м^2 , г.

Опір продавлюванню визначають на приладі ПР-1 (типу Мюллена) чи ПГБ. Метод визначення опору продавлюванню ґрунтується на вимірюванні гідростатичного тиску, при якому зразок у формі кружка діаметром $30,5 \pm 0,025$ мм руйнується.

Абсолютний опір продавлюванню (P_0) у кПа (кгс/см²) обчислюють за формулою:

$$P_0 = \frac{S_p}{n},$$

де S_p – сума показань манометра всіх випробувань, кПа (кгс/см²);
 n - кількість виконаних випробувань.

Індекс продавлюванню (I) у кПа/м (кгс/см²·г) обчислюють за

формулою:

$$I = \frac{P_0}{g},$$

де g – маса відливка целюлози площею 1 м^2 , г.

2.4 Аналіз відпрацьованого сульфітного щолоку

У відпрацьованому сульфітному щолоці, в залежності від умов варіння, міститься приблизно 45...55% органічних компонентів деревини, які зазнали значних змін в процесі делігніфікації. Основними компонентами є дуже неоднорідні за молекулярною масою і ступенем сульфування лігносульфонові кислоти (та їх солі) і цукри. У щолоці міститься також значна кількість інших органічних компонентів, таких як фурфурол, оцтова, мурашина, альдонові та вуглевод-сульфонові кислоти, метанол, фенол і ін. Крім того, у щолоці є і мінеральні речовини, склад і кількість яких залежить від складу варильної кислоти і зольності вихідної деревини.

Використання зазначених компонентів відпрацьованих щолоків дозволяє збільшити економічну ефективність сульфітного способу виробництва целюлози і захистити навколишнє середовище від виробничих стоків, що нині набуває першочергового значення.

З відпрацьованих щолоків отримують у великій кількості етиловий спирт, білкові кормові дріжджі, сульфітно-бардяні концентрати, диспергатори, ванілін, дубителі й ін. Розроблено технологію отримання іонообмінних смол, добрив і інших дуже важливих продуктів.

При аналізі відпрацьованого щолоку лабораторних варінь, часто обмежуються визначенням таких показників, як щільність, вміст SO_2 , сухого залишку і його зольності, загальний вміст цукрів (редуючих речовин), а також різних сірковмісних сполук.

Загальний вміст SO_2 у відпрацьованому щолоці визначається так само, як і у вихідній кислоті (див.2.2.1).

Щільність (D) (кг/м^3) визначають при температурі 20°C ареометром чи пікнометром або зважуванням на аналітичних терезах у бюксі 10 мл щолоку.

Для наближених розрахунків щільність сульфітного щолоку (D) від варіння з кислотою на кальцієвій основі можна розрахувати за емпіричною формулою, кг/м^3 :

$$D = 1000 + \frac{0.44P}{1000},$$

де P - вміст сухого залишку у щолоці, кг/м³.

2.4.1. Визначення сухого залишку і його зольності. Для визначення вмісту сухого залишку беруть піпеткою 10 мл щолоку (при температурі 20 °С), переносять у попередньо зважений на аналітичних терезах порцеляновий тигель п'ятого чи шостого номерів (A_1), спочатку випарюють досуха на водяній бані, а потім висушують у сушильній шафі при температурі 105 °С до постійної маси (A_2).

Вміст сухого залишку у щолоці, кг/м³:

$$CЗ = (A_2 - A) \cdot 1000 / (A_1 - A),$$

де A , A_1 , A_2 - маса тигля відповідно порожнього, з вихідним щолоком, з абс. сух. залишком, г.

Зольність сухого залишку ($З$) визначають шляхом прожарювання сухого залишку в тому ж тиглі в муфельній печі при температурі 700 °С протягом 3 год і наступного зважування (охолодженого в ексикаторі) на аналітичних терезах (A_3):

$$З = \frac{(A_3 - A)}{(A_2 - A)} \cdot 100\%.$$

2.4.2. Визначення загального вмісту редукуючих речовин (РР). Під редукуючими речовинами сульфїтного щолоку розуміють речовини, що мають редукуючі (відновлюючі) групи і відновлюють оксид міді до двоокису в мідно-лужному розчині так званої фелінгової рідини.

До редукуючих речовин сульфїтного щолоку належать, в основному, пентозні і гексозні цукри, а також олігосахариди (продукти неповного гідролізу геміцелюлоз), уронові кислоти, фурфурол і ін.

Внаслідок великого вмісту в щолоці нецукристих редукуючих речовин, при точному кількісному визначенні цукру необхідна попередня обробка щолоку розчином основного оцтовокислого свинцю для осадження лігносульфанатів і інших речовин. Окислення цукрів оксидом міді йде не стехіометрично, а супроводжується утворенням поруч з "основними" і "цукровими" кислотами також

таких, як молочна, гліцерина, мурашина, вугільна й ін. Тому при визначенні цукрів і розрахунку їхньої кількості користуються емпірично встановленими співвідношеннями між цукрами і кількостями утвореного двоокису міді чи витраченого оксиду міді за певних умов проведення експерименту.

Загальну кількість цукрів і інших редукуючих речовин розраховують умовно на один вид цукру, найчастіше на глюкозу (чи ксилозу).

Для виробничого контролю вмісту редукуючих речовин, звичайно користуються прискореним ебуліостатичним методом.

Сутність цього методу полягає в наступному. Гарячий мідно-лужний розчин у кількості 10 мл титрується розведеним розчином щолоку в спеціальному приладі, названому ебуліостатом (рис.4), у струмені водяної пари без доступу повітря.

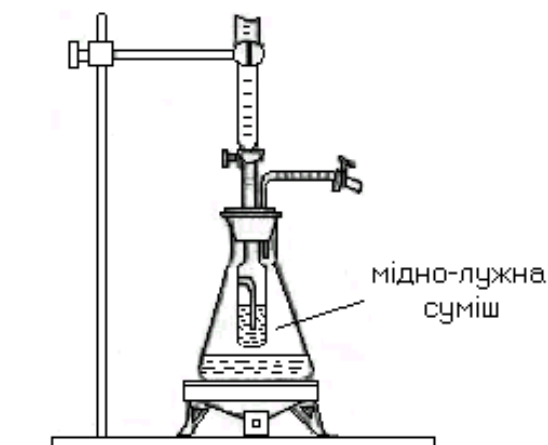


Рис.4. Ебуліостат

Індикатором є метиленова синь, яка в окисному середовищі має синє забарвлення, а у відновному середовищі вона безбарвна.

Для того, щоб двоокис міді не випадав в осад, як це має місце в методі Бертрана, до мідно-лужного розчину додана жовта кров'яна сіль, що утворює міцну, добре розчинну сполуку з одновалентною міддю.

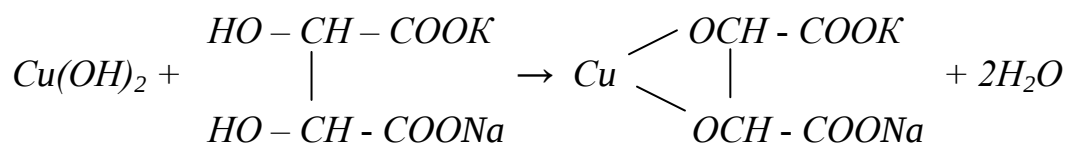
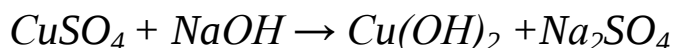
Мідно-лужний розчин це суміш розчинів 1 і 2.

Розчин 1: 10 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 0,4 г метиленового блакитного, у літрі.

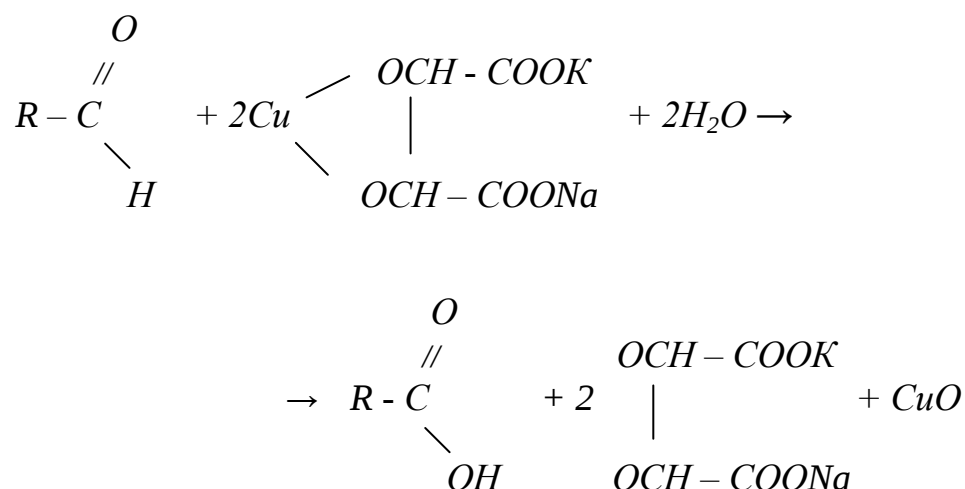
Розчин 2: 50 г виннокислого калію-натрію + 75 г їдкого натру + 4

г жовтої кров'яної солі, у літрі.

При змішуванні розчинів 1 і 2 відбувається реакція:



Реакцію окислення цукрів можна представити таким чином:



Перед визначенням РР у конічну колбу приладу наливають 250...300 мл дистильованої води і доводять до кипіння. Потім виймають внутрішню реакційну ємність приладу і заливають до неї за допомогою окремих піпеток точно по 5 мл розчинів 1 і 2.

Реакційну ємність, що містить 10 мл мідно-лужного розчину, вставляють у колбу з киплячою водою, як показано на рис.4, за допомогою затискача регулюють тиск пари в колбі та інтенсивність кипіння мідно-лужного розчину. Потім проводять перше титрування киплячого мідно-лужного розчину підготовленим розчином щолоку із швидкістю 3...4 краплі в 1 с доти, поки синій колір рідини в реакційній ємності не перейде у фіолетовий. Потім, почекавши точно 2 хв, продовжують титрування зі швидкістю 1 крапля в 5...6 с до появи жовтого забарвлення. Після цього проводять друге титрування. У цьому випадку до киплячого мідно-лужного розчину доливають відразу 90% щолоку, який пішов на титрування в першому досліді.

Після закінчення точно 2 хв подальше титрування проводять зі швидкістю не більше 1 краплі в 5...6 с.

Вміст РР у щолоці, %:

$$R = (TV_1 \cdot 100) / (V_2 V_3 \cdot 1000)$$

де T - умовний титр мідно-лужного розчину по глюкозі, тобто кількість глюкози, мг, що відновлює мідь у 10 мг мідно-лужного розчину зазначеного раніше складу;

V_1/V_2 - ступінь розведення щолоку перед визначенням РР;

V_1 - об'єм розведеного щолоку (звичайно 100 мл);

V_2 - об'єм вихідного щолоку, взятого на розведення, мл (вихідний щолок повинен бути розведений до вмісту 0,10-0,12 % РР);

V_3 - кількість розведеного щолоку, який пішов на титрування мідно-лужного розчину, мл.

Знаючи вміст РР у щолоці і гідромодуль варіння, можна легко розрахувати вихід РР на 1 т целюлози чи вихідної деревини для варіння:

$$B_1 = R M; \quad B_2 = B_1 \frac{880}{B}$$

де B_1 - вихід РР від абс. сух. деревини, %;

B_2 - вихід РР на 1 т пов. сух. целюлози, %;

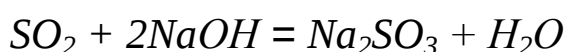
B - вихід целюлози від абс. сух. деревини, %;

R - вміст РР у щолоці, %;

M - гідромодуль варіння.

2.4.3. Визначення легковідщеплюваного SO_2 .

Легковідщеплюваний SO_2 здатний взаємодіяти з $NaOH$ по реакції:



Надлишок щолоку нейтралізують кислотою і визначають легковідщеплюваний SO_2 йодометричним титруванням.

Для аналізу беруть 1 мл щолоку, поміщають його в колбу, що містить приблизно 50 мл води, і відтитровують весь SO_2 0,1 н. розчином йоду в присутності крохмалю. Потім 1...2 краплями 0,1 н. розчину тіосульфату знебарвлюють розчин і додають 25 мл 0,1 розчину $NaOH$ і залишають на 20 хв для взаємодії з легковідщеплюваним SO_2 , після чого надлишок лугу нейтралізують 25 мл 0,1 н. розчину HCl і відщеплений SO_2 відтитровують з мікробюретки 0,1 н. розчином йоду.

Вміст легковідщеплюваного SO_2 , г/л:

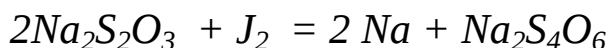
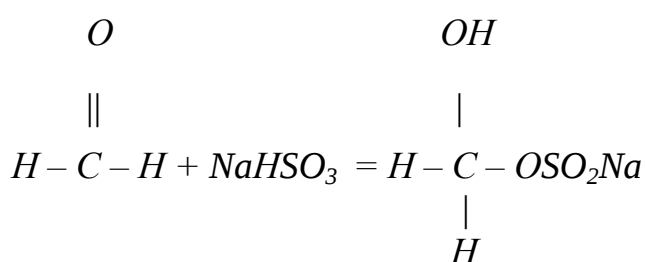
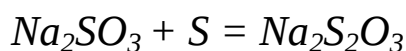
$$Л. в. SO_2 = V K T \cdot 1000,$$

де V - витрата розчину йоду на титрування, мл;

K - нормальність розчину йоду;

T - титр 1 н. розчину SO_2 ; дорівнює 0,032.

2.4.4. Визначення вмісту елементарної сірки. Цей метод визначення вмісту елементарної сірки в розчині ґрунтується на наступних реакціях:



Виходячи з останньої реакції, титр 1 н. розчину сірки, зв'язаної в тіосульфат, дорівнює 0,032.

Для аналізу беруть піпеткою 5 мл аналізованого розчину, поміщають у конічну колбу місткістю 200...300 мл, додають туди 25 мл 15%-го розчину Na_2SO_3 , колбу з'єднують зі зворотним холодильником і кип'ять 2 год. Після цього вміст колби охолоджують холодною водою з-під крана, додають туди 1...2 краплі фенолфталеїну і 10 мл 40%-го нейтрального розчину формаліну і залишають на 2 хв. Потім підкисляють 10%-м розчином оцтової кислоти (до зникнення забарвлення) і з мікробюретки відтитровують 0,1 н. розчином йоду в присутності крохмалю.

Вміст елементарної сірки, г/л:

$$S = (V K T \cdot 1000) / 5,$$

де V - витрата розчину йоду на титрування, мл;

K - нормальність розчину йоду;

T - титр 1 н. розчину сірки, дорівнює 0,032.

2.4.5. Визначення вмісту загальної сірки (спосіб ВНДІП у

модифікації ЛТІ ЦПП і КПП). Вміст загальної сірки у щолоці і у целюлозі можна визначати ваговим і об'ємним методами. Ваговий спосіб визначення сірки в щолоці полягає в наступному. Беруть 3 мл 17,5...18%-го розчину NaOH , переносять у порцелянову чашку і туди ж вносять піпеткою 3 мл аналізованої проби щолоку (занурюючи кінчик піпетки в розчин), додають 1 мл 25%-го розчину пероксиду водню і випарюють досуха на киплячій водяній бані. Випарений осад обробляють 4 рази по 5 мл х.ч. концентрованої азотної кислоти і 1 раз - 5 мл х.ч. концентрованої соляної кислоти, щоразу випарюючи досуха. Потім осад розчиняють у теплій воді і отриманий розчин фільтрують через паперовий фільтр. Фільтр промивають водою до відсутності іонів хлору. Отриманий фільтрат розбавляють гарячою водою до 300 мл, підкисляють 1 мл концентрованої соляної кислоти, доводять до кипіння і у киплячий розчин повільно вливають 10...15 мл 10%-го розчину хлористого барію, розведеного до 50 мл, для осадження сульфатів. Фільтрат залишають на ніч, після чого верхню освітлену частину розчину обережно декантують, а залишок фільтрують через два попередньо урівноважених на аналітичних терезах паперові фільтри (із синьою стрічкою), висушують у сушильній шафі при температурі 105...110 °С, до постійної маси та зважують на аналітичних терезах.

У 1 г BaSO_4 міститься 0,2746 г у розрахунку на SO_2 .

Загальний вміст сірки, виражений в одиницях SO_2 , розраховують за формулою, г/л:

$$S = (P \cdot 0,2746 \cdot 1000) / 3,$$

де P – маса осаду, г.

Для визначення вмісту сірки ваговим способом у целюлозі, беруть наважку масою близько 2 г у розрахунку на абс. сух. волокно, поміщають у порцелянову чашку, додають туди 5 мл 17,5...18% розчину NaOH , 10 мл 25%-го H_2O_2 , ретельно перемішують скляною паличкою до однорідного стану і випарюють досуха на киплячій водяній бані. До сухого залишку додають 3 рази по 15 мл концентрованої азотної кислоти (щільністю 1,40...1,42) і наприкінці – 1 раз 10 мл 25%-го розчину пероксиду водню. Після кожної обробки вміст чашки випарюють досуха.

Потім осад розчиняють у гарячій воді і фільтрують. Фільтрат і промивні води збирають і закінчують роботу, як і при аналізі щолоку.

Загальний вміст сірки в целюлозі, виражений в одиницях SO_2 , %:

$$S = (P_2 \cdot 0,2746 \cdot 1000) / (P_1 K_{\text{сух}}),$$

де P_2 - маса осаду, г;

P_1 - маса наважки целюлози для аналізу, г;

$K_{\text{сух}}$ - коефіцієнт сухості целюлози.

Об'ємний мікрометод визначення вмісту сірки полягає в спалюванні сірковмісних продуктів сульфітного варіння (щолока чи волокнистого напівфабрикату) в атмосфері кисню на платиновому дроті над розчином пероксиду водню.

2.4.6. Визначення вмісту сульфатів. У конічну колбу наливають ~50 мл води, піпеткою вносять 10...20 мл аналізованої проби щолоку, додають 5...10 мл концентрованої соляної кислоти, доводять до кипіння та при слабкому кипінні розчин продувають протягом 1 години струменем вуглекислоти для видалення SO_2 . Гарячий розчин фільтрують, лігнін, що осів на фільтрі, промивають гарячою водою до відсутності іонів хлору. Фільтрат і промивні води збирають разом, доводять до кипіння і при перемішуванні швидко вливають розчин хлористого барію (10 мл 10%-го розчину, розведеного водою до 100 мл) для осадження сульфат-іонів. Розчин залишають на ніч. Верхню освітлену частину розчину обережно декантують, а залишок розчину з осадом фільтрують через два попередньо урівноважених паперових фільтри, промивають гарячою водою до відсутності іонів хлору і висушують у сушильній шафі при температурі 105...110 °C до постійної маси.

Вміст у щолоці сульфатних іонів в розрахунку на SO_2 роблять за наступною формулою, г/л:

$$SO_4^{2-} = (P \cdot 0,2746 \cdot 1000) / V,$$

де P - маса осаду $BaSO_4$, г;

V - об'єм щолоку для аналізу, мл;

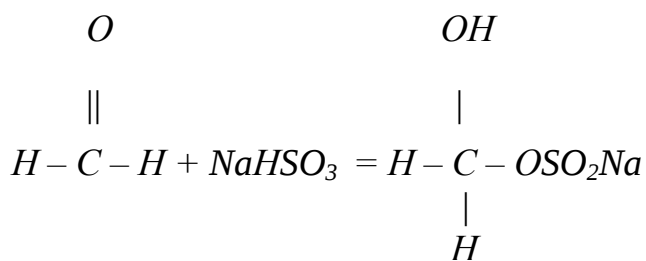
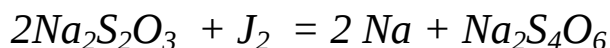
0,2746 - коефіцієнт переведу $BaSO_4$ в одиниці SO_2 .

2.4.7. Визначення тіосульфатів і політіонатів (іонів $S_2O_3^{2-}$ і $S_4O_6^{2-}$). Якісно визначити тіосульфати і політіонати можна за методикою ВНДП. Для цього беруть 2 мл досліджуваної проби (щолоку чи кислоти), змішують з 5 мл 10%-го розчину молібдату амонію. В цю суміш обережно (по стінці пробірки) додають декілька крапель концентрованої сірчаної кислоти. При наявності тіосульфатів чи

політіонатів в зоні зіткнення розчину із сірчаною кислотою з'являється на світлі темно-синє забарвлення. По швидкості появи цього забарвлення і його інтенсивності можна орієнтовно судити про кількість тіосульфатів і політіонатів.

Для кількісного визначення тіосульфатів беруть піпеткою 2 мл щолоку, вносять у конічну колбу, що містить 20 мл води, нейтралізують 0,1 н. розчином їдкого натру по фенолфталеїну і додають 4 мл 40%-го розчину формальдегіду для зв'язування іонів бісульфіту. Через 5 хв підкислюють розчин 10%-ю оцтовою кислотою і відтитровують тіосульфат в присутності крохмалю 0,01 н. розчином йоду.

В основі методу лежать наступні основні реакції:



Вміст іонів тіосульфату в одиницях SO_2 розраховують за формулою, г/л:

$$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = (V K T \cdot 1000) / 2,$$

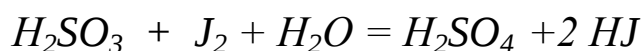
де V - витрата розчину йоду на титрування, мл;

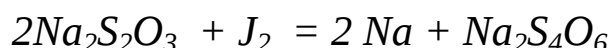
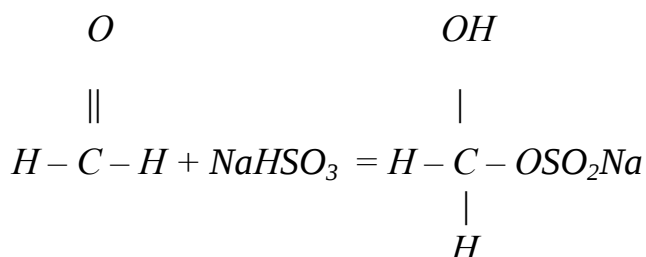
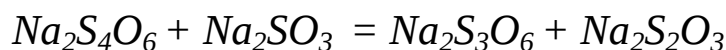
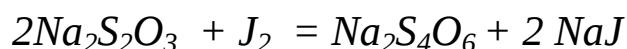
K – нормальність розчину йоду;

T – титр 1 н. розчину $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ в одиницях SO_2 , дорівнює 0,128.

Для кількісного визначення політіонатів беруть 2 мл щолоку і вносять у конічну колбу, що містить 20 мл води, підкислюють 0,1 н. розчином йоду в присутності крохмалю до блакитного забарвлення. Потім додають 5 мл 0,4 М розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і відразу ж підлужнюють 1 н. розчином NaOH до малинового забарвлення по фенолфталеїну. Через 5 хв додають 1 мл 40%-го розчину формаліну, 10 мл 10%-ї оцтової кислоти і титрують 0,01 н. розчином йоду до сірувато-блакитного забарвлення (індикатор крохмаль).

При цьому відбуваються наступні основні реакції:





З приведених реакцій видно, що в даному випадку при остаточному титруванні йодом останній реагує з тіосульфатом, який з'являється в еквівалентній кількості з політіоната.

Вміст іонів політіонатів в одиницях SO_2 розраховують за формулою, г/л:

$$S_2O_4^{2-} = (V K T \cdot 1000) / 2,$$

де V - витрата розчину йоду на титрування, мл;

K – нормальність розчину йоду;

T – титр 1 н. розчину $S_2O_4^{2-}$ в одиницях SO_2 , дорівнює 0,256.

3 ВИРОБНИЦТВО ЦЕЛЮЛОЗИ ЛУЖНИМИ СПОСОБАМИ

Розрізняють два способи лужного варіння целюлози: натронний і сульфатний. Останній отримав більш широкий розвиток як більш ефективний.

При лужних способах варіння здійснюють варильним щолоком (білим щолоком), активною частиною якого у випадку натронного варіння є їдкий натр ($NaOH$), а у випадку сульфатного варіння - суміш їдкого натру і сульфиду натрію ($NaOH + Na_2S$). Сумарна кількість активного лугу, виражена в одиницях $NaOH$ чи Na_2O і віднесена у відсотках до маси абс. сух. сировини, називається витратою активного лугу на варіння.

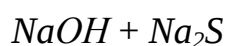
Витрата активного лугу залежить від виду сировини, умов

варіння, виходу і якості отриманого напівфабрикату та інших факторів і може складати 8...25% маси сировини; при цьому у випадку сульфатного варіння 20...35% загальної витрати активного лугу приходить на сірчистий натрій.

У білому щолоці, крім NaOH і Na_2S , міститься також деяка кількість Na_2CO_3 як результат неповного протікання реакції каустизації. Суму активного лугу і карбонату натрію називають загальним титрованим лугом.

У білому щолоці присутні також і інші солі натрію: силікат натрію Na_2SiO_3 , алюмінат натрію NaAlO_2 , а в сульфатному щолоці, крім того, містяться сульфат натрію Na_2SO_4 , сульфід натрію Na_2SO_3 , тіосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, полісульфіди й ін. Суму всіх солей, що містяться в білому щолоці, називають усім лугом.

Білий щолок характеризується наступними показниками: ступенем активності, ступенем сульфідності, ступенем каустизації і ступенем відновлення.



$\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_3 + \text{інші солі натрію}$	-
Na_2S	- ступінь активності (звичайно 0,85...0,90)
$\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$	- ступінь сульфідності (0,20...0,35)
NaOH	- ступінь каустизації (0,85...0,90)
$\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$	
Na_2S	- ступінь відновлення (0,87...0,95)
$\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4$	

Приведені співвідношення звичайно виражають у відсотках, при цьому концентрації всіх натрієвих сполук у щолоці перераховують в еквівалентні одиниці, найчастіше в одиниці Na_2O .

У виробничих умовах звичайно готують білий варильний щолок із вмістом активного лугу 70...120 г/л в одиницях Na_2O . Після

закачування білого щолоку в котел за рахунок розведення чорним щолоком і водою, яка міститься в трісках, концентрація активного лугу знижується до 30...60 г/л. Початкове значення pH варильного щолока при цьому складає 12...13.

Білий щолок готують каустизацією зеленого щолоку, останній готують шляхом розчинення в слабкому білому щолоці чи у воді содового плаву - продукту спалювання випареного відпрацьованого чорного щолоку.

Варіння целюлози в лабораторних умовах проводять у таких же автоклавах, як і при сульфитному способі, але при більш високій температурі (165...180 °C).

3.1 Приготування й аналіз розчину для сульфатного варіння

Білий варильний щолок для сульфатного варіння в лабораторних умовах можна одержати із содового плаву, який звичайно поставляється в інститут з якого-небудь сульфатно-целюлозного виробництва в герметично закритій тарі, з наступним розчиненням і каустизацією, або з чистих реагентів. Останній спосіб дозволяє отримувати варильні розчини будь-якої сульфідності й активності. Цей спосіб найбільш часто використовується в лабораторній практиці, тому доцільно зупинитися більш докладно на методиці приготування розчину для варіння.

Наприклад, необхідно зварити целюлозу в автоклаві з примусовою циркуляцією при гідромодулі 3,5:1.

Маса повітр. сух. трісок - 850 г.

$K_{\text{сух}}$ деревини - 0,80.

Маса наважки абсолютно сухої деревини – $850 \cdot 0,8 = 680$ г.

Вологи в трісках - $850 - 680 = 170$ г.

Витрата активного лугу в одиницях Na_2O – 20% від абсолютно сухої деревини.

Сульфідність розчину - 25%.

Ступінь каустизації розчину - 90%.

Вихідні розчини містять:

сульфід натрію - 47,6 г/л Na_2S ;

розчин їдкого натру - 500,5 г/л $NaOH$;

сода кальцинована - 100,0 г/л Na_2CO_3 .

Для розрахунку ступеня сульфідності і ступеня каустизації

необхідно вміст відповідних компонентів щолока виражати в еквівалентних одиницях Na_2O (іноді виражають в одиницях $NaOH$).

В табл.3 наведені коефіцієнти для переведу різних натрієвих сполук сульфатного щолока в одиниці $NaOH$ і Na_2O .

Таблиця 3 -Коефіцієнти для переведу різних сполук в одиниці $NaOH$ і Na_2O

Сполука	Молекулярна маса	Коефіцієнти переводу в одиниці Na_2O	Коефіцієнти переводу в одиниці $NaOH$
Na_2O	61,98	1,000	1,290
$NaOH$	40,00	0,775	1,000
Na_2S	78,05	0,794	1,025
Na_2CO_3	105,99	0,585	0,755
Na_2SO_4	142,05	0,436	0,563

Для зручності розрахунку концентрації вихідних реагентів виражаємо в одиницях Na_2O , тоді

в сульфіді натрію $47,6 \cdot 0,794 = 37,79$ г/л Na_2O

в розчині їдкого натру $500,5 \cdot 0,775 = 387,89$ г/л Na_2O

в соді кальцинованій $100,0 \cdot 0,585 = 585,00$ г/л Na_2O

Загальна витрата активного лугу на варіння $680 \cdot 0,20 = 136,0$ г,
в тому числі:

витрата $Na_2S = 136 \cdot 0,25 = 34,0$ г

$$\text{чи } \frac{34 \cdot 1000}{37,79} = 899,7 \approx 900 \text{ мл}$$

витрата $NaOH = 136 \cdot 0,75 = 102$ г

$$\text{чи } \frac{102 \cdot 1000}{387,89} = 362,96 \approx 363 \text{ мл}$$

Витрата соди для створення заданого ступеня каустизації:

$$\frac{102}{102+x} = 0,9$$

$$0,9x = 102 - 102 \cdot 0,9 = 10,2$$

$$x = 10,2 : 0,9 = 11,3 \text{ г}$$

$$\text{чи } \frac{113 \cdot 1000}{100} = 113 \text{ мл}$$

При гідромодулі варіння 3,5:1 загальний об'єм рідини з урахуванням вологи в трісках - $680 \cdot 3,5 = 2380$ мл;

необхідно приготувати розчину: $2380 - 170 = 2210$ мл;

для цього необхідно взяти мірним циліндром розраховану кількість вихідних розчинів:

розчину сульфіді натрію - 900 мл

розчину їдкого натру - 102 мл

розчину соди - 113 мл

Разом 1115 мл

Недостача рідини у виробничих умовах доповнюється відпрацьованим чорним щолоком (у лабораторних умовах можна водою).

Кількість води, що додається, $2210 - 1115 = 1095$ мл.

Розчин ретельно перемішують і заливають в автоклав.

В лабораторних умовах у варильний розчин сульфат натрію та інші неактивні солі натрію можна не додавати, тому що їхня кількість звичайно не перевищує 4...8 г/л, і вони практично не впливають на хід процесу варіння.

Для прискорення процесу просочення і варіння в лабораторних умовах можна застосовувати пропарювання трісок насиченою парою при тиску 0,25...0,30 МПа, а також попередній підігрів щолока до температури 85...90 °С. Однак при цьому необхідно враховувати, що вологість пропарених трісок складає близько 60%, тому для підтримки заданого гідромодуля необхідно відповідно зменшити кількість розчину, що заливається в автоклав.

3.1.1. Визначення вмісту Na_2CO_3 у соді. На аналітичних вагах зважують ~2 г соди і розчиняють у воді в мірній колбі на 250 мл, ретельно перемішують. З отриманого розведеного розчину відбирають піпеткою 20 мл, переносять у конічну колбу та відтитровують 0,1 н. розчином соляної кислоти в присутності 1...2 крапель метилоранжу до слабо-рожевого забарвлення.

Вміст Na_2CO_3 у соді, %:

$$x = (V K \cdot 250 T \cdot 100) / 20 P,$$

де V - кількість розчину HCl , яка пішла на титрування, мл;

K - нормальність розчину HCl ;

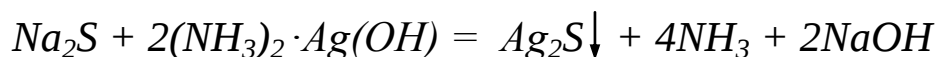
T - титр 1 н. розчину Na_2CO_3 , дорівнює 0,053;

P - маса наважки соди, г.

3.1.2. Визначення вмісту Na_2S . Сульфід натрію $Na_2S \cdot 9H_2O$ дуже гігроскопічний, і товарний продукт часто має не кристалічний, а рідкий вигляд. Тому для аналізу найкраще попередньо приготувати концентрований розчин, в якому потім визначають вміст Na_2S .

Для аналізу беруть 10 мл концентрованого розчину сірчастого натрію, переносять у мірну колбу на 250 мл, додають воду до мітки і ретельно перемішують. Потім піпеткою 1 мл цього розчину переносять у колбу для титрування (без додавання води).

Вміст Na_2S найкраще визначати шляхом титрування відібраної проби аміачним комплексом срібла до припинення утворення осаду за реакцією:



Це титрування ведуть повільно, щоразу додаючи не більш 2...3 крапель аміачного розчину срібла. Чорний осад Ag_2S , що утворюється при цьому, при струшуванні колбочки добре коагулює, що дозволяє чітко визначити кінець титрування. Титрування продовжують доти, доки в титрованому розчині не зникне помутніння.

Вміст Na_2S , г/л:

$$x = (V K \cdot 250 T \cdot 1000) / 10,$$

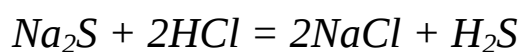
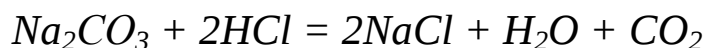
де V - кількість аміачного комплексу срібла, яка пішла на титрування, мл;

K - нормальність аміачного комплексу срібла;

T - титр 1 н. розчину Na_2S , дорівнює 0,039.

3.1.3. Аналіз зеленого щолоку. У приготованому зеленому щолоці визначають загальну кількість титрованого лугу (суму Na_2S + Na_2CO_3) і вміст сульфиду натрію Na_2S .

Сумарний вміст лугу в зеленому щолоці можна визначити прямим титруванням проби щолоку соляною кислотою в присутності метилоранжу:



Для цього беруть піпеткою 10 мл міцного зеленого щолоку, розбавляють холодною водою в мірній колбі на 500 мл до риски, після чого ретельно перемішують. Потім відбирають піпеткою 10 мл

розведеного щолоку в колбу для титрування, куди додають 1...2 краплі метилоранжу та відтитровують 0,1 н. розчином HCl до появи слабо-рожевого забарвлення.

У випадку руйнування метилоранжу сірководнем, що виділяється в процесі реакції, наприкінці титрування додають ще 1...2 краплі індикатора. Загальна лужність зеленого щолока в одиницях Na_2CO_3 , г/л:

$$x = (V K \cdot 500 T \cdot 1000) / (10 \cdot 10),$$

де V - витрата розчину HCl , мл;

K — нормальність розчину HCl ;

T - титр 1 н. розчину Na_2CO_3 , дорівнює 0,053.

Вміст сірчистого натрію в щолоці найкраще визначати шляхом титрування аміачним комплексом срібла. Для цього відбирають піпеткою 1 мл вихідного розчину зеленого щолока, поміщають його в колбу для титрування і повільно, по краплях і при безперервному струшуванні, обережно титрують до припинення утворення осаду.

Вміст у щолоці сульфиду натрію Na_2S , г/л:

$$x = V K T \cdot 1000,$$

де V - витрата на титрування аміачного комплексу срібла, мл;

K - нормальність аміачного комплексу срібла;

T - титр 1 н. розчину Na_2S , дорівнює 0,039.

Лужність сірчистого натрію виражають в одиницях Na_2CO_3 множенням знайденої кількості Na_2S на коефіцієнт 1,358.

Вміст Na_2CO_3 , у зеленому щолоці визначають як різницю між вмістом загального титрованого луку і лужністю сірчистого натрію, вираженою в одиницях Na_2CO_3 .

Знайдену кількість соди приймають для розрахунків при каустизації зеленого щолоку.

Сірчистий натрій, що міститься в зеленому щолоці, не піддається каустизації і тому не потребує витрати їдкого вапна.

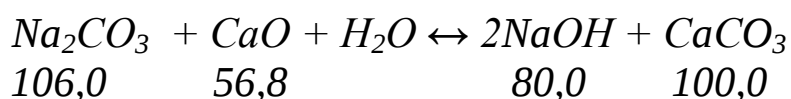
При роботі з розчинами зеленого і білого сульфатного щолоку, щоб уникнути псування лабораторного майна, а також забруднення повітря в приміщеннях сірководнем, потрібно дотримуватись запобіжних заходів. Титрування необхідно вести у витяжній шафі. По закінченні титрування варто негайно обережно злити вміст колби в раковину, спеціально відведена для цього, і добре промити водою з

водопроводу.

3.1.4. Отримання й аналіз білого щолоку для сульфатного і натронного варіння. Білий варильний щолок для сульфатного варіння отримують шляхом каустизації зеленого щолоку, а для натронного варіння - шляхом каустизації розчину соди.

Задача каустизації - переведення неактивного з погляду варіння реагента Na_2CO_3 в активний реагент $NaOH$. Каустизація здійснюється вапном.

При взаємодії соди з гідроксидом кальцію відбувається реакція:



Гідроксид кальцію отримують з вапна в результаті гасіння його водою, що міститься в зеленому щолоці.

Перетворення соди в їдкий натр дією вапна ґрунтується на різній розчинності $Ca(OH)_2$ і $CaCO_3$. Розчинність цих сполук при температурі 20 °С у чистій воді, без домішок інших іонів, моль/л:

$$Ca(OH)_2 = 2 \cdot 10^{-2} ; \quad CaCO_3 = 1 \cdot 10^{-4}$$

Реакція каустизації зворотна й у виробничих умовах не перебігає до кінця.

При дії однойменних іонів, наприклад OH^- і CO_3^{2-} , розчинність вапна і карбонату кальцію зменшується.

На початку реакції розчинність карбонату кальцію дуже мала, а розчинність гідроксиду така ж, як і в чистій воді. Тому карбонат, що утворюється в результаті реакції каустизації, відразу ж випадає в осад, і реакція перебігає зліва направо доти, доки збільшення розчинності карбонату кальцію (внаслідок зменшення концентрацій соди в розчині) і зменшення розчинності гідроксиду кальцію (в результаті появи в розчині їдкого натру) не приведе до стану рівноваги.

В момент рівноваги концентрація іонів кальцію знаходиться в рівновазі з іонами OH^- і CO_3^{2-} .

Результат процесу каустизації отриманого щолока оцінюється ступенем каустизації, що залежить від температури, вмісту в розчині соди, сульфиду натрію й ін. При підвищенні температури ступінь каустизації знижується, тому що розчинність $Ca(OH)_2$ при цьому зменшується, а розчинність $CaCO_3$ підвищується. Практично каустизацію проводять при температурі 95...100 °С, тривалість

реакції при цьому складає 1,5...2,0 години.

При підвищенні концентрації щолоку ступінь каустизації зменшується. У виробничих умовах каустизацію зеленого щолоку проводять при концентрації соди 90...120 г/л, при цьому ступінь каустизації досягає 85...90%.

Знаючи вміст Na_2CO_3 у зеленому щолоці і вміст CaO у вапні, розраховують кількість вапна, необхідного для каустизації. Розрахунок роблять на підставі рівняння каустизації, з якого випливає, що на 1 масову частину (м.ч.) Na_2CO_3 потрібно 0,536 м.ч. CaO , з утворенням 0,754 м.ч. $NaOH$ і 0,943 м.ч. $CaCO_3$.

Для забезпечення необхідної швидкості і повноти реакції каустизації витрати вапна збільшують на 2...10% від теоретично необхідної кількості.

Аналіз вапна. Технічне вапно, крім вільного оксиду кальцію, містить оксид магнію, карбонати кальцію і магнію, силікати кальцію ($CaSiO_3$), ферити, алюмінати й інші сполуки.

Вапно гігроскопічне, поглинає вуглекислоту, має малу розчинність у воді, яка знижується при підвищенні температури.

Під терміном активний CaO розуміють ту частину вапна, що реагує з водою при звичайних умовах гасіння протягом визначеного часу (до 3 хв). Частину вільного CaO , яка гаситься довше (20...30 хв) називають таким вапном, що повільно гаситься.

На швидкість гасіння вапна впливають характер домішок і умови його випалу. Наприклад, добре розчинні сірчаноокислі солі утворюють при випалі вапна сполуки, що значно знижують швидкість його гасіння. Перепалене вапно також гаситься дуже повільно.

Для визначення у вапні CaO беруть середню пробу його масою близько 0,15 г, зважують на аналітичних терезах у сухому бюксі і зсипають у суху колбу для титрування, що закривають гумовою пробкою. Бюкс із залишком вапна, що прилипло, негайно ж зважують на аналітичних терезах і за різницею визначають масу взятої для аналізу наважки. Вапно в колбі гасять невеликою кількістю киплячої води (50 мл) і титрують до знебарвлення 0,1 н. розчином HCl в присутності фенолфталеїну. Титрування проводять по краплях (щоб уникнути руйнування карбонату кальцію) і при одночасному перемішуванні вмісту колби.

Поява забарвлення розчину слідом за знебарвленням свідчить про наявність силікатів (їх гідроліз) і оксиду магнію, що обумовлюють

лужне середовище. Вміст активного CaO у вапні, %:

$$x = (V K T \cdot 100) / P,$$

де V - кількість розчину HCl , яка пішла на титрування, мл;

K - нормальність розчину HCl ;

T - титр 1 н. розчину CaO ; дорівнює 0,028;

P - маса наважки вапна, г.

Визначення вільного CaO у вапні можна здійснювати також методом титрування сахарату кальцію:



Розчинність CaO в 1 л 10%-го розчину цукру складає 3,5 г при температурі 15 °С, тобто значно перевищує розчинність у воді. Це дозволяє готувати розчин CaO більш високої концентрації і застосовувати для аналізу великі наважки технічного вапна, що представляє собою продукт, добір середніх проб якого досить складний.

Для аналізу зважують на аналітичних терезах близько 5 г вапна і зсипають його через суху лійку в мірну колбу місткістю 500 мл. Бюкс із залишком вапна, що прилипло, зважують на аналітичних терезах і за різницею визначають масу взятої для аналізу наважки. В мірну колбу заливають 350...400 мл гарячої води, періодично перемішуючи вміст колби до повного гасіння. Потім у колбу додають 50 г чистого кристалічного цукру і після розчинення основної частини вапна охолоджують, після чого доводять до мітки водою, ретельно перемішують і дають відстоятися (від CaCO_3 і інших нерозчинних домішок).

При охолодженні розчину вапна, щоб уникнути впливу вуглекислоти, колбу закривають пробкою з хлоркальцієвою трубкою, заповненою натронним вапном (прожарена суміш CaO і NaOH). Потім відбирають 50 мл відстояного розчину сахарату кальцію в колбу для титрування та відтитровують в присутності фенолфталеїну 0,5 н. розчином HCl до знебарвлення. Вміст CaO у вапні в даному випадку розраховують за формулою, %:

$$x = (V K T \cdot 500 \cdot 100) / 50 P,$$

де V - кількість розчину HCl , яка пішла на титрування, мл;

K - нормальність розчину HCl ;

T - титр 1 н. розчину CaO ; дорівнює 0,028;

P - маса наважки вапна, г.

Каустизація й аналіз білого щолоку. Знаючи склад вихідного щолоку і активність вапна, беруть необхідні їх кількості для проведення процесу каустизації.

З рівняння каустизації на 1 м.ч. Na_2CO_3 потрібно 0,536 м.ч. CaO .

Враховуючи активність вапна і додавання його в кількості 10% розрахункової величини, масу необхідної для каустизації наважки вапна визначають за формулою, г:

$$x = (P \cdot 0,536 \cdot 110) / A,$$

де P - вміст Na_2CO_3 в розчині, який каустизується, г/л;

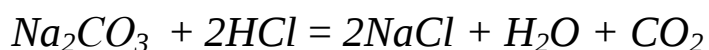
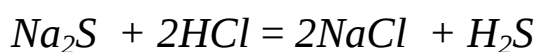
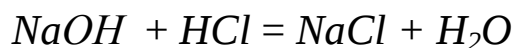
A - вміст CaO у вапні, %.

В лабораторних умовах каустизацію щолоку проводять у спеціальній посудині (міксі) із кришкою і мішалкою. Для цього в мікс заливають необхідну кількість зеленого щолоку, нагрівають до температури 70...80 °С. Обережно, окремими порціями, висипають розраховану кількість вапна, включають мішалку і обігрів. Каустизацію проводять при температурі 95...100 °С протягом 1...2 год. В процесі каустизації в мікс періодично додають гарячу воду, підтримуючи в ньому постійний рівень рідини. Після закінчення заданого часу каустизації відключають обігрів і мішалку і дають відстоятися щолоку від шламу.

Прояснений щолок обережно декантують, а до шламу додають приблизно наполовину гарячої води, включають на 1...2 хв мішалку і відстоюють. Зливні води приєднують до міцного щолоку і перемішують.

В отриманому білому щолоці визначають загальний титрований луг, активний луг і вміст сірчистого натрію. За результатами аналізу розраховують ступінь активності, ступінь каустизації і ступінь сульфідності.

Визначення загального титрованого лугу $NaOH + Na_2S + Na_2CO_3$ ґрунтується на наступних реакціях:



Беруть піпеткою 10 мл вихідного сульфатного щолоку, розбавляють водою в мірній колбі місткістю 500 мл і ретельно перемішують. З отриманого розчину відбирають 20 мл у колбу для титрування, додають 1...2 краплі метилоранжу й відтитровують 0,1 н. розчином HCl до появи слабо-рожевого забарвлення (V_1).

У випадку руйнування метилоранжу сірководнем, що виділяється, наприкінці титрування додають ще одну краплю індикатора.

Точність титрування перевіряють шляхом додавання по краплях до відтитрованої рідини 0,1 н. розчину $NaOH$ до появи жовтого забарвлення.

Загальну лужність в одиницях Na_2O обчислюють за рівнянням, г/л:

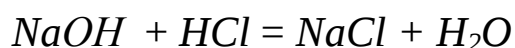
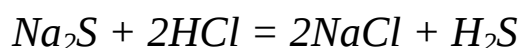
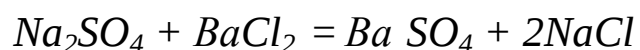
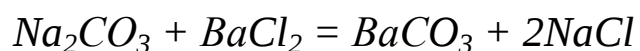
$$x = (V_1 K T \cdot 500 \cdot 100) / (10 \cdot 20),$$

де V_1 - витрата соляної кислоти на титрування, мл;

K — нормальність кислоти;

T - титр 1 н. розчину Na_2O , дорівнює 0,031.

Визначення активного луку ($NaOH + Na_2S$) ґрунтується на наступних реакціях:



Беруть 10 мл вихідного сульфатного щолоку, поміщають у мірну колбу місткістю 500 мл і обробляють 75 мл 1 н. розчину хлористого барію (відміряють циліндром), розбавляють водою до риски, ретельно перемішують і дають відстоятися від осаду, що утворився в розчині, який містить $NaOH$ і Na_2S , потім обережно відбирають 20 мл у колбу для титрування, додають 1...2 краплі метилоранжу і відтитровують 0,1 н. розчином HCl (V_1) до появи слабо-рожевого забарвлення.

Відбирати відстояний над осадом розчин краще спеціальною грушею, що має гвинтовий затискач. Можна скористатися звичайною грушею. У цьому випадку занурюють у мірну колбу піпетку на такий рівень, щоб забезпечити взяття необхідного об'єму відстояного

розчину, потім плавно всмоктують розчин у піпетку вище риски, після чого, не знімаючи груші, виймають з мірної колби піпетку, ставлять її кінець на вказівний лівий палець і, видаливши грушу, закривають піпетку правим вказівним пальцем.

Активну лужність в одиницях Na_2O обчислюють за формулою:

$$x = (V_2 K T \cdot 500 \cdot 100) / (10 \cdot 20),$$

де V_2 - витрата кислоти на титрування, мл;

K - нормальність кислоти;

T - титр 1 н. розчину Na_2O , дорівнює 0,031.

Знаючи вміст загального титрованого і активного лугу, виражених в еквівалентних одиницях, за різницею розраховують кількість Na_2CO_3 , що міститься в сульфатному білому щолоці. Потім, виходячи зі співвідношення молекулярних мас, розраховують вміст Na_2CO_3 у власних одиницях.

Вміст сірчастого натрію в білому щолоці визначають так само, як і в зеленому щолоці.

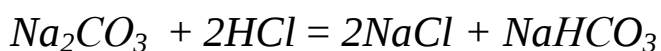
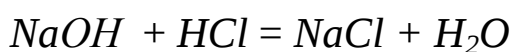
Вміст їдкого натру в сульфатному щолоці обчислюють за різницею: від загального активного лугу віднімається лужність сульфиду натрію, виражена в еквівалентних одиницях.

Знайдений склад варильного щолоку, тобто вміст $NaOH$, Na_2S і Na_2CO_3 виражають у власних одиницях, а також в одиницях Na_2O і зводять у таблицю. Для переведення зазначених сполук в одиниці Na_2O користуються відповідними коефіцієнтами.

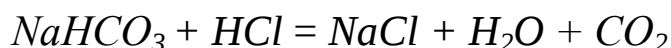
Аналіз щолоку для натронного варіння, отриманного в результаті каустизації розчину соди, здійснюється шляхом титрування соляною кислотою з застосуванням двох індикаторів. Для цього досліджуваній розчин спочатку титрується в присутності фенолфталеїну до знебарвлення при повільному додаванні кислоти й одночасному перемішуванні розчину, щоб уникнути розкладання кислотою $NaHCO_3$, що утворюється; потім до знебарвленого розчину додають метилоранж і відтитровують до слабо-рожевого забарвлення.

При цьому відбуваються наступні реакції:

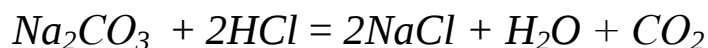
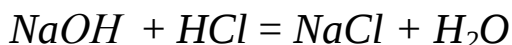
в присутності фенолфталеїну і витраті HCl (V_1)



в присутності метилоранжу і при витраті HCl (V_2)



Для розрахунку соляної кислоти, витраченої при титруванні досліджуваного натронного щолоку, окремо на взаємодію з їдким натром і содою за рівняннями реакцій:



приймаємо наступну схему розрахунку:

$$V_1, \text{ мл } HCl \text{ відповідає лужності } NaOH + \frac{1}{2} Na_2CO_3$$

$$V_2, \text{ мл } HCl \text{ відповідає лужності } \frac{1}{2} Na_2CO_3$$

Звідси різниця між V_1 і V_2 відповідає $NaOH$, а $V_2 \times 2$ відповідає лужності Na_2CO_3 . З цих даних видно, що T_{1nNaOH} дорівнює 0,040, а $T_{1nNa_2CO_3}$ -0,053.

Для аналізу беруть піпеткою 10 мл міцного натронного щолоку, розбавляють у мірній колбі на 500 мл і ретельно перемішують. З отриманого розчину відбирають піпеткою 20 мл, переносять у колбу для титрування, куди попередньо додають 1...2 краплі фенолфталеїну і титрують 0,1 н. розчином HCl (V_1) до знебарвлення, додаючи кислоту, при одночасному обережному перемішуванні вмісту колби. Потім встановлюють рівень кислоти на нульовій відмітці бюретки, додають до знебарвленого розчину 1 краплю метилоранжу і вміст дотитровують 0,1 н. розчином HCl (V_2) до слабо-рожевого забарвлення.

Розрахунок роблять за наступними формулами:

$$NaOH, \text{ г/л } = (V_1 - V_2)K \cdot \frac{500 \cdot 1000}{10 \cdot 20} \cdot T_{NaOH};$$

$$Na_2CO_3, \text{ г/л } = 2V_2 K \cdot \frac{500 \cdot 1000}{10 \cdot 20} \cdot T_{Na_2CO_3},$$

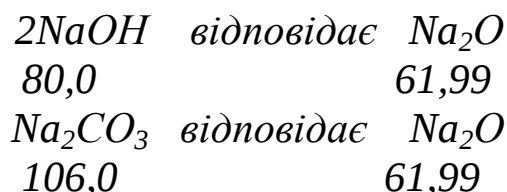
де V_1 і V_2 - витрата кислоти на титрування, мл;

K - нормальність розчину HCl ;

T_{NaOH} і $T_{Na_2CO_3}$ - титри відповідних 1 н. розчинів.

За результатами аналізу натронного щолоку, отриманого каустизацією розчину соди, обчислюють ступінь каустизації соди, при цьому концентрації $NaOH$ і Na_2CO_3 повинні бути виражені в еквівалентних величинах, наприклад, в одиницях Na_2O .

Для перерахунку користуються наступними стехіометричними співвідношеннями:



3.1.5. Проведення варіння лужними способами. Сульфатне і натронне варіння проводяться у таких же автоклавах, як і сульфітне, однак для сульфатного варіння бажано мати окремі автоклави.

Умови варіння, тобто температурний режим, вид сировини, витрата активного луку, сульфідність варильного щолоку, гідромодуль варіння (з урахуванням вмісту вологи в трісках) і інші вказуються керівником при видачі завдання. Якщо варіння ведуть з добавкою відпрацьованого (чорного) щолоку, перед заливанням в автоклав останнього потрібно ретельно перемішати його з білим щолоком. При цьому, як правило, залишковий активний луг чорного щолоку не враховується.

В процесі проведення сульфатного варіння потрібно дотримуватись тих же правил техніки безпеки, як і при сульфітному варінні. Однак потрібно враховувати і специфічні особливості, оскільки сульфатне варіння проводиться при більш високій температурі і тиску.

У період заварювання, тобто в процесі підйому температури на кінцеву, при досягненні температури 120...130 °C роблять першу, так звану терпентинну здувку протягом декількох хвилин, при цьому з автоклава видаляється повітря і летучі органічні продукти (терпени, метанол і ін.).

Після закінчення заданого часу варіння відключають обігрів і роблять кінцеву здувку до досягнення тиску в автоклаві 0,2...0,3 МПа. З цього моменту можна починати відбирати щолок з автоклава через нижній штуцер, приєднаний до холодильника. Одночасно продовжують вести здувку через верхній штуцер. Спуск тиску з автоклава роблять до повного припинення виділення продуктів здувки і зниження температури до 100 °C і тиску до атмосферного. Тільки після цього можна вийняти термометр і зняти кришку автоклава. Всі записи в робочому журналі, вивантаження маси з автоклава, промивання і сортування целюлози здійснюють, як і при

сульфітному варінні. Отриману целюлозу піддають також аналогічним дослідженням.

3.1.6. Аналіз чорного щолоку. За хімічним складом чорний щолок є складною сумішшю органічних і неорганічних речовин. У неорганічній частині щолоку звичайно визначають вміст загального, титрованого й активного лугу, сульфїду, їдкого натру, сульфату й інших компонентів.

Склад чорного щолоку при тривалому зберіганні змінюється. У лужному середовищі йдуть процеси окислення киснем повітря неорганічних сіркомістких сполук, лігніну й інших речовин. Тому аналіз варто проводити відразу ж після його відбору з автоклава. Для аналізу необхідно використовувати воду, яка не містить вуглекислоти.

У неорганічній частині чорного щолоку звичайно встановлюють вміст загального й активного лугу. При визначенні загального лугу знаходять суму їдкого натру, сульфїду натрію, соди, органічних солей натрію і $1/2$ сульфїту.

Для цього аналізу беруть 10 мл щолоку, поміщають у невелику порцелянову чашку і нейтралізують концентрованою соляною кислотою. Потім пробу випарюють досуха на водяній бані і залишок прожарюють у муфелі при температурі $500...600\text{ }^{\circ}\text{C}$ до сірого кольору. При цьому всі сполуки натрію, за винятком сульфату натрію, переходять у хлористий натрій. Залишок після прожарювання розчиняють у гарячій воді. Розчин фільтрують від осаду, що не розчинився, а осад промивають до відсутності іонів Cl^- (проба з азотнокислим сріблом). Фільтрат і промивні води збирають у мірну колбу на $200...250\text{ мл}$ (V_1).

Розчин у колбі охолоджують і доводять до мітки, відбирають піпеткою 10 мл і титрують 0,1 н. розчином азотнокислого срібла в присутності 2...3 крапель хромовокислого калію до переходу лимонно-жовтого забарвлення в апельсиново-жовте (V_2).

Загальну лужність в одиницях Na_2O обчислюють за формулою:

$$x = V_2 K \frac{V_1 \cdot 1000}{10 \cdot 10} T,$$

де V_1 - загальний об'єм фільтрату і промивних вод, мл;

V_2 - витрата на титрування азотнокислого срібла, мл;

K - нормальність розчину азотнокислого срібла;

T - титр 1 н. розчину Na_2O , дорівнює 0,031.

Вміст активного лугу в чорному щолоці визначають у такий спосіб. В мірну колбу на 100 мл наливають близько 50 мл гарячої дистильованої води, туди ж додають з піпетки 10 мл щолоку, близько 15 мл насиченого розчину хлористого барію і перемішують. Вміст колби охолоджують до кімнатної температури і доводять дистильованою водою до мітки. Після осадження осаду відбирають піпеткою 10 мл проясненого розчину і титрують в присутності фенолфталеїну 0,1 н. розчином соляної кислоти до зникнення рожевого забарвлення.

Вміст активного лугу в одиницях Na_2O , г/л:

$$x = (V K T \cdot 100 \cdot 1000) / (10 \cdot 10),$$

де V - витрата кислоти на титрування, мл;

K - нормальність кислоти;

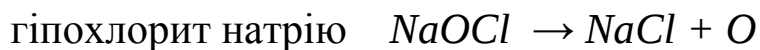
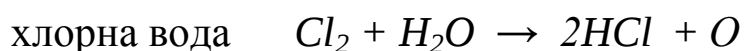
T - титр 1 н. розчину Na_2O , дорівнює 0,031.

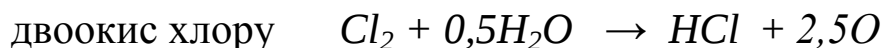
4 ВИБІЛЮВАННЯ ЦЕЛЮЛОЗИ

Основна мета процесу вибілювання целюлози - надання їй стабільного білого кольору за рахунок звільнення її від залишкового лігніну, присутніх у ній різних барвників, а також шляхом їхнього знебарвлення.

Для вибілювання застосовують різні вибілюючі реагенти, з яких найбільш важливе значення мають хлор, гіпохлорити кальцію і натрію, двоокис хлору, пероксид водню й ін. У зв'язку з токсичністю хлору і його сполук останнім часом все ширше починають застосовувати вибілювання з використанням кисню й озону. Однак дуже важливим реагентом для вибілювання все ще є хлор і його сполуки, які містять так званий активний хлор, тобто хлор, що бере участь в процесі вибілювання.

Окисна активність різних сполук хлору:





З приведеної схеми видно, що грам-моль хлору і грам-моль хлорноватистої кислоти еквівалентні одному грам-еквіваленту активного хлору, а грам-моль двоокису хлору і хлорноватої кислоти відповідно еквівалентні 2,5 і 3,0 грам-еквівалентам активного хлору.

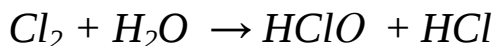
З огляду на молекулярні маси хлору і його двоокису, отримуємо, що 1 г Cl_2 еквівалентний 2,63 г активного хлору:

$$\frac{25 \cdot 71,0}{67,5} = 2,63$$

Елементарний хлор за нормальних умов - це газ оранжево-жовтого кольору з різким запахом, дуже токсичний. Гранично допустима концентрація (ГДК) у зоні робочих приміщень - не більше 0,001 мг/л.

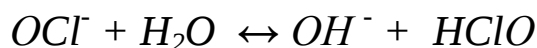
Хлор порівняно мало розчинний у воді. Його розчинність у воді, як і інших газів, залежить від температури. З підвищенням температури розчинність значно зменшується. Наприклад, гранична розчинність хлору у воді при нормальному тиску і температурі 20 °C складає 7,29 г/л.

У воді хлор гідролізується за рівнянням:



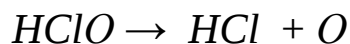
Ступінь гідролізу хлору зростає при підвищенні температури розчину і зниженні його концентрації.

Гіпохлорити у водних розчинах також піддаються гідролізу за рівнянням:



З рівняння видно, що розчин гіпохлориту містить вільну хлорноватисту кислоту та іон OH^- , що надає розчину лужну реакцію й обумовлює стійкість до саморозкладу.

Хлорноватиста кислота нестійка і легко розкладається:



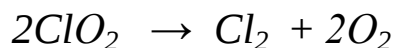
Виділення кисню обумовлює окисні реакції при вибілюванні гіпохлоритами. Ступінь гідролізу гіпохлоритів залежить від температури, концентрації розчину і pH середовища. При $pH=2$ і менше у розчині гіпохлоритів, в основному, міститься молекулярний хлор; при $pH=4\ldots6$ у розчині міститься невелика кількість хлорноватистої кислоти; при $pH>9$, в основному, є присутнім

гіпохлорит.

Вибілювання гіпохлоритами проводять у лужному середовищі при $pH = 9 \dots 10$. Вибілювання гіпохлоритами в кислому середовищі протікає значно швидше, але викликає підвищену деструкцію целюлози, що знижує її якість.

Для підвищення якості і зменшення загальної витрати хлору на вибілювання целюлози нині гіпохлорити цілком чи частково замінюють двоокисом хлору ClO_2 . За нормальних умов - це жовтуватобурий газ з різким запахом, ще більш токсичний, ніж хлор.

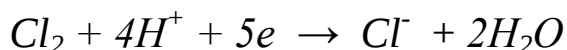
Двоокис хлору розчиняється у воді трохи краще, ніж хлор. При високій температурі в газовій фазі ClO_2 здатний розкладатися з вибухом за реакцією:



Вибухонебезпечність підсилюється в присутності органічних речовин.

У водному розчині двоокис хлору досить стійкий навіть при підвищеній температурі, гідролізується в присутності каталізаторів і розкладається при цьому на хлор і соляну кислоту.

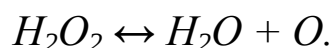
Окисна здатність Cl_2 залежить від pH середовища; у кислому середовищі вона використовується до кінця:



у лужному середовищі лише частково, тому що при цьому він відновлюється тільки до хлориту.

Застосування пероксиду водню H_2O_2 для вибілювання целюлози пояснюється тим, що він здатний дисоціювати згідно рівняння $H_2O_2 \leftrightarrow H^+ + HO_2^-$ з утворенням гідропероксидних іонів HO_2^- , що є активними реагентами, які вибілюють. Процес утворення цих іонів підсилюється з підвищенням pH середовища, тому й вибілювання варто вести в лужному середовищі.

Пероксид водню може розкладатися на воду й атомарний кисень, що також може брати участь у вибілюванні

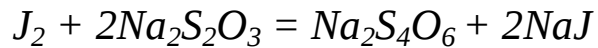
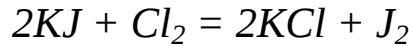


4.1 Приготування й аналіз реагентів для вибілювання

4.1.1. Хлорна вода. Хлорну воду в лабораторних умовах звичайно

одержують у витяжній шафі шляхом повільного (2...3 бульбашки в 1с) пропускання хлору з балона в поглинальну колбу, заповнену холодною водою (рис. 5) з отриманням концентрації хлору приблизно 4...5 г/л.

Визначення активного хлору ґрунтується на наступних реакціях:



У колбу для титрування наливають ~10 мл 10%-го розчину йодистого калію ~5 мл 0,5 н. розчину соляної кислоти, після цього піпеткою вводять 5 мл приготованого розчину хлорної води, відібраного за допомогою гумової груші. Йод, що виділився, відтитровують 0,1 н. розчином тіосульфату до пожовтіння, потім додають 1...2 мл крохмалю і дотитровують до знебарвлення.

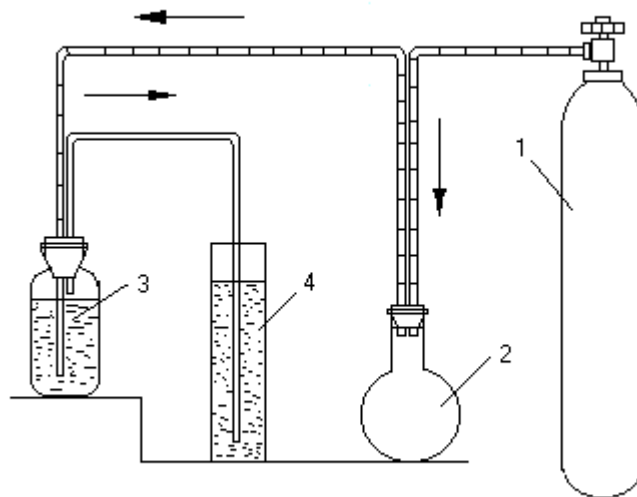


Рис.5. Схема установки для одержання хлорної води і розчину гіпохлориту:

1 - балон із хлором; 2 – проміжна колба; 3 - поглинач з водою чи розчином $NaOH$; 4 - гідрозатвор

Вміст активного хлору в розчині, г/л:

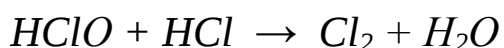
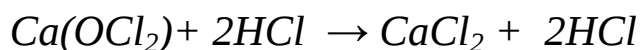
$$x = (V K T \cdot 100) / 5,$$

де V – витрата тіосульфату, яка пішла на титрування, мл;

K - нормальність розчину тіосульфату;

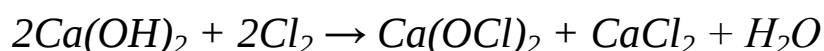
T - титр 1 н. розчину хлору; дорівнює 0,0355.

При відсутності балона з хлором хлорну воду для вибілювання целюлози можна приготувати з розчинів гіпохлоритів чи хлорного вапна в апараті Кіппа згідно реакції:

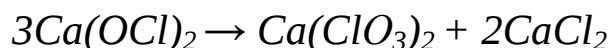


4.1.2. Розчини гіпохлоритів. Для приготування розчину гіпохлориту можна використовувати ту ж установку, що і для готування хлорної води. В даному випадку в поглинальну колбу наливають водний розчин *NaOH* чи суспензію *Ca(OH)*₂ в залежності від бажання отримати гіпохлорит натрію чи гіпохлорит кальцію.

Утворення гіпохлоритів протікає згідно наступних рівнянь:



Температура при цьому не повинна перевищувати 40 °С, інакше гіпохлорит може розкластися з утворенням хлорату і хлориду за рівнянням:



Розчини гіпохлоритів готують звичайно із вмістом 25...40 г/л активного хлору.

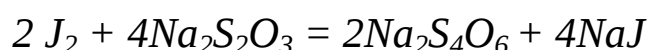
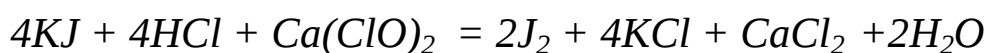
Кількість лугу, що витрачається, визначається на підставі приведених реакцій.

Для підвищення стабільності розчину необхідний деякий надлишок лугу (близько 5...8%) від теоретично необхідного.

Контроль за процесом хлорування вапняного молока чи розчину *NaOH* ведуть шляхом відбору проб з поглинальної колби через півгодини і визначення вмісту в них активного хлору і залишкового лугу. Поглинання хлору продовжують до одержання розчину гіпохлориту із вмістом вільного лугу 3...5 г/л і активного хлору близько 25 г/л.

Для аналізу розчину гіпохлориту відбирають піпеткою 20 мл відстояного розчину, поміщають у мірну колбу на 250 мл, розбавляють дистильованою водою до мітки і ретельно перемішують.

У колбу для титрування наливають 10 мл ~10%-го розчину KJ і 10 мл - 0,5 н. розчину HCl . Потім відбирають піпеткою 25 мл розведеного розчину гіпохлориту і по краплях, при одночасному перемішуванні вмісту колби, вливають у приготовлену суміш. Йод, що виділився, титрують 0,1 н. розчином $Na_2S_2O_3$ спочатку до жовтого забарвлення, а потім, після додавання 1...2 мл індикатора крохмалю, до знебарвлення. При цьому протікають наступні реакції:



Вміст активного хлору, г/л:

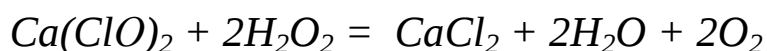
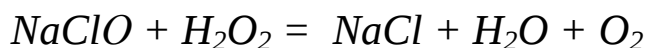
$$x = (V K T \cdot 250 \cdot 1000) / (25 \cdot 20),$$

де V - витрата тіосульфату на титрування, мл;

K - нормальність розчину тіосульфату;

T - титр 1 н. розчину хлору, дорівнює 0,0355.

Визначення вільного луку в гіпохлориті полягає в попередньому розкладанні його за рівняннями:



з наступною нейтралізацією $NaOH$ чи $Ca(OH)_2$ в присутності фенолфталеїну 0,1 н. розчином HCl .

Для цього аналізу беруть 25 мл розведеного розчину гіпохлориту, обробляють 3%-м розчином H_2O_2 (попередньо нейтралізованим в присутності метилоранжу) доти, доки досліджуваний розчин перестане давати синє забарвлення з йодидкрохмальним папірцем. Для перевірки розкладання гіпохлориту краплю досліджуваного розчину наносять скляною паличкою на індикаторний папірець. Після цього розчин нагрівають до кипіння і кип'ятять 3...5 хв для видалення кисню і надлишку H_2O_2 . Розчин охолоджують і титрують в присутності фенолфталеїну 0,1 н. розчином HCl до знебарвлення.

Вміст $NaOH$ чи CaO , г/л:

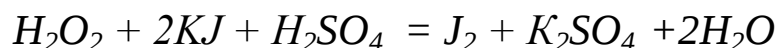
$$x = (V K T \cdot 250 \cdot 1000) / (25 \cdot 20),$$

де V - витрата кислоти на титрування, мл;

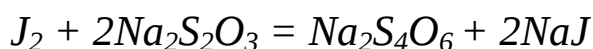
K - нормальність розчину кислоти;

T - титр 1 н. розчину лугу, для $NaOH$ дорівнює 0,040, для CaO – 0,028.

4.1.3. Розчини пероксиду водню. Вміст пероксиду водню в розчині можна визначити двома методами. Перший ґрунтується на здатності пероксиду водню в кислому середовищі виділяти йод з розчину йодистого калію:



Йод, що виділився, відтитровують тіосульфатом:



Для аналізу беруть аналітичну наважку масою близько 2 г пероксиду водню (в попередньо зважений стаканчик), поміщають у мірну колбу на 250 мл і додають дистильовану воду до мітки. У конічну колбу вносять приблизно 10 мл 10%-го розчину йодистого калію і приблизно 30 мл 1 н. розчину сірчаної кислоти, а потім піпеткою беруть 10 мл ретельно перемішаного розчину пероксиду водню. Через 5 хв йод, що виділився, відтитровують 0,1 н. розчином тіосульфату в присутності крохмалю, що додається наприкінці титрування.

Аналізують дві проби, паралельно проводять контрольний дослід, в який замість розчину H_2O_2 , вносять 10 мл дистильованої води.

Вміст H_2O_2 у розчині пероксиду водню, %:

$$x = ((V_1 - V_2) K T \cdot 250 \cdot 100) / 10 \cdot P,$$

де V_1, V_2 - витрата тіосульфату на титрування відповідно робочої і контрольної проб, мл;

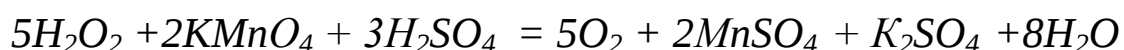
K - нормальність тіосульфату;

T - титр 1 н. розчину пероксиду водню, дорівнює 0,017;

P - маса, наважки пероксиду водню, г.

В іншому методі наважку пероксиду масою близько 3 г поміщають у мірну колбу місткістю 250 мл, розбавляють водою до мітки і перемішують. Відбирають 25 мл отриманого розчину, додають сірчану кислоту (1:5) і титрують 0,1 н. розчином перманганату калію. При титруванні перші краплі перманганату знебарвлюються повільно, але потім реакція йде досить швидко, при

цьому відбувається наступна реакція:



Вміст пероксиду водню, %:

$$x = (V K T \cdot 250 \cdot 100) / 25 \cdot P,$$

де V - витрата розчину перманганату калію на титрування, мл;

K – нормальність розчину перманганату калію;

T - титр 1 н. розчину пероксиду водню, дорівнює 0,017;

P - маса наважки пероксиду водню, г.

4.1.4. Проведення вибілювання. Характеристика вихідної целюлози й умови вибілювання задаються викладачем. Кількість хлору, яка необхідна на вибілювання целюлози, можна визначити по табл.4, у якій зазначена витрата хлору у відсотках до маси целюлози в залежності від ступеня делігніфікації.

Приклад розрахунку. Провести вибілювання сульфітної целюлози, ступінь делігніфікації якої дорівнює 86 перманганатних одиниць.

Схема вибілювання: Х - Л – 1Г – 2Г – К

Режим вибілювання:

хлорування - витрата хлору 70% загальної витрати на все вибілювання, концентрація маси 3%, тривалість - 60 хв, температура кімнатна;

лугування - витрата їдкого натру 1% абс. сух. волокна, концентрація маси 6%, температура 60 °С, тривалість - 30 хв;

перше гіпохлоритне вибілювання - витрата хлору 20% загальної витрати, концентрація маси 10%, температура 25 °С, тривалість 2 год;

друге гіпохлоритне вибілювання - витрата хлору 10% загальної витрати, концентрація маси 6%, температура 42 °С. Вибілювання варто продовжувати до отримання заданої білості;

кислотування - витрата SO_2 0,5%, концентрація маси 4%, тривалість - 60 хв, температура кімнатна.

Для вибілювання взято 20 г абс. сух. целюлози ($K_{\text{сух. целл}} = 0,937$). По табл. 4 знаходимо, що загальна витрата хлору на все вибілювання складає 5,4% від абс. сух. волокна.

Таблиця 4 - Загальні витрати хлору на все вибілювання целюлози

Перманганатне число по Б'єркману	Лігнін, %	Витрати хлору, %	
		Целюлоза сульфітна	Целюлоза сульфатна
20	0,6	1,2	1,4
28	1,0	1,9	2,1
37	1,1	2,2	2,3
46	1,2	2,5	2,6
51	1,4	2,8	2,9
66	1,7	3,2	3,4
73	2,0	3,8	4,7
83	2,4	4,6	5,5
93	3,2	6,2	9,0
96	3,6	7,0	10,6
101	4,0	7,8	12,1
109	4,4	8,7	13,5
113	4,8	9,5	14,3
121	5,2	10,3	15,0
130	5,6	11,1	15,4

В даному випадку загальна витрата хлору на вибілювання складе:

$$20 \cdot 0,054 = 1,08 \text{ г}$$

Розподіл активного хлору по ступенях:

$$\text{хлорування} - 1,08 \cdot 0,7 = 0,756 \text{ г}$$

$$\text{І гіпохлоритне вибілювання} - 1,08 \cdot 0,2 = 0,216 \text{ г}$$

$$\text{2 гіпохлоритне вибілювання} - 1,06 \cdot 0,1 = 0,108 \text{ г}$$

Хлорування. Дану ступінь вибілювання варто починати з визначення вмісту хлору в хлорній воді. Хлорну воду готують заздалегідь. Нехай приготована хлорна вода із вмістом активного хлору 4,06 г/л.

Кількість хлорної води на хлорування:

$$\frac{0,756 \cdot 1000}{4,06} = 186 \text{ мл}$$

Необхідна маса наважки пов. сух. целюлози:

$$\frac{20}{0,937} = 21,34 \text{ г}$$

При концентрації маси 3,0% загальний об'єм маси при хлоруванні:

$$\frac{20 \cdot 100}{3} \approx 667 \text{ мл}$$

Необхідно додати води:

$$667 - (186 + 21,34) = 459,66 \approx 460 \text{ мл}$$

Наважку пов. сух. целюлози поміщають у мішалку, куди додають розраховану кількість води і розмішують до одержання однорідної суспензії. Потім суспензію целюлози переносять у колбу відповідного об'єму і додають розраховану кількість хлорної води. Хлорування ведуть при періодичному ретельному перемішуванні маси і при закритій колбі. Контроль за процесом хлорування складається з спостереження за зміною концентрації активного хлору в масі, зміною *pH* середовища і кольору целюлози. Концентрацію активного хлору визначають через кожні 10 хв від початку хлорування.

Для визначення активного хлору беруть 5,0 мл рідини з вибілювальної ванни через тигель Гуча і титрують так само, як при визначенні активного хлору в хлорній воді. По закінченні хлорування масу ретельно промивають у лабораторному зіднику із сіткою № 40 слабким струменем води, кількісно збирають, віджимають, зважують і приступають до проведення наступної стадії вибілювання.

Лугування. Нехай, маса віджатої целюлози склала після хлорування 100 г. Загальний об'єм маси при лугуванні при заданій концентрації маси:

$$\frac{20 \cdot 100}{6} \approx 333 \text{ мл}$$

Хімічні втрати волокна при хлоруванні при цьому умовно не враховуємо.

Необхідна витрата *NaOH* на лугування:

$$20 \cdot 0,01 = 0,2 \text{ г}$$

Якщо для лугування використовується розчин *NaOH* з концентрацією 40 г/л, необхідно взяти його:

$$\frac{0,2 \cdot 1000}{40} = 5,0 \text{ мл}$$

Необхідно додати води:

$$333 - (110 + 5) = 228 \text{ мл}$$

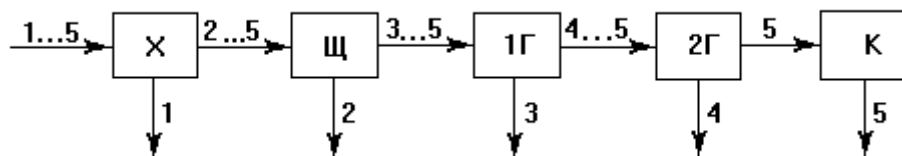
Масу поміщають у порцелянову склянку, нагрівають на водяній

бані до температури 60 °С і додають спочатку луг, а потім попередньо підігріту до температури 60 °С воду. Частину води залишають для ополіскування циліндра, в якому знаходилась розрахована кількість луку. Лугування ведуть при постійному перемішуванні маси. Контроль за процесом - спостереження за зміною pH середовища і кольором целюлози.

Наприкінці обробки масу промивають, віджимають, зважують і проводять наступні обробки також у порцеляновій склянці при періодичному перемішуванні маси. Всі необхідні розрахунки роблять у такий же спосіб, як при хлоруванні і лугуванні.

По закінченні вибілювання масу відливають в окремі папки на лійці Бюхнера з полотняним фільтром за допомогою водоструминного насоса. Потім папки залишають сушитися на повітрі до пов. сух. стану й у такому вигляді використовують для аналізу.

Для більш ретельного вивчення зміни властивостей целюлози в процесі вибілювання по приведеній раніше 5-ступеневій схемі необхідно брати не менше 5 паралельних проб і відбирати їх для аналізу після кожної ступені за схемою:



В цьому випадку кожен пробу можна доручити різним чи одному студенту, але в останньому випадку операції потрібно зсувати за часом.

У процесі вибілювання целюлози звичайно контролюються наступні показники: вихід целюлози і її в'язкість - після кожного ступеня вибілювання; жорсткість - тільки після хлорування і лугування; білість визначається звичайно тільки після 1 і 2 гіпохлоритного вибілювання, а також після кислотування; фізико-механічні показники визначаються тільки після останнього ступеня. При необхідності можуть проводитись й інші види аналізів.

5 КОНТРОЛЬНІ ЗАВДАННЯ

По дисципліні “Технологія целюлози” навчальним планом для студентів-заочників передбачене виконання трьох контрольних завдань. При цьому студенти повинні виявити свої знання по основних трьох розділах дисципліни: виробництво сульфітної целюлози; виробництво сульфатної целюлози; очищення, вибілювання і сушіння целюлози.

При виконанні контрольних завдань студент повинен:

- 1) вибрати, обґрунтувати і зобразити графічно технологічну схему виробництва;
- 2) дати коротку технологічну характеристику основного технологічного устаткування і представити ескізи, що пояснюють принцип його роботи;
- 3) викласти теоретичні основи розглянутих технологічних процесів, підтверджуючи їх відповідними реакціями, графіками, таблицями і т.п.;
- 4) розрахувати витрати сировини, хімічних реагентів, води й енергетичних ресурсів на 1 т готової продукції;
- 5) розробити заходи щодо економії ресурсів і захисту навколишнього середовища від виробничих відходів, стічних вод і газових викидів.

На поставлені питання повинні бути дані чіткі й аргументовані відповіді. Обсяг виконаного завдання не повинен перевищувати 15...20 стор. рукописного тексту учнівського зошита.

Якість виконаного завдання враховується при оцінці знань студента на іспиті. При невиконанні завдання студент до екзамену з дисципліни не допускається.

Завдання № 1 [1; 3; 6; 9]

Номер варіанта	Найменування відділу, продуктивність по пов. сух. целюлозі (т/добу), марка целюлози, вид основи
1	Кислотний відділ, 400, Ж-1, натрієва
2	" , 400, Ж-2, амонійна
3	" , 400, Ж-3, магнієва
4	" , 400, Ж-4, кальцієва
5	" , 400, Ж-5, кальцієво-натрієва
6	Варильно-регенераційний, 400, Ж-1, натрієва
7	" , 400, Ж-2, амонійна
8	" , 400, Ж-3, магнієва
9	" , 400, Ж-4, кальцієва
10	" , 400, Ж-5, кальцієво - натрієва (1:1)

Завдання № 2 [1; 3; 7]

Номер варіанта	Найменування відділу, продуктивність по пов. сух. целюлозі (т/добу), марка целюлози
1	Відділ каустизації і регенерації вапна, 850, НС-I
2	Відділ випарювання і спалювання щолоків, 850, НС-I
3	Варильний відділ (безперервне варіння), 850, НС-I
4	Відділ приготування нейтрально-сульфітного розчину на амонійній основі, 200, напівцелюлоза листяна
5	Нейтрально-сульфітне безперервне варіння, 200, напівцелюлоза листяна
6	Випарювання і спалювання щолоків після нейтрально-сульфітного варіння, 200, напівцелюлоза листяна.

7	Випарювання і спалювання щолоків після нейтрально-сульфїтного варіння, 200, напівцелюлоза листяна.
8	Випарювання і спалювання щолоків після нейтрально-сульфїтного варіння, 200, напівцелюлоза листяна.
9	Відділ випарювання і спалювання щолоків, 200, целюлоза вибілена з осики
10	Варильний відділ (безперервне варіння), 200, целюлоза вибілена з осики
	Варіння періодичне з передгїдролїзом, 300, целюлоза з осики

Завдання № 3 [1; 3; 5; 6; 8; 9]

Номер варіанта	Найменування відділу, продуктивність по пов. сух. целюлозі (т/добу), марка целюлози
1	Відділ промивання сульфїтної целюлози, 400, Ж-1
2	Відділ промивання сульфатної целюлози, 850, НС-І
3	Відділ сортування сульфїтної целюлози, 400, Ж-1
4	Відділ сортування сульфатної целюлози, 850, НС-І
5	Вибїлювання сульфїтної целюлози для паперу, 380, АК-І
6	Вибїлювання сульфїтної целюлози для хїмічної переробки, 350, віскозна
7	Вибїлювання сульфатної целюлози, 800, ХБ-0
8	Відділ одержання спирту і дріжджів після сульфїтного варіння целюлози Ж-1 (400 т/сут)
9	Відділ одержання дріжджів після варіння сульфїтної целюлози Ж-1 (400 т/сут)
10	Відділ переробки талових продуктів, 850, НС-І

Додаток

Переведення одиниць фізичних величин, що найбільш часто зустрічаються в одиниці СІ (СТ СЕВ 1052-78 і РД 50-160-79)

Позначення	
<i>Колишні одиниці</i>	<i>В одиницях СІ і формули для перерахунку</i>
1. Одиниці сили (ваги)	
гс, кгс, тс	мН, Н, кН $1 \text{ гс} = 9,8 \text{ мН}$ $1 \text{ кгс} = 9,8 \text{ Н}$ $1 \text{ тс} = 9,8 \text{ кН}$
2. Одиниці тиску	
гс/см ² , кгс/см ² , кгс/м ² мм рт. ст., мм вод. ст.	Па, гПа, кПа, МПа $1 \text{ гс/см}^2 = 98 \text{ Па}$ $1 \text{ кгс/см}^2 = 98 \text{ кПа}$ $1 \text{ мм рт. ст.} = 133,3 \text{ Па}$ $1 \text{ кгс/м}^2 = 1 \text{ мм вод. ст.} = 9,8 \text{ Па}$ $1 \text{ бар} = 1 \cdot 10^5 \text{ Па}$
3. Одиниці механічної напруги, модуля пружності, модуля зрушення	
кгс/мм ² , кгс/см ²	кПа, МПа, $1 \text{ кгс/мм}^2 = 9,8 \text{ МПа}$ $1 \text{ кгс/см}^2 = 98 \text{ кПа}$
4. Одиниці роботи, енергії	
кгс · см, кгс · м	Дж, кДж, мДж, мкДж $1 \text{ кгс} \cdot \text{см} = 98 \text{ мДж}$ $1 \text{ кгс} \cdot \text{м} = 9,8 \text{ Дж}$
5. Одиниці потужності	
л.с.	Вт, кВт $1 \text{ л.с.} = 735 \text{ Вт}$
6. Одиниці динамічної в'язкості	
П, сП	Па · с $1 \text{ П} = 0,1 \text{ Па} \cdot \text{с}$
7. Одиниці кількості теплоти, енергії	
кал, ккал, Гкал	Дж, кДж, МДж, ГДж $1 \text{ кал} = 4,2 \text{ Дж}$ $1 \text{ ккал} = 4,2 \text{ кДж}$ $1 \text{ Мкал} = 4,2 \text{ МДж}$ $1 \text{ Гкал} = 4,2 \text{ ГДж}$

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Бушмелев В.А., Вольман Н.С., Кокушкин О.А. Процессы и аппараты целлюлозно-бумажного производства. - М.: Лесн. пром-сть, 1985. - 336с.
2. Лабораторный практикум по целлюлозно-бумажному производству / Сост. С.Ф.Примаков, В.П.Миловзоров, М.С.Кухникова, И.М.Царенко.— М.: Лесн. пром-сть, 1980. - 168 с.
3. Оборудование целлюлозно-бумажного производства / Под ред. В.А.Чигаева. - М.: Лесн. пром-сть. 1982. - 632 с.
4. Привалова Т.А. Химический контроль производства сульфатной целлюлозы. - М.: Лесн. пром-сть, 1984. - 256 с.
5. Рощин В.И., Рощина Е.Г. Отбелка целлюлозы. - М.: Лесн. пром-сть, 1990. - 232 с.
6. Технология целлюлозы. - Т.1.— Непенин Н.Н. Производство сульфитной целлюлозы. - М.: Лесн. пром-сть, 1976. - 624 с.
7. Технология целлюлозы. – Т.2. - Непенин Н.Н. Производство сульфатной целлюлозы. - М.: Лесн. пром-сть, 1990. - 600 с.
8. Технология целлюлозы.- Т.3.- Непенин Н.Н., Непенин Ю.Н. Очистка, сушка и отбелка целлюлозы.- М.: Экология, 1994. - 592 с.
9. Примаков С.Ф. Производство сульфитной целлюлозы.- М.: Экология, 1993. - 272 с.

ЗМІСТ

1. Загальні вимоги до виконання лабораторних робіт	3
2. Виробництво сульфїтної целюлози	4
2.1. Аналіз деревних трісок	4
2.2. Приготування й аналіз сульфїтних варильних розчинів.	7
2.3. Варіння сульфїтної целюлози	12
2.4. Аналіз відпрацьованого сульфїтного щолоку	29
3. Виробництво целюлози лужними способами	38
3.1. Приготування й аналіз розчину для сульфатного варіння	40
4. Вибїлювання целюлози	54
4.1. Приготування й аналіз реагентів для вибїлювання	56
5. Контрольні завдання	65
Список літератури.	69

Навчальне видання
Методичні вказівки
до виконання лабораторних робіт і контрольних завдань з
дисципліни "Технологія целюлози"
для студентів спеціалізації 7. 091611. 02
“Хімічна технологія целюлозно-паперового виробництва”

Укладачі: Примаков Семен Пилипович
 Антоненко Людмила Петрівна
 Барбаш Валерій Анатолійович
 Дейкун Ірина Михайлівна
 Черьопкіна Романія Іванівна

