

SULFITOVÉ VARENIE V SSSR V TEÓRII A PRAXI

Izolovanie buničiny varením dreva s kyslými siričitami je dnes už záležitosť skoro 100-ročná.

Kým výroba prekonala počiatkové ťažkosti, ubehlo skoro 30--40 rokov, čo sa začali objavovať prvé práce teoretikov v odbore celulózy. Prvá kniha o celulóze vyšla r. 1895. Odvtedy už ubehlo zase 55 rokov a keď máme úprimne zhodnotiť doterajšie práce (stovky publikácií a kníh), nemôžeme povedať, že by chémia sulfitového varenia bola úplne jasná a problematika uzavretá. Samotný postup varenia sa len málo líši od spôsobu varenia pred r. 1900. Použitelnosť celulózy však prekonala veľký rozmach (viskóza, nitrocelulóza a pod. oproti prvotnému používaniu na papier), predbehla zaostávajúci výskum a kladie na varný proces zvýšené požiadavky, vzhľadom na špecifické vlastnosti buničiny pre rozličné účely spracovania.

Sovietsky sväz pri obrovskom rozmachu a výstavbe svojho priemyslu v rokoch tridsiatych stál pred rovnakým problémom, ale neváhal.

V. M. Molotov na XVIII. sjazde VKS(b), rozoberajúc hlavné cesty rozvoja chemického priemyslu, poukázal vo svojich rezolúciách na nutnosť zaistiť vo všetkých odvetviach chemického priemyslu pevný technologický postup, využiť najnovšie výtobytky vedy a techniky, zintenzívniť výrobu a prechod z periodického postupu na nepretržitú a automatickú výrobu.

Tieto smernice patrily rovnakou mierou aj celulózovému a papiernickému priemyslu, staly sa aj podkladom plánu vedeckého a technologického výskumu a osvojili si ich všetci pracovníci v závodoch. Výsledky sa pomaly dostávajú.

Z referátu P. N. Alexejeva (1) 21. 1949 sa dozvedáme, že kolektívu pracovníkov celulózového a papiernického sektoru bola udeľená Stalinská cena za zintenzívnenie varenia sulfitovej celulózy. Prof. L. P. Žerebov (2) a jeho spolupracovníci vypracovali celkom nový spôsob nepretržitého varenia pri výrobe buničiny zo slamy. Z tohto a zo serie referátov, o ktorých sa zmienim ďalej, vidno, že hlavné úlohy boli dobre a včas vytýčené a že intenzívna práca prináša už svoje ovocie.

Ďalej sa obmedzím na práce o sulfitovom varení, a to:

1. Nová teória sulfitového varenia.
2. Zintenzívnenie procesu varenia.
3. Kontrola procesu varenia.

* Prednesené na pracovnej konferencii chemických výskumníkov, technikov-zlepšovateľov a novátorov v Banskej Štiavnici v júli 1951.

V snahe upevniť technologický proces varenia prikročili sovietski vedci k tomu, aby dôkladne preskúmali a vysvetlili všetky chemické pochody pri sulfitovom varení buničiny.

M. G. Eliašberg (3) vo svojom článku o sulfitovom varení predkladá svoje nové poznatky ako podklad pre novú progresívnu teóriu sulfitového procesu a dúfa, že tvorivá družba vedeckých pracovníkov a praktikov privedie k usmerneniu a zdokonaleniu varného procesu. Eliašberg svoj článok končí týmito slovami . . . ja s nimi začínam, pretože my stojíme teraz len na začiatku tejto základnej a dôležitej práce.

Pre sulfitové varenie bola doteraz akceptovaná Hägglundova teória (4, 5), ktorá sa usiluje vysvetliť celý proces varenia a z toho vyvodí zlepšenie, upevnenie a zdokonalenie varenia. Takáto teória v podstate má svoj veľký význam vtedy, ak je správna do všetkých detailov.

Hägglundova teória dnes už nemôže dať správnu odpoveď na všetky chemické pochody, odohrávajúce sa pri varení, a preto nemožno už na nej ďalej stavať. Treba hľadať nové vysvetlenia, aby sa postavila správna, dokonalá a vyčerpávajúca teória. Nie je to úloha ľahká, ale je potrebná.

V krátkosti shrniem a rozvediem jednotlivé námietky Eliašbergove a jeho námety k novej teórii varenia.

Hägglundovu teóriu možno shrnúť do týchto bodov:

1. Sulfonácia lignínu v dreve a tvorba pevnej nerozpustnej kyseliny lignínsulfonovej.
2. Hydrolyza pevnej kyseliny lignínsulfonovej na menšie makromolekuly rozpustné vo vode.
3. Hydrolyza polysacharidov na kratšie polyméry rozpustné vo vode alebo až na monosacharidy.
4. Oxydácia monosacharidov bisulfitov a tvorba aldónových kyselín.
5. Oxydácia terpenov a živíc v dreve bisulfitom až na p-cymén.
6. Odštiepovanie metoxylov z lignínu.
7. Autoxydácia bisulfitu a tvorba tiosulfátov, polytionátov, síranov a síry.

1. Stará škola dokazuje, že sulfonácia začína od 60—70°C a lignín je schopný rozpúšťať sa pri sulfonačnom pomere min. 1 S : 40°C, max. 1 S : 20°C.

Eliašberg dokázal delignifikovať drevo aj pri teplotách pod 50°C, kedy sulfonačný pomer bol nad 1 S : 50°C. Lignín sa ďalej sulfonuje až v roztoku. Sulfonovať lignín možno aj čistou kyselinou siričitou za nižších teplôt, a to rýchlejšie ako bisulfitom.

Hägglundovou teóriou nemožno vysvetliť ani náš poznatok (6), že za špeciálnych podmienok možno drevo delignifikovať za 3 hod. pri 120°C a kde nemožno hovoriť o sulfonácii, hydrolyze a p. podľa klasických podmienok sulfitového varenia.

2. Pri 110—120°C pevná kyselina lignínsulfonová začína sa hydrolyzovať a prechádzať do roztoku vplyvom zvýšenej koncentrácie.

Tomu odporuje skutočnosť, že možno delignifikovať drevo aj pod 50°C, keď nemožno hovoriť o hydrolyze pri zvýšenej teplote. Samotná hydrolyza lignínu je pochybná, lebo je známe, že lignín vplyvom kyselín vždy kondenzuje. Aj pri predhydrolyze s SO₂ sa dokazuje, že lignín

sa kondenzuje a nemožno ho ďalej sulfitom dovariť. Prostredie a teplota sú skoro rovnaké. Kullgren dokázal, že sulfonyvaný lignín možno rozpustiť aj vo vriacom metylalkohole a vode, čo vylučuje hydrolytický účinok. Je síce pravda, že tento pochod varenia nad 110°C možno charakterizovať ako hydrolytický, ale len vzhľadom na polysacharidy. Polysacharidy (aj sama celulóza) aj vplyvom silných kyselín hydrolyzujú, zatiaľ čo lignín sa kondenzuje (pozri aj analytické stanovenie lignínu v dreve).

3.—4.—5.—7.

V kyslom prostredí varenia sa hydrolyzujú polysacharidy dreva (pentozány, hemicelulózy) až na jednoduché redukujúce cukry.

Priebehom várky však obsah cukrov ku koncu varenia klesá. Hägglund vysvetľuje tento pokles odbúraním cez aldehydobisulfitové cukry tvorbou kyselín aldónových a redukciou kyseliny siričitej na tionáty alebo až síru.

Eliašberg upozorňuje na zásadnú nesprávnosť už v tom, že cukry v kyslom prostredí sú prítomné v laktomovej forme, ktorá nie je schopná predpokladaných reakcií. Naproti tomu dokázal, že glukóza, zahrievaná so siričitou kyselinou sa rozruší a kyselina siričitá sa oxyduje na kyselinu sírovú. Pritom nezistil ani tionáty ani síru. Z toho a iných pozorovaní uzatvára, že pri varení sa cukry hlboko rozrušujú a svoje kyslíky poskytujú na oxydáciu SO₂ na oxydáciu živíc na preymen. Tak vysvetľuje, že metylalkohol, CO₂, kyselina mravčia, octová sú produktami rozpadu cukrov.

6. V prípade tvorby metylalkoholu Hägglund predpokladal odštiepenie metoxyly z lignínu. Toto osvetlenie dnes tiež nie je už hodnoverné. Na odštiepenie metoxyly sa analyticky používa koncentrovaná kyselina jodovodíková alebo sírová. Pri našich pokusoch s vysrážavanim lignínu zo sulfitových výluhov pod tlakom s kyselinou sírovou sme našli len nepatrné odštiepenie metoxyly (6).

Nový náhľad Eliašbergov dá sa krátko shrnúť takto:

Zdrojom kyslíka pre oxydačné procesy pri sulfitovom varení sú cukry, resp. ich rozpadné produkty. Pri normálnom varení lignín hamiuje oxydačný pochod SO₂ na SO₃ tým, že sa sám sulfonyje.

V prípade čierneho varenia, kedy lignín sa skondenzuje a nemôže sa sulfonyvať, prechádzajú silné oxydačné procesy smerom tvorby sulfátov a kyseliny sírovej, čo má za následok hydrolyzačné čierne varenie.

Samotný proces sulfonycie lignínu nie je ešte dostatočne známy.

Väčšia spotreba síry (vyššie sulfonyvaný lignín) je vždy spätá s väčším narúšaním cukrov (ako pri vyššom obsahu CaO a vyššej teplote). Hamujúci účinok lignínu je známy aj pri primiešavaní odťahov z varenia do zásobnej nádrže na varnú kyselinu.

Slabo nasulfonyvaný lignín v roztoku (odtiahnutý pri 100°C) chráni varnú kyselinu pred oxydáciou zvonka. Pri prípadnej oxydácii nepríde k tvorbe sulfátov, ale sa sulfonyje lignín.

Zintenzívnenie varného procesu.

1. Spotreba síry na varenie.

Náčrt novej teórie sulfitového varenia predchádzaly práce mnohých sovietskych pracovníkov (K o p a n c e v 7, 8, 9, E l i a š b e r g 10, 11, P e t r o v 12, S y k o l 13, T r u c h o v 14, T u m b i n 15, A l e x e j e v 1, K u c h a l a š v i l i 16), ktorí v snahe zracionalizovať výrobu skutočne od základu a znova rozpítavali celý varný postup, aby odhalili skryté vady, nedostatky. V tomto urobili ozaj kus záslužnej práce. V ich publikovaných prácach treba vyzdvihnúť predovšetkým ich pracovné nadšenie v úspešné riešenie a nebojnosť kriticky rezať aj do vlastného tela, rozobrať kriticky nedostatky vo svojich závodoch, priznať svoje chyby v porovnávaní neúprosnych čísel.

Toto u nás chýba. Kto u nás napr. vie, že na várku spotrebujeme až 130 kg síry na 1 t. celulózy, kým inde len 80—100 kg. U nás tajíme svoje neúspechy v tajných fascikloch, zatiaľ čo v SSSR sa verejne priznávajú, že spotrebujú až 80 kg a že si kladú za cieľ 40—60 kg.

V SSSR si to každý môže prečítať v Bumažnej promyšlenosti, kým u nás nevedia o tom ani všetci technici v závodoch. V SSSR si kladú síce samozrejmu, ale nutnú požiadavku dobrého utesnenia všetkých aparátúr pri práci s SO_2 u nás varníci s hrdinským, ale zároveň útrpným pohľadom vítajú vo varniach návštevníkov, ktorí obyčajne musia so zapchatým nosom utekať von.

Na tomto príklade spotreby a úspory síry na varenie chcem ukázať, s akou dôslednosťou za zaoberali sovietski pracovníci touto otázkou. Je to dokonalá pitva.

Nesporným a potrebným spotrebiteľom síry je reakcia sulfonovania lignínu.

Lignín, aby prešiel do roztoku, potrebuje naviazať na 40 alebo 20 C 1 S. Teoreticky to predstavuje 1,19 — 2,38 kg S na 100 kg as. dreva.

	28 = % lignínu v dreve
	64 = % C v ligníne
28 . 0,64 . 32	32 = ekvivalent SO_2
<hr/>	20 = 1 : 20 C
20.12	12 = ekvival. C.

Pre pomer 40 C: 1 S = 1,19 kg na 100 kg dreva.

Keď vezmeme priemer 18 kg/1 t. dreva a prepočítame ho na celulózu (45 — 58% výťažok), robí to 40 — 31 kg s/1 t. as. celulózy.

V praxi najnižší dosiahnutý výsledok je 67,7 kg/1 t. as. celulózy. Spotreba obyčajne kolíše medzi 110—130 kg/1 t. as.

Z celkovej spotreby síry na varenie sa spotrebúje 30 — 35%, 50% S je ako viazané SO_2 , NaSO_4 , 20% je aldehydicky viazané SO_2 .

Eliášberg v laboratórnych pokusoch vyčísluje spotrebu S na 17,5 kg/1 t. vzds. celulózy, Hägglund na 37,6 kg. Rozdiel 20 kg treba pripočítať na vedľajšie reakcie okrem sulfonovania lignínu.

Eliašberg shrnuje požiadavky pre dosiahnutie nízkej spotreby síry.

- a) Maximálne utlačenie štiepok, dobrá cirkulácia,
- b) varná kyselina s minimálnym možným množstvom zásady,
- c) čo možno nízke teploty várky.

Ďalšie straty na váhe môžu nastať pri regenerácii SO_2 pri odplyňovaní a odťahovaní. To závisí od spôsobu regenerácie a od aparatúry. Touto otázkou sa zaoberajú podrobnejšie ďalší autori (7—9, 14). Podľa Lundberga pri regenerácii možno z varného procesu vrátiť až 13 kg S na 1 t. vzds. celulózy (pri konc. SO_2 15 — 30% v odplyne).

Straty SO_2 s odchádzajúcim výluhom súvisia s množstvom voľného a ald. viazaného SO_2 a môžu robiť až 30 kg S/1 t.

Pri vypočítavaní strát treba spomenúť straty pri zlom spaľovaní kýzu a straty v kyselinárni, ktoré Bergson vyčísluje na 2 kg, Lundberg na 4 kg, všeobecne 6—7 kg S/1 t. Sovietske straty pri suchom čistení kýzov sú 6% a pri mokrom čistení o 12—14% vyššie než obyčajne.

Eliašberg (10) záverom vyslovuje názor, že pri zvýšenej koncentrácii SO_2 varnej kyseliny možno práve tak dosiahnuť nízku spotrebu síry, (Švédia a Fíni pri 6—7% SO_2 kyseliny majú spotrebu 65—68 kg/1 t. vzds. celulózy). Podmienky pre sníženie spotreby síry formuluje takto:

- a) odstránenie vzduchu z varákov pred načerpaním kyseliny,
- b) maximálne možné sníženie teploty varného procesu,
- c) maximálne sníženie obsahu zásady kyseliny,
- d) zaistenie úplnej tesnosti aparatúry na varenie a prípravu kyseliny,
- e) udržiavanie rovnomernosti odplynov alebo shromažďovanie tekutého SO_2 ,
- f) udržiavanie tlaku v regeneračných nádržiach, zaistujúceho udržanie potrebnej koncentrácie kyseliny za stanovenej teploty,
- g) úplné odstránenie voľného SO_2 z výluhu,
- h) regenerácia ľahko odštiepitelného SO_2 z výluhu v podobe CaSO_3 cestou neutralizácie ľúhu zvyškom vápna,
- i) odstránenie strát síry v kyselinárni.

Dodržiavaním týchto podmienok možno plánovať, zmenšiť spotrebu síry až na 40—45 kg pre jednu tonu vzducho-suhej celulózy.

Pre výpočet spotreby síry Kopancev uvádza (7) experimentálne odvodený vzorec:

$$0,085^n/0,5 \cdot \text{SO}_2 \text{ celk.} + 4,5 (1,4 \text{ CaO} + 1) = \% \text{ S na vzds.}$$

n = množstvo m^3 varnej kyseliny 1 t cel.

Spotreba síry teda stúpa so stúpajúcim množstvom varnej kyseliny, celkového SO_2 a s obsahom CaO.

Kopancev dokázal ako pri laboratórnych pokusoch pri vysokom pomere celulózy: kyseline 1:14 — 16, tak pri nízkych pomeroch 1:6 platnosť odvodeného vzorca.

$$\text{Tento vzorec sa dá upraviť na } S_1 = 0,0425 n (\text{SO}_2 \text{ celk.} + 4,5) + 0,3825 n (1,14 \text{ CaO} + 0,5).$$

Druhá časť tohto vzorca predstavuje spotrebu S na sulfonovanie lignínu a prvá na vedľajšie reakcie.

To by, pravda, znamenalo, že varenie s vysokokonzentrovanou SO_2 (12—15%) by muselo mať veľké straty. Tu však platí staršie Klassonovo zistenie, že rýchlosť tvorby tiosírovej, polytionátov je tým menšia, čím je v roztoku viac voľného SO_2 .

Obsah vápna (v druhej časti vzorca) hrá tiež dôležitú úlohu. Pri väčšej spotrebe CaO na vyrobení buničiny jeho spotrebovanie postupuje pomalšie, práve tak rozpúšťanie kyseliny lignínsulfonovej, ktorá sa potom ďaleko viac sulfonuje.

Preto pre množstvo a koncentráciu CaO vo varnej kyseline sa zavádza konštantný pomer (45 g CaO na 100 g as. dreva) na množstvo dreva alebo buničiny, bez ohľadu na kvapalinový pomer, štiepky a kyseliny.

Pri dodržaní konštantného množstva CaO na drevo a pri meniacom sa pomere kvapaliny na drevo, celková spotreba síry sa nemení,

(Varník Kyanica v Žiline posudzuje správnosť varenia podľa obsahu CaO pri 110°C . Ak má ešte veľa vápna, hovorí, že sa mu bude zle dovárať a farbiť výluh. Pri nízkom CaO vždy pozoruje normálny, rýchly priebeh dovárky. To je vlastne praktické potvrdenie Kopancevovej myšlienky).

2. Príprava varnej kyseliny a regenerácie síry pri odplyňovaní.

Tumbin (15) pri posudzovaní vápencov na prípravu vežovej kyseliny podľa metódy Hillerovej dokazuje, že nevhodný vápenec (veľmi pórovitý) môže byť zdrojom strát aj pre síru. Vzduch, obsiahnutý v póroch oxyduje SO_2 a príliš rýchla reakcia pri zväčšenom povrchu veľmi pórovitého vápenca má za následok vypadávanie nerozpustného monosulfitu, rýchly rozpad kusovitého vápenca na jemný kal.

Metóda Hillera :

Vápenec — veľkosť 2—3 cm kúsky, sa nechá v uzavretej fľaši reagovať po 48 hod. 3% SO_2 roztokom v pomere 1:1. Rozdiel v stanovení SO_2 na začiatku a po 48 hod. v % vyjadruje vhodnosť vápenca. Minimálna vhodnosť 70—75%. Okrem toho sa podobne zisťuje aj stálosť takto pripraveného bisulfitu po 120 hod. státi.

O hodnotení pyritov som u týchto autorov nenašiel podrobnejšej zmienky. Pri vypočítavaní zdrojov pre SO_2 spomínajú bežné spracovanie jak pyritov, tak flotáčnych kýzov aj s obsahom selénu a arzénu. Neškodnosť selénu dokazuje aj v svojej novej teórii Eliašberg.

Všetky ďalšie snahy sa nesú v znamení zvýšenia koncentrácie SO_2 na varenie z 3—4% až na 6—7% a z toho vyplývajúce zlepšené hospodárenie s SO_2 .

Tak Petrov (12) referuje o reorganizačných prácach v ich závode, kde si vytýčili úlohu prejsť z varenia s 3,38% SO_2 na vyššie koncentrácie. Pre lepšie a hospodárnejšie čistenie plynov zaviedli silnejšie spracovanie, predĺžili čas prechodu plynov zostavením olovených kúžeľov a zvýšili teplotu sprchovej vody na 50°C .

Zvýšili napätie i hustotu prúdu v Cotrellových čističoch. Stálym a dobrým spaľovaním pyritu a spomínanými úpravami v kyselinárni zvý-

šili obsah SO_2 v plynoch na 8 — 8,5%, čím sa zvýšil aj obsah voľ. SO_2 vo veži na 62%.

Pre zvýšenie a udržanie koncentrácie varnej kyseliny postavili si systém 4 cisterien (1000 m³).

Štvrtá cisterna (tlak 2,2 atm.) má najsilnejšiu kyselinu, lebo sa sem vnesú všetky odplyny (prípadne sa smiešajú s kyselinou z cisterny 1 v ejektoru a privádzajú sa do spodu 4.

Prebytočný SO_2 zo 4. ide do 1. Vežová kyselina zo zásobníka najprv ide do 2. a 3. cisterny a odtiaľ do 1.

Do 4. cisterny sa pôvodne zavádzaly aj odťahy varnej kyseliny pri 110°C. Teraz ich však vedú vždy do novo napechovaného varáka. K tomu si museli zharmonizovať varenie tak, aby po 6 — 6,5 hod. pri 120°C mohli do ďalšieho varáka tento odťah previesť. Odťah 25 m³ + 145 m³ varnej kyseliny.

V a r n ý p o s t u p :

Zavarenie do 110°C	2 hod. 15'
státie pri 110°	3 hod. —
na 120°C + odťah	1 hod. 15'
na 135 — 137°C	2 hod. —
dovarovanie na max. teplote	1 hod. —
odplyňovanie	1 hod. 45'

11 hod. 15'

čas potrebný na vyprázdnenie
a naplnenie

2 hod.

13 hod. 15'

Varná kyselina:

7,52% celk. SO_2
6,48% voľ. SO_2
0,98% CaO

Výroba celulózy sa zvýšila na 80 kg/1 m³ varáka, usporily sa suroviny (vápenec, pyrit, chlór, voda) a energia (para, elektrina). Výluh s obsahom 1,95% red. cukrov (9,7 m³ výluhu na 1 t cel.) sa skvasuje. Výkyvy vo výrobe im spôsobujú letné mesiace, čo preštudovať si kladú za ďalšiu úlohu. Tento problém sa objavuje i v iných závodoch. T r u c h o v (14) referuje, že v niektorých sachalinských závodoch teplotu vody na vežu snižujú v chladiacich zariadeniach na 0 — 3°C.

Problémom regenerácie sa zaoberal aj Kopancev (9) a tak ako aj Truchlov odporúča, aby každý varák mal svoju regeneračnú cisternu. Regeneráciu rozlišuje chladnú, ak plyny pred sýtením do cisterny sa chladia (uvoľňovač pary Rosenblad), a horúcu, ak plyny idú cez uvoľňovač priamo do cisterny.

Po chemickej stránke sa problémom regenerácie zaoberal S y k o l (13), ktorý vo svojej práci dokazuje vplyv kvapalinnej fázy odplyňo-

vania (vedenej zpät do varnej kyseliny) na konečnú viskozitu dováranej buničiny.

V odplynoch získavaných nad 110°C objavujú sa už aj organické kyseliny, ktoré pridané k novej varnej kyseline zvyšujú jej aktívnu kyselosť. Tým sa celkom zvýši hydrolyzačný vplyv pri varení, uvoľňujú sa predčasné cukry, ktoré zase katalyzujú rozklad a oxidáciu SO_2 na SO_3 .

Tento rozklad sa stupňuje ku koncu várky. Ak necháme buničinu po odplynení ešte 30 — 60 minút vo varáku pri nízkom obsahu SO_2 (0,3%), nastáva urýchlený rozklad SO_2 , oxidácia a tvorba polytionátov. Viskozita klesá za taký krátky čas o 20 — 25%.

To potvrdzujú aj naše pokusy zo sledovaní zmien výluhu pred odplyňovaním a po ňom (17'). Kvapalinná fáza regenerácie snižuje viskozitu a mechanické pevnosti buničiny, a preto pre pevné látky sa odporúča túto fázu oddeľovať. Práve tak sa odporúča z regenerácie vylúčiť odťahy nad 115°C z toho istého dôvodu.

Požiadavok koncentrovanej kyseliny a všetky problémy s tým súvisiace, ako aj tu uvádzané, sa ukázali aj problémom viskózovej celulózy. Komarov (18) po mnohých pokusoch potvrdzuje názor, že viskózová celulóza sa „rodí“ vo varni a nie v bielarni.

3. Kontrola procesu varenia.

Z celého chemického pochodu sulfitového varenia vyplýva, že chemické reakcie a pochody odohrávajúce sa vo varáku, mali by byť prísne kontrolovateľné a regulovateľné. Z týchto požiadaviek, žiaľ, sa nám dodnes nepodarilo splniť ani prvý predpoklad — kontrolu varenia. Vypracovaním spoľahlivých metód na kontrolu varenia vzhľadom na akosť celulózy sa zaoberajú v celom svete.

Milov a Rozanov (19) shrňujú doterajšie svoje poznatky a praktické skúsenosti. Pre vhodný stupeň polymerizácie celulózy považujú za dôležité predovšetkým kontrolovať pH výluhu. V tejto otázke odkazujú na vyčerpávajúce práce O. K. Hillera (Bumažnaja promyšlenost', č. 11, 1936). Pre meranie pH odporúčajú rozličné aj u nás známe spôsoby (+pH papieriky, potenciometer so sklenenou elektródou a p.).

Pre zdokonalenie kontroly podľa farby výluhu užívajú bežné kvapalinové kolorimetre alebo fotočlánkový kolorimeter „Moskip“. V jednej továrni pre plynulú kontrolu majú vizuálny porovnávací systém. Výluh tečie cez trubicu zo zadu osvetľovanú a porovná sa s porovnávacím zfarbeným roztokom.

Miesto konečného titrovania v niektorých továrňach stanovujú kvantitatívne CaSO_3 tak, že 14 cm^3 výluhu sa sraža s 1 cm^3 konc. NH_3 , a množstvo sraženiny po 1 min. sa odčíta na stupnici delenej na 0,1 mm.

F. F. Varksin (20) kritizuje kontrolu odvárania podľa farby a konštatuje, že stupeň odvárania nie je bezprostredne závislý od farby výluhu.

Ani stanovenie CaO a SO_2 nestačí na kontrolu a reguláciu varenia. Stanovenie lignínu benzidínom, refraktometrické sledovanie prie-

belu várky, určovanie špecifickej váhy, ako aj priame odoberanie vzorky celulózy pribehom varenia anajú tiež svoje nedostatky, lebo ich konečné výsledky kolišu a sú závislé od pomeru množstiev varnej kyseliny ku drevu a p.

Na základe vlastných pokusov Varaskin odvodil a navrhol na kontrolu varenia vyhodnotenie pomeru varného čísla.

$$B = 3,0 [10 (Y - 1) - 0,55 \cdot \text{SO}_2 \text{ celk.} \\ - 1,07 \cdot \text{CaO} - 0,66 \text{ Ca SO}_4].$$

Y = špecifická váha varnej kyseliny pri 15°C, stanovuje sa Westphalovými vážkami.

Hodnota pre CaSO₄ sa môže aj zanedbať. Varné číslo stúpa s číslom a teplotou. Pre tvrdé celulózy sa toto číslo pohybuje do 10, pre stredné od 10 do 13 a pre mäkké nad 13.

Varné číslo nezávisí od složenia varnej kyseliny, lebo na začiatku várky je prakticky rovné nule. Závisí však od pomeru kyseliny ku drevu a to nepriamoúmerne. Odchýlky od štandardnej krivky sa však dajú pokusne stanoviť.

Varaskin vyslovuje nádej, že po prehĺbení tejto metódy bude možno vyrábať celulózu rovnomerných a želateľných vlastností.

LITERATÚRA

1. Alexejev P. N., Bumažnaja promyšlenost', 4, 32, (1948).
2. Žorehov L. P., Ref. Bum. prom., 3, 44, (1949); Przegląd Papierniczy 2, 56, (1950).
3. Eliašberg M. G., Bumažnaja promyšlenost', 3, 6, (1950).
4. Hägglund E., TAPPI, 10, 520, (1950).
5. Hägglund E., Celulosa of Paper JPSI.
6. Boríšek R., Disertácia 118, (1950).
7. Kopancev M. M., Bumažnaja promyšlenost', 3,6, (1947).
8. Kopancev M. M., Bumažnaja promyšlenost', 2,22, (1948).
9. Kopancev M. M., Bumažnaja promyšlenost', 5,26, (1947).
10. Eliašberg M. G., Bumažnaja promyšlenost', 3,22, (1947).
11. Eliašberg M. G., Bumažnaja promyšlenost', 2,9 (1948).
12. Petrov V. I., Bumažnaja promyšlenost', 2,38, (1949).
13. Sykol V. P., Bumažnaja promyšlenost', 4,6 (1950).
14. Truchov N. N., Bumažnaja promyšlenost', 6,24, (1948).
15. Tunbin P. A., Bumažnaja promyšlenost', 4,32, (1948).
16. Kuchalašvili J. A., Bumažnaja promyšlenost', 6,6 (1949).
17. Boríšek R., Chemické zvesti, 4, 328, (1950).
18. Komarov A. J., Bumažnaja promyšlenost', 1,21, (1949).
19. Milov B. G., Rozanov S. J., Bumažnaja promyšlenost', 1,6 (1950).
20. Varaskin F. F., Bumažnaja promyšlenost', 4,38, (1950).