

PŘÍSPĚVEK K ANALYTICE SULFÁTOVÝCH VÝLUHŮ

VÁCLAV KUBELKA ml.

Výskumný ústav priemyslu celulózy v Bratislave

Výroba celulosy zužitkuje v hotovém výrobku pouze necelou polovinu z váhy zpracovaného dřeva. Přes 50% dřevní hmoty a prakticky všechny použité chemikálie odcházejí z vařáku v podobě odpadních louhů; tyto jsou obtížnou součástí odpadních vod celulosového průmyslu, kterými zamořuje naše řeky, neboť jejich zužitkování, ba dokonce i pouhé zneškodnění je dosud nevyřešeným problémem. To platí doslovně pro sulfitový způsob výroby celulosy z dřeva, kterým pracují dosud takřka všechny naše celulosky.

Tyto obtíže jsou důvodem, proč se celulosový průmysl stále více orientuje na sulfátový způsob vaření, při kterém se z odpadních louhů regeneruje valná část chemikálií za současného využití spalného tepla organických látek rozpuštěných z dřeva.

Význam regenerace solí a využití spalného tepla organických látek obsažených v černém louhu pro hospodářství sulfátové celulosky vysvítá nejlépe z několika čísel vzatých z literatury o provozních výsledcích švédských sulfátových celulosek, které mají s regenerací černých louhů moderním způsobem již delší zkušenosti.

Uvedená čísla, zvláště co se týče tepelné účinnosti regeneračních zařízení, jsou výsledky provozní kontroly, nikoliv teoretické podklady. Představují průměr z údajů 19 švédských závodů [1].

Množství aktivních alkálií, t. j. NaOH a Na₂S, potřebné pro várku, činí asi 15—20% na váhu dřeva [2], z tohoto množství není možno zachytit jen asi 10% [3]. Skoro 85% použitých chemikálií zůstává v černém louhu a dokonalou regenerací je možno je zachytit a vrátit do výroby a tím snížit náklad proti teoretické spotřebě chemikálií o 85%.

Potřeba tepla pro provoz sulfátové celulosky na 1 t vyrobené celulosy se zhruba odhaduje takto:

teplo potřebné pro vlastní vaření	1 060 000 kcal/t celulosy
ztráty tepla při odplyňování* a vystřelování vařáku	150 000 kcal/t celulosy
spotřeba tepla pro sušení	860 000 kcal/t celulosy

Spotřeba tepla celkem 2 070 000 kcal/t celulosy.

* Toto teplo možno využít pro ohřívání prací vody a jiné účely použitím výměníků tepla typu *Rosenblad* a pod. [15].

Množství tepla, které se získá spalováním zahuštěného louhu za předpokladu, že výhřevnost sušiny černého louhu je 3300 kcal/1 kg. 1350 kg sušiny, získané na 1 t celulosy, dá při tepelné účinnosti spalovacího zařízení 66%:

teplo získané spálením organické hmoty	2 940 000 kcal/t celulosy
teplo spotřebované na zahuštění černého louhu z 18% na 60% sušiny v pětičlenu	<u>720 000 kcal/t celulosy</u>

Získáno tepla celkem 2 220 000 kcal/t celulosy.

Spotřeba tepla odpovídá asi 345 kg uhlí o výhřevnosti 6000 kcal/kg na 1 t vyrobené celulosy, a celé toto množství nebo ještě o něco více dá se získat využitím tepla vznikajícího při regeneračním pochodu spálením organické hmoty černého louhu.

Tato hrubá kalkulace ukazuje, že sulfátová celuloska může plně krýt celou svou potřebu tepla spálením černého louhu; při dobré funkci regeneračního zařízení a po určitých úpravách provozu, směřujících k lepšímu hospodaření teplem, může závod získat dokonce určitý přebytek ve svém tepelném hospodářství.

Maximální prakticky dosahovaná tepelná účinnost regeneračních kotlů je asi 75% [1], což znamená zisk tepla odpovídající 435 kg uhlí na 1 t vyrobené celulosy. Z černého louhu lze tedy pro provoz celulosky získat asi 600 kg síranu sodného a teplo odpovídající 370 kg uhlí na každou tunu vyrobené celulosy. Černý luh je proto cennou surovinou pro závod, z něhož odpadá. Z těchto důvodů je nutné věnovat co největší pozornost zachycení, složení a využití černého louhu, čím se sníží spotřeba chemikálií závodu, zvýší se výroba tepla (páry) a konečně se zabrání znečištění toku, do něhož odcházejí odpady závodu. Pravidelným sledováním složení černého louhu umožňuje se upravování provozu regeneračního zařízení, čímž se zabraňuje sekundárním ztrátám chemikálií, zvyšuje se procento redukce a výroba páry.

Aby byly dokonale využity všechny hodnoty obsažené v černém louhu, je nutno věnovat pečlivou pozornost regenerační stanici. Již její projektování a vybudování vyžaduje odborné a svědomité přípravy. Ale i později její provoz vyžaduje neustálé sledování a zejména technická kontrola tohoto úseku má být vybudována co nejdokonaleji. Vždyť z toho, co bylo řečeno, vyplývá, že regenerační stanice je pro závod nejen dodavatelem drahých pomocných chemikálií, ale je zařízením, které se co do významu rovná kotelně — je na ní závislá tepelná hospodárnost závodu. A při tom je provoz regenerační stanice mnohem složitější a nepřehlednější nežli provoz uhelné kotelny.

Racionálně vybudovaná a vedená regenerační stanice je základem pro úspěšnou výrobu sulfátové celulosy. Je nutno ji považovat za integrující součást

provozu a kontrolovat stejně jako vařáky nebo úpravnu nebo jakékoliv jiné oddělení závodu. Regenerační stanici nezle oddělit od vlastní výroby (jako na př. čisticí stanici pro odpadní louhy v sulfitových celuloskách) a je nutno její práci zladit a usměrnit s celou ostatní výrobou v souvislý provozní cyklus.

Všechny tyto úkoly je možno vyřešit pouze na podkladě dokonalé znalosti produkce černého louhu, a to jak pokud se týče jeho množství a koncentrace, tak i pokud se týče složení (jakosti) organických i anorganických látek v něm obsažených.

Množství černého louhu, odpadajícího při výrobě, silně kolísá podle technologického postupu, obvykle bývá 8—12 m³ na 1 t celulosy, nepočítáme-li s množstvím, které se přímo vrací do vařáku. Úpravou koncentrace a tím i množství černého louhu, lze dalekosáhle ovlivnit rentabilitu a hlavně tepelný efekt regenerační stanice. Přímý vliv na množství zachyceného louhu má samozřejmě druh a provoz pracího zařízení celulosy. Počítá se, že z varného louhu se při praní ztrácí podle dokonalosti tohoto zařízení 8—15%, což znamená stejnou procentuální ztrátu solí i spalitelných organických látek a ekvivalentní stoupnutí znečištění odpadních vod.

Množství a koncentrace černého louhu jsou základním údajem pro správné dimensování regenerační stanice. Obvykle se počítá, že černý luh obsahuje 160—190 g/l sušiny [4], z čehož bývá 35—40% anorganických solí. V dalším chci poukázat na to, že stanovení tohoto základního údaje není tak jednoduché ani bezpečné, jak se na první pohled zdá a jak se obvykle při technických rozbořech v celuloskách předpokládá. Tím méně spolehlivý je ovšem údaj vypočtený na základě měření hustoty podle vzorce: sušina = °Bé × 1,5 [4].

Znalost složení černého louhu je pro projektování i pro racionální provoz regenerační stanice stejně důležitá jako znalost jeho množství. Regenerace sama je s chemického hlediska velmi složitý sled různých reakcí. Zplodiny některých reakcí jsou v témže reakčním prostoru spotřebovány následnými a poměr, v jakém se jednotlivé reakce uplatní, závisí především na složení látek v černém louhu rozpuštěných.

Zjistit správně toto složení je úkol velmi obtížný a pracný. Metody, jimiž se tento úkol v praxi řeší, jsou v podstatě tři:

1. Rozbor černého louhu je bezpečný způsob pro zjištění jeho složení, neboť udává nález platný pro daný konkrétní případ. Předpokladem ovšem je, že jsou k dispozici správné analytické metody, které dávají spolehlivé výsledky. Tak tomu, bohužel, dosud ani zdaleka není.

2. Technologické úvahy: ze znalosti látek daných do výroby a reakcí probíhajících při výrobě lze zhruba usoudit, jaké látky a v jakém množství jsou v černém louhu obsaženy.

3. Použití literatury, která obsahuje údaje o výsledcích analys i provozních pozorování cizích továren a autorů, je naprosto nespolehlivý způsob pro získání podkladů pro budování a kontrolu regenerační stanice. Není dobře možno přenášeti cizí zkušenosti na vlastní konkrétní případy bez kontroly a mimo to se v literatuře vyskytují někdy údaje nesprávné. Zmiňuji se o této metodě proto, že u některých techniků je velmi oblíbena a používá se jí častěji, nežli si uvědomujeme. V dalším poukáži na některé nesprávné údaje o složení černých louhů, které se vyskytují v odborné literatuře.

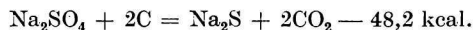
Komplikované složení černých louhů působí značné obtíže při jejich chemické analýze, neboť směsi solí a organických látek, které jsou v nich obsaženy, nedovedeme běžnými analytickými postupy bezpečně rozdělit a stanovit jejich součásti.

Hlavními anorganickými složkami černých louhů jsou účinné alkálie, hydroxyd sodný a siřník sodný, pak balastní soli, jako uhličitan, síran a v menších množstvích siřičitan, sirnatan, křemičitan sodný, dále soli draslíku a nerozpustný podíl obsahující soli vápníku, železa, hořčíku a pod.

Organickou složku černého louhu tvoří v prvé řadě lignin, odbourací produkty uhlohydrátů, sodné soli oxykyselin, kyseliny mravenčí a kyseliny octové, látky pryskyřičné a silice, methylalkohol, aceton, pryskyřičná mýdla, siřné sloučeniny, merkaptany, dimethylsulfid, 1,2-bismethylsulfoxyd a spousta jiných stopově se vyskytujících organických látek.

Sodné soli jsou složkou, kterou se při regeneraci černého louhu snažíme co nejúplněji zachytit a převést do aktivní formy, t. j. na hydroxyd a siřník sodný. S tím souvisí další snaha a to je co nejdokonalejší zachycení síry. Hlavní směr regeneračních reakcí je tedy převedení síranu v siřník a sody a sodných solí organických kyselin v hydroxyd sodný.

Redukce síranu sodného v regeneračním zařízení probíhá převážně podle rovnice:



Je to tedy reakce endotermická, která spotřebuje k svému průběhu určité množství tepla. Tato rovnice ovšem nevystihuje ani zdaleka všechny chemické pochody v tavném prostoru regeneračního kotle. Vyjádřuje jen reakci, které chceme co nejúplněji dosáhnout.

Další množství tepla se potřebuje v tavném prostoru kotle na roztavení solí a na udržení teploty kolem 800° C. Organická složka poskytuje při spalování jednak toto teplo, potřebné k redukci přidávaného síranu a k udržení reakčních podmínek, a jednak přebytečné teplo, kterého se použije k výrobě páry. Přináší do prostoru také redukční prostředek, uhlík, kterým se redukuje síran sodný na účinný siřník sodný, ale současně se mění také hydroxyd sodný

na uhličitan, který je po tavení nutno kaustifikací převést zpět na účinný NaOH.

Hlavním úkolem technické kontroly koloběhu chemikálií je tedy zjištění, kde se během výrobního cyklu ztrácí sodík a síra, ať již v jakékoliv podobě. Tyto ztráty nezavíhují jen regenerační stanice, ale i jiná oddělení výroby.

Síra i sodík se ztrácí z koloběhu především v nezachyceném podílu černého louhu, který není možno po uvaření odtáhnout z celulosy, a v pracích vodách. Další podíly se ztrácejí v průběhu regeneračního procesu netěsnostmi v potrubí, těkáním solí za vysoké teploty v topeništi, v podobě létavého popílku v kouřových plynech, zadržením solí v nepropraném kaustifikačním kalu a pod.

Síra sama se ztrácí v podobě těkavých páchnoucích sloučenin v odplynech vařáku, v kondenzátech odparek a v kouřových plynech topeniště [5]. Ztráty síry jsou v každém případě značně vyšší nežli ztráty sodíku. Právě tyto ztráty způsobují, že se sulfidita, t. j. poměr $\text{Na}_2\text{S} / \text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}$, v celém systému udržuje na hodnotách 25—30%, ačkoliv poměr Na a S v přidávaném síranu sodném odpovídá sulfiditě 100%.

Jako tyto ztráty chemikálií, stejně tak i ztráty tepla vzniklé při provozu regeneračního zařízení jsou přímo závislé na ostatním provozu závodu. A obráceně — pravidelný provoz varny, stejná jakost výrobku a rentabilita celého závodu přímo závisí na správném provozu regeneračního zařízení.

A proto, máme-li bezpečně ovládnout provoz závodu a máme-li v sulfátce provádět technickou kontrolu tak, jak ji vyžaduje moderní průmyslový závod, nesmíme se omezit jen na kontrolu výrobku, ale stejně jako vlastní výrobu musíme sledovat i provoz regenerační stanice, množství a složení černých luhů, průběh redukce, procento regenerace chemikálií, účinnost agregátu po stránce tepelné atd. Musíme objevovat místa ve výrobě, kde vznikají ztráty, a tyto odstraňovat.

Chemická kontrola v sulfátové celulosce musí umožnit pravidelné sestavení úplné bilance chemikálií i tepla v provozu a musí se stále přesvědčovat, zda ztráty v jednotlivých úsecích výroby nevybočují z normálních hranic.

K těmto účelům je zapotřebí pravidelně provádět rozborů všech používaných i odpadajících roztoků i chemikálií, a to rozborů značně úplnější, nežli se u nás v provozu běžně provádějí. Na provádění rozborů musí se použít vhodných analytických metod, jejichž výsledky musí být nejen správně reprodukovatelné, ale musí mít též přesný chemický a fyzikální význam, aby jich bylo možno použít jako podkladu pro technické úsudky.

Základním pilířem analytické kontroly regeneračního zařízení je rozbor černého louhu. U tohoto jde především o stanovení fyzikálních konstant, o určení sušiny, organických a anorganických látek, o rozbor anorganické

složky, t. j. stanovení obsahu hydroxydu, siřníku, uhličitanu, siřičitanu, sírnatanu a síranu sodného, kyseliny křemičité, celkové síry a konečně i o rozbor organické složky, t. j. stanovení uhlíku, vodíku, kyslíku a síry a o výpočet a přímé stanovení výhřevnosti sušiny černého louhu. To jsou základní a nejdůležitější čísla, kterých je zapotřebí k provedení bilance a kontroly provozu a která musí mít konstruktér k dispozici, kdykoliv má bezpečně přistoupit k sebemenší rekonstrukci regeneračního zařízení.

Při analýze a vyjádření složení černého louhu působí obtíže nepravidelnost jeho složení, které se mění v různých po sobě následujících výrobních cyklech podle toho, jak se mění zapracovaná surovina, výrobek a pod.

Ale i při rozboru jednoho daného vzorku černého louhu působí získání správných výsledků v mnohých případech značné obtíže. Jde většinou o analytická stanovení, která nejsou dosti propracována, anebo která pro velmi komplikované složení černého louhu jsou zatížena mnohými chybami. A v některých případech, výsledky které metoda poskytne, nedávají správný obraz o obsahu stanovené látky ve výluhu v roztoku. Analýza tak složité směsi látek, jako je černý louh, je velmi obtížná také proto, že tato směs není soustavou stationární. Složky černého louhu nezůstávají beze změn při přechovávání a zejména v průběhu analytických operací. Každý zásah zvenku, zahřátí, zředění atd. vyvolává reakce mezi jednotlivými součástmi vzorku, jimiž se mění nejen typ sloučeniny, ale často se i z roztoku vylučují nebo vypuzují některé prvky v podobě nerozpustných nebo těkavých složek, takže po analytickém zásahu je elementární složení louhu jiné, nežli bylo původně. Toto platí i pro nejjzákladnější chemické operace, s nimiž každý rozbor musí počítat, jako je na př. odpařování, sušení atd.

Proto je při rozbořech černých louhů nezbytně nutno všechna analytická stanovení provést za nejkratší dobu od odebrání vzorku, jinak se složení výluhu velmi silně mění i bez přístupu vzduchu. Nejnápadnější z těchto samovolných změn je úbytek titrovatelného siřníku sodného. Tyto změny uvádí tab. 1 a 2.

Tab. 1. Změny složení černých louhů s různým obsahem Na_2S při skladování bez přístupu vzduchu [6]

vzorek č.	I		II		III		IV		V		VI		VII	
	0	7	0	7	0	7	0	7	0		0	7	0	
volné Na	27	25	25	25	24	23	24	25	21	22	19	16	15	17
NaOH	27	25	25	25	22	21	18	21	9	17	2	14	0	0
Na_2S	0	0	1	0	4	3	12	7	23	11	33	4	—	—

Z toho důvodu uvádím několik kritických poznámek k jednotlivým stanovením, prováděným při rozbořech černých louhů, eventuálně ke způsobu vyjadřování výsledků, zvláště pokud se týče organické složky louhu.

Tab. 2. Změna sulfidity černého louhu při skladování [7]

doba od odebrání vzorku hod.	sulfidita %
0	17,3
19	12,2
24	9,4

Obvykle prvním číslem, které se při rozboru zjišťuje, je obsah sušiny. Již stanovení této hodnoty naráží na určité obtíže:

1. Vysušování černého výluhu je velmi pomalé a lehce se stane, že nedojde k úplnému odpaření vody ze vzorku a že odparek má pod vrchní na tvrdo vysušenou vrstvou ještě dosti značný obsah vody.

2. Černý louh obsahuje některé těkavé látky (sirovodík, hydrolyticky odštěpené organické kyseliny, merkaptany, dymethylsulfid a jiné sirné sloučeniny, terpentínové silice, methylalkohol a pod.), které při vysoušení vzorku těkají, snižují tak váhu odparku a jsou ve výsledku nesprávně označeny jako voda.

3. Anorganické složky výluhu při zahřívání za přístupu vzduchu podléhají změnám, způsobeným v první řadě oxidační vzdušným kyslíkem a karbonisačním kyslíkem uhličitým ze vzduchu, čímž nalezený obsah sušiny přiměřeně stoupá.

Některým těmto chybám lze do určité míry předejít použitím jiných metod, na př. oddestilováním vody ze vzorku ve směsi s organickým rozpustidlem, jako je xylén. Xylénová destilace je však poměrně nepřesná a zdoluhavá a zvláště u vzorku s nízkým obsahem sušiny relativní chyba způsobená nepřesností při odečtení objemu vody po destilaci je příliš vysoká, než aby tato metoda mohla být všeobecně použita.

Stanovení anorganické a organické složky spalováním, ačkoliv se běžně provádí, je v každém případě nesprávné a jeho provádění není ničím odůvodněno. Při žíhání dochází mimo spálení organické složky k tak velkým změnám ve složení anorganické složky, že získaný výsledek naprosto neodpovídá poměrům panujícím v roztoku a nemá ani přibližně ten chemický význam, který se mu přikládá.

V prvním stadiu spalování dochází k redukci Na_2SO_4 na sírník, v dalším pak k jeho další oxidační zpět na síran a souběžně s tím k úplné oxidační všech nižších oxidačních stupňů síry na síran. Kyslíkem uhličitým vytvořený spalováním

organické složky karbonisuje pak jak hydroxyd sodný původně ve výluhu přítomný, tak i kysličník sodný, který byl vázán ve výluhu na organickou složku v podobě solí.

Toto vše vede ke značně vyšším obsahům popela, nežli odpovídá obsahu anorganické složky v tekutém výluhu a samozřejmě i k nižšímu zjištěnému obsahu organických látek. Proti tomu působí opět ztráty některých částí anorganické složky, na př. těkání sodných solí při použití vysokých teplot při spalování, sirovodíku ze sírníku a pod.

O čistě technických potížích při spalování látky, obsahující ve velkém množství lehce tavitelné soli se ani nezmiňují, jsou každému analytikovi známy.

K jakým chybám vede stanovení anorganických látek ve výluhu, ukazuje tab. 3 vzatá z praktického případu.

Tabulka 3

obsah anorganické složky jako součet jednotlivých komponent stanovených v roztoku	204,4 g/l
nalezený obsah popela po dokonalém vyžhání na vzduchu	232,5 g/l
nalezený obsah popela po vyžhání v proudu kyslíku	266,2 g/l

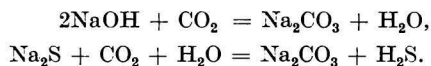
Rozbor organické složky — stanovení C, H, S, O — provádí se elementární analysou. Volba metody závisí ve značné míře na zařízení a možnostech laboratoře. S výhodou se používá semimikroanalysy podle Denstedta [8], při níž spalování na platinovém kontaktu stanoví se z jednoho vzorku C, H i S a obsah O + N se vypočte z rozdílu do 100. Zvláštní stanovení dusíku není obvykle nutné, neboť jeho obsah ve většině případů v černém louhu nepřevyšuje 1%.

Při provádění elementární analysy černého louhu se uplatňují takřka všechny chyby, o kterých jsme již u jednotlivých stanovení mluvili, a mimo to se objevují mnohé chyby jiné.

Obvykle se spaluje při elementárním rozboru suchý vzorek, t. j. vzorek, z něhož již při sušení vyprchaly určité podíly organických látek. Výsledkem je tedy o něco menší obsah všech stanovených složek, nežli je ve výluhu opravdu přítomno.

Této chybě je částečně možno se vyhnout spalováním mokrého vzorku, t. j. výluhu bez vysušení. Tento postup však není technicky příliš vhodný — velké množství vody, která sa odpařuje, způsobuje zahlcování a rychlé vyčerpání trubice s chloridem vápenatým a velmi citelně prodlužuje dobu spalování. A pak, jak již bylo řečeno, nedovedeme stanovit obsah vody ve výluhu s takovou přesností, jaké by bylo třeba k výpočtu obsahu vodíku, který se v tomto případě musí počítat z difference.

Uhlík organické složky výluhu, zvláště uhlík fixní, spaluje se přímo ve vzorku na CO₂. Většina CO₂ odchází spalovací trubicí a je správně zachycena; menší část však reaguje s anorganickou složkou výluhu, zachycuje se v podobě anorganické látky v popelu, čímž se snižuje nález pro obsah uhlíku. Jde zvláště o reakce:

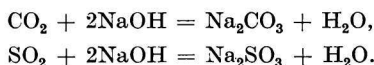


Zároveň však síra organicky vázaná se spaluje na SO₂ a SO₃ a stejně tak i rozkladem Na₂S₂O₃ vznikající kysličníky siřičitý a sírový vytlačují CO₂ z uhličitanu.

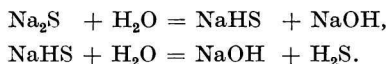


Touto reakcí se uvolňuje v podobě CO₂ uhlík, který nebyl vázán ve formě organické, a zvyšuje výsledek stanovení.

Obsah vodíku hraje důležitou úlohu při výpočtech kalorických hodnot černého louhu. Jeho stanovení je zatíženo podobnými chybami jako stanovení uhlíka. Jde opět o reakce mezi anorganickými solemi přítomnými ve výluhu.

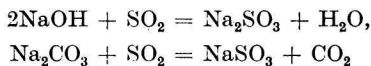


Chemickými reakcemi mezi anorganickými složkami se tedy uvolňuje voda, která nevznikla spálením organicky vázaného vodíku, čímž se zvyšuje výsledek stanovení. Ale současně se voda vzniklá spálením organické složky výluhu váže částečně ve formě anorganické sloučeniny v popelu, čímž se zase výsledek stanovení snižuje:



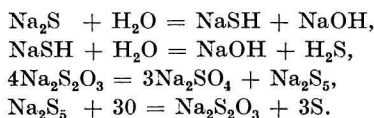
I stanovení organické síry je rušeno vlivem reakcí anorganické složky výluhu za spalování.

Spálením vzniklé SO₂ a SO₃ reaguje, jak již bylo uvedeno, s NaOH a Na₂CO₃:



a zadržuje tak v popelu určitý podíl původně organicky vázané síry.

Naproti tomu sama anorganická složka výluhu uvolňuje síru:



Působí zde tedy dvě skupiny reakcí protichůdně: jednak vzniká SO_2 ze složky anorganické a jednak S původně organicky vázaná tvoří popel.

Která reakce nebo který směr bude převažovat, závisí jak na podmínkách spalování, tak i na původním složení výluhu a není možno to předem stanovit.

Stanovení kyslíku z rozdílu mezi navázkou a stanoveným obsahem C, H a S již z toho, co bylo řečeno, nemá žádnou cenu. Změna ve složení popela a chyby ve stanovení jednotlivých prvků jsou tak veliké, že mohou činit i 50% z obsahu kyslíku.

K ilustraci, k jakým výsledkům může vést mechanické přepočítání výsledků jednotlivých stanovení, nerespektujeme-li popsané zdroje chyb, ukazuje příklad:

Sušina černého louhu má složení 25% NaOH, 25% Na_2S , 25% C, 5% H, 20% O.

Při navázce 0,1 g tohoto vzorku pro elementární analýsu za předpokladu, že všechny NaOH přejde na Na_2CO_3 a Na_2S na Na_2SO_4 , získáme:

$$\begin{aligned} \text{C} &= 0,0213 \text{ g, t. j. } 21,3\% \text{ C,} \\ \text{H} &= 0,0056 \text{ g, t. j. } 5,6\% \text{ H,} \\ \text{popel} &= 0,0746 \text{ g, t. j. } 74,6\% \text{ popela} \end{aligned}$$

a z rozdílu

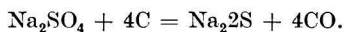
$$0 = -0,0015 \text{ g, t. j. minus } 1,5\% \text{ kyslíku.}$$

Příklad je samozřejmě přehnaný, ukazuje však, k jakým absurdnostem může přivést mechanická aplikace běžného postupu analýsy u tak složité směsi látek, jako je černý louh.

Přímý přepočítání jak váhy popela, tak i jednotlivých nalezených součástí organické složky je velmi nesnadný a vlastně neproveditelný. Reakcí, které při spalování probíhají mezi součástmi anorganické i organické složky, je velké množství a nemůžeme teoreticky odvodit, do jaké míry která z nich při spalování převládne.

Zejména se uplatňují tyto nesprávnosti při výpočtu obsahu kyslíku v organické hmotě louhu. A přece právě obsah kyslíku v organických látkách je nesmírně důležitý jako podklad pro všechny kalorické výpočty regenerační stanice. Obsah kyslíku udává oxydační stupeň všech prvků obsažených v organické i anorganické složce louhu a tím určuje velikost spalného tepla, které lze z celé směsi získat. Podle obsahu kyslíku ve spalovaných látkách se řídí množství kyslíku (vzduchu), které je třeba přivést do spalovacího prostoru k dosažení potřebné redukční atmosféry v regeneračním kotli [14]. Tomu by se dalo odpomoci částečně přímým stanovením kyslíku, aby nebylo třeba počítat tuto kalorickou důležitou součást z rozdílu.

Avšak přímé stanovení organicky vázaného kyslíku, na př. podle Schütze jednak nepříjemně prodlužuje analýsu o jedno dosti složité stanovení a jednak dává výsledky stejně nepřesné. Všechny vyšší oxidační stupně síry uvolňují totiž při spalování v inertní atmosféře kyslík a zvyšují výsledek stanovení:



Rozdíly mezi výsledky získanými z normálního elementárního rozboru výpočtem z rozdílu a přímým stanovením organického kyslíku činí bez přepočtu až 50% (tab. 4).

Tabulka 4

obsah kyslíku vypočtený	
1. z normální elementární analýsy z rozdílu	15,70%
2. podle Schütze	27,50%

Těmto chybám a nedokonalostem, které se vyskytují při všech metodách rozboru, je možno podle mého názoru předejít nebo se vyhnout změněným způsobem přepočtu výsledků jednotlivých stanovení. Přepočet musí být takový, aby udával skutečný obsah C, O, H, S, což je nutné pro výpočty složení a množství kouřových plynů v topeništi a pod. To není proveditelné přepočítáním a vyjádřením výsledků jednotlivých, samostatně prováděných stanovení. Na černý louh se musíme dívat jako na celek a jako s takovým s ním při rozboru a výpočtech také zacházet. To znamená, neuvažovat odděleně anorganický a odděleně organický podíl, eventuálně jejich složky, nýbrž vyjádřit výsledky rozboru přepočtem na úhrnnou hmotu černého louhu jako na celek. Neboť při těchto výpočtech nejde o obsah jednotlivých složek, nýbrž o zjištění celkové organické hmoty a jejího elementárního složení před změnami, které v ní nastávají při analýze a přípravě k ní.

K tomu účelu třeba provést úplný rozbor černého louhu, z něhož je možno vypočíst alespoň s technickou přesností složení organické hmoty výluhu. Analýsa musí udat:

1. Obsah vody (sušením nebo xylénovou destilací).
2. Obsah jednotlivých anorganických látek, které jsou ve výluhu rozpuštěny ve větším množství. Jsou to: NaOH, Na₂S, Na₂SO₃, Na₂S₂O₃, Na₂SO₄, Na₂CO₃, Na₂SiO₃, a dále nerozpustný nespálitelný podíl.
3. Elementární rozbor provedený ať již ze suchého vzorku nebo roztoku, t. j. obsah C, H, S (O + N).

4. Úplný rozbor popela, který zbude po spálení vzorku v elementární peci, hlavně Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 , nerozpustný nespálitelný podíl. (Ostatní anorganické látky se v tomto popelu prakticky nenacházejí.)

Návrh na provedení přepočtu výsledků úplné analýsy

Jako příklad k přepočtu výsledků stanovení na správné hodnoty uvádím jeden rozbor ze své praxe.

Použitý vzorek nebyl získán za normálních provozních podmínek, a proto jeho složení neodpovídá zcela rozborům v literatuře běžně uváděným. Uvádím jej však proto, že rozdíly výsledků přepočítaných a nepřepočítaných jsou v tomto případě u některých hodnot zvlášť nápadné.

Rozbor černého louhu nepřepočítaný poskytl tato čísla:

hustota hustoměrem	1,273	
pyknometrem	1,2726	
sušina při 105 °C	636,89	g/l
xylénovou destilací	634	g/l
nerozpustné látky nespálitelné	0	
NaOH	50,91	g/l
Na_2CO_4	45,31	g/l
Na_2S	16,68	g/l
Na_2SO_3	15,49	g/l
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	19,43	g/l
Na_2SO_4	46,86	g/l
Na_2SiO_3 (přepočteno z obsahu SiO_2)	3,26	g/l
C	216,90	g/l
H	35,95	g/l
O org.	110,07	g/l
S org.	7,50	g/l

Rozbor popela zbylého po spálení vzorku sušiny v elementární peci:

popel celkem	266,2	g/l
Na_2SO_4	119,1	g/l
Na_2CO_3	146,0	g/l
Na_2SiO_3	2,79	g/l
Na_2S	0	g/l
nerozpustné	0	g/l

Další přepočet podle mého návrhu ulehčí sestavení těchto výsledků rozborů do tabulky, kde se uvádějí v g/l množství jednotlivých důležitých prvků, zjištěná v podobě jednotlivých sloučenin, jak je výše uvedeno na příkladě.

Tab. 5. Tabulka prvků nalezených v černém louhu v g/l

vypočte- no ze sta- novení	rozborem anorg. látek nalezeno v černém louhu g/l						elementár. analysou sušiny a roz- borem popela po ní nalezeno v g/l					
	Na	C	O	S	H	Si	Na	C	O	S	H	Si
Na ₂ S	9,85			6,83								
NaOH	29,31		20,32		1,28							
Na ₂ CO ₃	19,57	5,15	20,59				63,31	16,52	66,18			
Na ₂ SO ₄	15,22		21,06	10,58			38,54		53,60	26,65		
Na ₂ SO ₃	5,65		5,90	3,94								
Na ₂ S ₂ O ₃	5,65		5,90	7,88								
Na ₂ SiO ₃	1,21		1,31			0,74	1,21		1,31			0,74
elemen- tár. ana- lysa								216,9		7,50	35,95	
	86,46	5,15	75,08	29,23	1,28	0,74	103,06	233,42		34,15	35,95	0,74
A — popeloviny 197,94 + 16,60 — 214,54												
Na org.	16,60											
C org.		228,27										
O org.			154,49									
S org.				4,92								
H org.					34,67							
celkem	103,06	233,42	229,57	34,15	35,95	0,74						
B — sušina 636,89												

Do levé polovice tabulky dosazují se hodnoty získané rozborem anorganické složky tekutého výluhu, do pravé polovice pak hodnoty získané pro CHS a O elementární analysou a výsledky rozboru popela z elementární pece.

Celkový součet všech čísel jednotlivých sloupců levé strany + hodnota pro organicky vázaný Na dává správnou hodnotu pro obsah anorganických látek ve výluhu = A popeloviny.

Rozdíl součtu jednotlivých sloupců prvků v pravé a levé polovici tabulky pro Na, C, H, S udává hodnoty obsahu těchto prvků vázaných v organické složce výluhu.

V našem případě na př. pro Na $103,06 - 86,46 = 16,60$ g/l,

S $34,15 - 29,23 = 4,92$ g/l.

Takto vypočtené hodnoty zaneseme do levé spodní části tabulky.

Celkový obsah kyslíku se vypočte z rozdílu mezi nalezeným obsahem sušiny a úplným součtem pravé strany tabulky a z něho organicky vázaný kyslík odečtením hodnoty pro anorganický kyslík.

Podle tohoto způsobu přepočítané složení našeho výluhu je:

sušina	636,89	g/l
popeloviny	214,54	g/l
NaOH	50,91	g/l
Na ₂ CO ₃	45,31	g/l
Na ₂ S	16,68	g/l
Na ₂ S ₂ O ₃	19,43	g/l
Na ₂ SO ₃	15,49	g/l
Na ₂ SO ₄	46,86	g/l
Na ₂ SiO ₃	3,26	g/l
C	228,27	g/l
S org.	4,92	g/l
O (+ N) org.	154,49	g/l
H org.	34,67	g/l

Složení sušiny černého louhu je pak v procentech na sušinu

popela	33,68	%
C org.	35,84	%
O (+ N) org.	24,25	%
H org.	5,44	%
S org.	0,77	%

Výsledky získané tímto postupem jsou oproti běžným údajům nezvyklé, pokud se týče obsahu kyslíku. Většina příkladů uváděných v literatuře udává obsah kyslíku značně nižší nežli náš nález, jak je vidět z tab. 6.

Tabulka 6

rozbor č	I [9]	II [9]	III [9]	IV [9]	V [12]	VI [4]
C	38,5	34,1	34,73	38,54	36,02	38,6
O	9,5	9,61	8,05	9,64	16,5	9,7
N	0,1			0,1		
S	3,6	4,38	4,19	3,63	2,9	3,6
H	3,7	3,56	3,36	3,63	3,8	3,6
popel	44,6	48,35	49,67	44,54	40,60	44,5

V literatuře se tedy obsah kyslíku ve většině případů udává nižší nežli 10%, při obsahu uhlíku asi 35%. To odpovídá průměrnému složení organické hmoty:

C	66,7%
H	6,5%
S	7,4%
O	19,4%

Elementární složení dřeva podle různých údajů literatury je asi [11]:

C	50%
O	43%
H	6%
N	1%

Dřevo se skládá převažně ze složky uhlohydrátové, jejíž průměrné elementární složení je:

C	45%
H	5%
O	50%

a složky cyklické — ligninu, který podle různých autorů má elementární složení [10]:

C	55—65%
O	30—40%
H	5%

Ostatní složky dřeva, pryskyřičné látky, třísloviny, pektiny, barviva a pod. jsou obsaženy ve dřevě v tak malém množství, že nemohou průměrně elementární složení dřeva ovlivnit.

Při vaření buničiny činí výtěžek vláken na váhu dřeva zhruba 45—50%. Do roztoku černého louhu přejde velká část ostatní hmoty dřeva (přes 50%). Z toho je ligninu, předpokládáme, asi 25% na váhu dřeva, kdežto druhých 25% jsou různé odbourací produkty uhlohydrátové složky. Na základě tohoto předpokladu můžeme vypočíst přibližné složení organické hmoty výluhu za předpokladu, že se při vaření neztrácí z cyklu podstatné množství organické hmoty.

Vypočtené složení je pak:

C	55%
H	5%
O	40%

Organická hmota černého louhu má tedy podle tohoto předpokladu více nežli dvojnásobný obsah kyslíku, než uvádí literatura pro výsledek analys organické hmoty černého louhu. Předpoklad, že se při várci neztrácí podstatná část organické hmoty ve formě plynné, je, myslím, přijatelný. Podle Klasona a Hägglunda rozdělí se dřevo při várci takto:

celulosa	40%,
lignin	35%,
oxykyseliny	19,5%,
kyselina octová a mravenčí	4,5%,
CO ₂	0,8%.

Ztráta O₂, způsobená únikem CO₂ v odplynech, je podle těchto údajů asi 0,5% a ztráta C 0,27%. Tato ztráta nemůže tedy ovlivnit konečné složení organické hmoty výluhu.

I když musíme počítat s tím, že za vářky dojde k značným změnám organické složky výluhu a k její reakci se složkou anorganickou, je těžko připustit, že by se ztratilo skoro 50% původně přítomného kyslíku, t. j. 20% z váhy dřeva, anebo že by se toto množství kyslíku vázalo na složku anorganickou. Stoupnutí obsahu Na_2SO_4 , resp. Na_2CO_3 tomuto množství naprosto neodpovídá.

Isolujeme-li z černého louhu jednotlivé organické složky, najdeme lignin, oxykyseliny, kyselinu octovou a pod., tedy vesměs látky, které mají poměr O : C značně vyšší, nežli je udáváno v literatuře pro černé louhy. Další skutečnost, která dokazuje nepravděpodobnost složení organické hmoty výluhu tak, jak je v literatuře uváděna, je výpočet kalorické hodnoty. U většiny paliv, ať již plynných, tekutých i pevných, souhlasí výhřevnost vypočítaná na základě elementární analýsy s výhřevností stanovenou přímým měřením na několik málo procent.

U černých sulfátových louhů se však tyto dvě hodnoty běžně rozcházejí o 5—15%, t. j. 200—550 kcal, což je i pro hrubé výpočty chyba značná, která naznačuje, že buď není použito pro výpočet vhodného vzorce, nebo že nalezené složení látky neodpovídá skutečnosti.

K výpočtům kalorické hodnoty se používá přepočítacích vzorců; nejznámější z nich je vzorek Dulongův, Steuerův, Sümegyho a Vondráčkův. Zvláště tento poslední je určen pro výpočty výhřevnosti u látek s malým obsahem uhlíku. Vzorce [13]:

$$\begin{array}{ll} \text{Dulong} & H_0 = 81 C + 25 S + 290 (H - 1/8 O) - 6 W + 5,97 W \\ \text{Steuer} & H_0 = 81 C + 345 H + 25 S - 30,56 O \\ \text{Sümegy} & H_0 = 81 C + 345 H + 25 S - 51,94 O \\ \text{Vondráček} & H_0 = (89,1 - 0,062 C') C + 270 (H - 1/10 O) + 25 S. \end{array}$$

V tab. 7 jsou uvedeny výhřevnosti sušín výluhu, jejichž složení udává tab. 6, vypočítané podle jednotlivých vzorců a současně s tím v posledním sloupci i výhřevnosti stanovené kalorimetricky.

Tab. 7. Výhřevnosti sušín černých louhů vypočtené podle různých přepočítacích vzorců (kcal/kg)

výluh	Dulong kcal	Steuer kcal	Sümegy kcal	Vondráček kcal	pokusně naměřeno
I	3937	4195	3992	4097	3010
II	3557	3807	3601	3709	3420
III	3603	3832	3660	3725	3406
IV	3918	4172	3965	4081	3609
V	3509	3812	3459	3744	3276
VI	3905	4154	3947	4102	3610

Výsledky výpočtů se tedy od pokusně změřených hodnot odchylují velmi značně. Vzorce Dulongův a Sümegeyho jsou určeny zvláště pro starší druhy uhlí, tedy palivo s vysokým obsahem uhlíku a uvádím je jen na porovnání.

Vypočteme-li výhřevnost sušiny černého louhu podle složení na straně 220, získáme hodnotu 4000 kcal, naměřeno bylo 3815. Při přepočtu výhřevnosti podle mého návrhu, vyjde hodnota značně bližší výhřevnosti naměřené, t. j. 3887 kcal/kg. Rozdíly jsou uvedeny v tab. 8.

Tab. 8. Rozdíly výhřevností vypočítané podle přepočítaného a nepřepočítaného složení černého louhu

	naměřeno	vypočteno ze složení	
		přepočítaného	něpřepočítaného
podle Vondráčka	3815	3887	4000
podle Steuera	3815	4015	4209

Shoda mezi výhřevností vypočítanou i stanovenou je velmi dobrá, což rovněž podporuje správnost navrženého způsobu výpočtu.

Úplný rozbor černého louhu není prozatím běžnou analysou, prováděnou každodenně. V denní praxi ve většině případů vystačí chemik s několika stanoveními nezbytně nutnými pro provoz. Přesto však, jak již bylo zdůrazněno v úvodě, bývá chemik v sulfátce postaven před nutnost, provádět úplné rozborů výluhů. A protože správné zhodnocení získaných výsledků je dosti pracné a zdlouhavé, předkládám těchto několik poznatků a úvah získaných při vlastních rozbořech výluhů a jejich zhodnocování s hlediska tepelného.

Souhrn

Práce pojednává o technologickém a hospodářském významu dokonalého využití černých louhů pro látkové i tepelné hospodářství sulfátových celulosek. Správné vybudování i racionální provoz regenerační stanice musí být založen na znalosti látkového složení i kalorické hodnoty sušiny černých louhů, které musí být zjištěno pro každý konkrétní případ přímým chemickým rozbořem černého louhu.

Analytické metody na rozborů černých louhů jsou poměrně málo propracovány a jejich dnešní předpisy jsou značně komplikované a zatížené mnohými chybami. Některá stanovení není takřka vůbec možno provést běžnými metodami. Zvláště je neseadný rozbor organického podílu louhu, neboť při elementárním rozboru reagují jeho součástky se součástkami anorganickými, čímž se mění i složení anorganické složky a silně tak ovlivňuje výsledky získané pro obsah kyslíku, vodíku, uhlíku a síry. Aby nalezené složení organických

látek ve výluhu odpovídalo skutečnosti, je nutno nalezené hodnoty přepočítat. Doporučuje se přepočet na tomto podkladě:

Chemickým rozbořem se stanoví a vyjádří v g/l:

a) v původním vzorku louhu sušina, nerozpustný podíl nespalitelný, NaOH, Na₂CO₃, Na₂S, Na₂SO₃, Na₂S₂O₃, Na₂SO₄, Na₂SiO₃ (z obsahu SiO₂), C, H, O, S org. vázaná;

b) v popelu zbylém po spálení vzorku v elementární peci: celkový popel, nerozpustný podíl, Na₂SO₄, Na₂CO₃, Na₂SiO₃, Na₂S.

Z těchto údajů se vypočte v g/l množství popela a množství jednotlivých prvků organické složky přítomných ve výluhu. Přepočet usnadní pomocná tabulka uvedená na str. 220. Tímto se dostane složení organické sušiny černých louhů, které vykazuje okolo 20% kyslíku na rozdíl od literatury, která většinou udává pro sušinu černých louhů obsah kyslíku pod 10%.

Složení organické složky černého louhu, jak je v literatuře běžně uváděno, neodpovídá představě o složení látek rozpuštěných ze dřeva, zvláště pokud jde o obsah kyslíku. Výsledky přepočítané navrženým způsobem blíží se předpokládanému složení organické složky podle technologické úvahy o složení dřeva a jeho změnách při vaření celulosy.

Rovněž kalorické výpočty, prováděné na základě přepočítaných rozborů, dávají výsledky, které lépe souhlasí s prakticky naměřenými hodnotami.

К АНАЛИЗУ СУЛЬФАТНЫХ ЩЕЛОКОВ

В. КУБЕЛКА

Научно-исследовательский институт целлюлозной промышленности, Братислава

Выводы

В работе рассматривается технологическое и хозяйственное значения совершенного использования черных щелоков для материального и теплового хозяйств сульфатных целлюлозных заводов. Правильная постройка и рациональный ход регенеративной станции должны основываться на знании состава и calorической стоимости сухого вещества черных щелоков, которые нужно определять в каждом конкретном случае путем прямого химического анализа черного щелока.

Методы анализа черных щелоков сравнительно мало разработаны и существующие аналитические предписания являются значительно сложными и не лишены многих ошибок. Некоторые определения нельзя совсем исполнять с применением обычных методов. Именно анализ органической части щелока является трудным, так как в течение элементарного анализа ее компоненты реагируют с неорганическими компонентами, вследствие чего изменяется также состав неорганической части. Все это оказывает сильное влияние на результаты, полученные для содержания кислоты водорода, углерода и серы. Чтобы определенный состав органических веществ в щелоке отвечал действительности, нужно полученные числовые значения исправлять, что производят следующим образом:

Химическим анализом определяют и выражают в г/л:

а) В первоначальном образце щелока: сухое вещество, нерастворимая несжигаемая доля, NaOH , Na_2CO_3 , Na_2S , Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2SO_4 , Na_2SiO_3 (по содержанию SiO_2), C , H , O , S (органическая связанная).

б) В золе оставшейся после сжигания образца в элементарной печи: общая зола, нерастворимая доля, Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 , Na_2S .

Из этих данных вычисляют (в г/л) количество золы и количество отдельных элементов органической составной части содержащихся в щелоке. Расчет облегчает таблица, приводимая на стр. Этим путем получается состав органического сухого вещества, в котором имеется около 20% кислорода, в отличие от литературных данных, которые по большей части для сухого вещества черных щелоков приводят для содержания кислорода значения до 10%.

Состав органической составной части черного щелока, обычно приводимый в литературе, не удовлетворяет представлению о составе веществ растворенных из дерева, именно в отношении к кислороду. Результаты, полученные по рассматриваемому методу находятся в согласии с предполагаемым составом органической части, полученным из технологических соображений о составе дерева и его изменениях при варке целлюлозы.

Результаты калорических исчислений, исполненных на основании рассматриваемого анализа, также находятся в лучшем согласии с практически измеряемыми значениями.

Получено в редакции 15-го ноября 1953 г.

BEITRAG ZUR ANALYTIK DER SULFATABLAUGEN

VÁCLAV KUBELKA ml.

Forschungsinstitut der Celluloseindustrie in Bratislava

Zusammenfassung

Die Arbeit behandelt die technologische und wirtschaftliche Bedeutung einer vollkommenen Ausnützung der Kocherswarzlauge für die Stoff- und Wärmewirtschaft der Herstellung von Sulfatzellstoff. Ein richtiger Aufbau und eine rationelle Betriebsführung der Regenerationsstation muss auf der Kenntnis der stofflichen Zusammensetzung und der kalorischen Werte der Trockensubstanz der Schwarzlauge gegründet sein. Deshalb ist für jeden konkreten Fall eine direkte chemische Analyse der Schwarzlauge zwecks Gewinnung dieser Kenntnis erforderlich.

Analytische Methoden für Schwarzlauge sind verhältnismässig wenig durchgearbeitet, die gegenwärtigen analytischen Vorschriften sind recht kompliziert und mit vielen Fehlern behaftet. Einige solcher Bestimmungen sind nach der laufenden Methoden fast überhaupt nicht durchführbar. So ist besonders die Analyse des organischen Anteiles der Lauge schwierig, denn während der Elementaranalyse reagieren die organischen mit den anorganischen Bestandteilen, wodurch sich auch die Zusammensetzungen der anorganischen Anteile ändern und stark die Ergebnisse beeinflussen, die als Werte für den Sauerstoff-, Wasserstoff-, Kohlenstoff- und Schwefelgehalt erhalten werden. Um die gefundene Zusammensetzung der organischen Stoffe in der Schwarzlauge mit der Wirklichkeit in Übereinstimmung zu bringen, ist es notwendig, die gefundenen Werte umzurechnen. Es wird eine Umrechnung auf nachfolgender Grundlage empfohlen:

Durch chemische Analyse werden bestimmt und in g/Liter ausgedrückt:

a) im ursprünglichen Muster der Schwarzlauge: Trockensubstanz, nichtlöslicher und unverbrennbarer Anteil, NaOH, Na₂CO₃, Na₂S, Na₂SO₃, Na₂S₂O₃, Na₂SO₄, Na₂SiO₃ (aus dem SiO₂-Gehalt), C, H, O, S organisch gebunden.

b) In der nach dem Verbrennen des Musters im Verbrennungsofen verbleibenden Asche:

Gesamtaschengehalt, unlöslicher Anteil, Na₂SO₄, Na₂CO₃, Na₂SiO₃, Na₂S.

Aus diesen Angaben berechnet man in g/Liter die Aschenmenge und die Menge der einzelnen Elemente des organischen Anteiles, die in der Ablauge vorhanden ist. Eine Hilfstabelle auf Seite 220 erleichtert die Umrechnung. Auf diese Weise erhält man die Zusammensetzung der organischen Trockensubstanz der Schwarzlaugen, welche etwa 20% Sauerstoff aufweist, zum Unterschied von Angaben der Literatur, welche zumeist in der Trockensubstanz der Schwarzlaugen einen Sauerstoffgehalt von unter 10% anführen.

Die Zusammensetzung des organischen Anteiles der Kocherschwarzlaugen, wie sie in der Literatur laufend angegeben ist, entspricht nicht der Vorstellung über die Zusammensetzung der löslichen Stoffe des Holzes, besonders soweit dies den Sauerstoffgehalt anbelangt. Die nach dem vorgeschlagenen Verfahren umgerechneten Ergebnisse nähern sich der vorausgesetzten Zusammensetzung des organischen Anteiles gemäss den technologischen Erwägungen über die Zusammensetzung des Holzes und seiner Veränderungen beim Kochen der Cellulose.

In gleicher Weise führen die kalorischen Berechnungen, die auf der Grundlage der umberechneten Analyse durchgeführt werden, zu Ergebnissen, welche besser mit den praktisch gemessenen Werten in Übereinstimmung stehen. •

In die Redaktion eingelangt den 15. XI. 1953

LITERATURA

1. Edling G., *Svensk. Pap.-Tidn.* 55, 863 (1952).
2. Nolan W. J., *Pap. Mill News* 76, č. 2 (1953).
3. Samuelson O., *Pulp Paper Mag. Canada* 50, 109 (1949).
4. *Pulp and Paper Manufacture I*, 1950.
5. Topinka V., *Papír a celuloza* 8, 29 (1953).
6. Heath M. A., Bray M. W., Curran C. E., *Paper Trade J.* 97, 237 (1933).
7. Rothrock C. W., Nolan W. J., *TAPPI* 35, 29 (1952).
8. Denstedt M., *Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse*, Hamburg 1919, 68.
9. *Transaction of the ASME*, 1948, 709.
10. Kürschner K., *Chemie dřeva*, Bratislava 1952, 32.
11. Nikitin A., *Chimija drevesiny*, Moskva 1951.
12. Kress O., McIntyre J. M., *Paper Trade J.* 100, 225 (1935).
13. Gunz, *Kurzes Handbuch der Brennstoff und Feuertechnik*, Berlin 1942.
14. Votoupal, dosud neuveřejněno.
15. Colomko V. S., *Bum. prom.* 26, 4, 25 (1951).

Došlo do redakcie 15. XI. 1953