

## Новые исследования по отбелке древесной целлюлозы.

Эти исследования были произведены в Испытательной Станции по химии дерева и целлюлозы в Eberswalde профессором D-г С. G. Schwalbe и D-г Н. Wenzel при содействии объединенной Технической Комиссии Союза германских целлюлозных и бумажных фабрикантов и опубликованы в № 47 — 1922 г. журнала Papier-Fabrikant.

*План работы.* Подвергавшаяся отбелке целлюлоза предварительно исследовалась, при чем определялись: процентные содержания воды, золы, смолы, жира, пентозана, лигнина и  $\alpha$  — целлюлозы, а также стойкость по отношению к гидрату окиси бария (так назыв. „Baryt-Resistenz“) и медное число.

Отбеливающим материалом служила главным образом распротраненная в практике хлорная известь в растворе обычной концентрации. Густота зарядки целлюлозы тоже была сделана такой, какой она бывает на практике: около 6%. Для достижения указанной густоты зарядки нельзя было пользоваться имевшимся маленьким пробным роллом, емкостью в 5 литров, так как в этом ролле можно было довести густоту зарядки только до 3,5%. Тут поэтому пришлось применить, уже давно введенную в практику Американских Испытательных Станций, шаровую мельницу. Для этой цели была заказана специальная шаровая фарфоровая мельница до 10 литр. объема, состоящая главным образом из цилиндра, в котором помещались 15 шариков весом по 70 гр. и диаметром в 3 сант. Вес всей мельницы со всей зарядкой — около 30 кгр. Приводилась она в движение электромотором посредством промежуточной передачи (число передач 8). Так как мельница представляет собой закрытый аппарат, куда воздух свободно проникать не может, то для изучения влияния воздуха на отбелку была устроена специальная трубка для проводки воздуха через центральную часть крышки мельницы. Отсутствие металлических частей гарантировало от влияния на отбелку непредвиденных факторов, и таким образом роль металлов и других катализаторов могла быть изучена в специально для этого поставленных опытах.

## Условия, при которых производились опыты.

Для опытов была взята грубо расщепленная целлюлоза, варенная по способу Ritter-Kellner'a, в количестве 200 гр., разбалтывалась предварительно в пробном ролле, а потом отфильтрованная масса была перенесена в шаровую мельницу, куда вливалось около 800 куб. см.

раствора белильной извести с содержанием 21,8 гр. хлора и 2,245 гр. СаО в литре. Густота зарядки была доведена до 6%. Отбелка продолжалась до исчезновения всего активного хлора. После этого масса обезвоживалась в специальной форфоровой центрофуге и затем промывалась, сначала холодной, а потом горячей водой. По охлаждении масса подкислялась 0,1% раствором соляной кислоты, затем опять промывалась холодной и горячей водой, высушивалась при умеренной температуре, взвешивалась и анализировалась.

Во всех вышеуказанных операциях употреблялась дистиллированная вода, чтобы исключить влияние фактора жесткости воды. Центрофугирование же применялось, во-первых, для экономии воды, а, во-вторых, как увидим ниже, это имело влияние на улучшение качеств целлюлозы.

*I. Влияние нагревания.* Отбелка при вышеуказанных условиях была произведена при разных температурах, при этом оказалось, как это, впрочем, уже давно известно, что повышение температуры сильно влияет на ускорение процесса отбелки. Так, при 40°—50° отбелка заканчивалась (весь активный хлор исчез) в 2 ч. 30 м., в то время, как при 20°С таковая продолжалась 16 ч. 30 м. Выше однако, 40°С не следует нагревать, так как при более высокой температуре появляются в целлюлозе желтые и бурые пятна, вероятно, вследствие осаждения при высокой температуре на волокнах легко изменяющихся продуктов окисления красящих веществ или же, может-быть, вследствие коагулирования смолы.

При нагревании же до 30—35°С процесс отбелки идет без всяких побочных вредных явлений и заканчивается в 7 ч. 15 м.

*II. Влияние притока воздуха на продолжительность процесса отбелки. Отщепление CO<sub>2</sub>.*

При отбелке на холоду приток воздуха никакого влияния на ускорение процесса отбелки не имеет. При нагревании это влияние довольно значительно. Так, при нагревании до 30—35°С процесс отбелки при притоке воздуха заканчивается уже в три часа вместо 7 ч. 15 м.

При всех опытах с притоком воздуха особыми мероприятиями было исключено влияние находящейся в нем CO<sub>2</sub> и таким образом указанное ускорение процесса отбелки может зависеть только от кислорода воздуха. Это влияние можно себе объяснить тем, что под влиянием кислорода происходит отщепление угольной кислоты из продуктов окисления лигнина и других инкрустирующих веществ. Это CO<sub>2</sub> ускоряет процесс отбелки. С другой стороны, накопление CO<sub>2</sub> над поверхностью отбеливаемой массы при нагревании без постоянного притока воздуха замедляет процесс отбелки.

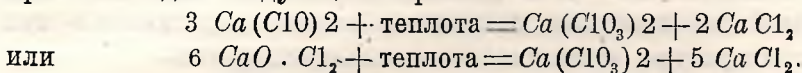
*III. Роль хлора из хлорновато-кислых соединений при отбелке.*

Проф. Швальбе обозначает хлор из хлорновато-кислых соединений сокращенно „хлорноватым“ хлором („Chlorat chlor“) в отличие от хлора из хлорноватистокислых соединений, который он называет



„хлорноватистым или „активным“ хлором. (Hypochloritchlor). Мы тоже будем придерживаться этой номенклатуры.

Как известно, при нагревании раствора хлорной извести часть активного хлора переходит в „хлорноватый“ хлор, который до сих пор считался неимеющим никакого значения для отбелики. Реакция при этом идет следующим образом:



Для испытания действия „хлорноватого“ хлора были приготовлены специальные растворы, содержащие значительные количества этого хлора вместе с „хлорноватистым“, „активным“, хлором, а также раствор, содержащий один только „хлорноватый“ хлор. Этими растворами сделаны опыты по отбелике целлюлозы, при чем были прослежены аналитически, как ход процесса отбелики, так и полученная при этом беленая целлюлоза.

Результаты этих опытов изложены в следующих трех таблицах и диаграмме.

Таблица 1.

Время.	Температура.	„Хлорноватый“ хлор.	„Активный“ хлор.
10,45	Свеж. расств. бел. жидкое.	8,68	3,14
11,10	30°	0,49	0,15
11,15	40°	0,985	0,08
11,30	52°	1,313	0,037
11,45'	62°	0,925	—
12,00	70°	0,925	—
1,00	80°	0,995	—
4,00	80°	0,995	—

Выход 80%. Для отбелики взято 100 гр. воздушно-сухой целлюлозы.

Таблица 2.

Время.	Температура.	„Хлорноватый“ хлор.	„Активный“ хлор.
11,20	Свеж. расств. бел. жидк.	5,92	3,25
11,30	36°	0,47	0,31
11,40	56°	0,63	0,08
11,50	66°	0,71	—
12,00	67°	0,64	—
12,10	70°	0,64	—
12,20	Отраб. отб. жидкость.	0,64	—

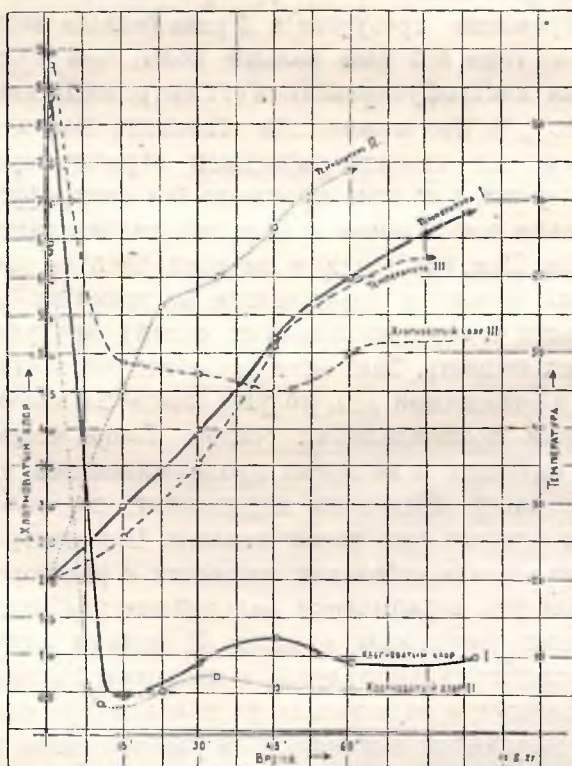
Выход 85%.

Таблица 3.

Время.	Температура.	КС 10 <sub>3</sub> .	„Хлорноватый“ хлор.
9,55	Свеж. отб. раствор.	24,5	8,43
10,10	26°	14,05	4,86
10,25	36°	13,78	4,76
10,40	52°	13,02	4,49
10,55	60°	14,55	5,02
11,00	Отраб. отб. жидкость.	15,31	5,28

Выход 95%.

Эти опыты ясно показывают, что вопреки существовавшему до сих пор мнению „хлорноватый“ хлор играет роль при отбелке. Из таблиц и диаграммы видно, что „хлорноватый“ хлор при нагревании



до 30—35°С почти весь израсходуется уже через 15 минут после нагревания отбелки а некоторое повышение содержания этого хлора при продолжении процесса и повышении температуры до 60°С основано исключительно на протекающих побочно адсорбционных явлениях,



при чем при  $60^{\circ}\text{C}$  диффузия становится более интенсивной, и хлор, частично поглощенный волокнами в начале отбелки, выделяется обратно при этой температуре.

Таким образом, если разложение хлорноватистых соединений при отбелке с нагреванием является отчасти вредным, то не вследствие образования хлорноватых соединений, а вследствие получающегося при этом хлористого кальция, который действительно для отбелки никакой роли не играет.

#### *IV. Влияние центрофугирования на чистоту целлюлозы.*

При рассмотрении помещенной ниже таблицы результатов аналитических испытаний бросается в глаза чрезвычайно малое содержание золы в целлюлозе после пробных отбелок, всего от 0,5 до 0,15%, в то время, как в самых чистых северных целлюлозах (Nordische Edel-Zellstoffe) количество золы составляет 0,2% и выше. Могло явиться предположение, что это зависит от промывки дистиллированной водой, но произведенный для проверки опыт с жесткой водой, имевшей жесткость  $13,4^{\circ}$ , доказал, что это от качества воды не зависит. Так, параллельные опыты промывки этой жесткой водой не обыкновенным способом, а с предварительным центрофугированием, показали, что при обыкновенной промывке требуется в 3 раза больше воды и в целлюлозе получается тоже в 3 раза больше золы, чем при промывке с предварительным центрофугированием (14 литр. воды вместо 5 и 0,45% золы вместо 0,15%<sup>1)</sup>). Это можно себе объяснить тем, что при центрофугировании мы, так сказать, вытесняем отработанную отбельную жидкость, в то время, как при промывке без центрофугирования мы производим только все большее и большее разбавление этой отработанной жидкости. При разбавлении же последней из нее выделяются и осаждаются на волокнах перешедшие во время процесса отбелки в раствор (отчасти в виде кальциевых солей) продукты окисления инкрустирующих веществ. Так, если разбавить отработанную отбельную жидкость в отношении 1:1, то уже после 24 часов, при отстаивании, получается коллоидальный осадок. Такие осадки, очевидно, получают на волокнах и во время продолжительной промывки. Так как обычно еще массу несколько подкисляют, то, вследствие этого выделение этих осадков еще увеличивается. При центрофугировании же, когда главная часть отбельной жидкости с растворенными в ней веществами удаляется механически, дальнейшее разбавление уже мало отражается на выделении этих осадков. В данном случае даже подкисление не приносит никакого вреда, а напротив, очищает целлюлозу, растворяя осаждавшуюся на волокнах углекальциевую соль. Остатки же кислоты легко удаляются последующим промыванием в центрофуге. Уменьшение золы не означает что удаляются только минеральные вещества. Напротив, вероятнее всего, что при этом удаляются также про-

<sup>1)</sup> Последнее как-будто доказывает обратное: что количество золы именно зависит от жесткости промывной воды и что уменьшение золы при центрофугировании просто зависит от того, что воды для промывки при этом употребляется меньше. Если такто, это следующее объяснение становится по меньшей мере излишним.





дукты распада в виде органических солеобразных соединений. К этому нужно еще прибавить, что получаемая при этом беленая целлюлоза отличается своеобразной структурой, похожей на хлопчатобумажную.

### Результаты аналитических исследований.

(Таблица прилагается).

При рассмотрении результатов исследований, указанных в выше-помещенной таблице мы не будем останавливаться на содержании золы, о чем уже сказано выше, а также на содержании воды ничего особенно не представляющем, а перейдем к следующим данным:

Содержание  $\alpha$  целлюлозы при отбелке на холоду и умеренном нагревании почти одинаково. При нагревании же выше  $35^{\circ}\text{C}$  количество  $\alpha$  — целлюлозы заметно уменьшается, в особенности при действии „хлорноватого“ хлора. Интересно, что количество  $\alpha$  — целлюлозы уменьшается и при очень продолжительной отбелке на холоду и вдувании воздуха. Отсюда можно сделать вывод, что для получения высокого содержания  $\alpha$  — целлюлозы нужно по возможности сократить продолжительность отбелки.

Относительно стойкости по отношению к гидрату окиси бария („баритного сопротивления“) ничего особенного отметить не приходится, так как численные выражения этого качества целлюлозы большей частью соответствуют % содержанию  $\alpha$  — целлюлозы. Численные выражения для пентозана и фурфурола колеблются в тесных пределах. Разница между данными при промывке с предварительным центрофугированием и без такового указывают как будто на несомненную пользу центрофугирования. Ввиду, однако, как указано выше, вообще незначительных колебаний в содержании пентозана и фурфурола нельзя делать определенного вывода, что при центрофугировании уменьшается количество пентозана.

Что касается медного числа, то можно определенно сказать, что при нагревании и вдувании воздуха медное число увеличивается.

Содержание жиров, смолы и воска показывает в общем незначительное колебание. Что касается исключения, которое как-будто в отношении представляет опыт № VII, то это следует приписать только неравномерному распределению смолы и жиров в целлюлозе. Определение лигнина обычными методами оказалось в одном случае невозможным. Пришлось прибегнуть к способу ацетилирования, описанному Grim'ом в № 1 Papier u. Z. Stoff 1921 г. При этом оказалось, что лучшие результаты в смысле удаления лигнина можно получить при умеренном нагревании со вдуванием воздуха и затем промывкой с предварительным центрофугированием. Выход целлюлозы при этих условиях тоже самый большой. Отсюда следует делать следующий вывод:

Отбелка при умеренном нагревании ( $30$ — $35^{\circ}$ ) с притоком воздуха является самой выгодной, так как в данном случае при относительно малой продолжительности процесса получается наибольший выход чистой и лучшей по качеству целлюлозы.

А. Х.