

## ИЗ ЗАГРАНИЧНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.

---

### Техническое использование хлора для освобождения растительных волокон от инкрустирующих веществ.

(Из Исследовательского Института по текстильной промышленности в Дрездене).

Свойство инкрустирующих веществ, сопровождающих целлюлозу, легко поддаваться окислению, давно известно и этим свойством давно уже пользовались, как для определения этих веществ, так и для отделения таковых от целлюлозы. В известной работе Renker'a<sup>1)</sup> о методах определения целлюлозы имеются об этом подробные данные. Для отделения инкрустирующих веществ от целлюлозы предложены были, кроме хлора, азотная и азотистая кислоты, смесь азотной или соляной кислоты с хлорноватокислой солью, марганцово-кислый калий, перекись водорода, хлорноватисто-кислые соли, бромная вода, а недавно также двуокись хлора. Эти все вещества, кроме хлора и веществ, легко отдающих хлор, вследствие их дороговизны, не имеют, однако, пока практического значения в смысле технического их использования для данной цели, кроме разве отработанных кислот, получаемых при нитрировании целлюлозы.

Хлор, кроме дешевизны (относительной. Примеч. перев.), отличается еще тем, что при действии его на лигнин, как это доказано работами Cross & Bevan, происходит не только реакция окисления, но и реакция замещения, при чем получается соединение эмпирического состава  $C_{19}H_{18}Cl_4O_9$ . Cross & Bevan называют это соединение хлористым лигнином, так как таковое обладает качествами хлорированного хинона. Хотя по последним исследованиям навряд ли можно допустить, что лигнин по своей природе принадлежит к соединениям ароматического ряда, но не подлежит никакому сомнению, что таковой имеет характер ненасыщенного кетона или альдегида. Указанный процесс хлорирования протекает очень быстро и при известных пре-

---

1) Die Bestimmungsmethoden der Cellulose, Berlin. 1910.

досторожностях без заметного ослабления целлюлозы. Таким образом, определение целлюлозы в одеревенелых растительных волокнах посредством газообразного хлора считается до сих пор лучшим аналитическим методом. Что касается употребления газообразного хлора, как технического метода для получения целлюлозы, то уже в 1872 г. Menzies и А. Е. Davies патентовали в Англии способ получения целлюлозы из одеревенелых растительных волокон посредством газообразного хлора, заключающийся в том, что известным образом подготовленное и предварительно увлажненное дерево подвергается в башне по принципу противотока воздействию газообразного хлора, после чего вываривается в слабом щелоке.

Этот способ включает в себе много заманчивого, так как тут представляется возможность непрерывной работы, которая облегчается скоростью реакции, происходящей между хлором и одеревенелым веществом. В этом можно убедиться опытом в малом размере, например, при пропускании газообразного хлора снизу в сушильную башню, где таковой поглощается даже при быстром его протекании. Высота башни при этом зависит от времени, требуемого для воздействия газообразного хлора. Таким образом, с этой стороны данный способ не может вызвать никаких возражений. Имеются, однако, другие мотивы, вследствие которых этот способ кажется неприемлемым. Укажем прежде всего на то, что для лучшего прохождения газа требуется особое рыхлое расположение загруженного материала. Это может быть достигнуто лучше всего при крупном материале, но при этом значительно увеличивается время хлорирования. Вследствие этого, вопрос о ведении строго непрерывной работы при данном способе до последнего времени продолжает разрабатываться. Так, W. Mather рекомендует делать аппараты для хлорирования передвижными, так чтобы они могли последовательно присоединяться к устройствам, в которых поддерживается циркуляционное движение газообразного хлора, и таким образом в них могло бы происходить более тесное соприкосновение хлора с обрабатываемым материалом. Для этой же цели Акционерное О-во Drim Futtermittel und Zellstoff-Gesellschaft в Дрездене патентовало способ, основанный на принципе противотока, при котором хлор и измельченное дерево двигаются навстречу друг другу. Этот способ не внес ничего особенно нового (ибо указанный выше способ обработки хлором в башне тоже ведь основан на этом принципе), вместе с тем, при ближайшем рассмотрении, представляет несомненно большие затруднения в устройстве аппаратуры.

Кроме вышеуказанного, приходится считаться с большим развитием тепла во время процесса хлорирования, так как таковой принадлежит к процессам экзотермическим, при чем количество выделяемого тепла зависит от содержания инкрустирующих веществ, в особенности лигнина. Так как волокнистый материал и материал аппаратуры, в котором производится процесс хлорирования, являются плохими провод-

ками теплоты, то при некоторых условиях, например, при большем содержании лигнина или при очень измельченном материале, в особенности при массовых количествах такового, нагревание может автокаталистически дойти до такой степени, что обрабатываемый материал обуглится. Над этим явлением приходится еще особенно задуматься потому, что получаемая при данном процессе соляная кислота может при высокой температуре разрушающим образом действовать на волокно.

В аналитической практике было предложено для избежания ослабления волокна вести хлорирование при охлаждении льдом. Помимо того, что в технической практике такое ведение процесса едва ли возможно, нужно еще иметь в виду, что при этом реакция хлорирования идет очень медленно. Что же касается лабораторной практики, то, как доказали неоднократные опыты, можно обойтись и без охлаждения, если принять некоторые предосторожности: держать температуру и продолжительность процесса в умеренных пределах. При этом следует еще отметить интересный факт, что, повидимому, воздействие высокой температуры на различные целлюлозные волокна не одинаково. Автором этой статьи было предложено для избежания самонагревания разбавить хлорный газ каким-либо индифферентным газом и, таким образом, отвести часть образуемой при реакции теплоты. Это, однако, ведет к значительному уменьшению скорости хлорирования, так как таковая зависит от парциального давления хлора. Таким образом, выгода от уменьшения температуры аннулируется продолжительностью реакции, так как всякое увеличение времени реакции дает возможность большему развитию окислительных процессов, которые обычно идут медленнее процесса хлорирования.

При хлорировании в башне по способу Menzies'a представляется возможным вести указанный способ разбавления хлора методически, мало при этом изменяя скорость реакции. Для этого можно делать в башне боковые отверстия для всасывания воздуха, и количество этих отверстий снизу вверх постепенно увеличивать. Таким образом, внизу уже почти вполне хлорированный материал встретит почти чистый хлор, который постепенно будет разбавляться и наверху свежий материал встретит уже значительно разбавленный хлор.

Имеется еще другая возможность избежать значительного повышения температуры при данном способе хлорирования: можно орошать загруженный материал водой. В малых размерах мы это с успехом применяли, но в больших размерах навряд ли это пойдет так гладко, так как собирающаяся внизу у башни хлорная вода является источником больших потерь и распространяет неприятный запах, для удаления которого нужно принять особые меры.

В виду указанных выше затруднений, возникающих при употреблении газообразного хлора для освобождения растительных волокон от инкрустирующих веществ в фабричном масштабе, стали в новейшее время употреблять для этой цели хлор в связанном состоянии, в виде

разных растворов. Газообразный же хлор стали употреблять преимущественно только для аналитических целей и научных исследований, а в фабричном масштабе таковой пробовали употреблять только для отбели.

Мы остановимся только на некоторых способах отбели газообразным хлором, представляющих особый интерес по существу или по аппаратуре. Так, например, укажем на патентованную F. Weigl и Karger особую аппаратуру, благодаря которой возможно вести процесс отбели непрерывно. Для этой цели аппараты для хлорирования соединены между собой и также с аппаратом для производства хлора и резервуаром для воды, при чем избыток хлора может быть перекинут из одного аппарата в другой под давлением воды. Укажем еще на применение газообразного хлора для отбели целлюлозы, предложенное Kellner'ом в 1892 г. (раньше, как известно, эта отбели употреблялась только для тряпичной полумассы), при чем он рекомендовал для этой цели подвергать целлюлозную массу действию газообразного хлора в башне, орошаемой водой.

Наконец, укажем на патент De Wains и Peterson, взятый в 1912—1913 гг., согласно которому отбели целлюлозы газообразным хлором производится прямо в отбельном роле. При этом хлорный газ или хлорная вода подводится в отбельный роул снизу перед мешальным аппаратом до тех пор, пока масса не начнет окрашиваться в желто-бурый цвет или пока не станет распространяться слабый запах хлора. Для нас данный способ, о котором недавно сообщил Orfermann<sup>1)</sup>, представляет интерес в том отношении, что из этого видно, как хлор даже в большем разбавлении быстро реагирует на волокнистую массу, так что представляется возможным при известных предосторожностях работать газообразным хлором даже в открытом роле, не опасаясь распространения хлора в рабочем помещении. Конечно, при этом нужно принять во внимание, что условия при хлорировании для освобождения растительных волокон от инкрустирующих веществ другие, чем при отбели. Там приходится иметь дело с гораздо большими массами хлора, кроме того, там играет роль не одна только скорость хлорирования, но и скорость диффузии.

Интересны также сообщения Orfermann'a относительно комбинированного способа отбели газообразным хлором и гипохлоритами, так как из них видно, как различно действует элементарный хлор и гипохлориты, что часто упускается из виду.

Что касается употребления хлора в связанном состоянии для освобождения растительных волокон от инкрустирующих веществ, то мы на этом останавливаться не будем, так как ясно, что этот обход прямого действия хлора через гипохлориты, который еще допустим при отбели, представляет ложный путь при употреблении его для выше-

<sup>1)</sup> P. F. 1921. № 22a.

означенной цели. Уже аналитическая практика показала, что при этом волокно несколько ослабляется, вследствие проходящего окислительного процесса, между тем, как при прямом действии хлора преобладает реакция замещения, которая при этом протекает очень быстро, в особенности, по отношению к лигнину. Поэтому в тех случаях, когда особенно важно щадить волокно, например, когда целью данной операции является получение текстильных волокон („котонизирование“ лубяных волокон), гипохлориты могут иметь значение только для заканчивания процесса освобождения от инкрустирующих веществ, т.-е. собственно для отбели. Главная же часть указанного процесса должна быть произведена другими химическими материалами. Действие гипохлоритов в данном случае является еще особенно вредным для волокна потому, что при этом приходится прибегать или к значительному повышению температуры (до 126—128° С в закрытых электролизерах по способу С. Kellner'a) или к очень продолжительному их воздействию (до 60 часов по способу Coulon и Godeffroy).

Во время войны опять возродился интерес к техническому использованию хлора для освобождения растительных волокон от инкрустирующих веществ. За это время были взяты на этот способ патенты в Италии, Франции, Англии, Норвегии и в Сев. Американ. Соед.-Штатах.

В Американском патенте Н. Green'a от 1916 г. содержится собственно предложение только предварительно короткое время подвергнуть дерево действию хлора, а затем вести процесс варки дерева обычными способами. В известном смысле это является, как бы контр-предложением аналогичному патенту „Вальдгофа“, согласно которому также производится предварительная обработка дерева, но только гипохлоритами.

В этом же (1916) году Р. Cataldi патентовал способ получения целлюлозы посредством газообразного хлора в Италии, Англии, Франции и Норвегии. Особенность этого способа состоит в том, что действие газообразного хлора усиливается предварительным разрежением пространства, в котором материал обрабатывается. Действительно, трудность диффузии реактивов в дерево служит вообще причиной замедления процесса при получении целлюлозы и другими способами, вследствие чего и при других способах некоторые прибегают к предварительному разрежению.

Предложенный автором этой статьи в 1917 г. способ получения целлюлозы посредством газообразного хлора основан на его предварительных работах, убедивших его в том, что при надлежащей обработке очень мелко раздробленного дерева газообразным хлором совсем не требуется для окончания данного процесса, как обычно принято, еще доварка щелочью, а достаточно произвести окончательную обработку щелочью на холоду. Этот способ особенно интересен тем, что легко может быть применен одновременно для получения целлюлозы

из одеревенелых частей растений и текстильных волокон лубяных пучков этих растений, т.-е. для так называемого процесса „контонизирования“. Однако, слишком большое измельчение дерева имеет свои технические неудобства: требуется большая емкость аппаратов и значительная затрата механической энергии.

В виду этого, мы потом стали применять при данном способе увеличенное давление до 6-ти атмосфер (давление насыщенного хлорного газа). При таком давлении щепка обычного измельчения также и хвойных деревьев относительно скоро поддается действию газообразного хлора при обыкновенной температуре. Очевидно, этого навряд-ли можно достигнуть, применяя обратный способ—понижение давления, как это предлагает Cataldi.

Из данных, проникших в специальную печать, видно, что Cataldi, завод которого находится в Неаполе, применяет свой способ для сырья в роде соломы и дерева лиственных пород (тополь); но при таком мягком материале, как лиственное дерево (тополь, липа, береза и т. д.) хлорирование идет очень легко, как мы уже давно показали и при обыкновенном давлении, если несколько увеличить время данного процесса.

Что касается значительного развития тепла, получаемого при хлорировании, то, повидимому, и Cataldi пришлось считаться с этим затруднением. Но из всего, появившегося об этом способе в печати, не видно, как ему удалось преодолеть это затруднение. Нами было произведено много опытов для устранения этого затруднения, о чем частью уже нами было сообщено. В последнее время нам удалось разрешить этот вопрос самым простым образом, но это составляет предмет заявленного нами патента, и по понятным причинам мы не можем тут об этом сообщить.

Если бы удалось найти дешевый растворитель для хлора, то решение данной проблемы, несомненно, значительно подвинулось бы вперед. Но предложение А. Franz'a (взявш. на это патент в 1919 г.) использовать для этой цели органические растворители в роде четыреххлористого углерода, двуххлористого ацетилена и т. д., навряд-ли может служить решением данного вопроса, так как эти растворители слишком дороги и, кроме того, представляют для их применения большая неудобства.

Из вышеизложенного нашего краткого обзора видно, что технический способ освобождения растительных волокон, в особенности хвойных деревьев от инкрустирующих веществ, посредством газообразного хлора действительно встречает много затруднений. Однако, по нашему убеждению, эти затруднения не непреодолимы, если правильно только воспользоваться всем накопившимся по данному вопросу опытом.

Для наших (германских, примеч. перев.) условий самое большое значение этого способа заключается в том, что мы могли бы при этом обойтись местным материалом, кроме того, при получении хлора

электролитическим способом у нас остается очень дорогой продукт — едкий натр. Получаемая при этом способе разбавленная соляная кислота, очень мало загрязненная органическими веществами, может быть употреблена для обработки фосфоритов, а также для получения сахаристых веществ из дерева или крахмала. Нужно еще упомянуть о значительной экономии в топливе при данном способе для самого процесса освобождения растительных волокон от инкрустирующих веществ. Значение указанных факторов вполне ясно без дальнейших объяснений. Кроме того, утилизация отработанных щелоков при данном способе гораздо легче, чем при серо-содержащих сульфитных или сульфатных щелоках.

При сильно колеблющихся в данное время ценах нет особого смысла в составлении сравнительных подсчетов стоимости материалов, топлива и т. д. При данных условиях целесообразнее сделать пока сравнительную оценку общих условий. Несомненно, что этот способ дает возможность (в Германии) обойтись без иностранного материала, дает значительную экономию в топливе, представляет возможность обрабатывать разнообразное сырье, при чем получается почти теоретический выход продукта и больше, чем при всех других способах, может быть сохранено волокно, которое, вследствие этого, может получить более разнообразное применение.

Следует, поэтому, приветствовать, что техническое применение этого способа в различных направлениях находится в данное время в полном ходу.

Я. Х.

(проф. P. Waentig-Papier Fabrikant. Fest-Heft. 1922.)

## Производство целлюлозы при помощи газообразного хлора.

(Статья U. Pomilio в Papier-Fabrikant 1922 № 18).

Получение волокон из растений для технических целей достигается тремя методами, а именно: действием щелочей, бисульфитов и окисляющих химических веществ, как, напр., хлор, с последующей щелочной обработкой. Кроме этого, существует еще два способа, которые описаны Cross & Bevan. Один способ основан на действии азотной кислоты и хлора, другой же на действии только одного раствора азотной кислоты при температуре 60°—80° С. По мнению авторов, эти два способа не нашли себе широкого применения по той причине, что реактивы слишком дороги, а отчасти, вследствие малого развития в Англии электролитического получения хлора.

Те же авторы считают способ обработки хлором наилучшим, т. к. благодаря ему, лигнин и кутикулярный слой совершенно отделя-