

Уничтожение зловония на сульфатно-целлюлозных заводах.

C. Schwalbe Zellstoff und Papier. № 8, 1922 г. 1).

Предлагаемая в переводе статья К. Швальбе затрагивает чрезвычайно интересный вопрос об уничтожении дурных запахов, сопровождающих производство сульфатной целлюлозы. В значительной мере это обстоятельство препятствует распространению этого интересного производства в некоторых странах.

В последние годы в иностранной литературе этому вопросу посвящают довольно много внимания. Кроме этой обстоятельной статьи Швальбе имеются довольно интересные указания по этому же вопросу в американских журналах, переводы из которых в ближайшее время мы постараемся дать.

Вопрос о вредности этих запахов для работающих на заводе затрагивается весьма мало а в литературе нет достаточно авторитетных указаний, и было бы весьма желательно иметь по этому вопросу мнение специалистов, работающих в области охраны труда и здоровья рабочих.

Характерные запахи происходят уже при варке дерева и соломы с чистым едким натронным щелоком. Происхождение этих запахов основано на содержании в сырье белковых веществ (протоплазмы). Белки содержат серу, и эта сера переходит при варке в меркаптан или сульфид. По мнению Классона первично образовавшийся метиловый спирт (CH_3OH), который, вследствие нагрева под давлением, подвергается воздействию серы—переходит в метилмеркаптан (CH_3SH), в диметилдисульфид (CH_3SSCH_3) и диметилсульфид (CH_3SCH_3).

При варке соломы выделяются еще из азота белка аммиак и сильно пахнущие амины, как, например, метиламин и триметиламин. Если при варке применяется сернистый натр, то в общем, с увеличением применяющегося сернистого натра увеличивается количество серу—содержащих веществ, при чем тогда при варке под давлением большая часть метилового спирта переходит в соответствующие сер-

1) Перевод ниж. И. С. Межиборского под редакцией ниж. К. В. Брейтвейт.

нистые соединения. Упомянутые вещества образуются во время варки, и при выдувании кохеров в диффузоры не конденсирующиеся газы по газоотводным трубам выходят наружу или в фабричную дымовую трубу.

Упомянутые сильно пахнущие вещества выделяются также при регенерации щелоков, при выпарке в дисковом выпарителе, во вращающейся печи (револьверной) и в плавильной печи. Количество образовавшихся веществ зависит от рода производства регенерации щелоков, не принимая во внимание уже ранее указанное влияние на образование этих веществ от количества образовавшегося сернистого натра.

В литературе существует масса данных об этом количестве. Так например, Классон указывает, что Шведская фабрика Орebro, которая производит 16,5 тонн целлюлозы при 350.000 куб. метров газов в 24 часа выпускает в воздух 4,5 kg. меркаптана с печными газами, 0,17 кил. меркаптана с кохерными газами и 2,3 kg. метилсульфида. В регенерационной установке выделяются еще некоторые другие газы, например, сероводород и сернистый ангидрид, количество которых зависит от рода производства работы в печах. При малом доступе воздуха будет больше образовано сероводорода из сернистого натра с углекислотой, выделяющейся из органических веществ; если же количество подводимого воздуха будет большое, то выделится больше сернистой кислоты из первично образовавшегося сероводорода. К печным газам примешаны также твердые вещества. В форме летучей пыли выбрасываются из трубы сульфат, сернисто-кислый натрий, натриевый силикат, сернистый натр, углекислый натрий и частицы угля, происходящие от частично сгоревших органических веществ. С печными газами на только что указанной фабрике Орebro было выброшено в 24 часа, кроме метилмеркаптана и метилсульфида еще 245 kg. сернистой кислоты, 140 kg. сероводорода и 2.100 kg. сернистого натра. Эти цифры могут быть по данным Классона высчитаны. Один литр печного газа содержит 0,7 млгр. сернистой кислоты, 6 млгр. сернистого натра, 13 млгр. метилмеркаптана, 4 млгр. сероводорода. По выше набросанным данным, приведенным в „Еженедельнике Бумажного производства“, придется, напротив, в печных газах фабрики Орebro, считаться с 2.197 клгр. сульфата и 278 kg. сернистой кислоты. Так как сернистая кислота и сероводород при определенных условиях замещают друг друга, то могут произойти бесчисленные неустойчивые соединения газов. Если количество летучей пыли, которое нас в данном случае интересует, перечислить на суточную производительность в 20 тонн древесной целлюлозы, то получим 2.546 kg. сернистого натра и 136 kg. сернистой кислоты при условии, что сероводород и сернистый ангидрид совершенно заместятся друг другом, так что вышеуказанный излишек сернистой кислоты останется. Так как Классон, как уже указано было в другом месте, говорит, что сернистый натр является характерной составной частью печных газов,

то для предполагаемой фабрики с суточной производительностью в 20 тонн древесной целлюлозы, расчет выразится в 2.663 kg. сернистого натра и 377 kg. сернистой кислоты. Чтобы можно было для сравнительного подсчета применить оба числа, нужно будет как сернистый натр, так и сернисто-кислый натр перевести на серно-кислый натр, так как он действительно введен в производство, и получится тогда 4.635 kg. и 3.001 kg. сульфата как потеря регенерационной установки в твердых частицах летучей пыли. Перечислив эту потерю на 100 kg. целлюлозы, получим 15—23 kg. сульфата, потери, которые еще более увеличатся, если перечислить сернистую кислоту на сульфат. Так как для каждых 100 kg. клетчатки отмечается необходимость добавки 13—30 kg. сульфата, то из этого можно заключить, что главная потеря в натриевых солях причиняется печными газами. Потери в щелоках, остающихся в извести при каустизации, а также оставшиеся натриевые соли в самой клетчатке, большого значения не имеют.

В сульфатно-целлюлозном заводе, кроме кохерного и регенерационного отделений, могут возникать дурные запахи в сточных водах, а именно тогда, когда не все промойные воды целлюлозного завода возвращаются обратно в вакуум-выпарители. Растворимость пахнущих веществ в воде необыкновенно мала, но все же, принимая во внимание интенсивность запаха этих веществ, достаточно ничтожных следов их, чтобы получился отвратительный запах. По определению Эмпля Фишера достаточно 1/43.000.000 мгр. метилмеркаптана, чтобы уже ощущать этот запах.

Уничтожение запаха в промойных водах не является такой трудной проблемой, и уже в 1912 году я по этому предмету делал некоторые предложения. Применение растительных материалов, как дерево и солома, для устранения запахов основано на восприимчивости дерева к кисло-и основно-реагирующим газам. Дерево обладает свойством связывать, как кислоты, так и основания. Способность дерева связывать кислоты необычайно велика, даже ничтожные следы, например, соляной кислоты в сильно разжиженном виде, всасываются им. Так как меркаптаны, как было выше указано, являются главными образователями запахов, было испробовано, не будут ли также они всасываться деревом, как слабо-кислотные вещества. Опыт действительно показал, что может быть легко достигнуто восприятие деревом меркаптанов, сульфидов и проч. Исчезновение запаха объясняется не простым впитыванием, абсорбированием меркаптана деревом, а полным его уничтожением, что доказывается тем, что если дерево, пропитанное меркаптаном и сульфидом, подвергнуть обыкновенной варке в натронных щелоках, то никакого выделения запахов не произойдет.

Объяснение этого факта лежит в том, что в начале меркаптан абсорбируется внутренними порами дерева и там концентрируется. Этот повышенной концентрации меркаптан не может противостоять оксидирующему влиянию кислорода воздуха, который наверное также накоплен в порах дерева. Дерево действует, как абсорбирующе, так и

концентрирующе на пахнущие вещества, после чего наступает химическое окисление кислородом воздуха, а в результате происходит окончательное уничтожение пахнущих веществ. Чтобы повысить действие древесного контактного материала, чтобы продлить его жизнь, можно к очищаемому газу добавить небольшое количество хлора, хотя, как это доказано, уничтожение запаха происходит и без всякой добавки хлора. Кроме хлора могут быть применимы и другие окисляющие вещества, но в настоящее время он может быть рекомендован, как наиболее дешевый окислитель. Хлор, как и пахнущее вещество, абсорбируется и концентрируется внутренними порами дерева.

При высокой концентрации происходит энергичное замещение, какое можно наблюдать, если заставить хлор воздействовать на меркаптан, при этом можно заметить образование белого тумана и нагревание. Излишек хлора не может причинить никакого вреда, так как он свободно воспринимается лигнином дерева или соломы, или других одревесневших материалов. Вот все касающиеся объяснения своеобразного влияния дерева и соломы на уничтожение запаха выходящих газов.

Установленный в настоящее время пробный аппарат в Weissenfeld'e был сделан по планам обер-инженера Книхалика и построен фирмой Metallwerke vom J. Aders in Magdeburg, при чем аппарат, употребленный мною для лабораторных работ, служил моделью. Он состоит из одного горизонтального или наклонно уложенного, вращающегося цилиндра, наполненного контактирующим веществом. На обоих концах цилиндра находятся вентиляторы, из которых один вдавливает газ в цилиндр, а другой отсасывает его и выбрасывает через трубу наружу. Опытная установка в Weissenfeld'e построена с производительностью 16.000 куб. метров газов в 24 часа. Она может преодолеть только малую часть отходящих газов, выделяемых на соломенно-целлюлозном заводе. Цилиндр имеет емкость 150 kg. дерева или 50 kg. соломы. При опытах с деревом газ, пахнущий меркаптаном, прогонялся сквозь цилиндр, наполненный древесной щепой. Газы имели начальную температуру 150°C, после того как цилиндр нагрелся, из газоотводящей трубы отделялись белые облака пара, имевшие, однако, приятный запах свежесобранного дерева, при употреблении соломы характерный запах лежалой соломы. При продолжительной работе аппарата из газоотводной трубы капало немного конденсированной воды. Этот конденсат оказался также без малейшего запаха и не показывал содержания кислотности, даже при применении хлора, как добавочного газа. Конденсат был совершенно прозрачен, без мути от летучей пыли, несмотря на то, что обследование древесного контакта после суточной работы показало, что летучая пыль покрыла влажную древесную щепу черноватым налетом, который без труда смывался водой.

Если эту летучую пыль утилизировать для производства, то 10—15 до 25% потерь в натриевых солях, смогут быть снижены до минимума 2—5%. Т.-о. применение очистки газов древесным контак-

том есть наилучший способ обратного получения летучей пыли. Если насыщенное летучей пылью дерево промыть водой, то растворяющиеся составные части этой пыли, а также и большая часть нерастворяющихся, как частицы угля, частицы силиката, могут быть совершенно вымыты. Полученную таким образом жидкость можно ввести в каустизационное отделение, и тогда растворимые вещества, а именно: сернистый натр, сульфат, сернисто-кислый натрий, а может быть и сода, могут быть утилизированы и сделаны годными для производства. Частицы угля и силиката, которые в кристаллическом состоянии не дают никаких затруднений в производстве, остаются в известковом иле, где они не могут причинить никакого вреда, а может-быть, наоборот, послужат для разрыхления и сделают его пригодным для целей удобрения.

Нужно допустить, что дерево, освобожденное выщелачиванием от летучей пыли, в данном случае, после предварительной сушки, может быть опять применимо, как контактный материал. При окончательном загрязнении поверхности дерева, оно, в конце-концов, применяется еще как топливо. Кроме того, необходимо принять во внимание, что при применении хлора, лигнин дерева частично хлорируется, и при воздействии сернисто-кислого натрия продукт хлорирования частично идет в раствор, вследствие чего обнажаются новые поверхности дерева и, значит, увеличивается поверхность для контакта.

Вышеописанная непрерывная регенерация древесного контакта должна быть испробована в производстве. Если применить древесные отбросы для пополнения контактного аппарата, да и нет смысла употреблять для этой цели хорошую варочную щепу, то вопрос о расходе дерева для этой цели совсем выпадает из расчета. В соломенно-целлюлозном заводе являются отбросами коленца и частицы колосьев. Контактный материал может пойти в варку в тех заводах, где желают изготовлять целлюлозу второстепенного качества и где на загрязнение щепы частицами угля внимание не обращается, в противном случае отработанный контактный материал применяется, как топливо.

Для кохерных газов, улетающих из диффузоров, можно употребить, как контакт, хорошую щепу, находящуюся в силосах над кохерами, при чем это не причинит щепе никакого вреда, так как загрязнение ее не может иметь места. Аппаратура для большого производства представляется двойной.

Водяные пары, которые, возможно, будут подниматься, могут быть конденсированы в поверхностном конденсаторе. Конденсированная вода может быть употреблена для выщелачивания щепы или соломы, предназначенной как контактирующий материал для печных газов. Для печных газов должен быть построен второй древесный или соломенный контактирующий аппарат, для которого используются отбросы дерева или соломы. Выделяющиеся из него водяные пары могут также посредством поверхностного конденсатора быть превращены в теплую

воду, которая также употреблялась бы для промывания древесного контактирующего материала в целях освобождения его от летучей пыли. Таким образом, при этом уничтожаются не только запахи, но утилизируется теплота, как кохерных и печных газов, так и летучая пыль.

Уничтожение запахов дает возможность увеличивать по желанию количество сернистого натра и тем улучшить качество целлюлозы. Так как запахи служили до сих пор препятствием для распространения сульфатно-целлюлозных заводов, то нужно надеяться, что данный метод даст новый толчок этому производству.