

О методах очистки и охлаждения газов колчеданных печей в производстве сульфитной целлюлозы.

(Доклад совещанию по целлюлозному производству на фабрике „Севел“ 21 ноября 1924 г.)

Серный колчедан, как сырье для получения сернистого газа, обходился в довоенные годы русской целлюлозной промышленности дешевле, чем самородная сера. Стоимость пуда серы в колчедане франко фабрики была близка к 50 коп. против рубля за пуд серы самородной; расход на пуд вырабатываемой целлюлозы составлял соответственно 6 и 12 коп.¹⁾ В настоящее время пуд колчедана, уральского или заграничного, обходится нам в 30 коп., пуд серы — 1 руб. 20 к., следовательно соотношение цен мало изменилось, несмотря на крупные перемены, происшедшие в деле мировой добычи серы.

Рост разработок серы в Соединенных Штатах, необычайно быстрый за последние десятилетия, переместил центр тяжести мировой добычи серы из Сицилии в Америку. В 1900 году на С. Штаты приходился лишь 1% мировой добычи серы, на Италию 93,5%, в 1909 г. С. Штаты дали 37%, а в 1918 г. в С. Штатах добыто 1.200.000 тонн серы или 78%, а в Италии лишь 12%. Также необычайно быстро росло применение серы в американской серно-кислотной промышленности. В то время как в европейской серно-кислотной промышленности сера не играет никакой роли, в Соединенных Штатах в этой области с 1918 г. доминирует сера:

		на сере	на колчедане.
В % к общей выработке изготовле- но в С. Штатах серной кислоты	в 1914 г.	2,6%	73,7% ²⁾
	„ 1917 „	3,6%	39,6%
	„ 1918 „	48,0%	27,8%

Не подлежит, поэтому, сомнению, что в С. Штатах для большинства целлюлозных заводов рационально остановиться на сере. Но С. Штаты не склонны выпускать свое сырье на европейский рынок, и во всяком случае пока для русской целлюлозной промышленности вопрос

¹⁾ Принимал 2½ пуда колчедана, равнозначными пуду серы и расход серы в 12% от вырабатываемой целлюлозы.

²⁾ „Вестник химической промышленности“ 1923 г. кн. I и II, П. М. Луканов, „Современное состояние производства серной кислоты“.

о наиболее дешевом сырье для изготовления варочной кислоты решается по-прежнему в пользу колчедана. Картина выгоды применения колчедана по сравнению с серой не изменится, если принять во внимание расходы по сжиганию, большие для печей колчеданных, чем для серных печей равной мощности. В самом деле например: эксплуатационные и амортизационные расходы для установки в 5 трехтонных печей Герресгоффа составляют по данным П. М. Лукьянова 19924 герм. марск в год („Механические колчеданные печи“ стр. 66) и лягут приблизительно одной копеечкой на пуд вырабатываемой целлюлозы, и насколько-бы меньше не оказались расходы по сжиганию соответственного количества серы, сущность соотношения не изменится. По данным Hanns Koch (Wochenblatt für Papierfabrikation 1924, Sondernummer s. 89) выгода применения серы по сравнению с колчеданом имела бы место для различных районов Германии лишь при отношении цены серы самородной к цене серы в колчедане от 1,2 до 1,35, при чем в действительности наблюдаемое отношение составляет от 1,5 до 1,98.

Имеются, однако, преимущества работы на сере чисто технического характера, особенно ощутимые при современном оборудовании наших целлюлозных заводов. Преимущества эти заключаются главным образом в большей чистоте газов, получаемых сжиганием серы, большей их концентрации, а главное, в сере почти отсутствует вредитель варочного процесса—селен ¹⁾. Некоторые загрязнения несут с собой также газы, получаемые при сжигании серы и особенно при весьма интенсивно происходящем горении во вращающихся печах. При этом не всегда удается избежать сублимации серы, осаждающейся в газопроводах, холодильниках и даже поглотительных аппаратах, и не только в виде легко удаляемого порошка, но и в виде трудно удаляемой вязкой пластической серы. Но эти затруднения во всяком случае не велики по сравнению с трудностями работы при неочищенных колчеданных газах, несущих по выходе из печей до 5 гр. пыли в 1 куб. метре.

Техника серно-кислотного контактного процесса давно уже работала методами идеальной очистки этих газов, с полным удалением не только взвешенных твердых частиц, которые неизбежно засорили бы контактную массу, но и летучих соединений хлора и мышьяка, отравляющих контакт, и добилась надежного получения газов лабораторной чистоты, что является необходимым производственным условием. Для этой промышленности приемлем колчедан с любым практически встречающимся содержанием мышьяка, хлора и селена. Вместе с тем приходится констатировать, что ни один наш целлюлозный завод не сможет в настоящее время с уверенностью сварить хо-

¹⁾ Последнее несомненно справедливо в отношении обычной для европейского рынка сицилийской серы, резко содержащей более 10 гр. селена на тонну. В японской сере встречается до 350 гр. селена на тонну. Соответствующих данных о сере американской мы не имеем.

дешнюю белящуюся целлюлозу, применяя любой колчедан из имеющихся на рынке обычных сортов, хотя практика целлюлозного производства ставит далеко не так категорически вопрос о степени чистоты колчеданных газов, как этого требует контактный процесс.

Не очищенный колчеданный газ создает в целлюлозном производстве затруднения двоякого рода. Во первых, возникающая при обжиге колчедана пыль проникает в газопроводы, холодильники и, осаждаясь в них, делает необходимой их периодическую чистку—работу более или менее хлопотливую и неопрятную, смотря по степени приспособленности аппаратуры для этой операции. Каких-либо нарушений в работе поглотительных аппаратов газа, не подвергшиеся специальной очистке, не вызывают. Гораздо серьезнее затруднения второго рода, лежащие не в плоскости возможного засорения газопроводов и холодильников, затруднения, вызываемые специфическим вредным действием селена, попадающего с газами в кислоту и нарушающего нормальный ход варочного процесса. Эти нарушения хода варки испытали все русские целлюлозные заводы в большей или меньшей степени.

С началом Европейской войны русская целлюлозная промышленность, работавшая главным образом на сере, вынуждена была силой событий перейти почти всецело на уральский колчедан. Лишенные каких либо промывных, а иногда специально холодильных устройств, заводы испытали сразу всю глубину нарушений, создаваемых присутствием селена в кислоте. Для изживания этого своеобразного кризиса стали прежде всего подыскивать малоселенистые колчеданы, и с тех пор и по сие время русская целлюлозная промышленность предъявляет особые требования к колчеданам, ставя чуть ли не во главу угла условие возможно малого содержания в них селена. При этом выяснилось, что колчеданы из крупнейших уральских рудников Калатинской и Кыштымо-Соймоновской группы содержат весьма много селена—около 200 грамм в среднем на тонну и до 300 и 400 гр. в отдельных случаях. Неожиданность этого факта достаточно иллюстрируется тем напр. обстоятельством, что сами владельцы рудников отрицали присутствие селена в их колчедане и убеждались в противном только после тщательной аналитической проверки. Кыштымских и особенно калатинских колчеданов, превосходных по структуре, чистоте и содержанию серы, целлюлозная промышленность избегает, применяя колчеданы рудников второстепенного значения. Так, последнее время применялся колчедан с Адреевского рудника и с Ревдинского, при чем приходилось иногда переплачивать или примиряться с некоторыми отрицательными качествами, например, пыльностью ревдинского колчедана. 4

Вместе с тем были произведены улучшения аппаратуры для очистки и охлаждения колчеданных тазов. Устанавливались вертикальные холодильники-промывалки системы Доренфельда, горизонтальные промывалки Карлштадтского завода, те и другие в исполнении или по чертежам этого завода. Была установлена также

одна полочная пылевая камера. Но практика показала, как отмечено выше, что эти начинания не достигают еще очистки газов в удовлетворительной степени. Между тем вопрос о работе нашей целлюлозной промышленности исключительно на русском колчедане будет поставлен в ближайшем будущем повидимому категорически, и очистка колчеданных газов приобретает для нас актуальный характер. Чтобы наметить пути дальнейшей работы, следует установить руководящие положения:

1) В чем проявляется вредное действие селена на варочный процесс?

2) В каких количествах и каким образом проникает в кислоту содержащийся в колчедане селен и в каком виде присутствует он в кислоте?

Известно, что при каталитическом действии находящегося в кислоте селена во время варки происходят превращения, выражаемые суммарно уравнением: $3\text{SO}_2 = 2\text{SO}_3 + \text{S}$.

Таким образом уничтожается нужный для варочного процесса SO_2 , образуется SO_3 и выпадает гипс; выделяющаяся элементарная сера, должна способствовать нарастанию скорости реакции. Смотри по своей интенсивности, реакция эта может создать различные степени нарушения нормального хода варки:

Максимальный вред выразится полной порчей древесины, которая не будет освобождена от инкрустантов и в то же время будет настолько ослаблена действием свободных сульфилигниновых кислот, что в результате варки получается щепка темного цвета, ломающаяся и крошащаяся с одинаковой легкостью вдоль и поперек волокна и нисколько не напоминающая продукт нормальной варки. В такой резкой форме наблюдалось явление, например, на Окуловской фабрике в 1915 году, как в заводской варке, так и при поставленных лабораторно опытах варки в запаянных стеклянных трубках. В последнем случае, при вскрытии трубок после варки нормальной продолжительности и при нормальной температуре, было оттитровано в щелоче только 4% первоначально взятого SO_2 . Известь оказалась в осадке в форме гипса, щепка же производила впечатление обугленной. В столь резкой и нетерпимой форме явление встречалось сравнительно редко и с ним боролись, понижая температуру варки, усиливая промывную и холодильную систему, применяя местные бедные серой, но бесселенистые колчеданы.

Более низкая степень нарушающего варку действия селена характеризуется ощущаемым в конце варки недостатком SO_2 . В результате не удастся сварить мягкую белящуюся целлюлозу, при чем часто получается также продукт темноватого цвета, с повышенной зольностью. Schwalbe и Sieber в своем труде „Die chemische Betriebskontrolle“ стр. 140 так характеризуют вредное действие селена: „Серный колчедан почти всегда содержит селен. Соотношение между селеном и серой колеблется в пределах от 1:10000 до 1:100000. Селен перехо-

дет в газы вместе с летучей пылью (окись железа) и, проникая в варочную кислоту, переводит кальций-бисульфит в гипс, т.е. сернистую кислоту в серную, так что первая пропадает для варочного процесса. После известной продолжительности варки, в случае присутствия некоторого количества селена, содержание сернистой кислоты и извести внезапно падает. Целлюлоза получается темно-окрашенная, клейкая, трудно отмываемая и трудно отбеливающаяся. При варке целлюлозы для отбели, требующей высшей температуры, повреждение случается наиболее часто. В этой форме явление наблюдалось на всех предприятиях, особенно на Свердловском заводе.

Наименее бросающаяся в глаза степень вреда имеет место тогда, когда убыль SO_2 вследствие действия селена не настолько велика и вызываемые нарушения состава варочной кислоты не настолько глубоки, чтобы сделалось невозможным получение белимой целлюлозы. Что подобное явление некоторой убыли SO_2 может иметь место, не сопровождаясь порчей варки, явствует из того обстоятельства, что в варочный котел вводится первоначально значительный избыток SO_2 , регенерируемой в процессе варки. Так, даже при исходной слабой кислоте в 3,2% общего содержания SO_2 регенерируется около 20% общего количества, в том числе около 10% при температурах выше 130° . А при этих именно температурах по наблюдениям Класона и происходит особенно энергичное действие селена. Таким образом, при незначительных потерях из этого солидного запаса, наблюдается лишь уменьшение процента регенерации SO_2 и, может быть, несколько повышенная зольность целлюлозы вследствие усиленного осаждения гипса. В этой наименее резкой форме процесс должен иметь место при сколь угодно малых содержаниях селена в кислоте.

В виду недостаточной прослеженности количественной стороны явления в зависимости от различного содержания селена в кислоте и в условиях практической варки, подобного рода исследования представили бы значительный интерес. Наметить основные положения все же возможно.

Из работ Класона известно, что при содержании селена в 0,63 мгр. на литр кислоты вся известь в условиях варки может перейти в гипс, и такое содержание селена вызывает повреждение варки в наиболее резкой форме. В практике Кондровского целлюлозного завода в течение 10 месяцев 1923-24 года велась работа на селенистом колчедане при самых незначительных очистительных устройствах. При этом производившиеся качественные пробы на селен обнаруживали его присутствие в кислоте почти ежедневно. Применявшаяся реакция с соляной кислотой давала наиболее отчетливый результат при следующих условиях:

10 к. см. осветленной фильтрованием или отстаиванием кислоты нагреваются в пробирке на водяной бане с 2 к. см. соляной кислоты. Нагревание длится полчаса, при чем первые пять минут с осторожностью, так как происходит бурное выделение SO_2 . По окончании па-

гревания охлажденная проба сравнивается, рассматривая сквозь пробирку над листом белой бумаги с неподвергавшейся нагреванию порцией той же кислоты, взятой в таком же количестве и в пробирке одинакового сорта. При этом присутствие селена обнаруживается по возникновению более или менее интенсивной красноватой окраски, сопровождаемой иногда легким помутнением вследствие выделения коллоидного селена. При значительном содержании селена, после отстаивания в течение 24-х часов замечается даже образование на дне пробирки легкого осадка селена. При менее продолжительном нагревании явление не достигает полной интенсивности, при более длительном может возникнуть желто-бурая окраска окисной соли железа, маскирующая селен. Практически было установлено, какая степень окраски характеризует присутствие селена в количествах, угрожающих результатам варки, и подобная кислота разбавлялась другой, изготовленной на сере. Были все же нередки случаи, когда в конце варки наблюдалось ненормально быстрое падение титра, с последствиями, описанными Schwalbe и Sieber'ом, а однажды получилась очень дефектная целлюлоза, темного цвета, содержащая 6% золы. Примененная для этой варки кислота была исследована количественно на содержание селена, которое оказалось равным 0,32 мгр. в литре. В аналогичном, но менее резком случае, содержание селена было 0,20 мгр. в литре. Таким образом, содержание от 0,20 мгр. и выше следует признать нетерпимым, как создающее ненадежность результатов варки.

В работе Класона и Мелльквист (Pap. Fabr. 1913, № 6, стр. 145) рекомендуется, как лучшая проба кислоты на пригодность—нагревание до 137° в течение 17 часов. При содержании селена в 0,014 мгр. на литр, по сообщению этих исследователей, не наблюдалось разницы в составе кислоты до и после нагревания. Можно со значительной степенью вероятности принять, что содержание селена, выражаемое десятными частями миллиграмма в литре, нетерпимо, и лишь при понижении этого содержания до сотых миллиграмма не наблюдается заметного вредного воздействия. Сопоставим теперь эти цифры с встречающимися в колчедане содержаниями селена. Примем, что из тонны колчедана получается около 22 куб. м. кислоты. Тогда, в случае, если бы весь селен колчедана переходил в кислоту, приемлемым содержанием его в колчедане были бы 2,2 гр. на тонну, так как тогда в кислоте содержалось бы его менее 0,1 мгр. на литр. Определенно нетерпимые 0,3 мгр. на литр получались бы при содержании селена в 6,6 гр. на тонну. Обычное же для калатинских колчеданов содержание селена в 200 гр. на тонну дало бы в кислоте почти 10 мгр. на литр. При обжиге колчедана, из содержавшегося в нем селена уходит с газами значительная часть, от 67% до 92% в исследованных Класоном и Мелльквист трех случаях. Следовательно, очистка газов, в случае применения ходовых уральских колчеданов, должна справляться с задачей уловления 98—99% содержащегося в них селена. С калатинскими колчеданами не могли удовлетворительно рабо-

дать наши заводы, а с колчеданами Андреевского и Ревдинского рудника, содержащих 40—60 гр., работают без порчи целлюлозы, т.-е. не наблюдая вредного действия селена в двух наиболее ярких формах. Позволительно заключить, что главнейшая масса отошедшего с газами селена чрезвычайно легко задерживается, и не только действием каких либо промывных устройств, но и при движении газа через холодильники и даже ближайшие к печам пылевые камеры и газопроводы. Так в „Трудах Комиссии Сырья“, выпуск IV, 1917 г. стр. 833, Ф. Г. Брагалия и А. Я. Шибаетов сообщают о наблюдавшемся ими в осадках пылевой камеры содержания селена в 6,04%.

И вместе с тем, несомненным представляется, что задержать полностью селен нелегко. Наблюдалось, например, прохождение селена сквозь турмы Митчерлиха на Свердловском заводе. Класон, описывая опыты очистки газов мощными брызгающими промывалками, приходит к заключению, что такого рода промывка не может удалить селен из газов. Приводимые Класоном результаты опытов промывки наглядно рисуют картину движения селена. При этих опытах газы двух печей Герресгоффа промывались последовательно двумя брызгающими промывалками, с расходом воды в 33,5 и 2 л. в минуту. Получилась кислота с содержанием селена 0,013 mgr. на литр; в исходном колчедане было 5,47 гр. селена на тонну, из которых отошло с газами 3,67 гр., и в кислоте оказалось около 8% этого последнего количества. Очень интересным является отмечаемое Класоном явление, что содержание селена в промывных водах оказалось мало отличающимся при работе с колчеданами, содержащими 90 и 5,47 гр. селена на тонну.

Воздействия, претерпеваемые селеном во время обжига колчедана, могут быть разнообразны. Не установлено, в каком виде содержится селен в колчедане, но с одной стороны могут происходить процессы сгорания Se в SeO_2 , последующего восстановления SeO_2 в Se, действием SO_2 , а с другой стороны температура обжига достаточна и для возгонки селена (t кипения 700°).

Легкое осаждение значительной части отошедшего с газами селена говорит, повидимому, за то, что осаждающиеся частицы довольно крупны, получились ли они непосредственно конденсацией паров Se или восстановлением SeO_2 . Может быть частицы укрупнены сплавлением, могущим иметь место в горячих частях газопровода (t плавления селена около 200°). Трудно улавливаемую часть селена, содержащегося в газах, можно представлять себе, как частицы восстановленного красного металлоидного селена в высоко-дисперсной форме. И не подлежит сомнению, что наблюдаемый в газопроводах, а иногда и на камнях турм, тонкий красный налет есть именно металлоидный селен, растворимый в сероуглероде. Фон Веймарн (Ж. Р. Ф. Х. О-ва, 1916 г. вып. 5, т. XLVIII стр. 1300) сообщает, что металлоидный селен, неустойчивый в грубо-дисперсной форме, устойчивее металлического, если находится в мелко-дисперсном состоянии.

Хотя мы и наблюдаем в газопроводах и очистительных аппаратах элементарный селен, не может быть уверенности, что весь селен присутствует в газах в восстановленном виде, ибо ход реакции восстановления SeO_2 в Se в условиях обжига колчедана не изучен. Не забудем, что есть некоторый шанс образования и водородистого соединения селена ¹⁾. Таким образом, задача достаточной очистки разрешится лишь в том случае, если очистительные устройства справятся с уловлением не только грубых частиц, но и мелко дисперсного металлоидного селена, а может быть и летучих соединений селена.

В каком виде присутствует содержащийся в варочной кислоте селен? Не трудно убедиться во всяком случае, что не в виде суспензии.

Можно предусматривать или коллоидный раствор, какой весьма способен образовывать селен, или присутствие растворенных соединений селена. При наблюдениях кислоты со значительным содержанием селена не были, однако, отмечены какие либо признаки, характеризующие коллоидные растворы. Явление конуса Тиндаля в осветленной отстаиванием кислоте наблюдалось в столь же слабой степени, как и в речной воде; свойственной коллоидным растворам селена красноватой окраски не наблюдается вовсе. И вместе с тем в той же кислоте кипячение с соляной кислотой давало совершенно явственную окраску коллоидного селена. Затем были произведены многочисленные пробы ультрафильтрации испытуемой кислоты через коллоидный фильтр Мальфитано. Ультрафильтрат давал столь же интенсивную реакцию на селен при кипячении с соляной кислотой, как и нефилтрованная кислота. Диализ через перепонку из толстого пергамента также не был в состоянии выделить содержащийся в кислоте селен.

Опыты отделения селена теми же приемами и с таким же отрицательным результатом были произведены и с осветленными отстаиванием промывными водами, содержащими 9 мгр. селена в литре ²⁾.

Позволительно заключить, что или мы имеем дело с коллоидным раствором селена, содержащим частицы чрезвычайно высокой дисперсности, приближающей его к истинным растворам, или, что представляется более вероятным, мы имеем селен, растворенный в виде соединений. Этими растворимыми соединениями селена могут явиться, например, кислые соли селенистой кислоты, которые все растворимы в воде, или соединения типа политионовых кислот с серой, частично замещенной селеном, подобно соединению, образуемому при титровании селенистой кислоты гипосульфитом. Политионаты же в кислоте всегда присутствуют.

¹⁾ Из опытов Баденской анципиновой и содовой фабрики известен случай (работы Кнётс-Гейла) отрубливания плавленного контакта мышьяком газами, очищенными предварительно вполне от мышьяка, но содержащими гидраты SO_2 и прошедшими затем по чугунным трубам.

²⁾ Примененные фильтры Мальфитано и пергаментали мембрана удерживали при сплывании частицы крупнее 20 микро-микронов.

Суммируем выводы, долженствующие определить требования, которые следует предъявлять к очистке газов от селена.

Присутствие селена в варочной кислоте не вызывает вреда только тогда, когда оно выражается сотыми миллиграмма на литр.

Соответствующее этому содержанию в кислоте содержание селена в тонне колчедана—два грамма и менее, в русских же уральских колчеданах нередко среднее содержание в 200 гр. В печные газы переходит большая часть содержащегося в колчедане селена, и очистка должна таким образом удалить до 99% этого содержания. Значительнейшая часть селена легко осаждается из газов вместе с прочими пылевыми частицами, но несколько процентов общего содержания трудно уловимы. Эта часть селена—или чрезвычайно мелко раздробленный аморфный селен, или летучие соединения селена. Попавший в кислоту селен является или коллоидально растворенным с высокой степенью дисперсности, или в виде растворимых соединений, но не в виде суспензии, и не может быть отделен отстаиванием или фильтрацией.

Исходя из этих основных положений, наметим требования, которые следует предъявить к очистительным устройствам:

1) Очистительные устройства должны поглощать до 99% содержащегося в колчедане селена.

2) При этом должны быть задержаны частицы селена в состоянии чрезвычайно мелкого раздробления, а также и летящие с газами соединения его.

Это—основные условия, к ним следует присоединить требования общей технической рациональности:

3) Наименьшая потребность в ремонте и чистке, сопряженных с остановкой аппарата.

4) Возможность с легкостью поддерживать режим, обеспечивающий некоторую малую потерю сернистого газа ¹⁾.

5) Наибольшее сопротивление проходящим газам, возможность регулировки работы в зависимости от требуемого большего или меньшего эффекта очистки.

Все до сих пор предложенные для очистки колчеданных газов аппараты работают по двум методам: мокрой и сухой очистки.

К первой категории относятся: промывалки с орошением газов sprysком или разбрызгиванием воды; промывные башни с орошаемой насадкой; влажные фильтры, с поверхностью, увлажняемой осаждающимися из очищаемых газов конденсатами; булькающие промывалки, в которых газ барботирует сквозь слой жидкости.

Ко второй категории относятся: сухие фильтры и пылевые камеры, обыкновенные и электрические.

¹⁾ Hanns Koch в упомянутой выше статье считает, что для устаревших немецких установок потерю при промывке и пылеосаждении следует принять в 20—25%.

Некоторые из указанных типов уже знакомы в целлюлозном производстве, другие же испытаны и частью нашли применение в серно-кислотном производстве.

Промывалка со sprysком представлена на целлюлозных заводах промывалкой - холодильником Доренфельда. В качестве предварительного холодильника она устанавливается непосредственно за печами и работает, таким образом, на горячем газе, чем создаются тяжелые условия для всего аппарата и особенно для распыляющих воду сопел, быстро раз'едаемых горячей серной кислотой.

Всякое же искажение ф'асона сопла приводит к ухудшению распыления. На практике, вследствие постоянного раз'едания сопел, или вовсе отказываются от применения их, оставляя за аппаратом лишь функции холодильника, или имеют в промывалках мало расчлененные струи воды, дающие незначительный эффект промывки. Эта возможность увеличения расхода воды при раз'едании сопел, при плохой промывке сопровождаемая большими потерями сернистого газа, является значительным конструктивным недостатком аппарата.

На Свердловском заводе наблюдался расход в 40 куб. м. воды в сутки на две подобные промывалки, при чем потеря сернистого газа составляла до 10%. Содержание селена в одном литре промывной воды равнялось 7,16 миллиграмм. Применявшийся во время опыта колчедан содержал не менее 80 гр. селена на тонну, и при расходе его в 10 тонн в сутки, в промывалках удержано только 36% селена. Так как значительная часть селена вообще легко осаждается в газопроводах, такой результат промывки неудовлетворителен. Практически совершенная неудовлетворительность подобной промывки подтверждалась наблюдавшимися налетами селена на камнях турм и затруднениями в варке, испытывавшимися в то время заводом от присутствия селена в кислоте. На другом заводе распыляющие сопла были заменены свинцовой брызгалкой простого устройства, с расходом воды около 2 куб. метров в сутки. В этом случае в литре промывной воды содержалось 16 миллиграмм селена, а в промывной воде расположенной далее и расходовавшей столько же воды горизонтальной промывалки—20 миллиграмм в литре. Следовательно, задержание селена вертикальной промывалкой (Доренфельда) было слабое. В смысле осаждения пыли действие этой промывалки характеризовалось содержанием 4,6 гр. сухого остатка на литр, т.е. в сутки задерживалось всего 10 килограмм пыли.

Можно ли надеяться создать из промывалки подобного типа отвечающий нашим требованиям аппарат? Описывая пример весьма интенсивной обработки газов брызгающими промывалками, Класон приходит к заключению, что удаление селена таким путем невозможно ¹⁾. Трудно образовать зону водяных брызг, заполняющих промывалку с одинаковой густотой, и трудно поддержать это распыле-

¹⁾ Pap. Fabr. 1913, № 6 стр. 145.

ние неизменным. Если прибегнуть для уменьшения потерь сернистого газа к циркуляции промывной воды, как это рекомендуют, то задача поддержания сопел в порядке еще усложнится, так как сопла будут раз'едаться изнутри действием обогащаемой серной кислотой промывной воды.

Самая задача нагнетания этой воды под давлением в 2—3 атмосферы представляет затруднения. Если все же конструктивные затруднения удастся преодолеть, аппарат будет приемлем, как пылеуловитель, но не как надежный поглотитель мелко-дисперсного селена.

Испытана русскими заводами также и горизонтальная промывалка Карлштадтского завода, где вода разбрызгивается вращающимся валом с пальцами. Только один завод имеет еще мужество менять внезапно ломающиеся валы этой промывалки и поддерживает ее в действии, на других же заводах она бездействует.

Если представить себе характер разбрызгивания воды в подобной промывалке и летящие по касательной к окружности, описываемой концом пальца при выходе его из воды, брызги, станет ясным, что не может быть речи о равномерном заполнении брызгами воды всего сечения аппарата, проходимого газами. Это принципиальный и неустранимый недостаток; недостатки конструктивные представляются трудно преодолимыми. Мы имеем опаянный свинцом вал, не раз'едаемый только в том случае, если в пайке нет и не появится ни малейшей неплотности, при полной невозможности заметить эти неплотности на ходу, пока не наступит поломка раз'ежденного вала. Все эти недостатки лишают описанный тип практического значения. Для освобождения газов от селена несомненно недостаточно применение аппаратов подобных описанным Dieckmann'ом под названием Kataraktwäscher на стр. 130 его книги „Sulfitzellstoff“, в кот. орошающая газы вода стекает по продырявленным полкам. Единственная выгодная сторона описанных типов промывалок—это ничтожное и неизменное сопротивление их газовому потоку, позволяющее ввести их в любую цепь проходимых газами приборов без каких-либо нарушений в тяге.

Башни с орошаемой насадкой применялись и применяются для очистки колчеданных газов, как на целлюлозных, так и на контактных серно-кислотных заводах; действие их, при надлежащем развитии влажной поверхности может быть весьма интенсивным. Примером может служить промывная башня контактной системы Грилло, дающая вышнюю, необходимую для контактного процесса, очистку газов¹⁾. Известное затруднение представляет равномерное орошение всего поперечного сечения башни, особенно при необходимости возможно уменьшить потери сернистого газа. Это может быть достигнуто, как практикуется в системе Грилло, обильным орошением насадки при циркуляции орошающей жидкости. Перекачка циркулирующей воды

¹⁾ Однако наблюдается медленное накопление мышьяка в орошающей кислоте раскисленной далее сушильной башней.

при постепенном обогащении ее серной кислотой представляет затруднения. В практике системы Грилло перекачка осуществляется действием монтежу; это наиболее практично, так как насосы требовали бы постоянного ремонта. В качестве материала для такой башни удобнее всего применить свинец или гранит, в качестве насадки кокс. Следует, однако, иметь в виду, что при слабом развитии поверхности, или плохом орошении, подобные аппараты могут даже и при огромных размерах не дать полного удержания селена. Вспомним наблюдавшееся прохождение селена сквозь турмы Митчерлиха на Свердловском заводе. И вместе с тем, сопротивление току газов промывной башни при хорошей очистке газов составляет заметную величину, например, для упомянутой промывной башни системы Грилло—до 100 м/м водяного столба.

Родственным подобным башням типом являются влажные фильтры. При аналогичном с орошаемыми башнями устройстве, насадка их увлажняется только осаждающимися из проходящих газов конденсатами. Количество этой влаги недостаточно однако для смывания удержанной пыли, поэтому подобные фильтры засоряются и требуют периодической промывки. Подобного рода аппарат был введен первоначально в очистительную установку Тентелевской системы. Применявшиеся фильтры служили для пропуска газов от печей мощностью в 12 тонн колчедана в сутки, и при общей площади сечения в 8 кв. метр представляли сопротивление в 100 м/м водяного столба. Фильтрующий слой образован мелкими кусочками кремня. Ежедневно производится промывка водой при одновременной продувке воздухом. Однако очистка фильтрами, при значительной величине аппаратов и значительном сопротивлении, оказалась не превосходящей эффект очистки в ином, более компактном и представляющем меньшее сопротивление току газа промывателе. Вследствие этого влажные фильтры выходят из употребления и ставятся в Тентелевской системе лишь по особому желанию заказчика.

Переходим к типу булькающих промывалок. Замечательно, что этот тип промывалок, крайне компактных, необычайно удобных в эксплуатации, не требующих почти ремонта и присмотра, дает при ничтожных потерях сернистого газа такую надежную, полную очистку газов, какой не достигали в контактном процессе другими методами. Действительно, Тентелевская система, например, применяющая подобную промывку, не знает случаев отравления контакта. Контактные аппараты вместе с контактной массой сменяются здесь обычно в порядке усовершенствования их устройства, при чем известны случаи работы контактной массы в течение 13 лет. При контактных же системах, очищающих газы иными методами (орошаемые башни, фильтры влажные и сухие—способы Грилло, мангеймский и др.), приходится довольно часто обновлять контактную массу вследствие отравления. Изящество и надежность метода булькающей промывалки и возможность легко достигнуть нужный эффект очистки вплоть до

максимального, невольно привлекают особое внимание. Имея за собой целый ряд преимуществ, булькающие промывалки обладают лишь одним недостатком по сравнению с некоторыми другими методами, именно представляют обычно большее сопротивление току газа и требуют большей затраты механической энергии. Так, для проталкивания газов сквозь промывные аппараты Тентелевской системы нужно давление 800—1000 м/м. водяного столба. Однако требования чистоты газов, предъявляемые в целлюлозном производстве, далеко не так высоки, поэтому промывка газов, удовлетворяющая требованиям, могла бы и не сопровождаться применением больших давлений, дорогих и трудно достижимых в обычной для целлюлозного завода обстановке работы. Для выяснения вопроса были предприняты исследования над полнотой поглощения селена при промывке газа бульканием через слой воды различной высоты,

В первом промывателе Тентелевской системы, так-называемом „форвашере“,¹⁾ газы проходят через слой воды всего в 25 м/м высотой, затем проходят последовательно в промывной башне через 5 слоев воды в 120—150 м/м каждый, при чем в нижнем этаже башни находится вода, отработавшая последовательно во всех выше лежащих этажах и сменяемая раз в сутки, также как и в форвашере. Поэтому в нижнем этаже башни должен вместе с другими примесями скопиться и весь селен, который содержится еще в газах после прохода ими форвашера. Были подвергнуты анализу на селен одновременно взятые пробы промывной воды из форвашера и нижнего этажа промывной башни перед сменой воды, т.-е. в состоянии наибольшего загрязнения. В 123,8 гр. воды из форвашера было определено 16,9 миллиграмма селена, т.-е. 136,5 миллиграмм на литр, или при объеме воды в форвашере в 1500 литров, всего за сутки удержано в форвашере 204,7 грамм селена. В 121 гр. промывной воды из нижнего этажа башни найдено 6,34 миллиграмма селена, т.-е. 52,4 миллиграмма в литре и при количестве промывной воды в этаже башни в 500 литров, всего за сутки промывной башней удержано 26,2 гр. селена. Таким образом, из принесенного газами к промывным аппаратам селена в количестве 230,9 грамм, форвашером было задержано 87%. Количество селена, оставшееся в газах, полученных от сжигания 12 тонн колчедана после прохождения ими форвашера, именно 26,2 гр., при переходе целиком в сульфитную варочную кислоту, образовало бы содержание селена в ней несколько меньше 0,1 миллиграмма на литр, т.-е. допустимое. Следовательно промывка в форвашере дала в этом случае эффект, удовлетворяющий требованиям целлюлозного производства в смысле задержания селена²⁾.

¹⁾ См. П. М. Луклянов. „Производство серной кислоты методом контактного окисления“, стр. 110.

²⁾ Считается селенистый уральский колчедан.

Результат был проверен пробной промывкой газов на Кондровском целлюлозном заводе. Газ колчеданных печей забирался аспиратором из газопровода около входа в турмы. Промывка водой производилась последовательно в трех склянках, при чем в первой газы проходили слой высотой в 25 м/м., а во второй и третьей склянке по 150 м/м. Просасывание газов совершалось со скоростью от 2,5 до 4 литров в час. В подводившей газ стеклянной трубке, в части ее шедшей горизонтально, к концу опыта образовался заметный налет селена, в части трубки, вертикально направленной, налета не образовалось ¹⁾.

В первой промывной склянке была заметна легко отстаивавшаяся муть, во второй же и третьей склянке помутнение воды не было отмечено. В промывной воде первой промывалки анализом обнаружено 1,84 миллиграмма селена, во второй промывалке 0,34 миллиграмма. При анализе воды третьей промывалки применявшийся для титрования 1/40 нормальный раствор гипосульфита не оттитровал селена количественно, хотя качественно действием SnCl_2 селен был обнаружен. Таким образом, проба подтвердила значительную способность поглощения селена слоем воды в 25 м/м.; именно, было удержано 84,4% всего селена, находившегося в газах, взятых из указанного места.

Промывной аппарат с сопротивлением в 25 и даже 50 м/м. водяного столба может быть обслуживаем в смысле тяги свинчаковым эксгаустером обычного типа. Например, вполне удовлетворил бы тип Н В В Шиле, дающий разницу давлений в 250 м/м. Дополнительный расход силы при установлении подобной промывки ничтожен. Вследствие периодической смены воды, и в небольшом весьма количестве (для Тентелевской системы—1500 литр. в сутки), а также вследствие накопления в этой воде серного ангидрида, уменьшающего растворимость сернистого ангидрида, потеря последнего с промывными водами ничтожна. Самый режим промывки совершенно исключает возможность увеличения этих потерь вследствие небрежного наблюдения. По данным инж. П. М. Лукьянова („Производство серной кислоты методом контактного окисления“ стр. 112) один литр отработанной воды из форвашера содержал: SO_3 — 7 гр., SO_2 — 5 гр., Cl — 1 гр., As — 2 гр., при чем в случае применения сильно мышьяковистых колчеданов количество мышьяка в литре промывной воды достигает даже 10 гр., чем характеризуется вообще высокое очистительное действие форвашера. Суточная потеря серы в виде сернистого ангидрида составляет в данном случае 3,75 килограмма, или 0,08% от сожженной серы. Подобные промывалки, при солидном выполнении, исключительно не требовательны в смысле ремонта; промывка и смена воды производится

¹⁾ Этот факт интересен, как иллюстрирующий на примере осаждения селена основной принцип пылеосаждения, гласящий, что осаждение пыли происходит лишь при горизонтальном перемещении газовой потока.

на ходу. Чрезвычайно удобной является возможность легко регулировать сопротивление аппарата и эффект промывки, изменяя высоту столба воды. Подобного типа промывалка описана в труде Dieckmann'a „Schlitzzellstoff“ стр. 130, как особенно энергично действующая, причем, однако, совершенно непонятно указание на необходимый для нее большой расход холодной воды. Следует также отметить отсутствие в изображенном эскизе приспособления для распределения газа на мелкие струйки, каковым выгодно отличается Тентелевский форвашер.

Перейдем к аппаратам, работающим по методу сухой очистки газов—сухим фильтрам и пылевым камерам. Сухие фильтры были, испытаны в контактном производстве, введены в некоторых системах но в настоящее время практического значения, как самостоятельные очистительные аппараты, не имеют.

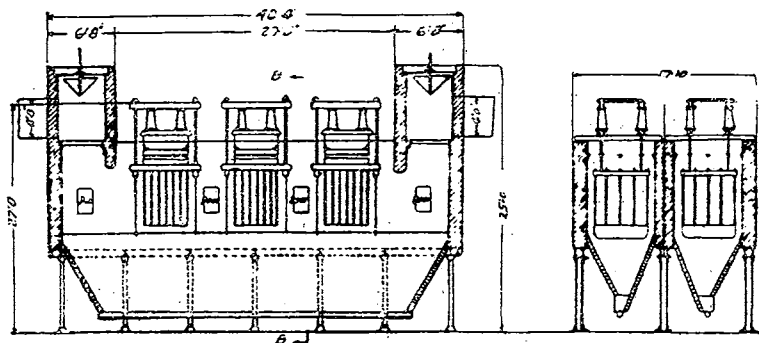
Важнейшим неудобством подобных фильтров является необходимость чистки и смены фильтрующего вещества, крайне неудобно также возрастание сопротивления фильтра по мере засорения.

В некоторых контактных системах фильтры удержались в качестве последнего звена в цепи очистительных аппаратов и для специальной цели, напр. уловления брызг серной кислоты из сушильных башен, брызг масла из компрессоров, но не для первоначальной очистки газов; для целлюлозной промышленности они интереса не представляют.

Другое дело современные пылевые камеры. В целлюлозной промышленности пылевые камеры находили до сих пор мало применения. Объяснять это следует как неудовлетворительностью большинства применявшихся до недавней поры конструкций пылевых камер, так и сравнительно малым опытом целлюлозного производства в деле сжигания колчедана, по сравнению с сернокислотной промышленностью. Пылевую камеру следует рассматривать, главным образом, как аппарат предварительной очистки газов, предохраняющий лежащие за ней газопроводы и холодильники от засорения пылью и обеспечивающий им непрерывную и однообразную работу. Некоторое удобство составляет охлаждение газов в камере, благоприятно отражающееся на сохранности свинцовых газопроводов и аппаратов, расположенных за камерой. До появления электрических пылевых камер наилучшими были полочные пылевые камеры (Говарда)*). Эффект осаждения пыли достигает в этой камере 82%, чего достаточно, чтобы исключить необходимость остановок производства для чистки газопроводов и холодильников. К неудобствам этой камеры следует отнести значительное время пребывания в ней газов, в условиях температурно благоприятных для контактного превращения сернистого ангидрида в серный, и довольно кропотливую, хотя и совершаемую на ходу, операцию выгребки пыли. Во всяком случае, значение этой пылевой камеры, хорошо зарекомендовавшей себя в сернокислот-

*) См. П. М. Лукьянов „Механические колчеданные печи“ стр. 220.

ной промышленности, совершенно умалилось с появлением принципа электрического пылеосаждения. Электрическая пылевая камера Cottrell'я*) осаждает 98—99% пыли, уносимой из механических колчеданных пе-



чей. Достигается такой эффект расходом 0,3—0,5 лощ. сил на суточную тонну сжигаемого колчедана. Современная стоимость подобной



камеры превосходит стоимость камеры—Говарда на 40—90%, смотря по размерам и конструкции. В одном из случаев, напр., стоимость на 1 куб. метр в секунду очищаемого газа составила для камеры Говарда 67 руб., а для электрической камеры Cottrell'я 93 руб.**). К преимуществам камеры Cottrell'я следует отнести незначительное контактное действие, так как газы проходят ее со скоростью около 3 метров в секунду. Чистка камер происходит на ходу и заключается только в сыпани в вагонетку собравшейся в бункере пыли. Насколько велик эффект очищающего действия камеры по отношению к селену, прямых данных не

имеется, однако известно, что при ее применении получают светлую

*) См. чертеж и фотографию.

**) П. М. Лукьянов. „Современное состояние производства серной кислоты“. Вестник химической промышленности. 1923 г. № 1—2, стр. 40.

серную кислоту. Сопоставив это обстоятельство с тем фактом, что без применения электрической очистки газов даже в камерной установке зачастую заметна окраска селена, следует ожидать от электрической пылевой камеры значительной способности задерживать и селен.

Не подлежит сомнению, что применение камеры Cottrell'я совершенно избавит от необходимости открывать для чистки лежащие за ней аппараты и газопроводы, что даст между прочим возможность рационально сконструировать холодильники для печных газов. Применяемые до сих пор на целлюлозных заводах холодильники прежде всего должны были удовлетворять требованию — не забиваться слишком быстро пылью и допускать хотя бы частичную прочистку на ходу. Вместе с тем холодильники, с их увлажненными конденсатом стенками, именно играли роль пылеуловителей за отсутствием специальных аппаратов. Такое смешение функций понижало действие поверхности охлаждения, не обеспечивая вместе с тем хорошего пылеосаждения. Осаждающаяся пыль превращалась действием конденсата в более или менее густую грязь, скоплавшуюся в нижних частях холодильников. Отсюда необходимость немногочисленных элементов холодильника, при большом диаметре их, обычно при горизонтальных трубах — 500 м/м. и 150 м/м. при вертикальных. Отсюда необходимость снабжать каждую трубу отверстием для чистки, иногда на водяном затворе, отсюда тяготение к вертикальным конструкциям, как легче прочищаемым. Применение вертикальных холодильников вызывает необходимость введения в конструкцию железа или чугуна, ввиду низких строительных качеств свинца. В результате получают громоздкие, неопрятной внешности и неинтенсивно использующие поверхность охлаждения аппараты, с большим количеством соединений на фланцах и болтах, раз'едаемых кислыми конденсатами. Имея же газы, не способные засорять осадками узкие трубы, можно применить холодильники, построенные, например, подобно поверхностным холодильникам паровых турбин. Следует предпочесть горизонтальное расположение труб, как наиболее удобное, с небольшим лишь уклоном для стока конденсата. Для возможности ремонта на ходу, удобно разбить холодильник на 2—3 параллельно работающие секции. Заслуживает внимания приводимое Dieckmann'ом в схеме Lurgi на стр. 356 „Sulfitzellstoff“ электрическое осаждение SO_3 . Очевидно такое осаждение делается возможным, применяя принцип Cottrell'я к охлажденным газам, в которых SO_3 присутствует уже в виде туманообразных гидратов. Не подлежит сомнению, что для целлюлозной промышленности представляет особый интерес не допустить SO_3 к поглощательным аппаратам. Кроме того, из работ в области контактного процесса известно, что туманообразная серная кислота играет роль переносителя мышьяка и прочих загрязняющих газы примесей. Если такова же ее действие в отношении селена, то электрическое уловление SO_3 может оказаться полезным и в смысле уловления селена.

Однако, Dieckmann не дает сведений, применяется ли принцип электрического осаждения SO_2 на практике, и с каким результатом.

Отмечая еще раз важность возможно быстрого ориентирования русской целлюлозной промышленности в деле очистки газов колчеданных печей, заканчиваю настоящий обзор применяемых методов схемой расположения очистительной и охлаждающей аппаратуры, соответствующей сделанным выводам.

Возможно короткий чугунный газопровод подводит газы колчеданных печей к электрической пылевой камере. Газопровод снабжен карманами с заглушками для выгребания на ходу осевшей пыли. Пропедшие электрическую пылевую камеру газы поступают в холодильник, составленный из нескольких параллельно проходимых газами секций. Свинцовые трубы секций небольшого диаметра—1—1,5" погружены в воду, расположены с небольшим уклоном для стока конденсата через водяной затвор. Холодильник заканчивается аппаратом для электрического осаждения SO_2 (условно). Пропедшие холодильник газы отсасываются эксгаустором, развивающим разницу давлений в 150—200 м/м. водяного столба, и нагнетаются в булькающую промывалку, где проходят слой в 25—50 м/м. воды, сменяемой периодически. По выходе из холодильника газы направляются к турмам газопроводом, собранным по возможности пайкой отдельных звеньев, а не на фланцах и болтах. Газопровод имеет небольшой уклон для стока конденсата через водяной затвор.

Л. Волков.