

Из заграничной литературы.

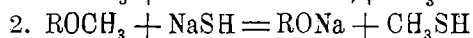
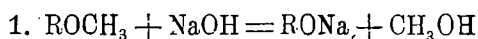
Дурно пахнущие вещества в сульфат-целлюлозном производстве.

P. Klasen. „Paper Trade Journal“ 79 № 2. 1924.

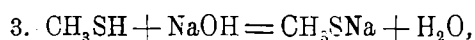
Замена каустической соды сернистым натрием имеет в щелочном процессе получения целлюлозы большое экономическое значение, как в смысле удешевления продукции, так и в смысле повышения выхода целлюлозы и крепости волокна; но с другой стороны скверные запахи этого производства служат большим препятствием его широкому распространению. Между тем сульфитный способ не всегда может заменить сульфатный по требуемому качеству целлюлозы, а тем более по использованию целого ряда смолистых пород дерева.

Свойство этих дурно пахнущих веществ таково, что запах их увеличивается с увеличением разбавления воздухом, вследствие чего он ощутителен на очень значительном расстоянии. Отмечены факты, когда запах сульфат-целлюлозного завода был ощутим на расстоянии свыше 40 километров.

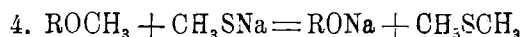
По целому ряду работ с лигнином ели, автор следующим образом объясняет образование веществ, обуславливающих дурной запах сульфат-целлюлозного производства. Лигнин содержит метоксильные группы (OCH_3), которые могут, при высокой температуре в котле, обмыливаться едкими и сернистыми щелочами, давая соответственно метиловый спирт и метил-меркаптан. Если предположить, что лигнин имеет формулу ROCH_3 , где R представляет остаток молекулы лигнина, то образование меркаптанов произойдет по следующему уравнению:



Метилмеркаптан в присутствии щелочи может дать меркаптид:



который в свою очередь может действовать на лигнин по формуле:



Однако, такое превращение метиловых соединений, идет в щелочной среде гораздо труднее, чем в кислой. Те же условия мы имеем с про-

стейшими представителями ароматических метоксильных соединений — так называемых анизолов. Если лигнин или самое дерево нагревать с концентрированной соляной кислотой, (а еще лучше с иодистоводородной), то все такие метоксильные группы вполне отщепляются, давая хлористый или иодистый метил. С едкими, а также сернистыми щелочами при высокой температуре $150-180^{\circ}\text{C}$, которая имеет место в котле, наблюдаются только следы этого расщепления. При подобных условиях то же происходит и с анизолом. Это — весьма счастливое обстоятельство, иначе образовывалось бы такое громадное количество этих дурно пахнущих соединений (около 4% от веса сухого дерева), что производство стало бы совершенно невозможным.

Исследование данного вопроса в фабричных условиях производилось в 1916 году на фабрике в Огебго, которая вырабатывала kraft-целлюлозу. Здесь имелось 5 котлов по 24 куб. м. емкости каждый. Котлы вертикальные, вращающиеся, отдувка производилась только при остановке котла. Максимум давления 5—6 атмосфер, соответственно температуре $150-160^{\circ}\text{C}$. Варочный щелок — обыкновенный раствор едкого и сернистого натра, крепостью около 20°Bé . Количество сернистого натрия было около 25% от всей щелочи. Время варки 6 часов. Деревом для варки служила исключительно ель. По окончании варки пар сдувался через холодильник, подогретая вода из которого шла для промывки массы.

Некондесировавшиеся пары вспрыскивающего конденсатора проводились через серию поглочительных сосудов, содержавших раствор уксусно-кислого свинца. В конденсате получался скипидар. Из раствора свинцового сахара выпадал желтый кристаллический осадок, который образовывался, главным образом, вначале сдувки котла. Этот осадок, как это и можно было ожидать, представлял собой метилмеркаптид свинца. Количество его было не велико и можно было предположить, что с каждой варки образовывалось не более 15—20 гр. метилмеркаптана.

Из этого свинцового соединения легко получить газ, который имеет свойства идентичные с метилмеркаптаном, газом, который получен автором в чистом виде еще 27 лет назад. Этот газ имеет запах гнилой, квашеной капусты. Nezeck позднее доказал, руководствуясь исследованиями автора, что в гнилой капусте образуется тот же газ. Особенно замечательно то обстоятельство, что в концентрированном состоянии запах меркаптана менее определен и не кажется столь интенсивным и неприятным. Но после разбавления большим количеством воздуха этот запах гнилой капусты ощущается весьма сильно.

Если к меркаптиду свинца прибавлять по каплям соляную кислоту, выделяется метилмеркаптан в виде газа, который, будучи проведен в раствор различных металлических солей, дает осадки метил-меркаптидов.

Метил-меркаптид свинца, высушенный над ангидридом фосфорной кислоты, при анализе дал следующие результаты:

	Pb	C	H
Вчислено	68,77	7,99	2,00
Получено	68,70	7,89	2,10

Даже в сухом состоянии он имеет запах меркаптана, получающегося вероятно вследствие гидролиза или вследствие действия углекислоты воздуха.

Метил-меркаптид ртути получается в виде белого кристаллического осадка, почти без запаха, при пропускании газа в раствор цианистой ртути.

Метил-меркаптид меди в виде зеленого осадка получается, если меркаптан пропускать в раствор медного купороса и уксусно-кислого натра.

Метил-меркаптид кадмия получается тем же способом из раствора серно-кислого кадмия и уксусно-кислого натра в виде белых блестящих чешуек.

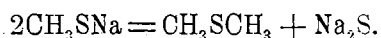
Метил-меркаптид цинка получается тем же путем в виде кристаллического осадка и имеет подобно кадмиевому соединению сильный запах меркаптана.

Совершенно не имеют запаха только метилмеркаптиды драгоценных металлов. Поэтому очищение отдувочных газов из котлов не может быть произведено при помощи растворов солей тяжелых металлов. Наилучшее в этом отношении—смесь хлористого цинка и уксусно-кальциевой соли. С другой стороны легко обезвредить газ подведя его к печам после отделения полученного при охлаждении конденсата. Трубы, соединяющие конденсатор с топкой, должны быть снабжены диафрагмой из медной сетки, чтобы препятствовать возможности взрыва в случае образования смеси газа с воздухом.

Газ может быть поглощен также концентрированным белым щелоком (свежим щелоком для варки), который после насыщения газом может быть подведен в револьверную печь. Аппаратура состоит из трех сосудов, снабженных трубами для наполнения и выпуска щелока, а также для подвода газа. На верху каждого сосуда имеются трубы, расположенные так, что любой из сосудов может быть выключен, оставляя два других всегда в действии. Газ проходит через сосуд № 1, пока свинцовая бумажка не окрасится в желтый цвет от выделившегося меркаптида свинца. На каждом сосуде имеется пробный кран, помещенный над поверхностью щелока. Сосуд № 1 тогда выключается и замещается № 3. Сосуд № 2 теперь служит вместо № 1 и т. д. Через особую трубу содержимое сосуда выпускается прямо в револьверную печь и сосуд наполняется свежим щелоком. Для средней величины завода объемы сосудов не превышают 1 куб. м. каждый и объем щелока в них около 0,5 куб. м. Труба для впуска газа заканчивается горизонтальной продырявленной спиралью, а крышка

снабжается приспособлением, препятствующим проникновению щелока из одного сосуда в другой в случае перерыва или изменения давления. Не поглотившийся в промывателях газ отводится в дымовую трубу. Если охлаждение газа было недостаточно, этот газ может содержать метил-сульфиды, которые не поглощаются щелоком. Запах метил-сульфида, однако, слабее запаха меркаптанов.

Как выше было упомянуто, при варке получается весьма незначительное количество метил-меркаптана. Газ, вероятно, находится в котле в парах над жидкостью; иначе, будучи связанным со щелочью, он легко дал бы соединение с лигнином в форме метил-сульфидов, или же расщепился бы на диметил-сульфид и сернистый натрий:



Конденсат содержит наряду со скипидаром метил-сульфиды. С одной варки получалось около 2 литров скипидара. Из порции скипидара, отгоняющейся ниже 100°C , метил-сульфид может быть легко получен в чистом виде дробной перегонкой, после очищения от небольших количеств меркаптана встряхиванием с крепкой щелочью. Точка кипения метил-сульфида 37°C , и характер его во всех отношениях тождественен с тем, который готовится из метилового спирта. Если конденсат держать при температуре высшей, чем точка кипения метил-сульфида, большая часть его проходит с парами меркаптана. С одной варки получалось около 2000 грамм метил-сульфида.

Количество метил-меркаптана, получающегося с одной варки, как это уже указывалось, очень незначительно; однако, его запах настолько интенсивен, что 15—20 гр. метил-меркаптана ощутимы на расстоянии нескольких километров, если направление ветра способствует распространению запаха.

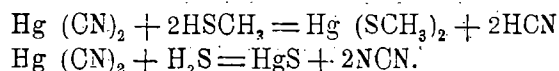
Конденсат, полученный при отдувке котла, имеет, кроме того, очень противный запах от растворенных органических серу-содержащих соединений и от метил-аминовых оснований, вероятно, триметиламина, запах, напоминающий несвежие селетки. Азотистые основания образуются, очевидно, во время варки от разрушения протоплазмы дерева. Конденсат не следует спускать в канаву из-за его запаха, но лучше утилизировать для приготовления свежих щелоков. При этом количество метилового спирта в конденсате будет увеличиваться, давая возможность выгодного его получения.

В итоге можно заключить, что дурно-пахнущие вещества, образующиеся при варке, можно сделать безвредными соответствующими методами конденсации, при чем может быть получен скипидар, а также метиловый спирт, которые в значительной степени компенсируют затраты на эти установки.

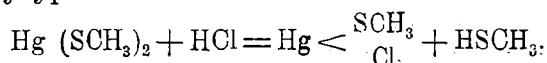
В патентной литературе предполагалось разрушать дурно пахнущие вещества при помощи окислителей, как например, белильной извести, марганцово-кислого калия и т. п., которыми обрабатывается конденсат. Эти щелочные окислители превращают как меркаптан,

и метил-сульфид в растворимые, лишенные запаха сульфоновые производные. Однако, если конденсация не проведена соответствующим способом, то обработка этими химикалиями не дает желаемых результатов. С другой стороны, метиловый спирт, находящийся в конденсате, также окисляется и увеличивает расход окислителя настолько, что метод становится экономически невыгодным.

Количественное определение сероводорода и метилмеркаптана возможно по методу автора, основанному на том, что оба газа поглощаются раствором цианистой ртути по следующему уравнению:



Здесь образуется отчасти метил-меркаптид ртути и отчасти сернистая ртуть и цианистый водород. Ввиду абсолютной нерастворимости этих ртутных соединений и их неизменяемости на воздухе возможно определить их количественно взвешиванием. Если сухой остаток кипятить с чистой соляной кислотой, меркаптид разрушается по следующему уравнению:



т.е. половина всего количества меркаптана выделяется. Эта часть поглощается спиртом и титруется иодом по методу Т. Carlson'a и автора.

Для исследования газов, получающихся при сухой перегонке черных щелоков (отработанных щелоков после варки), автор применял следующий метод. Черный щелок помещался в реторту, соединенную с приспособлением для конденсации жидкого дистиллата. Перегонке подвергались 24 кг. черного щелока, содержавшие 714 гр. соды, 186 гр. или 26,4% в виде сульфата, 103 гр. или 15% в виде сернистой щелочи, 415 гр. или 58,6% в соединении с органическими веществами и в виде свободной и углекислой щелочи. Около 20% всей действующей щелочи было в форме сернистого натрия. Так как белый щелок в действительности содержал 22—25% щелочи в виде сернистого натрия, то в черном щелоке имело место частичное окисление этой щелочи.

Щелок, подвергнутый сухой перегонке, содержал таким образом 72 гр. серы в виде сернистой щелочи и 129,6 гр. серы в форме сульфата или всего 201,6 гр. Щелок дал сухой остаток 3216 гр. или 13,4% от начального веса.

Эти 3216 гр. остатка дали при сухой перегонке:

Остаток (уголь и щелочь) . . .	2357 гр. =	73,3%
Смола	204 „ =	6,3%
Вода	294 „ =	9,2%
Газ	361 „ =	11,2%
	3216 „ =	100,0%

Газы имели следующий состав:

CO_2	68,2	L = 134,2	gr. = 4,2%
CO	46,5	L = 53,0	" = 1,8%
CH_4	33,5	L = 24,0	" = 0,8%
C_2H_4	9,7	L = 11,0	" = 0,4%
H	13,1	L = 1,0	" = 0,03%
H_2S	45,4	L = 69,1	" = 2,0%
CH_3SH	29,2	L = 62,9	" = 1,97%

Состав газа в процентах по объему был следующий:

CO_2	27,9%
CO	18,9%
CH_4	13,6%
C_2H_4	4,0%
H	5,3%
H_2S	18,4%
CH_3SH	11,9%

100,0%

Всего, таким образом, при сухой перегонке щелока дал:

H_2S — 69,1 гр. что соотв. — 65,3 гр. серы

CH_3SH — 62,9 гр. " " — 42,1 гр. серы.

Так-как количество серы в щелоке было 201,6 гр., то следовательно при сухой перегонке около половины всего количества ее удаляется в виде сероводорода и меркаптана.

Далее можно заключить, что черный щелок содержит 2062 гр органического вещества и что это соответствует равному количеству целлюлозы. Если каждая варка дает 1375 кгр. сухой целлюлозы, то на каждую тонну целлюлозы приходится 14,6 кб. м. щелока. Приняв, что около 25% этого черного щелока остается в массе, будем иметь 8 кб. м. черного щелока на тонну сухой целлюлозы, которые необходимо выпарить и сжечь. Поэтому при сухой перегонке черного щелока образуется:

H_2S 25 кгр.

CH_3SH 23 кгр.

Сульфат-целлюлозный завод Orebro при производстве 16,5 тонн в 24 часа выбрасывал бы в атмосферу:

H_2S 411 кгр. 387 кгр. серы

CH_3SH 380 кгр. 250 кгр. серы.

Это создало бы абсолютно невозможные условия существования по соседству с заводом на большое расстояние.

Замечательно, что при сухой перегонке черного щелока не получается метилсульфид, который, как правило, образуется лишь в процессе варки.

На заводе в Огебро было произведено исследование и вычислено, какое количество сероводорода и меркаптана выбрасывает через револьверная плавильная печь в 24 часа.

Определение производилось следующим способом: 5000 литров дымовых газов были измерены при обыкновенной температуре точным измерителем и пропускались через поглотительные склянки, содержавшие раствор цианистой ртути. Перед поглотительными склянками высушивался над хлористым кальцием, которым и задерживалась влага. Необходимое движение газа достигалось посредством воздушного насоса. Пробы дымовых газов были взяты со дна дымохода за помощью выпаривателя.

5 куб. м. дымовых газов дали в растворе цианистой ртути осадок в 0,3483 гр., который содержал 68 mgr. метил-меркаптана. Отсюда было вычислено, что дымовые газы содержали 13 mgr. метил-меркаптана и 4 mgr. сероводорода на 1 куб. м.

Влаги в 5000 литрах дымовых газов было 1140 гр. Так как на 1 тонну целлюлозы получается 8 куб. м. черного щелока, то в Огебро необходимо было выпарить в 24 часа — $8 \cdot 16,5 = 132$ куб. м. (16,5 тонн — средняя производительность завода) черного щелока, в котором 115 куб. м. воды. Около 45 куб. м. выпаривалось на вакуум-аппаратах, и в щелоке при поступлении его в систему регенерации оставалось 60 куб. м. воды эквивалентные 350000 куб. м. дымовых газов.

Отсюда можно вычислить, что только около 4,5 кгр. метил-меркаптана и 1,4 сероводорода проходят через дымовую трубу в 24 часа.

К сожалению нельзя точно определить количество сернистых соединений, образующихся в самом котле. Принимая во внимание вышеизложенное, можно предположить образование 170 кгр. меркаптана и 2300 гр. сернистого метила. Отсюда явствует, что через дымовую трубу и воздух из системы регенерации выходит сернистых соединений в 2 раза больше, чем из варочных котлов.

Так-как при конденсировании соединений из варочных котлов в атмосферу выпускается на $\frac{1}{3}$ менее дурно пахнущих веществ, то положение значительно улучшается.

Как было указано выше, дымовые газы содержат около 13 mgr. метил-меркаптана и 4 mgr. сероводорода в 1 куб. м, а все количество дымовых газов 350000 куб. м. в 24 часа. По этим цифрам можно судить о возможности промывания дымовых газов; на это потребовалось бы 10 — 15.000 куб. м. воды. Если даже предположить, что вся вода в газах конденсирована, потребовалось бы в 5 раз больше промывателей, чем их имеется на газовом заводе в Стокгольме, при чем надо иметь в виду, что меркаптан и сероводород не обладают такой растворимостью, как аммиак.

Относительно сжигания газов надо заметить, что если газы подвести даже к хорошо регулируемым топкам, то лишь незначительное количество их может быть сожжено, ибо количество горючих газов

невелико и сильно разбавлено воздухом. Оно может быть вполне сожжено только при высокой температуре водородного пламени.

Невозможно также утилизировать эти дымовые газы в качестве первичного воздуха в плавильных печах, так-как при недостаточном количестве в них кислорода, весьма понизилась бы температура печи.

Таким образом, есть только один практический путь достичь желаемой цели—это вести работу на заводе так, чтобы избежать в возможно большей степени образования газов, содержащих сернистые соединения. Исследование химического процесса в регенерационных печах должно пролить свет на этот предмет.

Мы нашли, что при сухой перегонке щелока образуется 412 кгр. H_2S и 380 кгр. CH_3SH , но в действительности в дымовых газах находится только 1,4 кгр. H_2S и 4,5 кгр. CH_3SH или соответственно 0,3% и 1,2% от образовавшегося количества. Другими словами, 99% всего количества образовавшихся серу-содержащих соединений при подзодивании черного щелока сгорают, образуя по всей вероятности сернистый ангидрид. 412 кгр. H_2S и 380 кгр. CH_3SH по вышеуказанному соответствуют 637 кгр. серы. Если из этого количества вычесть около 4 кгр. серы как удаляющиеся в виде сероводорода и меркаптана, остальные 633 кгр. серы будут сожжены в содовых печах и удаляться в форме сернистого газа. Далее можно вычислить, что ежедневно дымовыми газами удаляются 2197 кгр. сернисто-кислого натра и 278 кгр. сернистой кислоты, что соответствует 6 мгр. Na_2SO_3 и 0,7 мгр. SO_2 на один литр дымовых газов. Сернисто-кислый натр можно считать безвредным. Количество же сернистого газа соответствует тому количеству, которое получалось бы в воздухе при сжигании 13 тонн угля в 24 часа. Высокая дымовая труба в этом случае весьма желательна, даже если бы не было скверно пахнущих веществ, так-как двуокись серы вредно влияет на растительность.

По химическому процессу в содовых печах можно полагать, что сернистый газ образуется в револьверной печи при сгорании меркаптанов, а сероводород образуется при сухой перегонке черного щелока; около 80% газа нейтрализуются щелочами, увлекаемыми из плавильной печи. Остальные 20% остаются в дымовых газах в виде SO_2 , если небольшая часть из них не соединится с аммиаком или аминокислотами.

Каковы должны быть приемы работы регенерационной печи, чтобы избежать образования летучих сернистых соединений в возможно большей степени? Это ясно из предыдущего. Горение в револьверной печи должно быть возможно полное, что достигается вдуванием воздуха не только в плавильные печи, но также и в револьверную; черный щелок держать возможно большей плотности при впуске его в револьверную печь, чтобы испарение воды не понижало слишком температуру печи. Особенное значение имеет скорость хода дисков в выпаривателе, чтобы на них не имел бы места процесс сухой перегонки. Наконец, отдувка котлов должна производиться до

... пока дестиллат не будет уже иметь дурного запаха, иначе сильно пахнущие вещества при выпаривании будут попадать в печь. Само собою разумеется, что меньшее количество сульфата, потребленного на одну тонну массы, даст и меньшее количество вредных серу-содержащих соединений, образующихся в регенерационных печах.

Таким образом, чем более рационально и более экономично работает установка, тем менее получается дурно пахнущих запахов.

Для контроля процесса в регенерационной печи может служить следующий прием: лист писчей бумаги увлажняется раствором уксусного уксусно-кислого свинца (уксусно-кислый свинец не годится) и высушивается. Нарезанные из него полоски шириною около 3 см. хранятся в закрытой склянке. Такую полоску бумаги, закрепленную ниткою на палочке, помещают в отверстие в стенке позади диска выпаривателя. Так-как основной уксусно-кислый свинец с меркаптаном образует желтый осадок меркаптида свинца, а сероводород дает черный осадок сернистого свинца, то в присутствии обоих получается желтовато-бурый осадок. Следовательно, в той или иной степени полоска бумаги окрашивается в желтовато-бурый цвет. По времени, потребном для получения определенного оттенка, можно судить о ходе процесса. Так как меркаптим свинца имеет определенный запах меркаптана, бумага, неся этот запах, дает указание на присутствие меркаптана в дымовых газах. Имея известное количество полосок бумаги в закрытых стеклянных цилиндрах, можно приготовить шкалу для сравнения по цвету и запаху.

К. Б.