

## Некоторые проблемы сульфат-целлюлозного производства.

R. H. Stevens. «Pap. Tr. Journ.» 84 № 8.

На февральском съезде работников американской бумажной промышленности (TAPPI) был сделан доклад о результатах анкет, проведенных по сульфат-целлюлозным заводам с целью выяснения некоторых актуальных вопросов производства. Освещению подверглись следующие вопросы:

1. Состав хорошего сульфата. Какой вред приносят примеси, обычно находящиеся в сульфате, и каковы допускаемые количества этих примесей?

2. Лучший метод промывки сульфатной целлюлозы. Потери химических при обычных методах промывки.

3. Обычные потери щелочей при регенерации и где эти потери происходят.

4. Методы борьбы со зловонием на сульфатных заводах и влияние душно-пахнущих газов на здоровье населения.

### 1. Качество и примеси в хорошем сульфате.

Общее мнение опрошенных заводов определяет содержание  $Na_2SO_4$  в хорошем сульфате по крайней мере в 95%. Плохая экономия употреблять сульфат плохого качества, гоняясь за ценой. Если содержание  $Na_2SO_4$  падает ниже 95%, то восстановление  $Na_2S$  непропорционально снижается, и вся система циркуляции щелока засоряется примесями. Несколько повышенная цена за более чистый сульфат может оправдать себя. Например, если фабрика имеет 95%-й сульфат по 20 долл. за тонну и расходует его 200 кг на 1 тонну целлюлозы, то при снижении расхода до 190 кг при 96%-ом сульфате может быть выгоднее платить за него до 21 доллара за тонну.

Хромово-кислый натрий считается решительно недопустимым. Большинство высказалось за полное недопущение его в сульфате. Требование это основывается на способности его повышать температуру плавления, следствием чего является скорейший износ печи. Один из ответов констатирует, что желтый сульфат (с хроматами) содержит от 5 до 10% влаги, в то время, как белый сульфат редко имеет больше 1%. Другие полагают, что восстановленные хроматы образуют желатинозный осадок

в зеленых щелоках, который замедляет отстаивание грязи. Только один ответ дал более благоприятный отзыв—«не вреден, если меньше 0,5%».

Магнезия. Следующей по числу отрицательных отзывов нежелательной примесью является магнезия, так как она образует илистый осадок гидро-окси, которая задерживает отстаивание и мешает промывке грязи. Кроме того, она способствует засорению плавильной печи. Однако, магнезия не является совершенно нежелательной; так, одна фабрика заявляет, что сернокислый магний восстанавливается до сульфида и в дальнейшем реагирует в котле на ряду с  $Na_2S$ . В среднем допустимое количество магнезии всеми считается в 0,5%.

Железо. После магнезии наименее желательным является железо. Полагают допустимым максимум 0,6%, но включая алюминий и известь. В среднем предложенный предел был 0,38%. Объяснениями для ограничения этого процента, кроме соответственного уменьшения содержания  $Na_2SO_4$ , были следующие заявления: «может причинить затруднения при растворении плава, давая неправильные показания Боме»; «образует желатинозный осадок, который затрудняет отстаивание грязи»; «окрашивает целлюлозу, образуя двойные сульфиды с натриевыми солями»; «может давать осадки в плавильной печи».

Нерастворимые вещества громадным большинством считаются нежелательными, при чем наивысшим пределом является 3% и самым низким—0,1%, в среднем—1,1%. Главными возражениями против этих примесей, которые предполагаются в большей своей части в виде кремнезема, были: задержка отстаивания известковой грязи; образование засорений в плавильной печи; образование недействительных натриевых силикатов; увеличение потерь  $Na_2O$  в грязи путем адсорбции коллоидальных  $SiO_2$  или возможным образованием нерастворимых двойных силикатов натрия и кальция.

Свободная кислота. Относительно нежелательности содержания свободной кислоты, хлористого натрия и извести мнения разделились поровну. Некоторые того мнения, что известное количество свободной кислоты может быть желательным, особенно при условии присутствия эквивалентного количества хлористого натрия. Мнение это основано на том, что при покупке сульфата по гарантированному содержанию  $Na_2SO_4$  свободная кислота и хлористый натрий вычитались бы при вычислении анализа, но, реагируя друг с другом в плавильной печи, образовали бы добавочно  $Na_2SO_4$ , который получился бы таким образом бесплатным. Нежелательность свободной кислоты главным образом основывается на выделении  $H_2S$  при взаимодействии ее с сульфидами в огарках или на выделении  $HCl$  при взаимодействии с хлоридами. Оба эти газа разрушительно действуют на железные части оборудования и, кроме того, имеют вредное влияние на здоровье обслуживающего персонала. Максимально допустимое содержание было предложено в 2,5%, минимальное—в 1,0%, в среднем—1,63%, вычисленное как  $Na_2SO_4$ .

Хлористый натрий нежелателен вследствие того, что он способствует ржавлению, и вследствие выделения  $HCl$  в случае присутствия

свободной  $H_2SO_4$ , а также по причине его полной инертности в процессе варки. Было также высказано предположение, что он создает затруднения при промывке вследствие высаливания смоляного мыла и т. д.

Содержание хлористого натрия допускается в пределах от 0,75 до 3,0% при среднем проценте—1,44.

Известь считается нежелательной примесью вследствие предполагаемого вредного действия ее на футеровку плавильной печи и трубок выпарных аппаратов. Однако, большей частью известь рассматривается как недействительный балласт, а не как причиняющая определенный вред примесь. Допускаемое содержание почти единодушно определяется в 1%  $CaSO_4$ . Одна фабрика допускала 2,25% при условии отсутствия других примесей.

Влажность. Кроме уменьшения процентного содержания  $Na_2SO_4$ , влажность способствует образованию комков, которые затрудняют перемешивание сульфата с огарками. Предлагалось допускать содержание влажности в пределах 2,5%—0,5%.

Степень помола сульфата возбудила большую дискуссию. Многие согласны с тем, что слишком тонкий размол даст потери при обращении с материалом или он будет уноситься силой тяги. С другой стороны, крупный комковый сульфат не даст хорошего перемешивания с огарками.

«Величина с маленький орех»—общее желание, которое предполагает кусочки размером в 4—6 мм. В случае растворения сульфата в черных щелоках наиболее желательным является возможно большее измельчение порошка. Один из корреспондентов установил, что мелко молотый сульфат является более чистым; он это доказал анализом двух образцов, разделив их, пропустив через сито с 20 отверстиями на кв. дюйм. Более мелкая фракция дала содержание  $Na_2SO_4$ —91,79%, в то время как крупная—только 86,45%.

На основании полученных анкет можно было сделать вывод, что удовлетворительный сульфат для производства должен обладать следующими данными:

	%%
Влажность . . . . .	0,5—1,0
Свободная кислота ( $H_2SO_4$ ) . . . . .	1,0—2,0
Хлористый натр ( $Na Cl$ ) . . . . .	1,0—2,5
Железо ( $Fe_2 O_3$ ) . . . . .	0,2—0,4
Кальций ( $Ca SO_4$ ) . . . . .	0,5—1,0
Магнезия ( $Mg SO_4$ ) . . . . .	0,0—0,5
Хроматы ( $Na_2 Cr O_4$ ) . . . . .	0,0—0,5
Сульфат ( $Na_2 SO_4$ ) . . . . .	95,0

Нижние пределы понимаются не как превосходное качество, но то, что можно ожидать реально в хорошем сульфате. В случае перемешивания сульфата с огарком перед плавильной печью предполагается, что 60% его должно проходить через сито с отверстиями в 6 мм.

## 2. Промывка сульфатной целлюлозы.

Вопрос о промывке сульфатной целлюлозы привлек к себе внимание еще больше, чем вопрос о качестве сульфата. В практике заводов существуют три метода промывки целлюлозы: 1) старый способ промывки в сщежах; 2) наиболее употребительный—промывка в диффузорах и 3) новый метод промывки на секционных фильтрах. Собранные комиссией данные дают возможность очень интересного сравнения различных типов оборудования и различной производительности их, достигнутой на разных заводах, применяющих одни и те же процессы.

Секционные фильтры. Из большого количества ответов на вопросы анкеты только 4 относились к секционным фильтрам, и из них только 2 были настолько определены и ценны, что могут быть приняты во внимание. Эти два ответа показали значительную разницу в производственных результатах:

Размер фильтров	А	В
	шир. 1,8 м. диам. 1,8 м.	шир. 3 м. диам. 1,8 м.
1 кв. метр промывает в 1 минуту целлюлозы кг. . . . .	1,43	0,88
Консистенция массы до фильтра в % . . . . .	2,5—3	1,5
Толщина слоя массы с фильтра в мм. . . . .	25—45	37
Вакуум в дюймах . . . . .	8—12	4—16
Консистенция массы с фильтра в % . . . . .	20	22
Скорость хода фильтра, оборотов в минуту . . . . .	0,63	1
Промывных вод, литров в минуту . . . . .	344	225
»    »    »    на 1 кв. метр . . . . .	23,9	8,73
»    »    »    » 1 тонну целлюлозы . . . . .	2.200	8.400
Щелок из котлов, Вё . . . . .	16°	18,5°
»    на выпарку, Вё . . . . .	12°	11,5°

Судя по этим двум случаям, как будто большая производительность получается при переработке целлюлозы при высшей консистенции на фильтрах с малой окружной скоростью и быстрым ходом воды. Оба фильтра работают на горячей воде (65°С) и в обоих ответах отмечено, что слабая щелочь нисколько не теряется в стоках. В случае «В» отмечено, что дерево «слабо смолистое», чем безусловно объясняется значительно большая легкость промывки целлюлозы. Хорошо известно, что сульфатная целлюлоза из несмолистых пород может быть промыта на секционных фильтрах гораздо легче, чем целлюлоза из очень смолистого дерева, как, например, южная сосна, которая никогда не может быть удовлетворительно промыта на таком типе оборудования. Образующееся смоляное мыло дает много пены, которая срывает вакуум или причиняет весьма значительные потери щелочей вследствие ухода пены в сток от переполнения машины.

Сщежи. Все работавшие на сщежах применяли в качестве сырья сосну. Расход воды на тонну целлюлозы отмечался в количестве от 12.000 до 18.000 литров. Разбавление черных щелоков имело место от 18°

до  $10,5^\circ \text{В}^\circ$ . Этот завод допускает потери до  $0,5\%$  соды, уходящей в сток с черными щелоками.

Диффузоры. При применении диффузоров обычно считают, что объем их должен быть на  $10\text{--}15\%$  больше варочного котла. Величина их различна—от 37 до 76 куб. м., в среднем 50 куб. м., или на  $3\text{--}3\frac{1}{2}$  тонны целлюлозы. Продолжительность промывки около 9 часов; в ответах указывалось время в широких пределах, например, «от 6 до 8 часов» или «от 8 до 12 часов». Две трети ответов указывали высоту массы в диффузорах 4,5 метра и более; три указали 5,4 м. и только два—3,0 м. Как общее правило, отмечается сравнительно низкое давление воды на диффузорах. Только 4 завода применяют давление воды больше 25 фунтов, и столько же ответов указывали давление ниже 20 фунтов. Наиболее низкое давление было указано 12 фунтов и наиболее высокое—65 фун. К сожалению, в анкету не был включен вопрос о числе диффузоров в серии одновременной промывки.

Преимущество увеличения давления воды заключается в сокращении времени промывки. Кажется, что не должно быть прямого отношения между давлением и количеством щелочи, остающейся в целлюлозе; однако завод, применявший наибольшее давление воды, показал наиболее плохие результаты в этом отношении. Это объясняется более аккуратным определением щелочи. Возникает поэтому вопрос, каким способом должно определяться количество щелочи, остающейся в промытой целлюлозе. Очевидно, всякий метод, который не предусматривает сжигания волокна и исследования золы, является несовершенным. Большинство заводов довольствуются простым титрованием воды от промывки образца или даже воды, отжатой из образца, и, находя только  $1\text{--}1,5$  кг.  $\text{Na}_2\text{O}$  на тонну целлюлозы, обманывают себя относительно совершенства их метода промывки. Это не менее справедливо и в отношении промывки в счежах и на секционных фильтрах и делает беспомощными всякие попытки сравнения этих методов в этом отношении.

Другой источник весьма значительных потерь щелочи при промывке целлюлозы представляет спуск слабых щелочей в сточную канаву. Только два ответа сделали попытку осветить этот вопрос и оба утверждали, что они щелоков совершенно не спускают в канаву. Такой же ответ был и в отношении секционных фильтров. Часто случается, что в диффузорах остаются карманы с непромытой или недостаточно промытой массой, которая при выгрузке смешивается с остальной, а в дальнейшем на сортировках, папочных машинах или сгустителях она более или менее отмывается от этой щелочи.

Сточных вод этого отделения, однако, настолько много, что нелегкое дело измерить их, взять среднюю пробу или точно определить количество щелочи. В одном случае были сделаны весьма точные определения количества щелочи в черных щелоках, поступающих с диффузоров за период одной недели, и было определено, что  $89,2\%$  всей поступившей в котлы щелочи было получено обратно с диффузоров. При полном цикле регенерации, т.-е. при обратном поступлении в котлы, регенериро-

ванной щелочи было 78,6%. Таким образом, потери щелочи при варке, выдувке и промывке целлюлозы составляют половину всех потерь в производстве.

Разбавление черных щелоков получается при промывке в диффузорах менее, чем при всяком другом методе. В среднем плотность щелока в диффузорах понижается с 13,2° до 10,25° Вё, в сцежах—с 15° до 8,5° Вё, где первая цифра указывает крепость щелока из котла. Сравнение с секционными фильтрами едва ли будет правильным, так как относительно их получено было только два ответа. Следующая таблица дает количество воды в литрах, добавляемой в черные щелока на 1 тонну промытой целлюлозы:

	Максимум	Минимум	Среднее
Секционные фильтры (только 2) . . . . .	5.800	2.200	4.000
Диффузоры . . . . .	13.000	1.500	3.400
Сцежи . . . . .	14.000	9.250	11.600
Количество промывных вод в литрах на 1 тонну целлюлозы таково:			
Секционные фильтры . . . . .	8.400	2.200	5.300
Диффузоры . . . . .	21.000	3.700	12.500
Сцежи . . . . .	20.000	12.600	14.400

Обычно для промывки употребляется теплая вода с температурой около 60°C. Только две фабрики применяли холодную воду, при чем одна работала на диффузорах, а другая на сцежах. В большинстве случаев вода не нагревается острым паром, а берется из конденсатора на сдувочной линии, на вакуум аппаратах, отработанном паре турбин и т. п., или из охлаждения фурм плавильных печей. Только в одном случае применяется конденсат из многокорпусных аппаратов. В этом случае нет указаний, остается ли в промытой целлюлозе запах, присущий конденсату выпарных аппаратов.

Интересно сравнение размеров помещения, занимаемого оборудованием, затрачиваемой силы и числа рабочих в смене при различных способах промывки. Так, для 100 тонн в 24 часа необходимо:

Размер помещения в кв. метрах	Диффузоры	Секционные фильтры	Сцежи
Максимум . . . . .	471	216	324
Минимум . . . . .	189	135	—
Среднее . . . . .	332	167	—
<b>Энергия в лош. силах</b>			
Максимум . . . . .	200	160	100
Минимум . . . . .	40	100	—
Среднее . . . . .	87	130	—
<b>Число рабочих в смене</b>			
Максимум . . . . .	4	1	3
Минимум . . . . .	2	1	—
Среднее . . . . .	3	1	—

Как видно, при секционных фильтрах требуется меньшая площадь помещения и меньше рабочей силы, но диффузоры более выгодны в отношении затраты энергии.

### 3. Зловоние сульфатных заводов.

Недавно был заявлен патент, применяющий фосфорную кислоту или фосфаты при варке для предупреждения образования метил-меркаптана и других органических серо-содержащих соединений, обуславливающих зловонные запахи. Автор провел одну лабораторную варку, употребив 4 кг. дерева с 0,5% фосфорно-кислого натрия ( $Na_3PO_4$ ), считая по весу дерева.

Все следы противного запаха исчезли. Однако, еще не выяснено, останется ли зловоние при процессе регенерации. Во всяком случае это дело заслуживает внимания.

Утверждают, что башни Nordström'a для поглощения зловонных газов дают замечательные результаты. Однако, применение этих башен, вероятно, создаст невозможность использования скипидара, получаемого при варке целлюлозы. На некоторых фабриках пар и газы при сдвух котлов конденсируют, проводя их из диффузоров через сепаратор и вспрыскивающий конденсатор. Вспрыскивая 2,800 литров воды в минуту через насадку, подобную спринклерной головке, удается в значительной степени уничтожить запах.

Настолько же серьезным, как и зловоние, в особенности для фабрик, расположенных вблизи населенных местностей и городов, является вредность дурно-пахнущих газов для общественного здоровья. Указывалось, что в одной местности замечено было угрожающее увеличение легочных заболеваний, особенно туберкулезом, со времени пуска там сульфат-целлюлозного завода. Общественное мнение ссылалось на известного врача, официального представителя здравоохранения, как на авторитет для подтверждения того, что запах от целлюлозного завода был прямой причиной создавшегося положения. Обследование показало, что это не имело под собой никакого основания. Комитетом было опрошено весьма большое число заводов в Соединенных Штатах и Канаде и нигде не было получено никаких данных, могущих подтвердить влияние зловония заводов на легочную заболеваемость. В одном случае органы здравоохранения констатировали даже значительное улучшение в этом отношении со времени пуска завода в той местности, вероятно, вследствие улучшившихся жизненных условий рабочих на фабрике.

К. Б.

---