

Академия наук СССР. Ордена Ленина Сибирское
отделение. Государственная публичная научно-
техническая библиотека
Сибирский технологический институт

С.А. Михайлова

**ВОЗДЕЙСТВИЕ ВИСКОЗНЫХ ПРОИЗВОДСТВ
НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ
И СПОСОБЫ СНИЖЕНИЯ НАНОСИМОГО
УЩЕРБА**

Аналитический обзор

Новосибирск, 1991

Михайлова С.А. Воздействие вискозных производств на окружающую среду и способы снижения наносимого ущерба: Аналит. обзор / АН СССР. Сиб. отд-ние. ГПНТБ. Сиб. технол. ин-т. - Новосибирск, 1991. - 200 с.

В обзоре представлены данные общего неблагоприятного воздействия на окружающую среду производств вискозных волокон и пленок. Последовательно по стадиям технологии их производства показано образование загрязнений газовоздушных выбросов и сточных вод. Рассмотрены токсикологические характеристики загрязняющих веществ, их ПДК, существующие и рекомендованные методы очистки газовоздушных выбросов и стоков в нашей стране и за рубежом.

Представлен материал о путях создания малосточной и малоотходной технологий вискозных производств.

Обзор рассчитан на студентов и инженерно-технических работников предприятий химической промышленности, занимающихся вопросами охраны окружающей среды, а также эксплуатацией и проектированием производств вискозных волокон и пленок.

**Ответственный редактор: член-корр. АН СССР
М.А. Грачев**

**Обзор подготовлен к печати канд. хим. наук
Л.И. Кузубовой, Н.М. Поповой**

© Государственная публичная научно-техническая библиотека Сибирского отделения Академии наук СССР (ГПНТБ СО АН СССР), 1991

ВВЕДЕНИЕ

Первое крупнотоннажное производство вискозных волокон было осуществлено в 1893 г. Достигнув максимума производства в 1973 г. (3233 тыс. т), мировое производство вискозных волокон и нитей затем стало сокращаться. Их удельный вес в общем выпуске химических волокон и нитей в мире постоянно снижается и в настоящее время составляет около 15 % /1/. В наиболее промышленно развитых странах это сокращение достигает значительных размеров (50-100 %), в то же время оно компенсируется организацией небольших по мощности производств в странах Азии, Африки и Латинской Америки /2/.

СССР остается крупнейшим в мире производителем вискозных волокон, на его долю приходится до 20 % мирового производства этой продукции. В 1988 г. в СССР было произведено 522 тыс. т вискозных волокон. Объясняется это тем, что СССР располагает более благоприятными предпосылками для развития вискозных производств: обширная территория, водные ресурсы, значительные постоянно возобновляемые ресурсы основного сырья — древесной целлюлозы, большая потребность в вискозных волокнах и нитях со стороны легкой промышленности. Однако существуют проблемы экологического характера. В ближайшие годы следует ожидать некоторого сокращения выпуска вискозных волокон и нитей за счет вывода мощностей по производству вискозной кордной нити. В перспективе намечается реконструкция большинства действующих вискозных производств, в стадии проработки находятся новые объекты по производству вискозных волокон и текстильной нити.

Реализация этих планов будет зависеть от решения вопросов безвредности производства, охраны природы, внедрения новых технологических процессов и техники /1/

Анализ экологической обстановки показывает, что на большинстве предприятий этому вопросу уделяется мало внимания и, как правило, все промышленные предприятия имеют высокие выбросы в атмосферу и водоемы, значительно превышающие ПДВ и ПДС.

При создавшейся экологической обстановке важнейшим условием дальнейшего существования и развития предприятий вискозных волокон является проведение их технического перевооружения с учетом обеспечения защиты атмосферы и водоемов от вредных выбросов, а также рационального природопользования /3/.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бондарь В.П., Трунов А.Ф. Состояние и перспективы развития производства вискозных волокон и нитей в мире и в СССР: Тез. докл. // Основные направления реконструкции предприятий вискозных волокон и нитей на базе последних достижений технологии и оборудования. Межотрасл. конф. г. Мытищи, 1989. - Мытищи: НПО Химволокно, 1989. - С. 3-5.

2. Козыкин В.Н., Соловьев В.Н. Требования к исходным данным на строительство и реконструкцию производств вискозных волокон и нитей // Там же. - С. 52-53.

3. Шимко И.Г. Экологические аспекты строительства новых и реконструкции действующих производств вискозных волокон, нитей и пленок // Там же. - С. 5-7.

ГЛАВА 1. ПРОИЗВОДСТВО ВИСКОЗНЫХ ВОЛОКОН И ПЛЕНКИ

Вискозные волокна занимают одно из ведущих мест при производстве текстильных изделий бытового назначения, что обусловлено их высокими гигиеническими и потребительскими характеристиками. Примерно 72 % объема производства вискозных волокон приходится на долю волокна, 16 % выпускается в виде текстильной нити и всего 12 % — в виде технической нити, используемой в основном для производства корда. Постепенно вискозный корд вытесняется синтетическим, имеющим лучшие эксплуатационные характеристики, в связи с чем его производство постоянно сокращается.

Советский Союз занимает первое место в мире по производству вискозных волокон. В нашей стране повышение качества продукции вискозных волокон характеризуется устойчивым наращиванием темпов ее развития. Постепенно решаются и вопросы экологии — уменьшение количества вредных выбросов в сточные воды и в воздушный бассейн.

Производство вискозного волокна и пленки основано на получении промежуточного продукта (коантогената целлюлозы), растворении его в разбавленном растворе щелочи (приготовление прядильного раствора — вискозы) и разложении этого продукта при формовании (регенерация целлюлозы).

1.1. Сырье и материалы

В производстве вискозных волокон потребляется большое количество сырья и материалов. На 1 т продукции расходуется около 3,2–3,6 т сырья и материалов и около 300 – 450 м³ воды.

Основным видом сырья является целлюлоза, к вспомогательным материалам относятся едкий натр, сероуглерод, серная кислота и сульфат цинка. Кроме того в небольших количествах расходуются фильтрующие материалы, поверхностно-активные вещества, модификаторы, диоксид титана и красители. Для характеристики материалоемкости вискозного производства ниже приводятся данные о расходе основных видов сырья и материалов (в т на 1 т готового волокна) :

Сырье и материалы	Волокно	Текстильная нить	Техническая нить
Целлюлоза	1,06 - 1,09	1,12	1,12
Едкий натр (в пересчете на 100%-й)	0,62 - 0,85	0,78	0,81
Серная кислота (в пересчете на 1.00%-ю)	0,95 - 1,12	1,10	1,03
Сероуглерод	0,11 - 0,17	0,21	0,40
Сульфат цинка (в пересчете на семиводный)	0,02 - 0,11	0,05	0,13

1.2. Схема технологического процесса получения вискозных волокон и пленки

Технологический процесс производства вискозного волокна и пленки включает три основные стадии: приготовление прядильного раствора, формование и последующую обработку волокна (пленки).

Для приготовления прядильного раствора целлюлозу загружают в аппараты для мерсеризации, где она обрабатывается водным раствором щелочи определенной концентрации. Полученную щелочную целлюлозу отжимают от избытка щелочи и измельчают для увеличения реакционной поверхности. Измельченную щелочную целлюлозу выдерживают в течение определенного времени при повышенной температуре для уменьшения молекулярной массы. Эта операция называется предварительным созреванием (или предсозреванием).

После предсозревания щелочную целлюлозу обрабатывают сероуглеродом. При этом получается ксантогенат целлюлозы, который, в отличие от исходной целлюлозы, растворяется в разбавленном растворе гидроксида натрия, образуя вязкие прядильные растворы — вискозу. Далее вискоза подвергается обычным технологическим операциям — смешению, фильтрации и удалению воздуха. Во время проведения этих операций в вискозе протекают различные химические и физико-химические процессы, изменяющие свойства раствора. Совокупность химических и физико-химических процессов, протекающих при подготовке вискозы к формованию, получила название созревания вискозы. После созревания вискоза направляется на формование.

Формование проводят мокрым способом в осадительной ванне (водный раствор серной кислоты, сульфата натрия и сульфата цинка). При этом наряду с физико-химическим процессом высаживания полимера из раствора происходит также разложение ксантогената целлюлозы, целлюлоза регенерируется, и образуется гидратцеллюлозное волокно или пленка.

Последующая обработка вискозных волокон сводится к их отделке, сушке и текстильной обработке. Отделка проводится для удаления компонентов осадительной ванны и других загрязнений, удерживаемых волокном (пленкой), а также для облегчения переработки волокна в текстильном производстве.

Большинство технологических операций на современных предприятиях осуществляется на высокопроизводительных установках, машинах, агрегатах и поточных линиях непрерывного действия. Например, осуществляются непрерывные процессы получения щелочной целлюлозы и подготовки ее к коантогенированию, а также подготовки вискозы к формованию волокна. На агрегатах и поточных линиях непрерывного процесса последовательно проводятся также все операции, связанные с формованием волокна или пленки, их отделкой и сушкой. Технологическими операциями, которые до настоящего времени еще в основном производятся в аппаратах периодического действия, являются коантогенирование щелочной целлюлозы и растворение коантогената целлюлозы.

Использование в промышленности коантогенаторов непрерывного действия даст возможность создать непрерывный процесс производства вискозного волокна (пленки).

Рассмотрим основные этапы технологического процесса производства вискозных волокон и пленки.

1.2.1. Приготовление прядильного раствора

Стадию приготовления прядильного раствора (вискозы) составляют процессы получения щелочной целлюлозы, коантогената целлюлозы и раствора коантогената целлюлозы (вискозы).

В свою очередь процесс получения щелочной целлюлозы включает мерсеризацию, отжим, измельчение, предозревание щелочной целлюлозы. А процесс получения вискозы для формования волокон или пленки включает растворение коантогената целлюлозы, созревание вискозы, смешивание, фильтрование и удаление воздуха из вискозы.

1.2.1.1. Получение щелочной целлюлозы

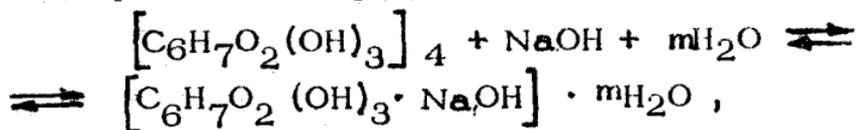
Процесс получения щелочной целлюлозы включает мерсеризацию целлюлозы, отжим, измельчение и предва-

рительное созревание щелочной целлюлозы.

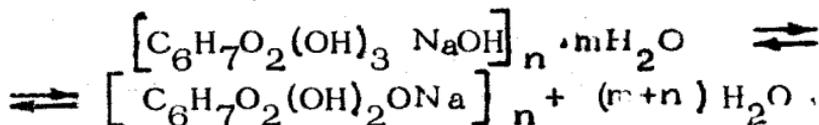
М е р с е р и з а ц и я ц е л л ю л о з ы

Мерсеризацией называется процесс обработки целлюлозы раствором гидроксида натрия.

При обработке целлюлозы растворами щелочи образуется новое химическое соединение — щелочная целлюлоза. Химизм процесса мерсеризации недостаточно выяснен. Предполагается, что реакция взаимодействия целлюлозы со щелочью является равновесной и протекает в две стадии. На первой стадии образуется аддитивное соединение:



на второй стадии возможно образование алкоголята. Аддитивное соединение целлюлозы со щелочью находится в равновесии с алкогольатом целлюлозы:



Равновесие зависит от условий проведения процесса мерсеризации (концентрации щелочи, температуры) и обычно сильно смещено в сторону образования аддитивного соединения.

При обработке целлюлозы растворами щелочи (10–12 %) происходит ее набухание. Наряду с набуханием происходит также частичное растворение целлюлозы и, как следствие, вымывание из нее низкомолекулярных фракций.

При мерсеризации в целлюлозе происходят необратимые глубокие структурные изменения — разрушение структуры природной целлюлозы и возникновение структуры гидратцеллюлозы. Разрушение структуры природной целлюлозы приводит к повышению ее реакционной способности (в частности, в реакции этерификации) и дает возможность перевести целлюлозу в растворимое состояние при сравнительно небольшой степени этерификации.

Процесс мерсеризации сопровождается также частичной окислительной деструкцией целлюлозы.

Основными параметрами процесса мерсеризации являются: модуль ванны, концентрация щелочи, температура и продолжительность процесса, а также содержание гемицеллюлоз в рабочем растворе щелочи.

Модуль ванны. Отношение объема щелочи в литрах к массе целлюлозы в килограммах называется модулем ванны. Величина модуля зависит от аппаратного оформления процесса мерсеризации. При проведении процесса на установках непрерывной мерсеризации модуль ванны колеблется от 14 до 40. При проведении процесса в аппаратах ВА щелочная целлюлоза не отжимается и мерсеризация проводится при малых модулях, равных 3 - 4, при расчетном количестве щелочи с тем, чтобы получить в последующем вискозу заданного состава.

Концентрация щелочи в растворе зависит от температуры, свойств исходной целлюлозы, способа проведения процесса и других факторов. При использовании 10-12%-го раствора щелочи получаемый ксантогенат не полностью растворяется в разбавленной щелочи, и растворы плохо фильтруются. При повышении концентрации щелочи до 18-19% фильтруемость вискозы увеличивается, а затем снова понижается.

При применении целлюлозы с пониженной реакционной способностью концентрацию щелочи целесообразно повысить.

При выборе концентрации необходимо учитывать, что при мерсеризации щелочь разбавляется водой, содержащейся в целлюлозе, и ее концентрация снижается за счет химического связывания.

Температура оказывает влияние на химическое равновесие, степень набухания целлюлозы и скорость окислительной деструкции. Экзотермичность реакции образования щелочной целлюлозы приводит к необходимости увеличивать и концентрацию щелочи. Чем выше температура,

тем ниже степень набухания целлюлозы и тем легче провести процесс при низком модуле ванны. При повышении температуры возрастает скорость окислительной деструкции.

Для облегчения отжима щелочной целлюлозы при непрерывной мерсеризации процесс проводят при температуре 45–50 °С, а в аппаратах ВА температуру повышают до 60 °С, обеспечивая возможность мерсеризации при низком модуле.

Продолжительность процесса определяется временем, необходимым для растворения и вымывания гемицеллюлоз, а также временем, необходимым для выравнивания концентрации щелочи. Все остальные процессы проходят очень быстро и заканчиваются в течение 1 мин. Скорость массообменных процессов зависит от степени диспергирования целлюлозной массы. Полное разделение целлюлозы на отдельные волокна при мерсеризации в аппаратах непрерывного действия заканчивается через 30–40 мин. Поэтому продолжительность мерсеризации находится в указанных пределах.

Содержание гемицеллюлоз в рабочем растворе щелочи должно поддерживаться на определенном оптимальном уровне, поэтому часть щелочи должна быть направлена на диализ (очистку от гемицеллюлоз). Количество щелочи, направляемой на диализ, зависит от концентрации гемицеллюлоз в отжимной щелочи.

При содержании α -целлюлозы в исходной целлюлозе не менее 96 % операция диализа может быть исключена, при этом равновесная концентрация гемицеллюлоз в рабочем растворе щелочи должна составлять приблизительно 18–20 г/л.

При переработке целлюлозы с содержанием α -целлюлозы, равным 92–93 %, равновесная концентрация увеличивается до 30–35 г/л. Такая высокая концентрация гемицеллюлоз в рабочем растворе щелочи отрицательно сказывается не только на качестве получаемого волокна, но и на ведении технологического процесса (загрязняются

осадительная и пластификационная ванны). Поэтому содержание гемиллюлоз в рабочем растворе щелочи целесообразно поддерживать на уровне 10 – 12 при получении высокопрочных волокон и 20 – 22 г/л при получении обычных волокон.

Отжим щелочной целлюлозы

Обычно мерсеризацию целлюлозы проводят при большом модуле, поэтому концентрация получаемой суспензии щелочной целлюлозы (так называемая пульпа) сравнительно небольшая и колеблется от 2,5 до 7 %. Избыток щелочи удаляют путем отжима. В случае проведения процесса мерсеризации при малом модуле расчетным количеством щелочи, как это осуществляется при мерсеризации в аппаратах ВА, отжима не производят.

На процесс отжима большое влияние оказывают его продолжительность, температура и давление, кроме того продолжительность мерсеризации и качество исходной целлюлозы, в частности длина волокон. Чем выше температура и давление, тем быстрее и полнее протекает отжим, поэтому он проводится при температурах 45 – 55° С и давлении до 10 МПа.

Степень отжима характеризуется отношением масс отжатой щелочной целлюлозы и исходной целлюлозы. Обычно отжим проводят до содержания целлюлозы 29 – 32 % в отжатой щелочной целлюлозе. Содержание щелочи в отжатой щелочной целлюлозе зависит от степени отжима и концентрации мерсеризационной щелочи и колеблется в пределах 15 – 16 %.

Измельчение щелочной целлюлозы

После мерсеризации и отжима щелочную целлюлозу подвергают измельчению для увеличения ее реакционной поверхности и облегчения диффузии молекул сероуглерода при последующем ее коантогенировании. Однородный ксан-

тогенат целлюлозы получают при использовании тонкоизмельченной щелочной целлюлозы (частицы размером не более 5 мм). Процесс измельчения облегчается при добавлении поверхностно-активных веществ.

Степень измельчения щелочной целлюлозы характеризуется обычно величиной насыпной плотности. При измельчении в аппаратах непрерывного действия различной конструкции этот показатель колеблется от 80 до 120 кг/м³. Затем после измельчения щелочная целлюлоза уплотняется до насыпной плотности 140 - 150 кг/м³.

Продолжительность измельчения в аппаратах непрерывного действия обычно составляет 2 - 3 мин, при этом целлюлоза практически не разрушается.

А п п а р а т у р а. Для получения щелочной целлюлозы наиболее широкое применение нашли установки непрерывной мерсеризации мощностью 20 - 30 т/сут, по целлюлозе, на которых последовательно проводятся все стадии получения щелочной целлюлозы (мерсеризация, отжим и измельчение).

Принципиальная схема одного из вариантов установки непрерывной мерсеризации (УНМ-6-30М) приведена на рис. 1.

П р е д с о з р е в а н и е щ е л о ч н о й ц е л л ю л о з ы

Степень полимеризации (СП) целлюлозы в готовом волокне зависит от требований, предъявляемых к качеству волокна, и от условий ее получения. Чем выше СП, тем лучше физико-механические свойства волокна, но тем труднее осуществляется переработка целлюлозы. В готовых волокнах обычного типа СП целлюлозы колеблется в пределах 320 - 375, в высокопрочных волокнах - 450 - 550, в то время как СП исходной целлюлозы составляет 800 - 1100. В результате окислительной деструкции макромолекул целлюлозы под воздействием кислорода воздуха

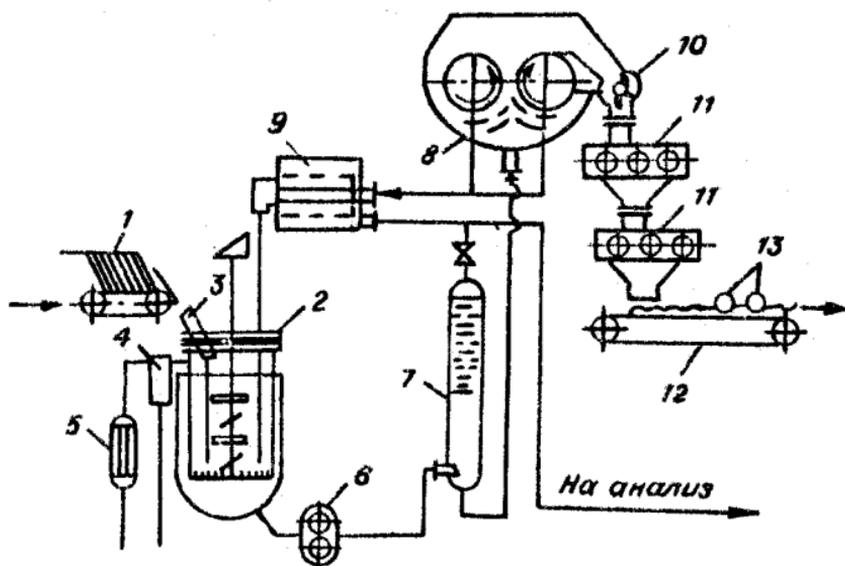


Рис. 1. Технологическая схема установки непрерывной мерсеризации: 1 — кипа целлюлозы; 2 — бак-мерсеризатор; 3 — загрузочная воронка; 4 — уравнивательный бачок; 5 — теплообменник; 6 — массонасос; 7 — бак-компенсатор; 8 — двухбарабанный отжимной пресс; 9 — барабанный фильтр; 10 — вращающиеся ножи; 11 — трехвальцовый пильчатый измельчитель; 12 — транспортер; 13 — прижимные валики.

в щелочной среде СП целлюлозы снижается. При мерсеризации и ксантогенировании также происходит частичное снижение (на 150 – 200 ед.) СП. При производстве некоторых высокопрочных волокон (например, полинозных) этого оказывается достаточно. Однако в большинстве случаев для достижения необходимой СП предусмотрена дополнительная стадия технологического процесса, так называемый процесс предсозревания, при котором протекает деструкция щелочной целлюлозы. Этот процесс осуществляется в гетерогенной среде, поэтому лимитируется процессом диффузии кислорода, особенно при недостаточной степени измельчения щелочной целлюлозы.

Существенное влияние на процесс окислительной деструкции оказывает степень отжима щелочной целлюлозы. Чем больше щелочи остается в щелочной целлюлозе, тем медленнее протекает ее деструкция. Основными параметрами процесса предсозревания являются температура и продолжительность процесса.

Температура. С повышением температуры скорость окислительной деструкции целлюлозы значительно увеличивается. Поэтому при повышении температуры резко сокращается продолжительность предсозревания. Применяются два температурных режима предсозревания: среднетемпературный ($T = 30 - 35^{\circ}\text{C}$, продолжительность 10 – 20 ч) и высокотемпературный ($T = 45 - 60^{\circ}\text{C}$, продолжительность 2 – 6 ч). При использовании высокотемпературного режима предсозревания проводят охлаждение щелочной целлюлозы перед поступлением в аппарат для ксантогенирования. Допустимые отклонения температуры не должны превышать $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$, так как изменение температуры на 1° приводит к изменению вязкости на 10 – 20 %.

Продолжительность предсозревания зависит также от СП щелочной целлюлозы и от степени отжима. Чем выше СП и чем меньше степень отжима щелочной целлюлозы, тем больше при прочих равных условиях продолжительность процесса предсозревания.

Аппаратура. Деструкцию щелочной целлюлозы проводят в аппаратах непрерывного действия большой производительности. К таким аппаратам относятся двухтрубные аппараты, а также ленточные и пластинчатые транспортеры.

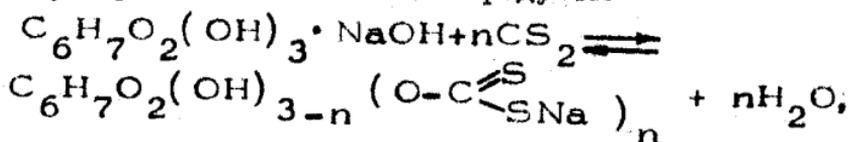
Двухтрубные аппараты (рис. 2) при сравнительно небольших размерах имеют высокую производительность. Они состоят из двух труб: верхней трубы 2 для предсозревания и нижней трубы 8 для охлаждения щелочной целлюлозы. Внутри каждой трубы смонтирована мешалка 4 с планетарно-вращающимися шнеками 5. Труба для охлаждения щелочной целлюлозы устанавливается под трубой для предсозревания и образуют единый агрегат. Двухтрубный аппарат рассчитан на интенсифицированный режим предсозревания при высокой температуре (50 – 60°C) с последующим охлаждением до 18 – 20 °С. Суммарная продолжительность пребывания щелочной целлюлозы в обеих трубах составляет 3 – 4 ч.

Эти аппараты, несмотря на ряд недостатков, широко применяются в промышленности, но на вновь строящихся предприятиях (и при реконструкции действующих) устанавливают пластинчатые транспортеры различного типа (см. рис. 3).

1.2.1.2. Коантогенирование щелочной целлюлозы

Под коантогенированием понимается комплекс химических и физико-химических процессов, протекающих при взаимодействии щелочной целлюлозы с сероуглеродом.

При обработке щелочной целлюлозы сероуглеродом образуется натриевая соль сложного кислого эфира дитиоугольной кислоты и целлюлозы, называемая коантогенатом целлюлозы, и различные побочные продукты



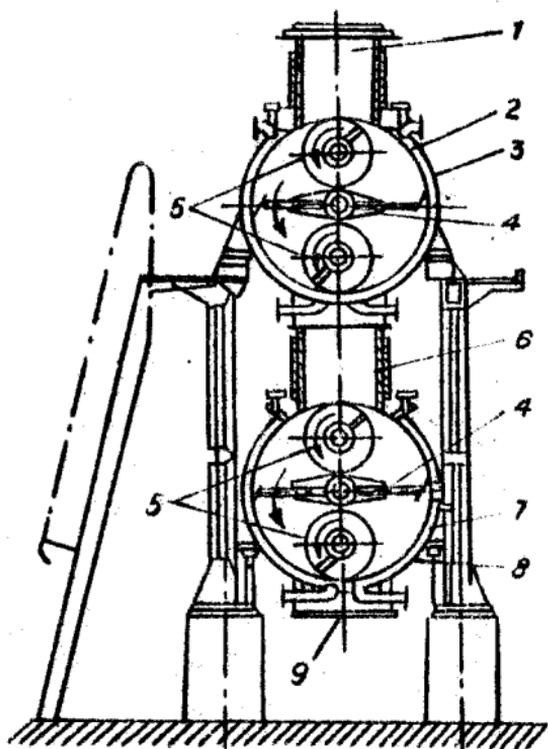


Рис. 2. Двухтрубный аппарат для предсозревания щелочной целлюлозы: 1 — загрузочный люк; 2 и 8 — трубы для предсозревания и охлаждения щелочной целлюлозы соответственно; 3 — рубашка для обогрева верхней трубы; 4 — мешалка; 5 — планетарно-вращающиеся шнеки; 6 — патрубок, соединяющий верхнюю и нижнюю трубу; 7 — рубашка для охлаждения; 9 — люк для выгрузки.

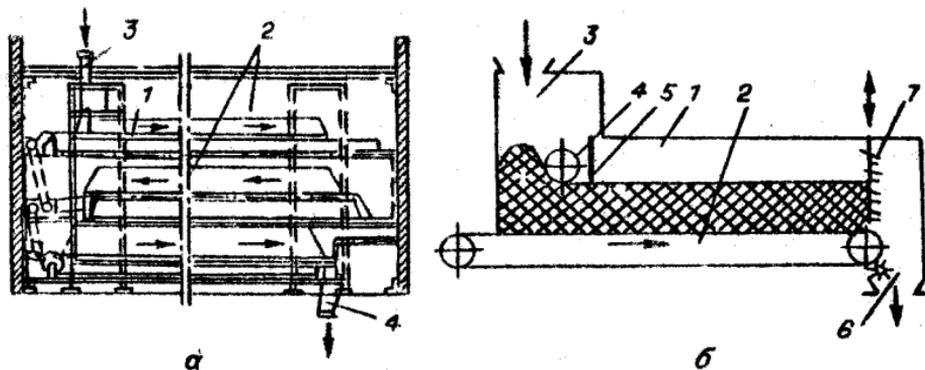
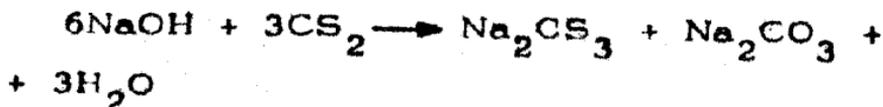


Рис. 3. Пластинчатые транспортеры для предсозревания щелочной целлюлозы: а – трехъярусный транспортер: 1 – пластинчатые транспортеры; 2 – слой щелочной целлюлозы; 3 – загрузочная воронка; 4 – воронка для выгрузки; б – одноярусный транспортер закрытого типа: 1 – обогреваемая камера; 2 – пластинчатый транспортер; 3 – загрузочный лок; 4 – шнек; 5 – передвижная заслонка; 6 – воронка для выгрузки; 7 – гребенка.

При действии сероуглерода на щелочную целлюлозу наряду с основной реакцией ксантогенирования протекают побочные реакции сероуглерода со свободным едким натром. В качестве побочных продуктов образуются тритиокарбонат (Na_2CS_3), сульфид и полисульфиды (Na_2S и Na_2S_n), карбонат (Na_2CO_3), серооксид углерода (COS) и ряд других продуктов.

В целом процесс может быть выражен следующим суммарным уравнением:



Образование побочных продуктов при реакции ксантогенирования является нежелательным процессом, так как при этом нерационально расходуется значительная часть CS_2 , а при формовании волокна увеличивается количество выделяющихся вредных газов (CS_2 и H_2S).

Ксантогенирование щелочной целлюлозы сопровождается дополнительной деструкцией целлюлозы, СП при этом снижается на 50 - 100 ед.

Во время ксантогенирования происходят существенные изменения структуры как на надмолекулярном, так и на морфологическом уровнях: изменяется степень кристалличности, размеры кристаллитов, а также частично или полностью разрушается волокнистая структура, что оказывает решающее влияние на растворимость ксантогената.

Ксантогенаты целлюлозы со сравнительно невысокой степенью замещения ($\gamma = 50 - 80$) хорошо растворяются в разбавленной щелочи, на чем основан процесс получения вискозы.

Ксантогенаты целлюлозы нестойки к кислотам, щелочам и воде. В результате действия минеральных кислот ксантогенат разлагается с выделением сероуглерода. При этом регенерируется целлюлоза, т. е. образуется гидратцеллюлоза. Эта реакция лежит в основе процесса формования вискозного волокна. При созревании вискозы вода и щелочь постепенно омыляют ксантогенат целлюлозы.

Процесс ксантогенирования протекает в гетерогенных условиях. В зависимости от содержания целлюлозы в реакционной массе различают так называемое сухое и мокрое ксантогенирование. Наибольшее распространение получило сухое ксантогенирование, при котором сероуглеродом обрабатывается щелочная целлюлоза, непосредственно поступающая с предсозревания (содержание α -целлюлозы составляет 28 - 32%). Мокрое ксантогенирование проводится обычно с добавлением в реакционную смесь раствора щелочи (или воды), при этом содержание α -целлюлозы снижается до 18 - 24%.

К основным параметрам процесса ксантогенирования относятся: продолжительность процесса, температура, давление, а также расход сероуглерода.

Продолжительность ксантогенирования определяется временем, необходимым для получения ксантогената целлюлозы требуемой степени этерификации, полностью растворимого в разбавленной щелочи. С увеличением продолжительности ксантогенирования (до определенного предела) возрастает количество сероуглерода, вступившего в реакцию, и увеличивается степень этерификации целлюлозы — γ — ксантогената. При дальнейшем увеличении продолжительности процесса γ — ксантогената начинает уменьшаться в результате омыления ксантогената. Одновременно повышается количество образующихся тиокарбонатов, снижается содержание свободной щелочи и уменьшается степень полимеризации целлюлозы. В производственных условиях продолжительность ксантогенирования составляет 1,5 ч.

Температура ксантогенирования. При повышении температуры в большей степени ускоряются реакции образования побочных продуктов и, следовательно, увеличивается непроизводительный расход сероуглерода. При повышении температуры возрастает также интенсивность окислительной деструкции целлюлозы. При выборе температурного режима процесса необходимо учитывать, что реакция ксантогенирования экзотермична.

Процесс ксантогенирования можно проводить при прямом (повышение температуры) или при обратном температурном режиме (понижение температуры). На практике применяется обычный прямой температурный режим: начальная температура составляет 20 — 22 °С, а конечная достигает 30 — 32 °С. Ксантогенирование по обратному температурному режиму целесообразно проводить в аппаратах ВА, так как это дает возможность сократить продолжительность цикла.

Расход сероуглерода (CS_2) зависит от количества, затрачиваемого на получение ксантогената целлюлозы и образование побочных продуктов. Распределение сероуглерода между прямой и побочными реакциями зависит от условий ксантогенирования и аппаратурного оформления процесса. В среднем 65 – 70% CS_2 расходуется на основную реакцию, 25 – 35% на побочные реакции и 3 – 5% остается в свободном состоянии.

Обычно для получения ксантогената с $\gamma = 50 - 60$ расход CS_2 составляет 30 – 32% от массы α – целлюлозы. Если вискозу готовят в аппаратах ВА, расход CS_2 увеличивается до 40 – 42%. Количество затрачиваемого CS_2 увеличивается и при выработке высокопрочных технических нитей, высокомолекулярных и полинозных волокон, так как для получения вискозы используется ксантогенат с более высокой степенью этерификации ($\gamma = 60 - 75$).

Увеличение расхода CS_2 при производстве вискозных волокон является нежелательным, так как при этом повышается вредность производства и снижается его экономическая эффективность. Уменьшение расхода CS_2 влияет на однородность ксантогената, а от этого показателя зависят качество вискозы и свойства получаемого из нее волокна.

Аппаратура. Для ксантогенирования используют аппараты периодического действия – ксантогенаторы (рис. 4). На некоторых предприятиях ксантогенирование проводят в аппаратах ВА. Наиболее прогрессивный способ непрерывного ксантогенирования освоен лишь на отдельных предприятиях.

Технологический процесс в герметичном ксантогенаторе (емкость $8 \div 24 \text{ м}^3$, загрузка $750 \div 1900 \text{ кг}$ целлюлозы) осуществляется следующим образом. При работающей мешалке через люк загружают щелочную целлюлозу. После загрузки люк закрывают, в аппарате создают вакуум, вводят инертный газ (азот) и затем подают CS_2 . Ксантогенирование продолжается 70 – 90 мин. За 5 мин

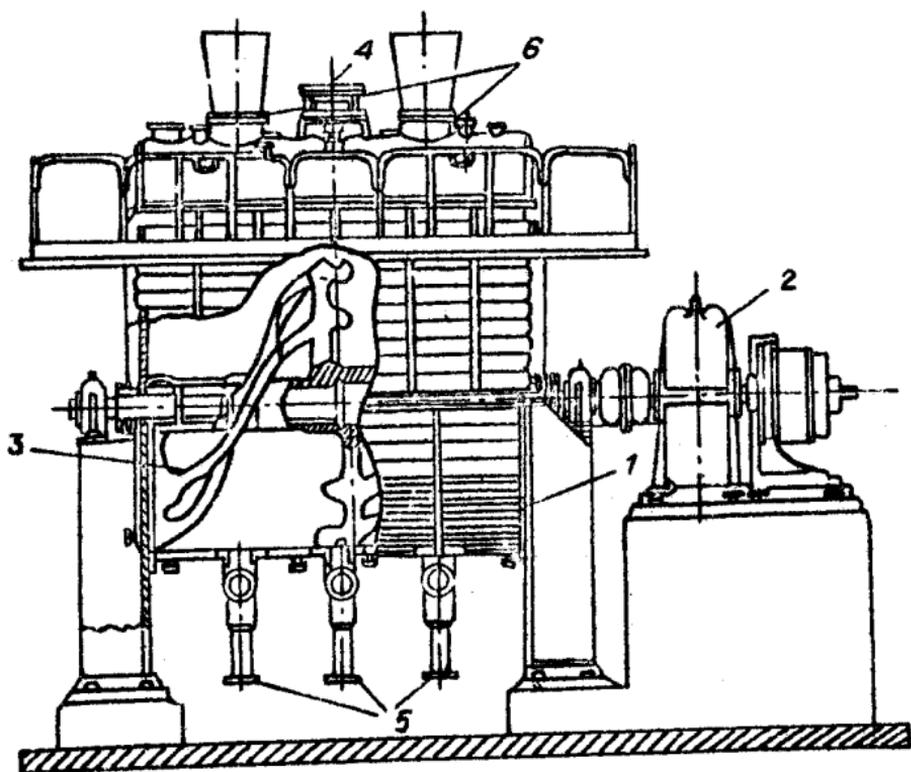


Рис. 4. Одномешалочный ксантогенатор: 1 - корпус аппарата; 2 - привод мешалки; 3 - мешалка; 4 - загрузочный лок; 5 - штуцеры для выгрузки пульпы; 6 - противовзрывные мембраны.

до окончания процесса ксантогенирования в течение 1 – 2 мин отоасывают сероуглерод, не вступивший в реакцию. Затем в аппарат подают 80 % расчетного количества щелочи, при этом мешалка переключается на быстрый ход. Смоченный щелочью ксантогенат перемешивается в течение 7 – 10 мин и в виде пасты выгружается из аппарата в растиратель (рис. 5), затем в течение 1 – 2 мин аппарат продувают азотом. Общий цикл работы аппарата составляет 130 – 160 мин.

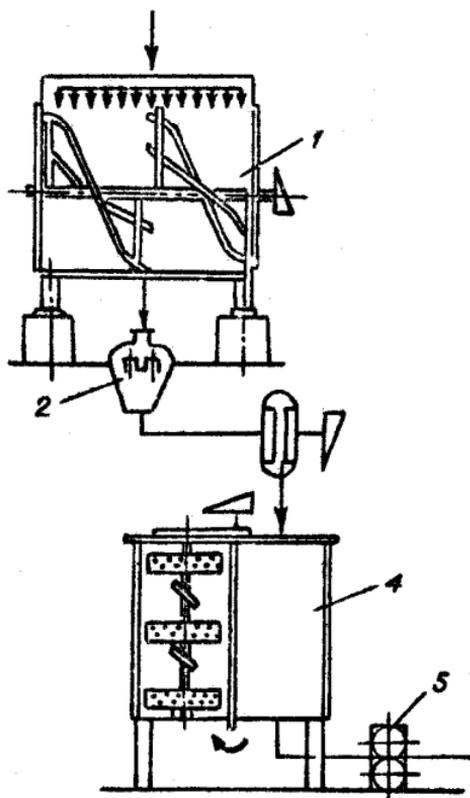


Рис. 5. Технологическая схема растворения ксантогената: 1 – ксантогенатор; 2 – вальцовый растиратель грубого растирания; 3 – роторный растиратель тонкого растирания; 4 – растворитель; 5 – насос для перекачки вязкости.

1.2.1.3. Подготовка прядильного раствора к формированию

Процесс приготовления прядильного раствора для формирования вискозных волокон и пленки и подготовка его к формированию включает следующие основные стадии: растворение ксантогената целлюлозы; созревание вискозы; смешивание; фильтрование и удаление воздуха из раствора.

Р а с т в о р е н и е к с а н т о г е н а т а ц е л л ю л о з ы

Ксантогенат целлюлозы при растворении в разбавленной щелочи образует вязкий концентрированный прядильный раствор (вискозу), используемый для формирования вискозного волокна и пленки.

Растворимость ксантогената и качество получаемой вискозы зависят от ряда факторов, основными из которых являются: степень этерификации и химическая гомогенность ксантогената, состав вискозы, температура и продолжительность растворения. Существенное влияние на качество вискозы оказывает также способ растворения ксантогената. Наиболее низкое значение степени этерификации γ , при которой ксантогенат при 20 °С растворится в 4%-ой щелочи, составляет 25, ксантогенат с $\gamma = 50$ растворяется в воде. В производстве обычно получают ксантогенат с $\gamma = 50 - 80$.

Ксантогенат является химически гетерогенным продуктом. С увеличением неоднородности по химическому составу повышается вязкость вискозы и снижается ее устойчивость. Фракция ксантогената с низкой степенью этерификации неполностью растворяется в щелочи, что приводит к образованию геликов, отрицательно влияющих на процессы фильтрации и формирования волокна.

Условия растворения ксантогената зависят от заданного состава вискозы, который характеризуется содержанием целлюлозы и щелочи.

Для формирования волокна целесообразно применять вискозы с высоким содержанием целлюлозы, так как при этом уменьшаются объем прядильного раствора, число аппаратов, необходимых для растворения и последующей подготовки вискозы к формированию, а также производственные площади цеха и количество воды, выносимой с вискозой в осадительную ванну. Но повышение концентрации целлюлозы в вискозе при прочих равных условиях приводит к резкому росту вязкости. Например, при увеличении концентрации целлюлозы с 7 - 8 до 11 - 11,5 % вязкость вискозы повышается в 5 - 6 раз. Это при использовании обычного оборудования затрудняет ее переработку.

Концентрация целлюлозы в вискозе может быть повышена и без одновременного возрастания ее вязкости - при понижении СП целлюлозы. Однако уменьшение СП целлюлозы ниже 300 неприемлемо, так как при этом ухудшаются эксплуатационные свойства получаемого волокна. Метод повышения концентрации целлюлозы в вискозе до 9 - 10 % путем снижения СП применим только при производстве пленки.

Для уменьшения расхода щелочи и серной кислоты в производстве волокна наряду с повышением содержания целлюлозы в вискозе целесообразно снизить в ней концентрацию щелочи. Однако в данном случае, так же как и при выборе оптимальной концентрации целлюлозы, необходимо учитывать влияние концентрации щелочи в вискозе на качество получаемого волокна.

При выборе оптимальной концентрации щелочи в вискозе важна не только ее абсолютная концентрация, но и соотношение щелочи к целлюлозе. С энергетической точки зрения наиболее благоприятным является соотношение едкий натр : целлюлоза = $1 \div 1,1$. Однако это невыгодно по экономическим соображениям. Более выгодно применять вискозы с меньшими величинами отношения щелочи к целлюлозе, но это приводит к ухудшению свойств растворов и качества получаемого волокна.

Поэтому, чем выше требования к качеству волокна, тем больше (до определенного предела) должно быть указанное соотношение. При производстве пленки и обычного волокна отношение щелочи к целлюлозе в прядильных растворах равно 0,6 – 0,7; текстильных нитей – 0,75 – 0,85; технических нитей и высококомодульных волокон – 0,9 – 1,1.

Прядильные растворы, применяемые в производственных условиях, содержат 6 – 10% целлюлозы и 5,8 – 7% едкого натра.

Температура растворения оказывает существенное влияние не только на продолжительность процесса, но и на качество вискозы, в частности на ее фильтруемость. При установлении оптимальной температуры необходимо учитывать, что с понижением температуры растворения фильтруемость вискозы улучшается, однако скорость растворения при этом уменьшается, поэтому в начальной стадии для увеличения скорости растворения процесс целесообразно проводить при 20 – 25 °С, а затем для обеспечения лучшей фильтруемости снижать температуру на короткое время до 10 – 12 °С. В технологической практике температура растворения обычно составляет 12 – 18 °С.

Продолжительность растворения помимо температуры зависит от состояния материала, размера и числа комков и аппаратного оформления процесса. Для сокращения продолжительности растворения этот процесс необходимо проводить при тщательном перемешивании с предварительным растиранием комков в растирателях. На рис. 5 приведена одна из наиболее рациональных схем растворения коантогената целлюлозы, в которой в единую систему объединены коантогенатор, растиратель и растворитель. При этой схеме предусмотрен самотек пульпы, и только готовый раствор откачивается насосом.

Под созреванием понимается комплекс химических и физико-химических изменений, протекающих в вискозе во времени.

В процессе созревания за счет изменения химического строения ксантогената целлюлозы и побочных продуктов, содержащихся в вискозе, происходит изменение ее вязкости и устойчивости к коагуляции.

Процесс созревания совмещается во времени с процессом подготовки вискозы к формованию (фльтрация, удаление воздуха). Однако в связи с интенсификацией этих процессов и сравнительно небольшой их продолжительностью операция созревания вискозы приобрела в последние годы самостоятельное значение и проводится в смесителях непрерывного действия перед фильтрацией вискозы. Время, необходимое для фильтрации и обезвоздушивания, обычно учитывается при установлении продолжительности пребывания в смесителях.

Химические процессы при созревании вискозы протекают в гомогенной среде. Основной химической реакцией при созревании вискозы является частичное омыление ксантогената целлюлозы водой. Скорость омыления ксантогената зависит от температуры, концентрации щелочи и целлюлозы в вискозе и ряда других факторов. При повышении температуры, а также при понижении концентрации щелочи и целлюлозы в вискозе окорость омыления увеличивается.

Сероуглерод, выделяющийся при частичном омылении ксантогената, может вступать во взаимодействие со свободными гидроксильными группами целлюлозы, со свободной щелочью, а также с побочными продуктами. За счет переэтерификации не только уменьшается химическая гетерогенность ксантогената, но и накапливаются в вискозе продукты взаимодействия выделившегося при деканто-

генерации сероуглерода и свободной щелочи — Na_2S , Na_2CS_3 ; снижается при этом содержание свободной щелочи. Основными показателями, характеризующими физико-химические свойства вискозы, являются вязкость и устойчивость к коагулирующему действию осадительных ванн, так называемая зрелость.

Вязкость вискозы в начале процесса созревания понижается, а затем, достигнув минимума, возрастает (сначала медленно, а к концу созревания быстро), что может привести к коагуляции вискозы. Формование вискозы обычно проводится после достижения минимального значения вязкости.

Зрелость является одной из важнейших характеристик вискозы и характеризует стойкость прядильного раствора к коагуляции (осаждению). В зависимости от зрелости вискозы устанавливают условия высаживания коантогената из раствора при формовании, что предопределяет структуру образующегося волокна и его физико-механические свойства.

Устойчивость вискозы к осаждению в наибольшей степени зависит от степени этерификации коантогената целлюлозы и содержания свободной щелочи. Максимальная стабильность вискозы достигается при концентрации щелочи 7 — 8 % и соотношении едкого натра к целлюлозе, близком к единице.

Зрелость вискозы характеризуется индексом устойчивости вискозы к осаждению (по NH_4Cl или по NaCl).

Процесс созревания вискозы в производственных условиях обычно регулируется изменением температуры и продолжительности созревания. Минимальная продолжительность созревания определяется временем, необходимым для подготовки вискозы к формованию. Учитывая большое влияние температуры на скорость химических и физико-химических процессов, при подготовке вискозы к формованию необходимо строго выдерживать температурный режим, поэтому вискозные отделения размещают

во внутренних помещениях и оборудуют системой кондиционирования воздуха. Созревание вискозы, как правило, проводится при 14 – 16 °С в течение 16 – 20 ч.

П о д г о т о в к а в и с к о з ы к ф о р м о в а н и ю

Подготовка вискозы к формированию волокон включает три стадии : смешение, фильтрацию и удаление воздуха

Фильтрация вискозы. Несмотря на жесткие требования к качеству целлюлозы и материалов, вискоза содержит большое количество примесей, основными из которых являются: гель-частицы целлюлозного происхождения, нерастворимые частицы смол и других примесей, содержащихся в целлюлозе, а также частицы минерального происхождения. Гель-частицы имеют различную природу и размеры. Крупные гель-частицы (макрогель-частицы) имеют размеры 20 – 50 мкм и представляют собой нерастворившиеся волокна целлюлозы или их фрагменты. Содержание их в вискозе сравнительно невелико: в значительно большем количестве в вискозе содержатся так называемые микрогель-частицы размером 5 – 10 мкм, образование которых обусловлено меньшей доступностью кристаллических участков фибрилл. Число гель-частиц изменяется в процессе созревания вискозы. Минимальное содержание гель-частиц совпадает с минимальной вязкостью вискозы при созревании.

Наличие гель-частиц, примесей нецеллюлозного происхождения, а также воздуха в вискозе приводит к снижению фильтруемости вискозы. Улучшению процесса фильтрации способствует повышение концентрации щелочи в растворе и понижение температуры растворения коантогената целлюлозы.

Вискоза обычно подвергается двух-четырекратному фильтрованию через тканевые, волокнистые, а также через различные намывные фильтрующие материалы. На ста-

дии первой фильтрации широкое применение получили фильтры с намывным слоем.

В качестве фильтровального материала используется порошок поливинилхлорида с частицами со средним размером 250 мкм или коротко нарезанное шитое целлюлозное волокно с отношением длины к диаметру, равным 200 - 350.

Для фильтрации широко применяют фильтр-прессы с поверхностью фильтрации 56 - 100 м², рассчитанные на работу под давлением до 1 МПа. В качестве фильтрующего материала используются хлопчатобумажная байка, иглопробивной материал из капронового или полипропиленового волокна.

Удаление воздуха из вискозы. Перед фильтрацией или после нее вискоза направляется на обезвоздушивание. На некоторых заводах для облегчения фильтрации вискозу обезвоздушивают и перед первой фильтрацией.

Воздух в вискозу вносится с ксантогенатом целлюлозы и во время перемешивания массы при растворении, а также в растворенном состоянии со щелочью, сероуглеродом и водой. Все современные заводы оснащаются высокопроизводительными аппаратами непрерывного действия, работающими в режиме кипения и обеспечивающими практически полное удаление воздуха.

Обезвоздушивание вискозы, также как и фильтрацию, проводят при температуре, соответствующей температуре созревания вискозы (14 - 16 °С), или при повышенной температуре с последующим охлаждением или без охлаждения вискозы. Чаще всего вискозу нагревают до 22 - 26 °С и обезвоздушивают ее под вакуумом (остаточное давление 0,6 - 1,3 кПа). Вследствие испарения воды температура раствора при этом понижается на 6 - 8 °С. Одна из схем непрерывного процесса подготовки вискозы к формованию приведена на рис. 6.

Основные показатели, характеризующие состав и свойства вискоз, применяемых для формования вискозных

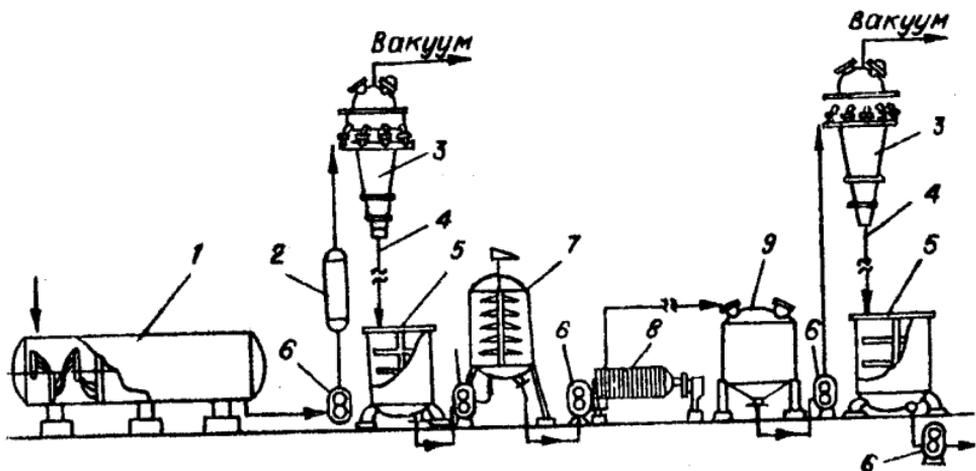


Рис. 6. Технологическая схема подготовки вискозы к формованию:
 1 - смеситель; 2 - подогреватель; 3 - аппарат непрерывного обезвоздушивания;
 4 - барометрическая труба; 5 - гомогенизатор; 6 - шестеренчатый насос; 7 - фильтр с намывным слоем; 8 - фильтр-прессо;
 9 - промежуточный бак.

волокон и пленки различных видов, приведены в табл. 1.

Из растворителя вискоза шестеренчатым насосом подается в смеситель 1, из которого через подогреватель 2 поступает в аппарат непрерывного обезвоздушивания 3, где воздух удаляется из непрерывно движущегося тонкого слоя, стекающего по внутренней поверхности аппарата. Разрежение в аппарате обеспечивается трехступенчатой пароэжекторной установкой. Обезвоздушенная вискоза по барометрической трубе 4 стекает в гомогенизатор 5, установленный ниже аппарата обезвоздушивания на 12 - 13 м. В гомогенизаторе вискоза перемешивается при медленном вращении мешалки (8 - 10 об/мин) для придания раствору однородности. Из гомогенизатора вискоза шестеренчатым насосом 6 подается на первую фильтрацию, которая проводится на фильтрах с намывным слоем 7; далее насосом вискоза перекачивается на вторую фильтрацию в фильтр-пресс 8, из которого направляется на формирование или, в случае необходимости, на повторное обезвоздушивание.

1.2.2. Формование вискозных волокон и пленки

Формование является одной из ответственных стадий технологического процесса и оказывает решающее влияние на структуру и свойства получаемого волокна. Под формованием понимают комплекс процессов, протекающих при образовании элементарных нитей из тонких струек раствора полимера (вискозы), вытекающих из отверстий фильеры. Формование проводится на прядильных машинах. Технологический процесс формования волокон (или нитей) на прядильных машинах состоит из ряда операций: подачи вискозы к фильере; продавливание вискозы через отверстия фильеры с образованием элементарных струй; отверждения этих струй путем коагуляции с образованием элементарных нитей; отвода из зоны формования непрерывно движущихся элементарных нитей, соеди-

ненных в комплексные нити или жгуты, с помощью промежуточных приемных приспособлений, а также их приема на приемные механизмы различного типа.

Вискозные волокна формируют мокрым способом в четырехкомпонентные осадительные ванны, в состав которых входит серная кислота, сульфат натрия, сульфат цинка и вода.

В процессе формирования протекает ряд процессов:

- взаимная диффузия компонентов осадительной ванны и вискозы;
- нейтрализация компонентов вискозы;
- коагуляция вискозы и разложение ксантогената;
- ориентационное вытягивание и релаксация.

Для формирования вискозных волокон и нитей используют фильеры с числом отверстий от 10 до 100 000 при диаметре отверстия 40 - 100 мкм. Скорость истечения вискозы через отверстия фильеры составляет 30 - 80 м/мин, при этом образуются элементарные струи с расширением или цилиндрической формы. Устойчивость образовавшихся струй в основном определяется условиями взаимной диффузии компонентов осадительной ванны и вискозы и условиями коагуляции вискозы. Чем интенсивнее проходит диффузия и осаждение ксантогената, тем меньше длина неотвердевших струй и тем устойчивее протекает процесс формирования.

Диффузионные процессы, протекающие очень быстро (доли секунды), предшествуют химическим реакциям и определяют скорость осаждения ксантогената и, следовательно, характер образующихся надмолекулярных структур.

Скорость диффузии серной кислоты внутрь струи вискозы зависит от концентрации кислоты и сульфатов в осадительной ванне, от содержания щелочи в вискозе, температуры, диаметра струи и скорости движения элементарной нити в ванне. Чем выше концентрация кислоты и температура и чем больше скорость отвода нити, тем меньше время, необходимое для достижения точки нейтра-

Состав и свойства вискоз, применяемых

Показатель	В о л о к н о		
	обычное	полиноз- ное	высокомо- дульное
Содержание, %			
α - целлюлозы	9,0-9,5 6,0-6,5	5,5-6,1 4,0-4,8	7,0-7,5 6,2-6,5
Содержание мо- дификатора (% от массы целлюлозы)	-	-	3,0-4,5
Вязкость, Па'с	4,4-5,6	25-30	7-10
γ - Коантогената целлюлозы (в вис- козе, поступающей на формование)	20-25	70-80	60-75
Индекс устойчи- вости			
по 1 N NH_4Cl	15-17	-	-
по NaCl	-	20	6-8
Степень полимери- зации целлюлозы	300-320	500-600	400-470

Таблица 1

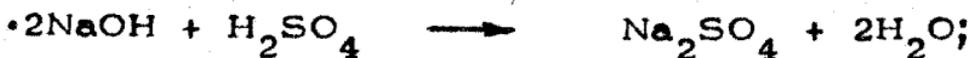
для формования волокон и пленки

Комплексная нить		П л е н к а	
теко- тильная	техни- ческая	обычная	вискозная оболочка
8,0-8,5	6,5-7,0	9,0-9,5	8,0-8,5
6,0-6,5	5,5-6,7	5,0-5,5	6,0-6,5
-			
-	2,5-4,0	-	-
5,0-6,2	6,3-8,8	5,0-8,0	5,0-6,2
25	50	12-15	20-25
17-19	-	8-9	17-19
-	10-14	-	-
300-350	400-500	230-300	300-350

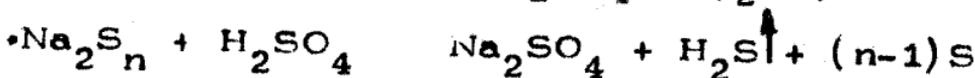
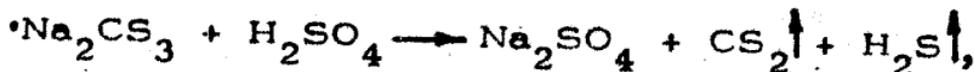
лизации. Повышение содержания сульфатов в осадительной ванне и щелочи в вискозе, а также увеличение диаметра элементарной нити приводят к увеличению продолжительности диффузии серной кислоты внутрь струи.

При взаимодействии вискозы с серной кислотой – основным компонентом осадительной ванны – протекают следующие химические реакции:

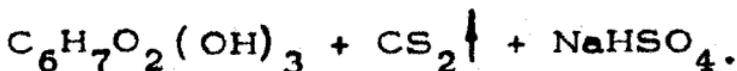
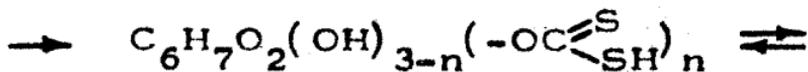
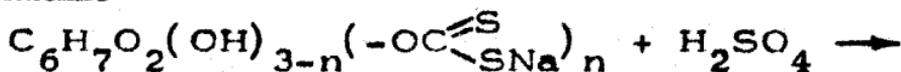
- нейтрализация щелочи, содержащейся в вискозе



- нейтрализация примесей (тиокарбонатов, сульфидов и др.), и их последующее разложение



- нейтрализация ксантогената с образованием целлюлозно-ксантогеновой кислоты и ее последующее разложение

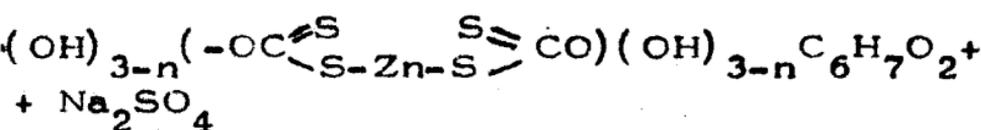


При протекании указанных выше химических реакций образуется большое количество вредных веществ (сероуглерод и сероводород); кроме того, выделяется сера, которая оседает на волокне и загрязняет его.

Реакция нейтрализации играет важную роль при формировании волокна, так как от условий их проведения зависит протекание процесса осаждения ксантогената и его разложения.

Скорость реакции нейтрализации практически совпадает со скоростью диффузии серной кислоты. Процесс разложения ксантогената протекает сравнительно медленно, и его скорость на два порядка ниже скорости диффузии, нейтрализации и коагуляции. Коагуляция представляет собой фазовый переход от раствора к гелю.

Коагуляция ксантогената целлюлозы в кислотно-солевых ваннах, содержащих наряду с кислотой сульфаты натрия и цинка, происходит в результате реакции нейтрализации, десольватации молекул ксантогената, вызываемой сильными электролитами (серной кислотой и сульфатом натрия), а также образования временных поперечных связей между ксантогеновыми группами целлюлозы и катионами цинка. В результате обменной реакции между катионами натрия и цинка образуется цинк-ксантогенат целлюлозы

$$C_6H_7O_2(OH)_{3-n}(-OC \begin{array}{l} \nearrow S \\ \searrow SNa \end{array})_n + nZnSO_4 + (\begin{array}{l} S \\ \parallel \\ NaS \end{array} -C-O)(OH)_{3-n}C_6H_7O_2 \rightleftharpoons C_6H_7O_2 \cdot$$


При формировании вязкого волокна в ванны, содержащие значительное количество солей цинка, преобладают процессы нейтрализации с одновременным образованием временных поперечных связей. Получают нити с так называемой мелкокристаллической структурой.

При формировании вязких волокон в ваннах иного состава, например в концентрированной серной кислоте, образуются более крупные элементы структуры. Наличие крупных структурных образований обуславливает снижение устойчивости волокон к многократным деформациям.

Наиболее часто при формировании вязких волокон применяют кислотно-солевые осадительные ванны, содержащие соли цинка.

Струйки вязкозы, вытекающие из отверстий филь-

еры, коагулируют неравномерно по толщине, что приводит к образованию структурно-неоднородных элементарных нитей.

Подбирая оптимальный состав прядильной ванны и режим формования, можно значительно повысить структурную однородность элементарных нитей.

Для получения нитей с прочной структурой по всему сечению волокна в вискозу или осадительную ванну вводят добавки специальных веществ, называемых модификаторами. Они регулируют скорость протекания процессов диффузии и коагуляции. В качестве модификаторов наибольшее распространение нашли полиэтиленгликоли с различной СП. При добавлении в вискозу модификаторов в количестве 1 - 4 % от массы целлюлозы или в осадительную ванну в количестве 3 - 10 г/л доля оболочки увеличивается с 30 - 40 до 90 - 100%.

Механизм действия модификаторов изучен недостаточно. В настоящее время установлено, что модификаторы образуют на поверхности элементарной нити временную пленку, состоящую из модификатора, ионов цинка и тиокарбонатов, которая способствует замедлению диффузии как ионов водорода, так и ионов цинка, однако при этом наблюдается более благоприятное соотношение между этими ионами во внутренних слоях нити.

Модификаторы эффективны только при низком содержании серной кислоты в осадительной ванне, высоком содержании $ZnSO_4$ и повышенном индексе зрелости, а также при наличии в вискозе тритиокарбонатов.

Свежеформованное вискозное волокно представляет собой гель, который состоит из фибрилл, собранных в сферолитоподобные структуры. При вытягивании вискозного волокна ориентация элементов надмолекулярной структуры происходит практически без их разрушения: при этом за счет взаимного перемещения фибрилл сферолиты изменяют свою форму до очень вытянутой без потери связности в пределах каждого сферолита.

Степень вытягивания вискозного волокна зависит

от структурной однородности свежеформованного волокна, степени омыления ксантогената целлюлозы- γ и условий проведения процесса вытягивания (среда, температура, продолжительность и др.). Чем выше структурная однородность по поперечному сечению элементарной нити, тем выше максимально возможная степень вытягивания и тем лучше свойства получаемого волокна. Ориентация элементов структуры в элементарной нити возможна только в том случае, когда они находятся в высокоэластическом состоянии, т. е. когда взаимодействие между элементами структуры сравнительно невелико. Чем выше γ ксантогената в свежеформованной нити, тем ниже температура стеклования T_c и температура, при которой может быть осуществлен процесс вытягивания нити.

Существенное влияние на процесс вытягивания и свойства вискозного волокна оказывает также релаксация напряжений, возникающих при его вытягивании.

В производстве применяется большое разнообразие схем вытягивания и последующей релаксации вискозных волокон. Чаще всего используются одно- и двухступенчатые схемы вытягивания (на воздухе или в пластификационных ваннах) с частичной релаксацией. Использование такой схемы дает возможность в широких пределах варьировать эластические свойства волокна.

Несмотря на то, что химические и физико-химические процессы, протекающие при формовании вискозных волокон и пленки, идентичны, технологический процесс и его аппаратное оформление имеют ряд существенных отличий. Поэтому вначале будет рассмотрен процесс формования текстильной нити, а затем изложены основные особенности формования технической нити, волокна и пленки.

1.2.2.1. Формование вискозных текстильных нитей

Вискозная комплексная нить вырабатывается линейной плотностью от 6,6 до 22 текс при линейной плот-

ности элементарной нити от 0,16 до 0,4 текс. Чем тоньше элементарная нить, тем равномернее структура и выше эластические свойства нити. Однако получение тонких элементарных нитей с линейной плотностью менее 0,16 текс представляет большие трудности, так как прочность таких нитей в мокром состоянии очень низка.

Основными параметрами процесса формования вискозной текстильной нити являются: состав и температура осадительной ванны, длина пути нити в ванне, скорость циркуляции ванны, скорость формования, величина фильерной вытяжки и условия вытягивания свежесформованной нити.

Состав осадительной ванны. Для формования вискозных комплексных нитей обычно используют осадительную ванну, содержащую серную кислоту, сульфаты натрия и цинка. Концентрация серной кислоты при формовании текстильной нити составляет 125 - 140 г/л. При такой концентрации серная кислота полностью диссоциирует, поэтому для снижения ее активности содержание сульфата натрия в ванне доводят до 260 - 280 г/л. Дальнейшее повышение концентрации сульфата натрия затруднено из-за его ограниченной растворимости в серной кислоте. Содержание сульфата цинка при производстве текстильных нитей невысоко - 12 - 14 г/л. Плотность ванны составляет 1200 кг/м³.

Температура осадительной ванны. Обычно температура ванны 40 - 45 °С. При более низкой температуре (20 - 25 °С) может начаться кристаллизация сульфата натрия, что отрицательно сказывается на качестве получаемого волокна. Кристаллы сульфата натрия оседают на нитепроводящих деталях формовочных машин, что приводит к получению ворсистых нитей с большим числом оборванных элементарных нитей. При повышении температуры ванны выше 45 °С увеличивается структурная однородность элементарных нитей, но затрудняется обслуживание формовочных машин.

Длина пути нити в ванне. Чем больше путь нити в ванне, тем равномернее и глубже протекает процесс структурообразования. Однако увеличение пути нити, особенно при высоких скоростях формования, ограничивается ростом гидродинамического сопротивления жидкости, вследствие чего повышаются напряжения в нити, которые могут превысить ее прочность и вызвать обрывы отдельных элементарных нитей и даже пучка. Обычно длина пути в осадительной ванне составляет 25 – 40 см.

Скорость циркуляции ванны. При формовании вязкозных волокон ванна разбавляется водой, содержащейся в вискозе и выделяющейся при нейтрализации едкого натра; кроме того, снижается содержание серной кислоты, которая расходуется на нейтрализацию щелочи и разложение ксантогената целлюлозы и побочных продуктов. Допустимое колебание концентрации отдельных компонентов ванны не должно превышать 2 – 3 г/л. Для обеспечения этого условия скорость циркуляции ванны при формовании текстильных нитей должна составлять 30 – 50 л/ч на одну фильеру. Скорость циркуляции жидкости тем выше, чем больше скорость формования, линейная плотность нити и выше содержание щелочи и воды в вискозе.

Скорость формования. Вязкозные текстильные нити формируют при сравнительно малых скоростях, не превышающих 80 – 110 м/мин. Это объясняется рядом причин; в частности, при увеличении скорости значительно возрастает гидродинамическое сопротивление движению нити, увеличивается разбрызгивание ванны, сокращается время пребывания формируемой нити в ванне (а физико-химические процессы протекают во времени) и повышается фильерная вытяжка. Кроме того, при формовании нити центрифугальным способом скорость формования ограничивается также из-за необходимости придания ей определенной величины крутки (не менее 85 витков/м), а при формовании на машинах непрерывного процесса – большой продолжительностью отделочных операций. Гидродинамическое сопротив-

ление ванны при формировании на высоких скоростях может быть значительно снижено за счет применения горизонтальных или вертикальных трубок, а также уменьшения диаметра перфорированной части фильеры при более плотном и равномерном расположении отверстий. При этом одновременно возрастает путь нити в ванне и уменьшается унос жидкости нитью, что повышает устойчивость формирования. Величина крутки нити при приеме в центрифугу или на веретено может быть повышена в результате увеличения частоты вращения приемного механизма. Однако при этом возрастает расход электроэнергии и повышается износ веретен. Поэтому целесообразно выпускать нити с пониженной круткой. Максимальная скорость формирования вискозной текстильной нити, достигнутая в опытных условиях, составляет 170 м/мин.

Фильтерная вытяжка. Формование вискозных текстильных нитей, как правило, ведется с небольшими положительными фильерными вытяжками (20 - 30%), хотя известно, что свойства волокна улучшаются при уменьшении фильерной вытяжки вплоть до отрицательных значений. Снижение фильерной вытяжки может быть достигнуто за счет уменьшения диаметра отверстий фильеры до 0,05 - 0,06 мм (вместо 0,07 - 0,08 мм у обычных фильер).

Ориентационное вытягивание. Свежесформованные текстильные нити подвергаются вытяжке непосредственно на формовочной машине. Вытягивание текстильных нитей проводится обычно без пластификации, поэтому степень вытягивания не превышает 25 - 30%. Для увеличения степени вытягивания нити без пластификации на машинах первое приемное устройство устанавливают в непосредственной близости от зеркала осадительной ванны. Это дает возможность сократить продолжительность воздействия компонентов осадительной ванны на волокно, повысить содержание в нити остаточного ксантогената и тем самым облегчить процесс вытягивания.

Аппаратура. Для формования вискозных текстильных нитей применяются в основном машины двух типов: центрифугальные и непрерывного процесса.

Центрифугальные машины. В настоящее время эти машины являются основным видом оборудования для формования вискозных текстильных нитей. На центрифугальных машинах получается крученая неотделанная нить, которая принимается в центрифугальную кружку, образуя в ней мягкую паковку-кулич.

На отечественных заводах для формования текстильных нитей используются центрифугальные машины различных марок: ПЦ-250-И5 и ПЦ-250-И7.

Центрифугальный способ, хотя и является наиболее распространенным, имеет ряд существенных недостатков, основными из которых являются: 1) низкая производительность машин (примерно 200 кг/сут) и небольшая масса паковки (1000 г по готовому волокну); 2) неравномерность нити по слоям намотки и вследствие этого неравномерность окрашивания; 3) трудность решения проблемы обезвреживания производства; 4) многостадийность способа производства (полученная нить нуждается в дополнительных обработках, требующих значительных затрат ручного труда).

Часть указанных недостатков устраняется при использовании машин непрерывного процесса.

Машины непрерывного процесса. На этих машинах последовательно осуществляется формование, отделка, сушка и кручение нити. По сравнению с центрифугальным методом получения вискозной текстильной нити на машинах непрерывного процесса имеет ряд преимуществ:

1) высокая равномерность свойств, достигаемая постоянством условий вытягивания и релаксации;

2) высокий уровень механизации и автоматизации технологического процесса, способствующий повышению производительности труда и качества получаемой продукции;

3) уменьшение числа технологических переходов при получении нити;

4) улучшение санитарно-гигиенических условий труда и др.

Таким образом, на машинах непрерывного процесса в отличие от центрифугальной машины получается готовая нить, не требующая дополнительных обработок.

Несмотря на перечисленные выше существенные преимущества машин непрерывного процесса по сравнению с центрифугальными, им присущ ряд недостатков, основными из которых являются сложность конструкции, недостаточная надежность в эксплуатации, высокая стоимость ремонта, высокая энерго- и металлоемкость и низкая производительность. По экономическим показателям машины ПНШ лишь приближаются к центрифугальным, поэтому работы по созданию машин новых моделей, отличающихся высокой производительностью и простотой конструкции, проводятся в широких масштабах. В настоящее время закончена разработка новой машины ПНШ-М, конструкция которой позволяет в основном устранить указанные недостатки.

1.2.2.2. Формование вязкозных технических нитей

Вязкозные комплексные технические нити используются в основном для изготовления каркаса шин. Шинный корд должен обладать высокой прочностью, большой выносливостью при многократных деформациях и малой величиной необратимых деформаций.

В настоящее время производятся вязкозные кордовые нити двух видов, отличающиеся в основном по прочности, соответственно 38-40 и 44-46 сН/текс.

Учитывая высокие требования, предъявляемые к высокопрочному корду, для получения этих нитей используют целлюлозу высококачественных сортов, в частности сульфатную целлюлозу с содержанием α -целлюлозы

96,5 - 97,5 %, равномерную по фракционному составу. Такие же высокие требования предъявляются и к вспомогательным материалам (NaOH , H_2SO_4 , ZnSO_4 , CS_2) которые должны иметь высокую степень чистоты.

Для формирования кордных нитей используются вискозы с высоким индексом зрелости (см. табл. 1), пониженной концентрацией целлюлозы и высоким (близким к 1) отношением щелочи к целлюлозе. Для получения таких вискоз ксантогенирование проводится увеличенным количеством сероуглерода (до 40 % от массы α -целлюлозы); при этом получают ксантогенаты целлюлозы высокой степени этерификации, равной 70 - 75. Вязкость вискозы несколько выше, чем при производстве текстильных нитей, что дает возможность получить нить с повышенной степенью полимеризации целлюлозы (не ниже 420 - 450). Для получения структурно-однородных элементарных нитей имеющих по всему сечению мелкокристаллическую структуру оболочки, в вискозу вводят модификаторы в количестве 2,5 - 4 % от массы целлюлозы и изменяют условия формирования нити.

Для производства шинного корда вырабатываются нити высокой линейной плотности, в основном, 122, 184, 244 текс. В зависимости от линейной плотности формирование проводится с применением фильер на 800-2000 отверстий (диаметр отверстия 0,04 - 0,06 мм). Линейная плотность элементарных нитей обычно составляет 0,12 - 0,16 текс.

Состав осадительной ванны, применяемой для получения кордных нитей, колеблется в широких пределах концентраций компонентов. Для получения кордных нитей с прочностью 38 - 40 сН/текс используется осадительная ванна, содержащая 85 - 115 г/л H_2SO_4 . Характерной особенностью ванны является высокое содержание сульфата цинка (от 60 до 100 г/л). Первая ванна отличается повышенной плотностью (1260 - 1300 кг/м³), для второй ванны характерна более низкая плотность (1220 - 1240 кг/м³).

При формировании кордных нитей в осадительных ваннах с повышенным содержанием сульфата цинка быстро засоряются отверстия фильеры вследствие зарастания их сульфидом цинка и элементарной серой. Для предотвращения этого явления в осадительную ванну вводят поверхностно-активные вещества (например, оксиэтилированные амины), роль которых сводится в основном к образованию на поверхности фильеры постоянно обновляющейся пленки.

Длину пути нити в осадительной ванне при формировании кордных нитей с целью достижения высокой прочности увеличивают до 1,0 – 1,2 м. Для уменьшения гидродинамического сопротивления формирование проводят в горизонтальных или вертикальных трубках.

При формировании кордной нити температура осадительной ванны несколько повышается и составляет 50 – 55°C.

Скорость циркулирующей жидкости при формировании кордной нити значительно выше, чем при получении текстильных нитей, так как кордная нить имеет более высокую линейную плотность, а применяемая вискоза – пониженную концентрацию целлюлозы и повышенное содержание щелочи. Для того чтобы перепад по концентрации серной кислоты не превышал 2 – 3 г/л, подача ванны на одно прядильное место должна составлять 200 – 400 л/ч.

Вискозная кордная нить формируется при значительно меньших скоростях, чем текстильная, так как процесс формирования при проведении его в мягких условиях протекает менее устойчиво. При формировании в осадительные ванны с пониженным содержанием серной кислоты (55 – 65 г/л) скорость формирования не должна превышать 35 м/мин; при повышении концентрации кислоты до 85 – 115 г/л, скорость формирования возрастает до 45–50 м/мин.

Свежеформованная нить вытягивается в пластификационной ванне на 85 – 110 % при 90 – 95 °C. Для ускорения разложения ксантогената концентрацию серной кислоты в пластификационной ванне доводят до 25 – 35 г/л;

содержание $ZnSO_4$ при этом не должно превышать 10 – 12 г/л.

После вытягивания в пластификационной ванне кордная нить содержит значительное количество неразложившихся ксантогенатных групп, поэтому проводится довосстановление нити. В состав довосстановительной ванны входят те же компоненты, что и используемые в пластификационной ванне.

Аппаратура. Для производства вязкозных кордных нитей используются только машины и агрегаты непрерывного процесса. Наиболее широкое применение получили одноэтажные горизонтальные агрегаты.

Эти агрегаты сконструированы по типу поточных линий для выработки вязкозного волокна с отделкой в жгуте. Принципиальная схема агрегата этого типа (АВК-06-И) приведена на рис. 7.

В состав агрегата входят формовочная, отделочная сушильная и крутильная машины, расположенные последовательно в одной поточной линии. Схема заправки нити на модернизированной прядильной машине, входящей в состав агрегата, приведены на рис 8.

Машина односторонняя, одноэтажная на 60 – 72 прядильных места.

Формование нити осуществляется в вертикальной трубке 2. Нить, выходящая из осадительной ванны, подвергается пластификационной вытяжке между дисками 3 и 5 в пластификационной трубке 4. Вытянутые нити с дисков поступают на направляющую гребенку 6, на которой собираются нити со всех формовочных мест машины, образуя при этом общий слой параллельно расположенных нитей. Далее (см. рис 7) слой нитей поступает в капсулированный желоб довосстановительной ванны 2, из которой после отжима на вальцах 3 направляется последовательно на промывку в промывные ванны 4 и 6. Слой нитей после промывки отжимается на вальцах 7, обрабатывается авиважным раствором в ванне 8, отжимается

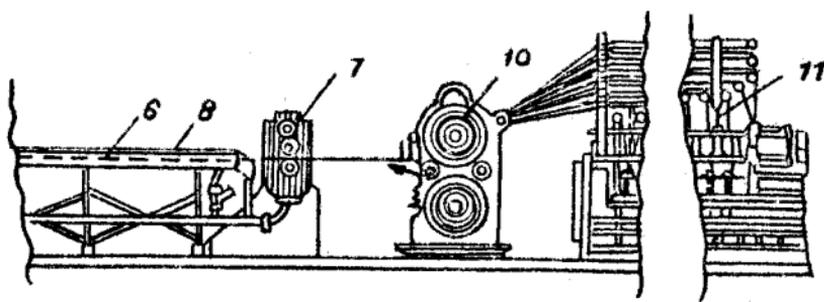
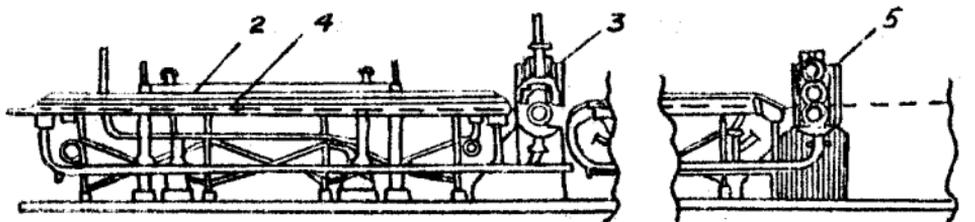
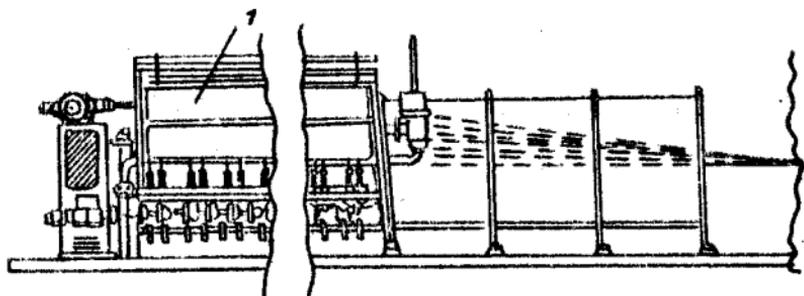


Рис. 7. Схема агрегата АВК-06-И: 1 - прядильная машина; 2 - довосстановительная ванна; 3, 5, 7 и 9 - валцы; 4 и 6 - ванны первой и второй промывки соответственно; 8 - ванна для обработки авиважным препаратом; 10 - сушильная машина; 11 - крутильная машина.

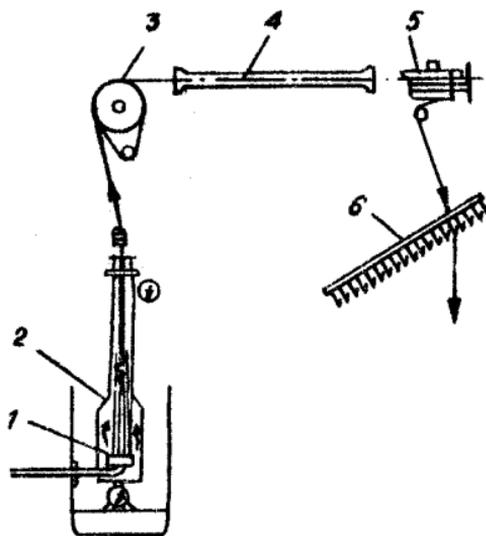


Рис. 8. Схема заправки нити на модернизированной прядильной машине агрегата АВК-06-И:
 1 - фильера; 2 - трубка; 3 и 5 - прядильные диски; 4 - пластификационная ванна;
 6 - гребенка.

на вальцах 9 и поступает в сушильную машину 10, состоящую из двух барабанов, обогреваемых паром. Высушенный слой разъединяется на отдельные нити, каждая из которых принимается на катушку крутильной машины 11. Количество нити на выходной паковке составляет примерно 3 кг.

Горизонтальные машины просты по конструкции, но требуют больших производственных площадей (длина 66 - 80 м).

1.2.2.3. Особенности формирования вискозных волокон

Вискозные волокна вырабатываются в основном трех типов: обычные, высокомолекулярные (ВВМ) и полинозные.

Обычные вискозные волокна делятся на два вида: волокна типа хлопка и типа шерсти. Волокна шерстяного типа в последнее время постепенно утрачивают свое значение в связи с появлением шерстоподобных синтетических волокон (полиакрилонитрильных и полиэфирных). Что касается волокон типа хлопка, то в связи с дефицитом последнего их роль непрерывно возрастает. Однако обычное волокно имеет невысокие эксплуатационные показатели, его прочность не превышает 20 – 25 сН/текс, при этом потеря прочности в мокром состоянии достигает 45 – 50 %; модуль упругости в мокром состоянии сравнительно низок и колеблется от 30 до 40 сН/текс, что обуславливает значительную усадку готовых изделий. Кроме того, обычное волокно примерно на 20 % растворяется в разбавленной щелочи, что затрудняет его использование в смеси с хлопком, так как хлопчатобумажные ткани обычно подвергаются мерсеризации, отварке и отбеливанию. Все это вызвало необходимость создания хлопкоподобных волокон, обладающих более ценным комплексом свойств.

Высокомолекулярные волокна (ВВМ) и полинозные волокна. Отличительной особенностью этих волокон является: высокий модуль (особенно в мокром состоянии), приближающийся к этому показателю для хлопкового волокна, а для полинозного волокна – превосходящий его; высокая прочность (32 – 34 сН/текс для волокна ВВМ и 36 – 37 сН/текс для полинозного волокна) и малая потеря прочности в мокром состоянии, не превышающая 30 %. Волокно ВВМ обладает высокой эластичностью, од-

нако недостаточно стойко к действию щелочных обработок; его растворимость в водном растворе щелочи, применяемом для мерсеризации хлопчатобумажных тканей, составляет 10 - 12%. Полинозное волокно в отличие от волокна ВВМ обладает высокой стойкостью к щелочным обработкам, однако характеризуется повышенной хрупкостью, затрудняющей его текстильную переработку. В последние годы путем совершенствования технологии удалось несколько понизить хрупкость этого волокна.

Для формования вискозных волокон обычного типа используют более дешевые вискозы, чем при формовании текстильной нити. Содержание α -целлюлозы составляет 9,0 - 9,5% при отношении щелочи к целлюлозе, равном 0,65 - 0,68. В последние годы наметилась тенденция дальнейшего повышения содержания α -целлюлозы в вискозе, используемой для формования волокон, до 11 - 12% (за счет увеличения вязкости вискозы) с одновременным понижением отношения щелочи к целлюлозе до 0,50 - 0,55.

В зависимости от назначения волокна вырабатываются различной линейной плотности: волокно хлопкового типа выпускается с линейной плотностью 0,167 текс; шерстяного типа - 0,33 - 0,4 текс.

Для формования волокна используются фильеры с диаметром отверстий 0,065 - 0,08 мм и числом отверстий 10 000 - 12 000. В последнее время с целью увеличения производительности прядильных машин, а также для снижения разбавления ванны в центре фильеры устанавливают блочные фильеры, состоящие из 10 - 30 фильер с 1500 - 3000 отверстий в каждой. Общее число отверстий в блочной фильере колеблется от 20 000 до 100 000.

Состав осадительной ванны варьируется в небольших пределах. Содержание H_2SO_4 составляет 120 - 145, $ZnSO_4$ 12 - 16, Na_2SO_4 300 - 340 г/л. Плотность ванны 1290 - 1310 кг/м³. Для сохранения постоянства состава ванны повышают скорость циркуляции оса-

дательной ванны. Путь нити при формовании составляет 60 – 70 см.

При получении волокна хлопкового типа свежесформованное волокно вытягивается на 20 – 40% и подвергается термофиксации под напряжением. При получении волокна шерстяного типа вытягивание проводят на 10 – 30%, а термофиксацию осуществляют в свободном состоянии.

Технологический процесс получения вискозного высокомолекулярного волокна аналогичен процессу получения высокопрочных кордных нитей. Так же, как и при производстве кордных нитей, для формования волокна используют вискозы (см. табл 1), полученные из высококачественной сульфатной целлюлозы, содержащей не менее 96% α -целлюлозы.

Волокно вырабатывают с линейной плотностью 0,13 – 0,16 текс.

Формование осуществляют в осадительную ванну с пониженной концентрацией серной кислоты (70 – 75 г/л) и повышенной концентрацией сульфата цинка (50 – 70 г/л) при низкой плотности ванны, равной 1180 – 1200 кг/м³. Скорость формования не превышает 25 – 35 м/мин. Снижение производительности за счет невысоких скоростей формования компенсируется использованием блочных фильер с числом отверстий 20–80 тыс. Путь нити в ванне при формовании составляет 60 см.

Отличительной особенностью формования высокомолекулярных волокон по сравнению с производством кордных нитей является пониженная температура осадительной ванны (25 – 35 °С). Понижение температуры приводит к снижению коагулирующей способности ванны и способствует росту структурных элементов больших размеров, наличие которых обуславливает высокий модуль волокна.

Мягкие условия формования в присутствии большого количества ионов цинка и наличии модификаторов в вискозе обуславливают образование равномерной структуры по всему поперечному сечению волокна и хорошую

способность его к вытягиванию.

Свежесформованное волокно обычно подвергают двухступенчатой вытяжке на 120 – 140%; причем первая ступень вытяжки (на 40 – 60%) проводится на воздухе при температуре цеха, а вторая (60 – 100%) – в пластификационной ванне при 95 °С. Термофиксация волокна проводится под натяжением и может быть совмещена с пластификационной вытяжкой.

Аппаратура. Вискозные волокна получают на агрегатах непрерывного процесса, на которых выполняются все операции, начиная от формования и кончая упаковкой готового волокна. Обычное вискозное волокно в резаном виде вырабатывают в основном на агрегатах ША-25-ИР (производительность 25 т/с); для получения жгутового волокна используются агрегаты ША-15-ИЖ (производительность 15 т/сут). Высокомодульные волокна получают на поточных линиях ПЛ-25-И и ПЛ-40-И.

Принципиальная схема агрегата ША-25-ИР приведена на рис. 9.

Поточная линия ША-25-ИР может быть укомплектована машинами разных типов и в другом их сочетании в зависимости от принятого технологического процесса. Например, резка жгута может проводиться после отгонки сероуглерода из жгута или после отделки волокна в жгуте.

Формование и вытягивание обычного волокна проводят на формовочной машине ПШ-250-И2, входящей в состав агрегатов ША-25-ИР и ША-15-ИЖ. Машина одноэтажная, двухсторонняя с числом прядильных мест, равным 168. Формование волокна проводится в общем желобе; на реконструированных машинах этой марки формование осуществляется в трубах. Машина снабжена вытяжными устройствами. Схема заправки жгута на машине ПШ-250-И2 приведена на рис. 10.

Вискоза из трубопровода дозирующими насосиками подается к фильере 1, погруженной в осадительную ван-

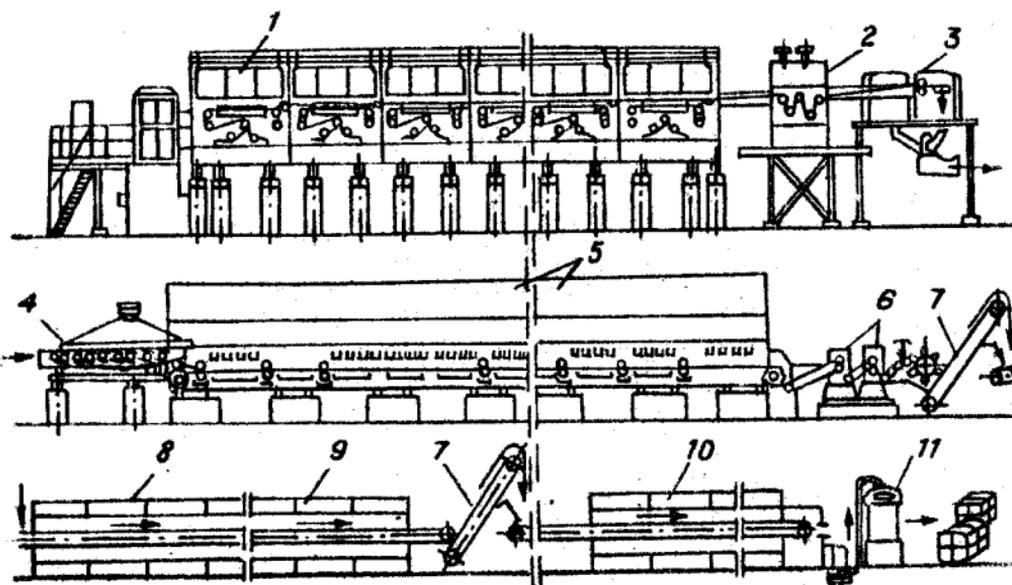


Рис. 9. Схема агрегата ША-25-ИР: 1 - прядильная машина; 2 - тянущие вальцы; 3 - режательная машина; 4 - аппарат для стгонки сероуглерода; 5 - отделочные машины; 6 - отжимные валы; 7 - рыхлитель; 8 и 9 - сушилки; 10 - камера кондиционирования; 11 - упаковочный пресс.

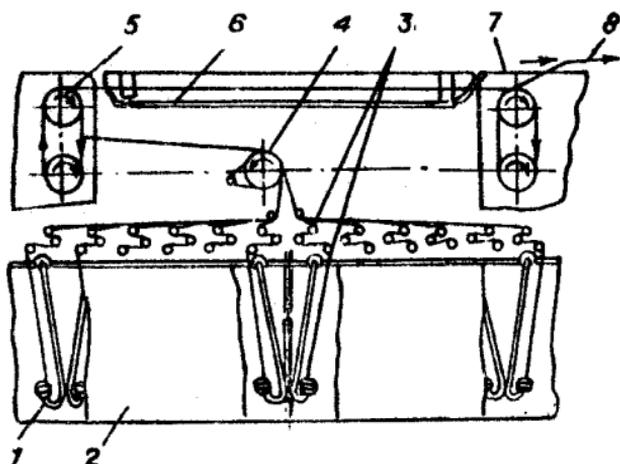


Рис. 10. Схема заправки жгута на прядильной машине ПШ-250-И2: 1 - фильера; 2 - осадительная ванна; 3 - система тормозных роликов; 4 - приемный диск; 5 и 7 - первые и вторые вытяжные цилиндры соответственно; 6 - пластификационный желоб; 8 - жгут.

ну 2. Выходящие с 12 прядильных мест жгутики волокон на через систему тормозных роликов 3 заправляются в виде жгута на приемный диск 4, с которого поступают на первую пару вытяжных дисков 5, и, пройдя через пластификационный желоб 6, принимаются на вторую пару вытяжных дисков 7. Заправка жгута на вытяжные диски осуществляется по принципу заправки на парные цилиндры. Вытянутые жгуты, полученные в каждой секции формовочной машины, объединяются на каждой стороне в общие жгуты, выходящие с торца машины, заправляются в систему пятивальцов и поступают на последующие аппараты и машины агрегатов.

Жгут, выходящий из формовочной машины, содержит значительное количество сероуглерода и компонентов осадительной ванны. С целью снижения вредности производства первой отделочной операцией является отгонка сероуглерода, которая проводится в жгуте или в резаном виде. Одновременно происходит довосстановление и термофиксация. Сероуглерод из жгута отгоняется в аппарате ОСУТ (рис. 11).

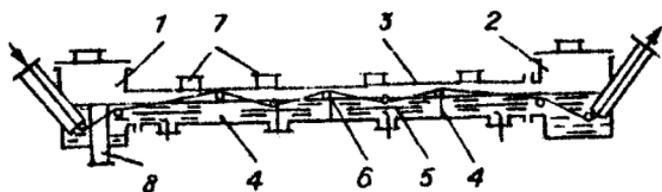


Рис. 11. Многоконтурный аппарат ОСУТ: 1 и 2 – барки с гидрозатворами; 3 – труба; 4 – вертикальная перегородка; 5 – горизонтальная перегородка; 6 – жгутопроводник; 7 – патрубки для отсоса паров сероуглерода; 8 – перелив.

Аппарат представляет собой трубу, разделенную перфорированными вертикальными перегородками, на которых расположены жгутопроводники. Внутри трубы ниже уровня пластификационной ванны установлены горизонтальные перегородки, под которые через штуцеры подается пар. В нижней части трубы ниже уровня жидкости установлены дополнительные жгутопроводники, предназначенные для периодического погружения жгута в пластификационную ванну. По концам аппарата имеются барки с гидрозатвором. На выходе жгута из аппарата в эту барку подается горячая вода, а на входе жгута из барки отводится отработанная пластификационная ванна, насыщенная перешедшими из жгута компонентами. Газовоздуш-

ная смесь, содержащая сероуглерод, отсасывается через патрубки, расположенные в верхней части трубки, и направляется на регенерацию, а жгут выходит из аппарата отгонки сероуглерода и поступает на дальнейшую обработку. При проведении операции отгонки сероуглерода из резаного волокна выходящие с прядильной машины жгуты разрезаются на штапельки, которые водой смываются в аппарат отгонки сероуглерода, представляющий собой герметически закрытую емкость, частично заполненную горячей водой. Снизу в аппарат подается острый пар, струи которого постепенно перегоняют плавающую массу резаного волокна от места загрузки волокна к месту выхода из аппарата. Испаряющийся сероуглерод удаляется из верхней части аппарата и поступает на регенерацию, а волокно направляется на сетку отделочной машины. Отделка проводится методом орошения волокна из сит водой и отделочными растворами. Скорость движения сетки 0,5 - 2,5 м/мин. Между отдельными секциями проводится отжим слоя волокна. Отделанное волокно отжимается между валами отжимного устройства, разрыхляется и игольчатыми питателями подается в ленточную сушилку; высушенное волокно поступает в камеру кондиционирования, откуда пневмотранспортом подается на упаковку (масса киш 200 - 225 кг).

На агрегате ША-25-ИР может быть получено волокно как хлопкового, так и шерстяного типа. Формование и последующая обработка высокомолекулярного волокна осуществляется на поточных линиях ПЛ-25-И и ПЛ-40-И (производительность составляет 25 и 40 т/сут соответственно).

На формовочной машине, входящей в состав агрегата ПЛ-40-И, формование проводится на блочных фильерах с числом отверстий 45 000 при большом пути нити (1,3 м) в вертикальных трубках (рис. 12).

Вискоза зубчатым насосом 2 через стойку подается к блочной фильере 3. Формование проводится в трубке

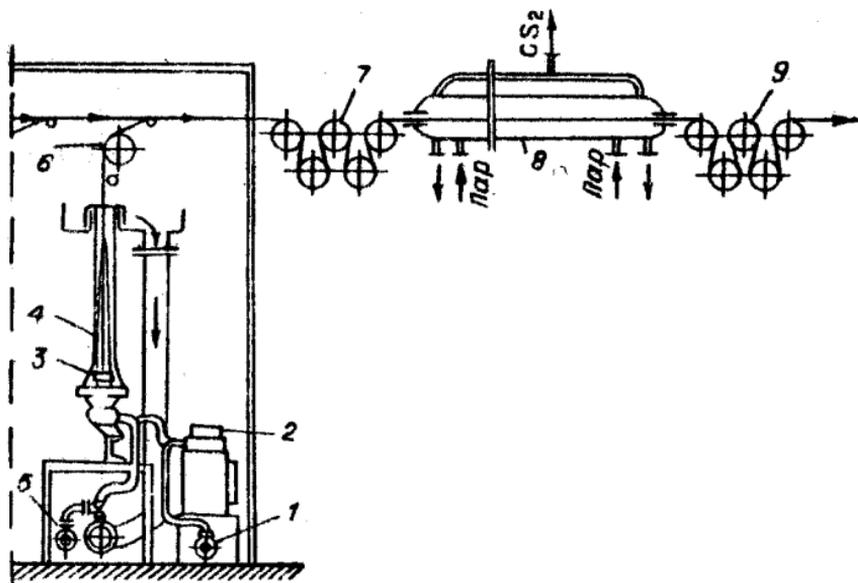


Рис. 12. Технологическая схема формования и вытягивания волокна на поточной линии ПЛ-40-И: 1 - растворопровод; 2 - дозирующий насос; 3 - блочная фильера; 4 - прядильная трубка; 5 - коллектор для подачи осадительной ванны; 6 - прядильный диск; 7 и 9 - многовальцовая система; 8 - аппарат для пластификационной вытяжки.

4, в которую из коллектора 5 поступает осадительная ванна; образующийся жгут принимается на диски 6. Сформованные жгуты комплектуются в четыре ленты и направляются на ориентационное вытягивание. Первая ступень вытягивания проводится на воздухе между дисками 6 и семивальцами 7, вторая - в аппарате для пластификационной вытяжки АПВ-ИЗ, расположенном за пределами формовочной машины. Вытяжка осуществляется между

приемными 7 и выходными семивальцами 9 в среде пластификационной ванны; одновременно происходит отгонка сероуглерода. Затем жгут режется на волокна (штапельки) и поступает на отделочную часть агрегата. Отделочные и остальные операции технологического процесса проводятся аналогично операциям на агрегате ША-25-ИР.

Все машины и аппараты, входящие в состав агрегатов и поточных линий, полностью капсулированы и оборудованы системой двухрежимной вентиляции.

1, 2, 2, 4. Особенности получения вискозной пленки

Вискозной пленкой или целлофаном называется прозрачная пленка, полученная из вискозы. Она вырабатывается в очень больших количествах и используется главным образом для упаковки различных продуктов.

Вискозная пленка выпускается в рулонах или листах. Масса 1 м² ее составляет 30 - 60 г. Помимо обычной пленки, в последние годы широкое применение получила также сосисочная и колбасная оболочка, которые вырабатываются в гофрированной цилиндрической форме.

Получение вискозной пленки (целлофана). Технологический процесс получения вискозной пленки имеет ряд особенностей, которые в основном обусловлены большей толщиной струи вискозы, вытекающей из фильеры.

Пленку формуют из дешевых вискоз с низким индексом зрелости и высоким содержанием α -целлюлозы (9 - 9,5%) и низкой концентрацией едкого натра (5 - 5,5%). Для приготовления вискозы используют ксантогенат целлюлозы с низкой степенью этерификации, получаемый при обработке щелочной целлюлозы пониженным количеством сероуглерода (25 - 30% от массы целлюлозы). Машина для получения вискозной пленки показана на рис. 13.

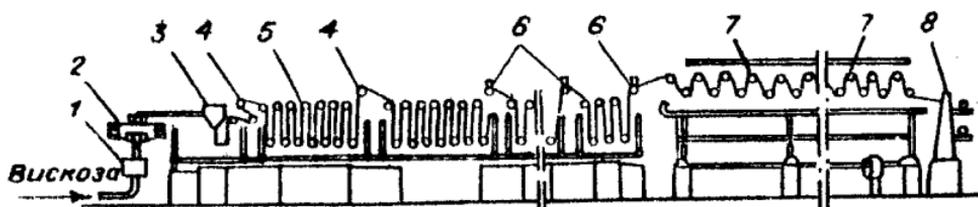


Рис. 13. Схема машины для получения вязкой пленки: 1 – дозирующий насос; 2 – фильтр; 3 – фильтра; 4 – передающие валы; 5 – направляющие ролики; 6 – отжимные валы; 7 – сушильная машина; 8 – приемное приспособление.

Формование пленки проводится однованным способом в ванне, состоящей из серной кислоты (130–132 г/л), сульфата натрия (195–200 г/л) и воды. Температура осадительной ванны 40–45 °С.

Образование пленки и омыление ксантогената осуществляется в течение 2–3 с, поэтому процесс формования ведется при большом пути пленки в ванне. Осадительная ванна находится в нескольких желобах прядильной машины, и пленка проходит через них последовательно. Скорость формования составляет 75–100 м/мин.

Свежая осадительная ванна (250–300 л/кг пленки) подается только в первый желоб формовочной машины. Состав ванны во втором и третьем желобах определяется уносом компонентов ванны пленкой из предыдущих желобов.

Фильтра (рис. 14) представляет собой массивный корпус 1, в нижней части которого расположены тщательно отполированные пластины 3, изготовленные из материала

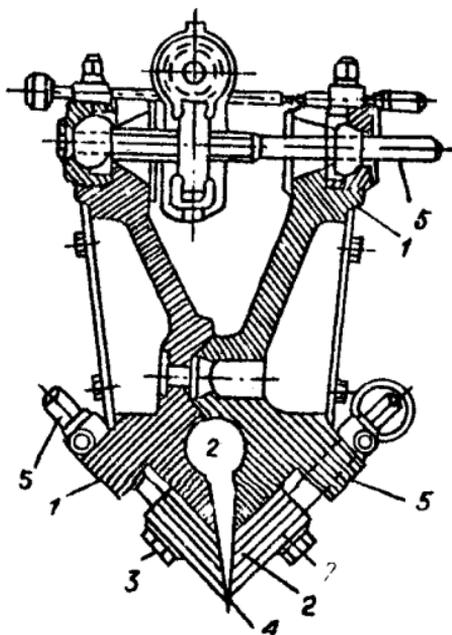


Рис. 14. Фильера для формования пленки: 1 - корпус; 2 - полость фильеры; 3 - полированная пластина; 4 - зазор; 5 - регулировочные винты.

ла, стойкого к кислотам и щелочам. Вискоза вытекает из зазора 4 (шириной 0,3 мм), который регулируется с точностью $\pm 0,01$ мм при помощи винтов 5. Длина щели фильеры почти в 2 раза больше ширины готовой пленки, так как в процессе ее получения суммарная поперечная усадка пленки составляет 40 - 45%.

Технологический процесс получения вязкой оболочки близок к процессу получения обычной вязкой пленки, однако аппаратное оформление процесса имеет существенные отличия, обусловленные получением пленки в виде трубки определенного диаметра.

Принципиальная схема поточной линии для получения вязкой сосисочной оболочки приведена на рис. 15.

В состав поточной линии входят формовочная и отделочная машины, сушильные установки и намотчики. Формовочная машина трехэтажная, двухсторонняя, на 10 мест. Формование проводится через кольцевые фильтры, выполненные в виде грибка. Вискоза дозирующим насосом 2 через фильтр 3 подается к фильтру 4, размещенной внутри вертикальной прядильной трубы 5 высотой 2,2 м, в которой циркулирует осадительная ванна, содержащая 140 г/л H_2SO_4 и 290 - 300 г/л Na_2SO_4 с температурой 48 °С. Осадительная ванна подается также внутрь формирующейся оболочки по специальному каналу, имеющемуся в фильтре. Отвод отработанной осадительной ванны и газов, выделяющихся в процессе формования, из внутренней полости оболочки осуществляется по трубке 7, закрепленной в центре фильтра. Выходящая из прядильной трубы оболочка заправляется под фрикционно-вращающийся прижимной ролик 8 на приемный барабан 9, с которого поступает в вертикально расположенную пластификационную трубу 10. В пластификационной трубе происходит вытягивание оболочки в среде острого пара на 5 - 10%. Путь оболочки в пластификационной ванне составляет 4 м. Вытянутая оболочка поступает на приемный ролик 11 отделочной машины 12, представляющей собой проходной аппарат, состоящий из 12 барок. Отжатая на вальцах оболочка высушивается на сушильной установке 13 и принимается на бобину, установленную на намоточном устройстве. Масса паковки 3,5 кг. Производительность одной поточной линии составляет примерно 100000 м/сут.

С целью получения оболочки в форме, удобной для использования в пищевой промышленности, проводится ее гофрирование на специальных автоматах: при этом получают полые сгофрированные "палочки" длиной 30 см.

Сформованные вязкие волокна и пленка подвергаются ряду последовательных обработок - отделке, суш-

ке, текстильной подготовке, сортировке и ушakovке.

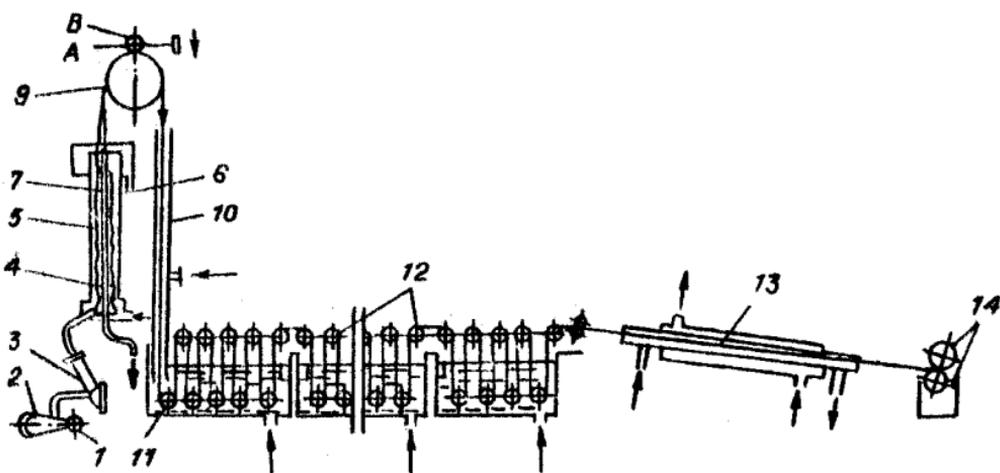


Рис.15. Схема поточной линии для получения сосисочной оболочки: 1 - вискозопровод; 2 - дозирующий насос; 3 - фильтр; 4 - фильера; 5 - прядильная труба; 6 - патрубок отвода осадительной ванны из прядильной трубы; 7 - трубка для отвода осадительной ванны из внутренней полости оболочки; 8 - прижимной ролик; 9 - приемный барабан; 10 - пластификационная труба; 11 - приемный ролик; 12 - отделочная машина; 13 - сушильная установка; 14 - намоточное устройство.

1.2.3. Отделка вискозных волокон и пленки

Отделка проводится для удаления с волокна или пленки компонентов осадительной ванны, серы, красящих веществ и труднорастворимых солей, а также нанесения

различных веществ, облегчающих дальнейшую переработку, улучшающих внешний вид и эксплуатационные свойства волокна.

Технологические операции. К отделочным операциям относятся промывка, десульфурация, отбелка, кисловка, авиважная обработка или замасливание и некоторые другие.

Промывка. Поступающие на отделку нити, волокна или пленка содержат значительное количество серной кислоты, сульфатов натрия и цинка и других примесей. Кроме того, волокно удерживает большое количество сероуглерода. Серная кислота и соли сравнительно легко удаляются в результате многократной промывки водой при 40–60 °С. В тех случаях, когда в волокне находится много сероуглерода, до промывки производится отгонка сероуглерода.

Десульфурация (удаление серы). Свежесформованным волокном удерживается 1 – 1,5 % серы от массы сухого волокна. Наличие серы ухудшает внешний вид волокна, придает ему желтоватый оттенок, затрудняет текстильную переработку и получение изделий, окрашенных в светлые цвета. Основное количество серы сорбировано на поверхности волокна и поэтому легко удаляется при промывке горячей водой. Однако после промывки на волокне все же остается до 0,25 – 0,3 % серы. Оставшееся количество серы прочно удерживается волокном и может быть удалено только десульфорирующими реагентами. При производстве кордных нитей оставшаяся после промывки сера не затрудняет переработку нитей, поэтому операция десульфурации не проводится. При производстве текстильных нитей, волокна и пленки требуется почти полное удаление серы: после десульфурации содержание серы не должно превышать 0,05 – 0,1 %. В качестве десульфорирующих реагентов применяются растворы едкого натра и сульфита натрия.

Наиболее активным десульфорирующим реагентом яв-

ляется едкий натр. Для десульфации используется раствор щелочи концентрации 2 – 6 г/л, нагретый до 60 °С. Однако в результате такой обработки несколько понижаются прочность и удлинение волокна. Поэтому десульфация раствором щелочи проводится только при получении волокна и пленки, а текстильные нити обычно обрабатывают более мягким реагентом – сульфитом натрия. Поскольку сульфит натрия менее энергично реагирует с серой, его концентрацию увеличивают до 20 – 25 г/л, а температуру повышают до 70 – 75 °С.

Кроме десульфующих реагентов для удаления серы могут быть использованы поверхностно-активные вещества.

Отбелка. Данная операция проводится для окисления красящих веществ, адсорбированных волокном или пленкой из осадительной ванны или неп полностью удаленных из исходной целлюлозы. Продукты окисления этих веществ растворяются в воде. В результате отбелки повышается белизна, уменьшается отеночность волокна и повышается яркость окраски изделий. Технические нити, текстильные нити и волокно, которые в дальнейшем будут окрашиваться в темный цвет, не отбеливаются.

В качестве отбеливающих веществ применяют разбавленные растворы гипохлорита (1 – 3,5 г/л) и хлорита натрия (0,5 – 1,2 г/л) или пероксида водорода (0,5 – 2 г/л). Основным недостатком отбелки гипохлоритом натрия является необходимость проведения дополнительных операций – промывки, кислотки и повторной промывки. При этом целлюлоза частично окисляется и снижается степень ее полимеризации, что приводит к ухудшению физико-механических свойств волокна.

При применении пероксида водорода и хлорита натрия целлюлоза не разрушается и, кроме того, отпадает необходимость в проведении операции кислотки. Обработка волокна этими реагентами может быть совмещена с авиважной обработкой, что значительно упрощает процесс отделки.

Кисловка. Для перевода в растворимое состояние осевших на волокне солей кальция, магния и железа, которые придают ему желтоватую окраску, волокна обрабатывают слабым раствором серной кислоты. Эту операцию называют кисловкой. Кисловка производится также для разложения гипохлорита.

Авиваж. Для авиважной обработки используют различные поверхностно-активные вещества (авироль, стеарокс-6). Концентрация этих веществ в отделочных растворах составляет 3 - 8 г/л, температура раствора равна 35 - 40 °С. При производстве кордных нитей для улучшения адгезии к резине в авиважный препарат добавляют минеральное масло.

Пластификация пленки. Для уменьшения хрупкости и повышения устойчивости к многократным деформациям вискозную пленку подвергают пластификации. Повышенная хрупкость непластифицированной пленки обусловлена большой ее толщиной, значительно превышающей диаметр волокна. В качестве пластифицирующего вещества чаще всего используется глицерин. Концентрация глицерина в водном растворе, применяемом для обработки пленки, составляет 7%, температура обработки 25 - 30 °С. Вискозная пленка, полученная в этих условиях, после сушки содержит 10 - 13% глицерина. Основным недостатком пластификаторов - их растворимость в воде, поэтому при мокрых обработках пленки пластификаторы вымываются и пленка вновь становится хрупкой. Этот недостаток устраняется путем нанесения на поверхность пленки тонкого слоя (1,5 мкм) лака. В качестве лака применяются растворы гидрофобных синтетических полимеров (например, поливинилацетата), обладающих хорошей адгезией к гидратцеллюлозной пленке. Концентрация полимера в органическом растворителе составляет 3 - 6%. Лакированная пленка становится гидрофобной, проницаемость ее парами воды значительно снижается. Лакированный целлофан, в отличие от обычного, хорошо склеивается при повышенной температуре (130 °С). Основным недостатком этого ме-

тогда является необходимость регенерации больших количеств органического растворителя (аcetона, спирта и др. из газовой смеси). Этот недостаток устраняется при получении так называемой дублированной пленки, которая представляет собой вязкую пленку, на которую с одной стороны или с обеих наносится из расплава тонкий слой полиэтилена. Наличие в дублированной пленке полиэтилена обуславливает ее гидрофобность и повышенную эластичность, а вязкой пленки — жиронепроницаемость.

Кроме указанных операций в отдельных случаях производится крашение пленки перед пластификацией.

Аппаратурное оформление процесса отделки текстильных и кордных нитей, получаемых на машинах непрерывного процесса, а также волокна и вязкой пленки рассмотрено выше (см. разд. 1.2.2), поэтому в этом разделе рассматривается только аппаратурное оформление процесса отделки вязкой текстильной нити, полученной на центрифугальных машинах.

При формировании текстильной нити на центрифугальных машинах в центрифугальной кружке образуется мягкая паковка-кулич массой от 2 до 3 кг, в которой содержится от 32 до 33 % целлюлозы, 3 — 4 % серной кислоты, 6 — 7 % солей, до 0,25% серы и 50 — 60 % воды. Отделка нити в куличах проводится на агрегатах ОК — И, конструкция которых разработана в Советском Союзе.

Принципиальная схема агрегата одной из последних марок ОК — И2МА приведена на рис. 16.

Агрегат состоит из двух отделочных машин, каждая из которых имеет по 24 барки 2. Куличи собирают в пакеты 4, которые при помощи подъемно-передвижного механизма загружают в барки отделочной машины. Каждый пакет подвергается последовательной обработке отделочными растворами во всех барках. Подъемно-передвижной механизм одновременно поднимает все 25 пакетов (из них один со свежесформованными куличами), передвигает их на один шаг, равный расстоянию между центрами барок

машины, и опускает пакеты в соответствующие барки, заполненные отделочными жидкостями. Пакет со свежесформованными куличами загружается в первую барку, а пакет из последней барки с отделанными куличами выходит из машины. Передвинув пакеты, мост 7 возвращается в исходное положение. Такие движения мост совершает периодически через равные промежутки времени (примерно 25–28 мин). В зависимости от размеров куличей в одном пакете устанавливаются 192 или 144 кулича. В каждой машине направление движения пакетов противоположное, благодаря чему пакеты перемещаются по замкнутому контуру: пакет, вышедший из одной машины с отделанными куличами, после перезаправки неотделанными куличами подается в другую машину.

Для циркуляции растворов на дне каждой барки имеется штуцер 1, плотно соединяющийся со штуцером 3 пакета при помощи резиновой насадки. Отделочные растворы подают в нижнюю трубчатую плиту пакета и через нее — внутрь куличей. Раствор под давлением проходит через толщу нити (кулича) и собирается в барке. Отработанные растворы отводят из барок через переливные карманы. Производительность машины при продолжительности одной отделочной операции 28 мин, составляет 7–10 т/сут.

Сушка вискозных волокон и пленки

После отделки вискозные нити, волокно и пленка содержат значительное количество влаги (200–350%), поэтому они подвергаются сушке.

Сушка текстильных нитей в куличах проводится в течение 200 ч в туннельных сушилках с зональным обдувом. Температура в первой зоне сушилки составляет 65–70, на выходе из сушилки — 40–45 °С. Повышение температуры сушилки приводит к ускорению процесса сушки, и, следовательно, к увеличению производительности сушильных аппаратов, однако при этом повышается неравномерность нити по толщине паковки и снижается качество продукции.

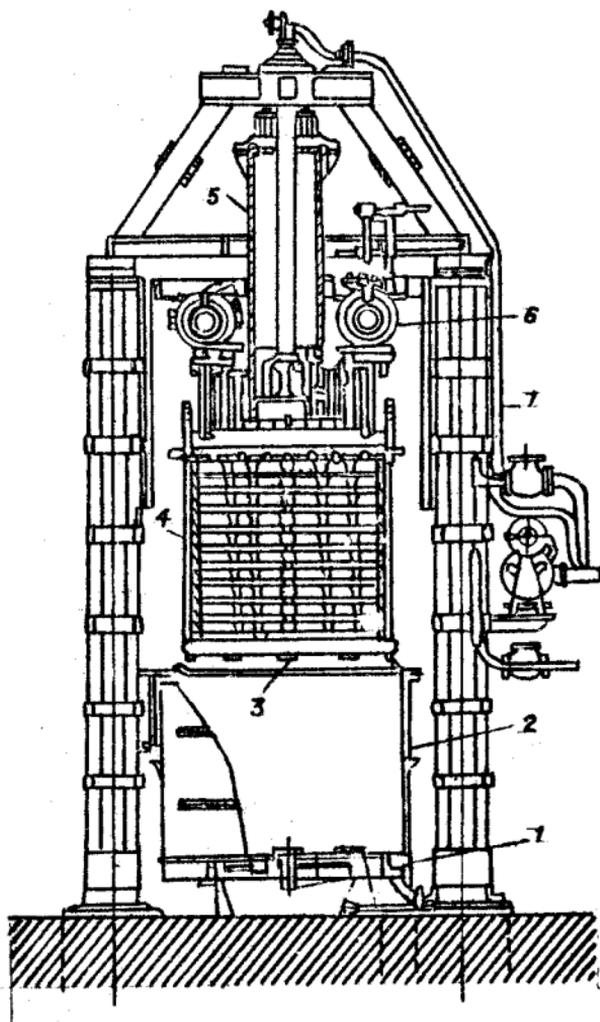


Рис. 16. Схема машины ОК - И2МА для отделки текстильных нитей в куличах: 1 - штуцер барки; 2 - барка; 3 - посадочный штуцер пакета; 4 - пакет; 5 - гидравлический цилиндр для подъема моста; 6 - цилиндр горизонтального перемещения моста; 7 - мост.

Сушка текстильных и технических нитей на машинах непрерывного процесса, как уже указывалось выше, проводится на парных цилиндрах в течение очень короткого времени (30 – 60 с). Вследствие этого процесс может быть проведен и при более высокой температуре, достигающей 100 – 105 °С. При сушке нитей на цилиндрах, препятствующих свободной усадке нитей, в волокне возникают внутренние напряжения. Поэтому нити, полученные на машинах непрерывного процесса, отличаясь высокой равномерностью, больше усаживаются в горячей воде, чем центрифугальные нити.

Жгуты и волокно сушат в течение 1,5 – 2 ч в ленточных сушилках с зональным обогревом (в первой зоне 100 – 105, в последней 70 – 75 °С) или в вакуум-баранных сушилках.

Сушка вязкой пленки проводится после пластификации на барабанах, обогреваемых горячей водой. Сушильные барабаны по температурному режиму разделяются на четыре зоны: первая – 70 – 75°, вторая – 50 – 55°, третья – 40 – 45 °С; в четвертой зоне пленка охлаждается перед приемом ее на намоточные приспособления.

Вязкая оболочка подвергается сушке под натяжением в индивидуальных трубах длиной 11 м в среде циркулирующего горячего воздуха с температурой 80 °С.

Подготовка вязких нитей к текстильной переработке. Подготовка вязких нитей к текстильной переработке включает операции перемотки или сновки, а при производстве технических нитей – кручение и трощение.

Текстильные нити, полученные на центрифугальных формовочных машинах и машинах непрерывного процесса, выпускаются обычно с той круткой, которая придается им непосредственно на машине.

Полученные на машинах непрерывного процесса пакетки перематываются на бобинажно-перемоточных машинах на трехконусные конические бобины или на сновальных машинах – на навои.

Кордная нить подвергается двухкратному кручению и трощению. На действующих заводах в настоящее время изготавливается кордная нить преимущественно структуры 244 x 1 x 2 и 184 x 1 x 2 с круткой равной 420/360 и 480/480 соответственно.

На шинные заводы направляется готовая кордная ткань, которую получают в ткацких цехах заводов химических волокон.

В связи с уменьшением потребления шинной промышленностью кордных тканей из вискозной кордной нити, на ряде предприятий вырабатывается на оборудовании кордного производства сеновязальный шпагат, который выпускается со структурой 244 x 19, 500 x 9, 1000 x 5. С целью придания крученым нитям компактности их пропитывают полимерными латексами (например, дивинилстиролом) или обрабатывают водным раствором поливинилового спирта с последующим вощением.

Л и т е р а т у р а

1. Роговин З.А. Химия и технология химических волокон. — М.: Химия, 1974. — Т. 1. — 715 с.
2. Зазулина З.А., Дружинина Т.В., Конкин А.А. Основы технологии химических волокон. — М.: Химия, 1985. — 303 с.
3. Серков А.Т. Производство вискозных штапельных волокон. — М.: Химия, 1986. — 255 с.

ГЛАВА 2. ВОЗДЕЙСТВИЕ ВИСКОЗНЫХ ПРОИЗВОДСТВ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

Производство вискозных волокон относится к числу экологически опасных, если не выполняются определенные санитарно-гигиенические и природоохранные мероприятия.

В производстве вискозных волокон используется вещество высшей категории вредности — сероуглерод. При переработке вискозы образуется сероводород, который также относится к веществам высшей категории вредности. Кроме этих веществ, вискозное производство дает большое количество загрязнений обычной категории вредности: целлюлоза, гемицеллюлоза, гидроксид натрия, серная кислота, сульфаты натрия и цинка, поверхностно-активные вещества.

Если учесть высокую материалоемкость вискозного производства (3,2 — 3,6 кг на кг готовой продукции), то ясно, что количество отходов в этом производстве тоже значительно. В окружающую среду основное количество загрязнений поступает со сточными водами и вентиляционными выбросами.

Объемы сточных вод и вентиляционных выбросов, а также содержание в них загрязнений зависят от мощности производства, совершенства технологии, аппаратуры, коммуникаций, вида выпускаемой продукции, степени регенерации технологических растворов, состояния очистных сооружений.

2.1. Загрязнения вискозного производства

Наиболее полное представление о загрязнениях вискозных производств можно составить, ознакомившись с материальными балансами основного сырья (целлюлозы) и вспомогательных материалов (гидроксид натрия,

сероуглерод, серная кислота, сульфат цинка, сульфат натрия). Ниже представлены материальные балансы для вискозных волокон различного типа (см. табл. 2 - 6 и 9)/1/.

В табл. 3 приведен баланс по гидроксиду натрия. Помимо основной статьи расхода гидроксида натрия на приготовление вискозы, его потребление зависит от потерь во время транспортировки, отстоя, приготовления растворов укрепительной, рабочей и растворительной щелочи, а также при получении щелочной целлюлозы, вискозы и при диализе.

Следует отметить, что если на предприятии не организована выпарка пластификационной ванны, унос кислоты с волокном, поступающим на отделку, при производстве обычного вискозного волокна достигает 230 кг/т, возрастает он и для высокотемпературных и поливискозных волокон, но несколько меньше, так как концентрация серной кислоты в осадительных ваннах ниже.

Кислота теряется с осадительной ванной при промывке фильтров, утечке через сальники, за счет уноса с сульфатом натрия ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) при кристаллизации уноса в виде капель при выпарке, промывке и ремонте емкостей аппаратуры и трубопроводов.

Сульфат натрия образуется при формировании волокна в осадительной ванне в результате взаимодействия серной кислоты с гидроксидом натрия, находящимся в вискозе. При регенерации осадительной ванны из нее удаляют избыток сульфата натрия путем кристаллизации. Баланс сульфата натрия представлен в табл. 5.

Количество образовавшегося сульфата натрия зависит от экономичности вискозы. Чем выше коэффициент экономичности вискозы, тем больше расход серной кислоты на его нейтрализацию и больше образуется сульфата натрия. Потери сульфата натрия тем выше, чем выше его содержание в осадительной ванне.

На производствах, где выпарка пластификационной ванны не производится, унос с волокном, поступающим

Таблица 2

Баланс волокнистой целлюлозы (основное вещество) при производстве обычного, высокомодульного и полинозного волокон (кг/т) /1, с. 57/

Статьи прихода и расхода	Волокно		
	Обыч- ное	Высоко- модуль- ное	Полиноз- ное
Содержится в готовом волокне	888	886	888
Удаляется при диализе	-	16	13
Переход в низкомолекулярные фракции при деструкции	5	3	2
Потери при мерсеризации	1	1	1
Потери при ксантогенировании и растворении	1,5	1,5	1,5
Потери при фильтрации	5	5	5
Кислые отходы при заправке	0,5	1	1
Отходы вследствие образования подмотов	5	15	15
Отходы при резке	0,5	1	1
Общий расход волокнистой целлюлозы	907	930	928
Расход товарной целлюлозы (12% влаги, 95% волокнистой целлюлозы)	1085	1113	1110
Поступает в сточные воды			
Щелочные	6	20	16
Вискозные	6,5	6,5	6,5
Волокнистые отходы	6	17	17

Таблица 3

Баланс гидроксида натрия при производстве
обычного, высокомодульного и полинозного
волокна (кг/т) /1, с. 58/

Статьи расхода и прихода	Волокно		
	Обыч- ное	Высоко- модуль- ное	Полиноз- ное
Потери при транспортировке и приготовлении раство- ров укрепительной, рабо- чей и растворительной щелочи	5	7	6
Потери при мерсеризации, деструкции и транспор- тировке щелочной целлю- лозы	1	1	1
Потери при диализе	-	22	14
Расход на приготовление вискозы	630	807	608
Общий расход гидроксида натрия			
В том числе:			
Потери с вискозой при ксантогенировании, раст- ворении, фильтрации на- правляются в вискозные сточные воды	4,1	5,2	3,9
Поступает в щелочные сточные воды	6	30	21

Таблица 4

Расход серной кислоты при производстве различных видов волокон (кг/т) / 1, с. 185/

Статья расхода	Волокно		
	Обыч- ное	Высоко- модуль- ное	Полиноз- ное
Нейтрализация гидроксида натрия	729	1009	841
Потери с кислыми отходами	3	2	1
Унос с волокном на отделку	44	21	10
Потери при регенерации осадительной ванны	95	80	75
Общий расход	871	1112	927
В кислые сточные воды поступит	142	103	86

на отделку, достигает 640 кг на тонну волокна, и выход сульфата при кристаллизации снижается до 200 - 250 кг/т.

Баланс серной кислоты представлен в табл. 4.

Таблица 5

Баланс сульфата натрия при производстве
вискозных волокон (кг/т) /1, с. 186/

Статья расхода или прихода	Волокно		
	Обыч- ное	Высоко- модуль- ное	Полиноз- ное
Образуется при нейтрализации	1057	1463	1219
Потери с кислыми отходами	8	6	3
Унос волокном на отделку	67	24	30
Потери при регенерации	180	120	130
Выход товарного сульфата натрия при кристаллиза- ции	802	1313	1056
В кислые сточные воды попада- ет	255	150	166

Расход сульфата цинка обусловлен исключительно его потерями, так как он практически не расходуется на химические реакции (табл. 6).

Таблица 6

Расход сульфата цинка при производстве
вискозных волокон (кг/т) /1, с. 186/

Статья расхода	Волокно		
	Обычное вискозное	Высоко- модуль- ное	Полиноз- ное
1	2	3	4
Потери с кислыми отхода- ми	0,6	1,3	0,7

1	2	3	4
Унос на отделку	4,8	10,2	0,7
Потери при регенерации осадительной ванны	7,2	40,0	1,1
Общий расход	12,6	51,5	6,3

Весь расход $ZnSO_4$ направляется в сточные воды. Расход сульфата цинка выше, чем выше содержание его в осадительной ванне.

При отсутствии выпарки (регенерации) пластификационной ванны расход сульфата цинка возрастает для обычного волокна с 12,6 до 30 - 35 кг/т. Для высоко-модульного волокна эти потери $ZnSO_4$ (до 40 кг/т) происходят в целях регенерации осадительной ванны. Достаточно велик и унос на отделку волокна. Для снижения расхода отработанная отделочная вода и сточная вода с кислотной станции направляется на ионообменную очистку. Ниже (табл. 7) приведены данные о потреблении сульфата цинка различными предприятиями в 1977 г.

Таблица 7

Удельный расход семиводного сульфата цинка по предприятиям и производствам, кг/т / 2, с. 18/

Предприятие	1977
1	2
Сокальский ЗХВ	34,3
Рязанский ЗХВ II производство	51,2
Могилевское ПО "Химволокно"	52,3

1	2
Балаковское ПО "Химволокно"	52,6
Калининское ПО "Химволокно"	54,0
Каменский ЗИВ	55,8
Рязанский ЗХВ 1 производство	56,6
Барнаульское ПО "Химволокно"	57,1
Среднеотраслевой	51,2

Производство текстильной нити

Красноярский ЗХВ	52,5
Черкасский ЗХВ 1 производство	64,0
Черкасский ЗХВ II производство	64,0
Калининское ПО "Химволокно"	78,0
Могилевское ПО "Химволокно"	84,6
Киевское ПО "Химволокно"	90,8
Клинское ПО "Химволокно" II про- изводство	91,2
Балаковское ПО "Химволокно" 1 про- изводство	113,8
Черкасский ЗХВ III производство	133,1
Среднеотраслевой	83,9

Производство технической нити

Красноярский ЗХВ	137,1
------------------	-------

1	2
Калининское ПО "Химволокно"	269,0
Каменский ЗИВ	364,7
Светлогорский ЗИВ	382,7
Барнаульское ПО "Химволокно"	455,5
Балаковское ПО "Химволокно" III про- изводство	441,1
Балаковское ПО "Химволокно" I про- изводство	485,5
Среднеотраслевой	375,6

В табл. 8 представлены итоговые данные о загрязнении, поступающих в сточные воды.

Таблица 8

Основные загрязнения, поступающие в сточные воды производства вискозных волокон, кг/т

Сточные воды	Волокно		
	обычное вискозное	высоко- модуль- ное	полиноз- ное
1	2	3	4

В щелочные стоки:

целлюлоза в виде гемицел- люлоз и грубодисперсной целлюлозы	6	20	16
Гидроксид натрия	6	30	21

1	2	3	4
В вязкозные стоки			
Целлюлоза в виде ксантогената	6,5	6,5	6,5
Гидроксид натрия	4,1	5,2	3,9
В кислые сточные воды			
серная кислота	142	103	86
сульфат натрия	255	150	166
сульфат цинка	12,5	51,5	6,3

Сероуглерод расходуется для ксантогенирования щелочной целлюлозы в зависимости от ассортимента в количествах 290-400 кг сероуглерода на 1 т волокна или нити.

Расход сероуглерода зависит от ассортимента, аппаратурного оформления процессов, культуры производства. Для высокопрочных нитей и волокон (техническая нить, высококомодульные и полинозные волокна) расход сероуглерода более высокий, чем в производстве текстильной нити, обычного вязкозного волокна и целлофана. Соответственно больше выделение сероуглерода и сероводорода в производстве высокопрочных волокон.

В то же время даже для одного и того же ассортимента колебания по расходу сероуглерода на 1 т продукции значительны /3, 4/.

Имеется ряд работ, посвященных балансу сероуглерода в производстве вязкозной пленки /4/, текстильной нити /5/, технической нити /6/ и волокон /1, с. 209/.

В производстве вязкозных волокон осуществляется наиболее полная и рациональная регенерация сероуглерода.

Ниже приводится баланс сероуглерода в производстве вязкозных волокон (табл. 9).

Таблица 9

Баланс сероуглерода при производстве
вискозных волокон (%) / 1, с. 209/

Статья прихода и расхода	Волокно		
	обыч- ное	высоко- модуль- ное	полиноз- ное
1	2	3	4
Задается при ксантогенирова- нии	100	100	100
Теряется при ксантогенирова- нии:	1,7	2,5	3,0
с местным отсосом на ре- куперацию	1,5	2,2	2,7
потери через сальники	0,2	0,3	0,3
Переходит в серу при созре- вании:	2,5	2,0	2,0
поступает в осадительную ванну	1,7	1,4	1,4
уносится с волокном на отделку	0,8	0,6	0,6
Переходит в сероводород	16,5	15,0	14,5
выделяется в подкапсюль- ное пространство формо- вочной машины и с мест- ным отсосом поступает на улавливание	6,6	4,2	3,8

Продолжение табл. 9

1	2	3	4
уносится с осадительной ванной и после дегазации поступает на улавливание	8,1	8,5	7,7
уносится со жгутом в пластификационную ванну	0,8	0,6	0,7
поступает в канализацию	0,5	0,6	1,2
переходит в серу	0,2	0,2	0,2
выделяется в рабочую зону	0,3	0,2	0,2
переходит в SO_2 при ксантогенировании и созревании	3,0	2,9	2,8
Потери с вискозой в канализацию с частичным (70%) возвратом на рекуперацию	0,5	0,7	0,8
Потери при обезвоздушивании вискозы	0,5	0,8	1,2
Поступает на формование	75,3	78,1	78,0
выделяется в подкапсюльное пространство формовочной машины и с местным отсосом поступает на рекуперацию	21,0	9,8	7,9
уносится с осадительной ванной и после дегазации поступает на рекуперацию	7,7	18,1	18,4
выделяется в аппарате для пластификационной обработки			

1	2	3	4
(включая вальцы) и с местным отсосом поступает на рекуперацию	45,4	48,8	50,0
выделяется при отделке	0,2	0,2	0,2
поступает в рабочую зону при заправке (из отходов волокна и из-за неплотности капсуляции)	0,2	0,1	0,1
поступает в канализацию с потерями осадительной и пластификационной ванн	0,2	0,5	0,8
уносится с усиленным местным отсосом при заправке и из-за неплотности клапанов	0,6	0,6	0,6
Поступает на рекуперацию:	76,6	80,5	81,3
превращается в серу и серную кислоту в адсорберах	5,0	5,1	5,2
выбрасывается в атмосферу вследствие проскока в адсорберах	0,8	0,9	0,9
возвращается в производство	70,8	74,5	75,2
Выбрасывается в атмосферу	1,8	2,1	2,4

Как видно из табл. 9 в производство возвращается 70 – 75 % сероуглерода, затраченного на ксантогенирование. Такая высокая степень регенерации сероуглерода возможна только в производстве штапельных волокон.

Однако в производстве вязкозных штапельных волокон с такой высокой степенью регенерации сероуглерода работают далеко не все заводы. В среднем на вязкозных предприятиях степень регенерации составляет 50 – 60 % сероуглерода, заданного при ксантогенировании.

Как следует из табл. 9, в сточные воды поступает от 1,7 до 4 % сероуглерода, затраченного на ксантогенирование.

2.2. Токсические характеристики загрязняющих веществ. Предельно допустимые концентрации

С е р о у г л е р о д

Сероуглерод – сильный яд. Большие концентрации действуют наркотически. Минимальная смертельная концентрация для животных 25 мг/л, при 2,5 мг/л наблюдается вялость, слюнотечение, дрожание всего тела, потеря аппетита, дефекты в роговице глаз, расстройство равновесия, паралич задних конечностей, собаки выдерживают только неделю.

Для человека при концентрации 0,5 – 0,7 мг/л никаких заметных симптомов не наблюдается, при концентрации 1,2 – 1 мг/л вдыхание в течение 8 ч вызывает головную боль, при 6,4 – 10 мг/л за 1 час возникает головная боль, ползание мурашек, чувство онемения, легкое опьянение, при еще более высоких концентрациях потеря сознания может произойти после первых же нескольких вдохов. Если человек не удален из опасной атмосферы, наступает полный наркоз, исчезают все рефлексы, включая роговичный и зрачковый, затем – смерть от остановки дыхания. Если отравленный приходит в себя, бессознательное состояние сменяется психическим и двигательным возбуждением и дезориентацией. Больные вскрикивают, бросаются бежать, иногда прыгают через окна.

Часто наблюдаются рецидивы судорог с потерей сознания. Остаются расстройства чувствительности, нарушения рефлексов, дефекты в психической сфере (депрессия, бедность мимики), дрожание рук, расстройства зрения. При хроническом отравлении появляется немотивированная веселость, сменяющаяся сильным гневом, шумом в ушах, головокружением, бессоницей, тоскливым настроением, болями в желудке, частой рвотой, язвой желудка. Развивается слабость некоторых мышечных групп: разгибателей кисти и стопы. Понижение слуха, уменьшение остроты зрения. Психика отравленных страдает: наблюдается ослабление памяти, тупость, апатия, иногда полный идиотизм, галлюцинации, длительные маниакальные или депрессивные состояния и другие формы психозов (при концентрации 1 — 1,5 мг/л).

Более легкие отравления характеризуются неустойчивостью душевного состояния, вспыльчивостью и раздражительностью, ослаблением памяти, тяжелыми кошмарами, боязнью темноты, зрительными галлюцинациями, состоянием опьянения на работе, болями в мышцах, судорогами в ногах, быстрой утомляемостью при работе. Повышение давления, редкий пульс, слюнотечение, расстройство аппетита, конъюнктивиты, жалобы на туман в глазах, ослабление слуха. В крови уменьшение гемоглобина. Выздоровление медленное.

Жидкий сероуглерод действует раздражающе, насыщение крови происходит быстро. Дольше всего сероуглерод удерживается нервной тканью. Хроническое воздействие малых концентраций приводит к тяжелым заболеваниям самых различных отделов нервной системы.

Лабораторные испытания на животных показали, что хроническое воздействие сероуглерода при концентрации 100 мг/м³ приводит к уменьшению скорости роста животных, изменению состава крови, нарушению функции печени. Пребывание животных в атмосфере, содержащей 10 мг/м³ сероуглерода, вызывает изменение количества эритроцитов и лейкоцитов, а также уровня гемоглобина

в крови, однако без превышения физиологической нормы.

Предельно допустимые концентрации сероуглерода

- в рабочей зоне производственных помещений
1 мг/м³;

- в выбросах, направляемых в атмосферу: максимальная разовая концентрация 0,03 мг/м³, среднесуточная 0,005 мг/м³ /7, 8/;

- в сточных водах 1 мг/л.

С е р о в о д о р о д

Это сильный нервный яд, вызывающий смерть от остановки дыхания, обладает значительным раздражающим действием на дыхательные пути и глаза. У человека при действии концентрации 1 мг/л может развиться почти мгновенно: судороги и потеря сознания сопровождаются быстрой смертью от остановки дыхания (апоплексической формы отравления), а иногда и от паралича сердца. Наблюдается синюха, вялая реакция зрачков на свет, глухие тоны сердца, учащенный пульс, сильное снижение кровяного давления, потливость, позже — хрипы в легких, увеличение и болезненность в печени, повышение температуры. Если пострадавшего сейчас же после потери сознания вынести на свежий воздух, возможно быстрое выздоровление. Концентрация 0,7 мг/л вызывает болезненное раздражение конъюнктивы глаз, насморк, тошноту, рвоту, холодный пот, колики, одышку, кашель, боли в груди, сердцебиение, головную боль, ощущение сжатия головы, слабость, головокружение, иногда обморочное состояние или состояние возбуждения с помрачением сознания. Более 15 — 30-минутное воздействие может привести к бронхиту и воспалению или отеку легких. Концентрация 0,15 мг/л вызывает довольно тяжелые глазные заболевания.

Практически сероводород поступает в организм через дыхательные пути, но при заглатывании попадает в

желудок, а также проникает через кожу. В организме он очень быстро окисляется до сульфатов, которые выводятся с мочой. Растворы сероводорода в воде вызывают покраснение кожи, экземы папулезного или пузырькового типа.

Для животных минимальной смертельной концентрацией при 2-часовой экспозиции является 1,15 мг/л. У кошек и собак 1 мг/л вызывает смерть через 6-8 ч. Сначала наблюдается слабость, потеря рефлексов, замедление, затем учащение дыхания, смерть без асфиктических судорог. Лишь у мышей и кроликов наблюдаются тонические судороги.

Предельно допустимые концентрации:

- в рабочей зоне производственных помещений - 10 мг/м³;

- в выбросах, направляемых в атмосферу - 0,008 мг/м³ /7, 8/.

С е р н о к и с л ы й ц и н к

Порошкообразный сульфат цинка и концентрированные его растворы вызывают образование язв - так называемых "птичьих глазков", при совместном действии сульфата цинка и серной кислоты наблюдаются атрофии, эрозии и даже прободения носовой перегородки, воспаления десен, изъязвление кончика языка.

Отравление крыс дает яркую картину малокровия, задержку роста, изменение со стороны желудочно-кишечного аппарата, бесплодие /7/.

Цинк накапливается в печени и почках рыб при повышенном его содержании в воде, употребление в пищу рыбы из этих водоемов может привести к отравлению людей. Кроме того, обнаружено, что в тех водных системах, где концентрация растворенного кислорода ниже уровня насыщения, цинк проявляет повышенную токсич-

ность по отношению к рыбам /10/. Многие рыбы проявляют чувствительность к повышенному содержанию цинка и не остаются в тех районах, где концентрация превышает некий "уровень комфорта" для этих представителей фауны. Это значит, что какой-либо район может быть лишен рыбной популяции /10, с. 312/.

Предельно допустимые концентрации ионов цинка в водоемах рыбохозяйственного назначения - 0,01 мг/л, для хозяйственно-питьевого водопользования - 1 мг/л / 7 - 9/.

П о в е р х н о с т н о - а к т и в н ы е в е щ е с т в а

В производстве вискозных волокон и нитей применяются значительные количества поверхностно-активных веществ (ПАВ), модификаторов и текстильно-вспомогательных веществ (ТВВ), которые в значительных количествах попадают в сточные воды. Загрязнения такими веществами водных ресурсов ведут к потере биологической продуктивности водоемов. В результате проведения комплексных экспериментальных исследований по методике, утвержденной ГосНИИ озерного и речного хозяйства, установлены ПДК для воды рыбохозяйственных водоемов. Исследованы и установлены ПДК для следующих веществ, широко применяемых в производстве вискозных нитей и волокон.

ПДК для воды рыбохозяйственных водоемов,
мг/л /11/

ОЖА	0,2
ПЭГ-35	1,0
Феноксол вис-15	0,5
ЛПС	0,001

Препарат 355	0,01
Авироль	0,001
ВАП-1	0,01
Синток-7	0,1

Ниже приводятся предельно допустимые концентрации поверхностно-активных веществ в воде для хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования,

Таблица 10

Основные ПАВ, используемые в производстве вискозных волокон, и ПДК в сточных водах /12/

ПАВ	Название	Химическая природа	ПДК, мг/л
1	2	3	4
Н-ПАВ	Бероль-виско 31, 314 Импортный препарат	Композиция на основе оксиэтилированных аминов (в кислотной среде - К-ПАВ) включает Н-ПАВ типа полиэтиленгликоля	0,2
То же	Бероль-виско 355 Импортный препарат	То же	0,01
То же	Бероль-спин Импортный препарат	Композиция на основе полиаминополиоксиэтиленгликоля (в кислой среде К-ПАВ), включает Н-ПАВ типа полиэтиленгликоля	0,2

1	2	3	4
То же	Полиэтиленгликоль-35(ПЭГ-35)	Полимер оксида этилена	5,0
То же	Препарат ВАП-1	Композиция на основе смеси стеаратов, ангидросорбитов и оксиэтиленгликолевых эфиров стеаратов ангидросорбитов	0,01
То же	Синокс-7	Смесь полиэтиленгликолевых эфиров жирных кислот	0,1
Н-ПАВ	Стеарокс-6	Композиция на основе смеси полиоксиэтиленгликолевых эфиров стеариновой кислоты	0,01
То же	Стеарокс-920	Смесь полиоксиэтиленгликолевых эфиров стеариновой кислоты	0,08
То же	Феноксол ВИС-15	Смесь полиоксиэтиленгликолевых эфиров фенола	0,5
То же	Штокамин (импортный препарат)	Аналог Бероль-спин 656	0,2

1	2	3	4
А-ПАВ	Авиваж К-1	Композиция на основе сульфированных высших жирных спиртов включает этилированные продукты	-
То же	Авироль	Аммонийная натриевая соль сульфированного бутилового эфира олеиновой кислоты	0,001
То же	Ависин	Композиция на основе авироля включает оксиэтилированные жирные спирты	-
То же	Замасливатель А-1	Композиция на основе алкилфосфатов содержит смесь бутилстеарита и растительных масел	0,05
К-ПАВ /	Лаурилпириди- ния сульфат	Смесь алкилпириди- ных сульфатов (C ₆ - C ₁₅)	0,001

ГЛАВА 3. ЗАЩИТА АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА ОТ ВРЕДНЫХ ВЫБРОСОВ ВИСКОЗНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

Предприятия вискозных волокон потребляют более 160 тыс. т в год сероуглерода, из которых до 70 тыс. т в год выбрасывается в атмосферу в виде сероуглерода и сероводорода.

Исследованиями [13] установлено, что характерной особенностью газовыделений является резкое отставание скорости выделения сероуглерода в газовую фазу из свежесформованного волокна (пленка) от скорости разложения ксантогената целлюлозы (рис. 17).

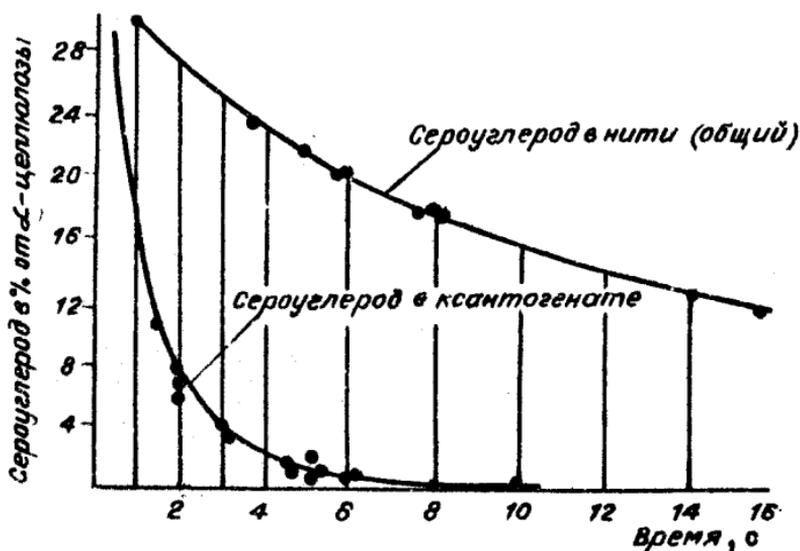


Рис. 17. Кинетика разложения ксантогената и выделения свободного сероуглерода.

Полное разложение ксантогената происходит при длительном (около 7 с) пребывании волокна в осадительной ванне, однако при этом в волокне остается более 20% (от α - целлюлозы) свободного сероуглерода, образующего устойчивые эмульсии с компонентами осадительной ванны.

Равные скорости выделения свободного сероуглерода из формирующейся нити и разложения ксантогената являются основным условием для интенсификации процесса удаления сероуглерода и решения аппаратурных вопросов.

Значительная часть сероводорода и сероуглерода уносится с растворами осадительной и пластификационной ванн. В частности, при формировании обычного вискозного волокна с осадительной ванной уносится 5,8% сероуглерода и 11% сероводорода, с пластификационной ванной - около 4% сероуглерода; при формировании текстильной нити с осадительной ванной уносится 4 - 6% сероуглерода и 4 - 6% сероводорода. Часть сероуглерода (от 0,9 до 3%) попадает в воздух помещений производственных цехов.

На действующих предприятиях объем вентиляционных газов составляет миллионы кубических метров в час. Концентрация сероуглерода и сероводорода в этих газах относительно невелика (десятки и сотни миллиграммов на кубический метр).

Очистка газов с такими низкими концентрациями вредных веществ настолько дорога, что стоимость газоочистных установок может превысить стоимость самих производств. В то же время концентрация вредных веществ значительно превышает ПДК. Для решения задачи очистки выбросов необходимо получить минимальные объемы вентиляционных газов с концентрацией в них вредных веществ не менее 3 г/м^3 , что является необходимым условием их эффективной очистки. Эта задача может быть решена путем создания на предприятиях комплексных схем организованных вентиляционных выбросов, в которых за счет

локализации и герметизации мест основного выделения вредных газов и применения новых методов и аппаратов по локальной отгонке сероуглерода и сероводорода обеспечивается их максимальная концентрация в минимальных объемах и устройство локальной двухрежимной вентиляции. На предприятии по производству вязкого волокна общий отсос воздуха из всех производственных помещений достигает 200 – 250 тыс. м³ на 1 т волокна.

Из них на прядильно-отделочный цех приходится 80 – 85 %, кислотную станцию 10 – 12 % и химический цех 4 – 6 % /14/. Местный отсос предусмотрен от оборудования на участках, где происходит выделение вредных газов. Объем воздуха отсасываемый местными вентиляционными устройствами должен составлять 78 – 80 % от общего отсоса. Это позволит пропустить через оборудование возможно большее количество воздуха и тем самым предотвратить попадание вредных газов в рабочую зону производственного помещения. Такое большое количество воздуха не может быть полностью направлено на регенерацию. Выбирают наиболее концентрированные локальные отсосы с содержанием в них сероуглерода 3 – 10 г/м³ или 20 – 22 % от общего отсоса. Остальная часть представляет собой низкоконцентрированную ГВС, которая выбрасывается через трубы высотой 120 – 200 м в окружающую атмосферу.

Повышение концентрации сероуглерода в подкапсюльном пространстве лимитируется диффузионным проскоком сероуглерода в рабочее пространство в момент открытия створки капсюляции. При открытой створке капсюляции концентрация сероуглерода C_x на расстоянии от граничной поверхности (поверхности рамки капсюляции в закрытом положении) определяется по уравнению /15, с. 30/:

$$C_x = C_0 e^{-(v/K)x},$$

где C_0 – концентрация сероуглерода в подкапсюльном пространстве; v – скорость всасываемого потока; K –

коэффициент турбулентного обмена.

Коэффициент турбулентного обмена находят из уравнения:

$$K = 0,25 E^{1/3} l^{4/3},$$

где E — количество механической энергии воздуха; l — поперечный размер рамы капсюляции.

Концентрация C_x при $x = 0,5$ м принимается за концентрацию в рабочей зоне $C_{p.з.}$. Таким образом, концентрация в рабочей зоне прямо пропорциональна концентрации в подкапсюльном пространстве C_0 , уменьшается с увеличением скорости потока v и возрастает с увеличением коэффициента турбулентного обмена K .

Последний, как следует из уравнения, в основном зависит от поперечных размеров рам капсюляции. Чем меньше эти размеры, тем ниже C_x ; или при фиксированном значении C_x , равном ПДК, тем выше можно поднимать концентрацию сероуглерода в подкапсюльном пространстве C_0 , что необходимо для проведения экономически эффективной регенерации сероуглерода. Уменьшение размеров рам капсюляции при постоянном отсосе дает возможность повысить скорость потока v и соответственно дополнительно снизить C_x . Однако наиболее эффективное увеличение скорости потока достигается при двухрежимной вентиляции, когда при закрытых рамах капсюляции отсос проводят в небольшом объеме, что позволяет достичь высокой концентрации в подкапсюльном пространстве. В момент открытия створки капсюляции автоматически выключается дополнительный усиленный режим отсоса; при этом обеспечивается высокая скорость всасываемого потока и предотвращается повышение концентрации сероуглерода в рабочей зоне.

При работе на постоянном режиме количество отсасываемого воздуха невелико, что позволяет повысить концентрацию сероуглерода в подкапсюльном пространстве прядильных машин (в производстве волокна) до 1,5 —

3,0 г/м³ /16/. Газовоздушная смесь с таким содержанием сероуглерода непосредственно направляется на газоочистку или смешивается с более концентрированными отсосами. Однако при смешивании необходим тщательный контроль, так как концентрация сероуглерода в ГВС не должна превышать половины нижнего предела взрывоопасной концентрации для сероуглерода, т.е. 19 г/м³.

При формовании волокна в трубках с целью локализации выделения вредных газов на прядильных машинах в производстве штапельного волокна концентрация сероуглерода в вентгазах, отсасываемых от трубок, достигает 4 – 5 г/м³. В производстве текстильной нити – до 1 г/м³. При формовании в трубках рационально решается вопрос улавливания сероводорода, особенно актуальный для производств центрифугальной текстильной нити и корда /13/.

Важным местом накопления сероводорода и сероуглерода являются технологические растворы формования и отделки вискозных волокон. Локализация выделений газов достигается созданием непрерывного закрытого контура растворов и их принудительной дегазацией.

Вопросам дегазации осадительных ванн посвящено большое количество работ /17 – 20/.

По мнению Александра и др. /4/, повышение концентрации серной кислоты более 10% и снижает растворимость сероуглерода, следовательно, не увеличивает десорбцию его из осадительной ванны.

По данным А.Н. Селина /17, 18, 21/ сорбция сероводорода в значительной степени зависит от концентрации основных компонентов ванны и от добавок ПАВ. Чем больше концентрация серной кислоты, сульфатов цинка и натрия, тем меньше сорбция сероводорода.

Влияние ПАВ на сорбцию и десорбцию не однозначно. Так, например, ПЭГ-35, бероль-виско 31, лаурил-пиридинсульфат, Бероль-спин 656, Ральфор Е-304, се-

такларин ускоряют абсорбцию сероводорода осадительной ванной /18/, но в присутствии лаурилпиридинсульфата, вместо Бероль-спин 656, легче осуществляется дегазация /19, 21/. Особенно хорошо ускоряется дегазация (в 20 - 40 раз) при перемешивании.

Трудность дегазации технологических растворов заключается в их больших объемах циркуляции (600 - 1200 м³/ч), различном составе, агрессивности, наличии взвешенных веществ.

Для дегазации осадительных ванн предлагалось различное оборудование: насадочные скрубберы, форсуночные скрубберы, барботажные аппараты, центробежный эжектор, центробежные форсунки и распыливающий аппарат с применением акустических форсунок /19, 22 - 26/. Однако широкое применение в промышленности получил флотационный метод дегазации и очистки осадительной ванны /21, 27 - 32/.

От фильтрации на кварцевых фильтрах процесс флотации выгодно отличается непрерывностью, высокой производительностью, меньшими капитальными и эксплуатационными затратами. Концентрация газов в отсасываемой от флотаторов газовой смеси достаточно высока /31/.

В газах, направляемых на очистку от дегазаторов осадительной и пластификационной ванны, содержание сероуглерода составляет в производстве волокна 8 - 13, в производстве технической нити 4 - 14, и в производстве текстильной нити 4 г/м³ /30/.

Локализация и совершенствование систем разложения остаточного ксантогената, вытягивания нити или волокна и отгонки сероуглерода позволяет повысить степень регенерации сероуглерода до 60 - 65 % от использованного при ксантогенировании /33 - 35/.

В производстве вязкозных волокон этот процесс осуществляется в различных аппаратах: рыхлительной

барке РБС, пластификационном желобе, многоконтурном аппарате для отгонки сероуглерода с постадийной обработкой жгута пластификационной ванной. В этих аппаратах можно получить ГВС с высокой концентрацией сероуглерода до 1800 - 3000 г/м³/1, с. 178; 27, 28/, а степень отогнанного в этом процессе сероуглерода достигает 45 - 50 % от заданного при ксантогенировании /1, 32, 36/.

В производстве вискозной текстильной нити центрифугальным способом децентрализация отсоса и совершенствование капсюляции прядильного гнезда позволяет получить газоздушную смесь, отсасываемую от прядильного гнезда с содержанием сероуглерода 5 - 7 кг/м³ / 37 (с. 469) - 39/.

Для сокращения загрязнения атмосферы сероуглеродом и сероводородом комплексная система организованных вентиляционных выбросов должна включать объемы газов, направляемых на очистку:

- в производстве вискозного волокна: отсос газов от ксантогенаторов химических цехов, вентиляционных газов от трубок формования волокна, от участков транспортировки жгута, резательных машин, флотаторов-дегазаторов осадительной ванны, неконденсированных газов аппаратов ОСУТ и от водоочистных сооружений;

- в производстве технической нити: отсос газов от ксантогенаторов, вентиляционных газов от трубок формования нити, от дегазаторов осадительной ванны, пластификационных растворов и ванн довосстановления или от пластификационных трубок типа ТОС и водоочистных сооружений;

- в производстве центрифугальной текстильной нити: отсос газов от ксантогенаторов химических цехов, от трубок формования, флотаторов-дегазаторов осадительной ванны и от герметизированных прядильных гнезд.

Необходимыми условиями реализации комплексных систем обезвреживания являются:

- обеспечение отсосов выделяющихся вредных ве-

шесть непосредственно в местах их концентрирования как в вентвыбросах, так и в технологических растворах;

— организация отсосов газовыделений в минимально возможных объемах и, следовательно, макимально достижимых концентрациях вредных газов;

— обеспечение условий максимального возврата сероуглерода в производство.

По мнению головного института /13/, внедрение комплексных систем требует реконструкции действующего оборудования на трубчатое формование, ускорение работ по оптимизации конструкций трубок формования, а также аппаратов парожидкостной отгонки сероуглерода типа ТОС и ПЖУ.

Трубчатое формование обеспечивает локализацию газовыделений в небольших объемах, снижает или предотвращает поступление газов в зону обслуживания, облегчает получение газоздушных смесей с высоким содержанием сероуглерода и сероводорода.

Несмотря на то, что эти предложения были сделаны еще в 1972 - 1974 гг., трубчатое формование до сих пор не нашло широкого промышленного внедрения. Это объясняется сложностью заправки нити и, главным образом, нестабильностью процесса формования. Из-за низкого качества фильтрованных вискоз в нашей отечественной промышленности вискозных волокон наблюдается частое засорение фильер, обрыв нити. При сложных условиях заправки и нестабильности процесса трубчатое формование себя не оправдывает. Поэтому повышение качества вискоз и стабильности формования волокон или нитей является одним из путей снижения газовыделений в окружающую среду и уменьшения сточных вод.

3.1. Установка для улавливания сероводорода и сероуглерода

На установке (рис. 18) очистке от сероводорода и сероуглерода подвергают только концентрированную газовоздушную смесь, составляющую, как уже отмечалось, около 20 – 22 % от общего объема вентиляционных выбросов. Однако в ней содержится до 75 – 80 % сероуглерода и 13,0 – 15,5 % сероводорода (в эквивалентах сероуглерода) от заданного при ксантогенировании. Установка состоит из двух частей: для улавливания сероводорода и сероуглерода, хотя разработаны и совмещенные способы улавливания /13, 40 – 44/.

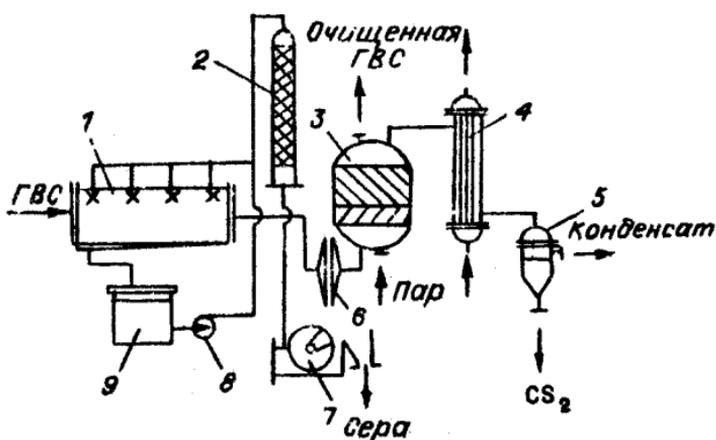
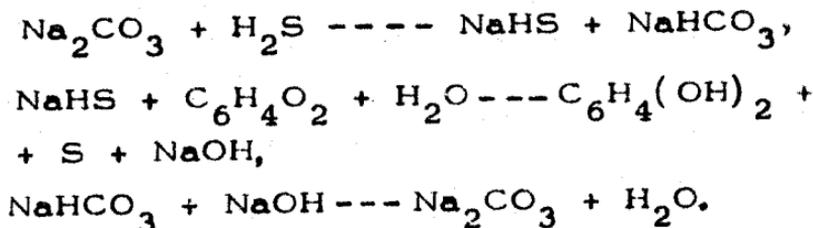


Рис. 18. Схема установки для очистки вентиляционных выбросов от сероводорода и сероуглерода:
1 - камера для абсорбции сероводорода; 2 - колонна для регенерации поглотительного раствора; 3 - адсорбер для рекуперации сероуглерода; 4 - холодильник для конденсации паров сероуглерода и воды; 5 - сепаратор; 6 - калорифер; 7 - вакуум-фильтр; 8 - насос; 9 - приемная емкость.

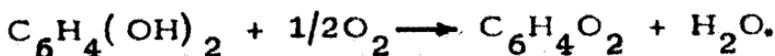
Улавливание сероводорода многие годы проводили железо-содовым способом. Сейчас наибольшее распространение в качестве катализатора окисления сероводорода получил гидрохинон.

Поглощение сероводорода идет по схеме:



Вначале сероводород связывается в виде гидросульфида, который затем окисляется хиноном до элементарной серы.

ГВС подается в абсорбционную камеру 1, представляющую собой горизонтальный полуцилиндр высотой 5,4 и длиной 45 м. Камера оборудована щелевыми форсунками, через которые подается поглотительный раствор, образуя несколько вертикальных завес из брызг, обеспечивающих большую поверхность соприкосновения и очистку подаваемого воздуха. Поглотительный раствор содержит 1 - 2 г/л гидрохинона и 30 - 35 г/л Na_2CO_3 , pH=8,5. Степень улавливания сероводорода достигает 97-98%. В выходящей после абсорбции ГВС оодержится не более 0,02 г/м³ сероводорода. Поглотительный раствор циркулирует с помощью насоса 8 через оборную емкость 9 и поступает на регенерацию в колонку 2, где гидрохинон кислородом воздуха окисляется в хинон по реакции:



Частично гидросульфид окисляется до тиосульфата:



Накапливание тиосульфата в растворе приводит к снижению его поглотительной способности. Поэтому часть раствора постоянно выводится из системы. Выделяющаяся сера отфильтровывается на вакуум-фильтре 7, переплавляется в автоклаве и в виде слитков направляется как товарный продукт потребителю.

Газовоздушная смесь, очищенная от сероводорода, нагревается до 50°C в калорифере 6 и поступает в адсорбер 3, представляющий собой бак с рубашкой емкостью $150 - 180 \text{ м}^3$, выполненный из молибденистой кислотоустойчивой нержавеющей стали X17H13M2T. Общий вид адсорбера представлен на рис. 19. Адсорбер заполняют углем АРТ-2, который близок по своим свойствам к получившему широкое распространение углю суперсорбон. Адсорбер работает по двухфазному циклу: адсорбция - десорбция. Для обеспечения непрерывной работы установки предусмотрено 6 - 9 адсорберов, переключение которых производится автоматически. Адсорбция производится до начала проскока, когда концентрация сероуглерода в очищенной ГВС повышается до $0,2 \text{ г/м}^3$. Уголь АРТ-2 сорбирует до $35 - 45 \text{ г}$ на 1 кг угля при концентрации сероуглерода в газовоздушной смеси $4,5 - 5,3 \text{ г/м}^3$. Десорбция производится насыщенным паром. Смесь паров сероуглерода и сероводорода поступает в холодильник 4. Сконденсированный сероуглерод отделяется от воды в сепараторе 5 и поступает на повторное использование в производство.

В адсорбер загружают два слоя угля. Нижний слой пропитан катализатором для окисления следов H_2S . В качестве катализатора применяют КЖ. Вследствие протекания окислительных процессов в угле постепенно накапливаются S и H_2SO_4 . Содержание H_2SO_4 не должно превышать $15 - 17\%$ от массы угля. Большая концентрация H_2SO_4 может привести к снижению сорбционной способности угля. Серную кислоту удаляют промывной водой. Серу, содержание которой не должно превышать

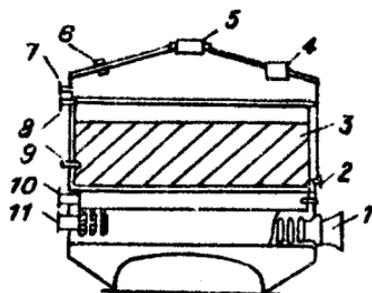


Рис. 19. Адсорбер для рекуперации сероуглерода: 1, 2, 5, 8 – штуцеры для подачи загрязненного воздуха, слива конденсата, вывода очищенного воздуха и подачи греющего пара в рубашку соответственно; 3 – активный уголь; 4, 10, 11 – люки; 6 – манометр; 7 – штуцер для отбора проб; 9 – термометр.

20%, удаляют раствором NaOH и горячей умягченной водой.

Помимо углеадсорбционного распространение получили и другие способы рекуперации сероуглерода: прямая конденсация сероуглерода и метод масляной абсорбции.

3.2. Конденсационный способ регенерации сероуглерода

Регенерация сероуглерода путем прямой конденсации наиболее экономична. Себестоимость регенерируемого сероуглерода этим методом в 3 – 5 раз ниже, чем при

углеадсорбционном способе. Однако этот метод при современном уровне требований к степени очистки вентиляционных выбросов может применяться только в комбинации с адсорбционным способом. Это ограничение обусловлено тем, что для конденсационного метода могут быть использованы только высококонцентрированные ГВС с небольшим содержанием неконденсирующих газов (сероводород, диоксид углерода, воздух), которые получают в герметичных пластификационных аппаратах типа ОСУТ. В такой аппарат поступает максимально 45 – 50 % сероуглерода от заданного при ксантогенировании, а регенерируется прямой конденсацией не более 40 – 42 %, в то время как общее количество регенерируемого сероуглерода должно составлять не менее 70 – 75 %.

Комбинирование конденсационного метода с углеадсорбционным позволяет не только удешевить регенерацию, но и упростить сам конденсационный метод. При наличии углеадсорбционной установки отпадает необходимость глубокого охлаждения при конденсации, так как ГВС после конденсационной установки направляют на дополнительную углеадсорбционную очистку. Охлаждение конденсаторов проводят речной водой с температурой до 26 °С. При этом конденсационным способом регенерируют не более 30 – 35 %, а остальную часть – углеадсорбционным способом. Важно также учитывать, что регенерация активированным углем экономически выгодна в том случае, когда концентрация сероуглерода в ГВС не ниже 3 г/м³, и применение конденсационного метода не должно приводить к чрезмерному снижению концентрации сероуглерода в остальной части ГВС. Таким образом, при совместном применении этих двух методов следует работать на экономичных режимах каждого из них, т.е. при умеренной температуре охлаждения (конденсационный метод) и достаточно высокой концентрации сероуглерода в ГВС (углеадсорбционный метод). Комбинирование этих двух методов позволяет достичь высокой степени регенерации се-

роуглерода при относительно низких капитальных и эксплуатационных затратах.

Технологическая схема установки для регенерации сероуглерода конденсационным методом изображена на рис. 20.

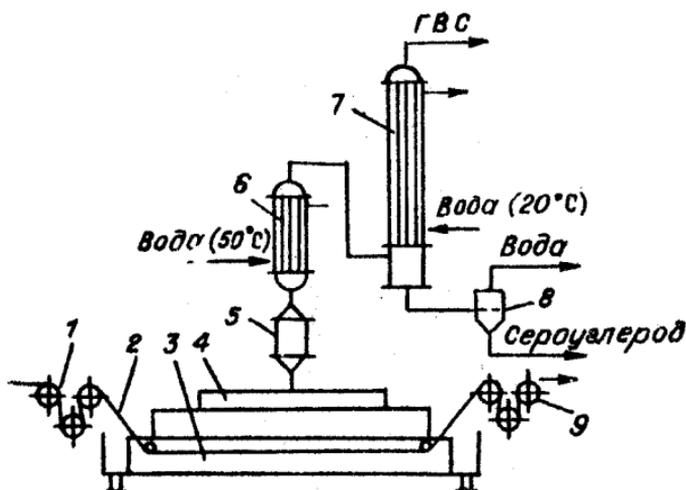


Рис. 20. Схема установки для регенерации сероуглерода конденсационным способом: 1, 9 – входные и выходные триовальцы соответственно; 2 – жгут; 3 – пластификационная ванна; 4 – герметичный колпак; 5 – колонна с насадкой; 6, 7 – конденсаторы; 8 – сепаратор.

Жгут 2 подается триовальцами 1 в желоб для отгонки сероуглерода 3, над которым установлен герметичный колпак 4. Герметизация достигается за счет гидроватвора, образуемого стенками колпака, кромки которого

погружены в пластификационную ванну на 50 – 100 м. Пары сероуглерода и воды, а также неконденсирующиеся газы проходят через колонку 5 с насадкой и поступают в первый теплообменник–конденсатор 6, охлаждаемый водой с температурой 40 – 50 °С. Здесь происходит конденсация основной части паров воды. Конденсат стекает в виде флегмы в колонку с насадкой 5 и препятствует уносу в систему серы. Конденсация сероуглерода производится во втором теплообменнике–конденсаторе 7, для охлаждения которого подают воду с температурой 18 – 26 °С. Сконденсированный сероуглерод и вода отводятся в делительный сосуд 8, откуда сероуглерод передается на склад для повторного использования. Несконденсировавшиеся газы направляют на очистку от сероводорода и сероуглерода угледсорбционным способом.

С жгутом в пластификационный желоб поступает на 1 т волокна; 130 – 160 кг сероуглерода, 2 – 3 кг сероводорода и 3 – 5 кг двуокиси углерода. Кроме того, в зависимости от плотности жгута, скорости формования и надежности герметизации под колпак подсасывается до 3 – 5 кг воздуха. При 95 °С все перечисленные компоненты находятся в газообразном состоянии. Упругость паров воды при указанной температуре равна 85,3 кПа и на 1 т волокна испаряется до 100 – 150 кг воды. Суммарный объем газозооной смеси, образующейся в подкапсюльном пространстве V , может быть подсчитан по уравнению

$$V = V_{CS_2} + V_{H_2O} + V_{H_2S} + V_{CO_2} + V_{\text{возд.}}$$

где $V_{CS_2}, V_{H_2O}, V_{H_2S}, V_{CO_2}, V_{\text{возд.}}$ – объемы компонентов смеси, приведенные к нормальным условиям.

При плотности паров компонентов соответственно 3,42; 1,59; 1,98; 1,29 и 0,81, приведенных к нормальным условиям, общий объем смеси составит:

$$V = \frac{160}{3,42} + \frac{150}{0,81} + \frac{3}{1,59} + \frac{5}{1,98} + \frac{5}{1,29} = 240 \text{ м}^3/\text{т.}$$

При охлаждении ГВС в первом теплообменнике 6 до 50°C основная часть водяных паров (95 кг) конденсируется и возвращается в желоб ГВС в объеме 145 м³, затем поступает на охлаждение во второй теплообменник 7. Здесь происходит конденсация сероуглерода и дополнительная конденсация паров воды. Если поддерживать температуру равной 20 °С, то содержание паров сероуглерода и воды равно равновесному для данной температуры (соответственно 1310 и 17 г/м³, рис. 21). Количество несконденсировавшегося сероуглерода пропорционально объему несконденсировавшихся газов, который можно рассчитать из условия равенства суммы парциальных давлений газообразных компонентов атмосферному давлению или как сумму объемов газообразных компонентов, приведенных к нормальным условиям.

Объемы сероводорода, диоксида углерода и воздуха заданы выше массой этих газов и соответственно равны 1,9; 2,5 и 3,9 м³. Объемы сероуглерода и паров воды находят по уравнениям:

$$V_{\text{CS}_2} = V \cdot 1,310/3,42;$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = V \cdot 0,017/0,81,$$

где 1,310 и 0,017 — равновесное содержание сероуглерода и паров воды в ГВС при 20 °С, кг/м³; 3,42 и 0,81 — плотность паров сероуглерода и воды при нормальных условиях, кг/м³.

Подставляя значения V_{CS_2} и $V_{\text{H}_2\text{O}}$ в уравнение, находим общий объем несконденсировавшейся смеси, который для рассматриваемого случая составит 13,9 м³

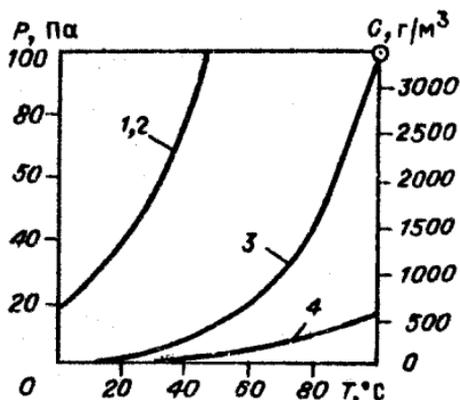


Рис. 21. Зависимость упругости паров сероуглерода и воды P (1, 3) и их содержания C (2, 4) от температуры.

на 1 т волокна. Умножив полученный объем на равновесное содержание сероуглерода, найдем количество сероуглерода, уходящее с несконденсированной ГВС ($1,310 \cdot 13,9 = 18,2$ кг), что составляет 11,3% от количества сероуглерода, поступившего с ГВС на конденсацию. Это количество достаточно велико. Для того чтобы его уменьшить, снижают температуру конденсации или направляют несконденсированные газы на угледсорбционную очистку, что, как уже отмечалось выше, экономически более выгодно.

Выход сероуглерода при конденсации возрастает при уменьшении количества неконденсирующихся газов се-

сероводорода, двуокиси углерода и воздуха. Поэтому необходимо стремиться в максимальной степени снизить содержание в жгуте компонентов, выделяющих сероводород и диоксид углерода, а также принимать меры для предотвращения подсоса воздуха в пс капсульное пространство. Особенно трудно провести отгонку сероуглерода из жгута без подсоса воздуха при производстве высоко-модульного волокна, когда жгут подвергают вытяжке с усилием 20 – 30 кН при неглубоком его погружении в пластификационную ванну.

3.3. Пути снижения вредного воздействия газовойоздушных выбросов вязкозных производств

На вязкозных производствах предпринимаются большое число мероприятий для снижения фактических концентраций сероуглерода и сероводорода до уровней ПДК.

Экономически выгодно осуществлять это при максимальной степени регенерации и относительно небольших эксплуатационных и капитальных затратах.

Пути снижения вредного воздействия газовойоздушных выбросов вязкозных производств следующие:

1) снижение количества сероуглерода, применяемого для приготовления вязкозы;

2) повышение стабильности технологического процесса, позволяющего снизить обрывность при формовании и связанную с этим частоту разгерметизации оборудования;

3) создание комплексной схемы обезвреживания, позволяющей максимально локализовать газовыделения и получить концентрированные газовойоздушные смеси, приемлемые для регенерации сероуглерода;

4) оптимальное вентиляционное оснащение, позволяющее при минимальных объемах вентиляционных выбросов обеспечить снижение загазованности до норм ПДК.

При уменьшении количества сероуглерода, используемого для получения вискозы, необходимо сохранять две важные ее характеристики: фильтруемость и индекс зрелости. Напомним, что для получения хорошо фильтруемых вискоз на основе сульфитной целлюлозы расходуют 28 – 32 % сероуглерода от массы целлюлозы, сульфатной – 34–36 %, при производстве высокомолекулярных и полинозных волокон – 38 – 45 %.

Эффективное использование сероуглерода возможно за счет повышения реакционной способности исходной целлюлозы, достигаемой с помощью механодеструкции, обработки жидким аммиаком. Возможно применение двойной мерсеризации, использование для дополнительного набухания целлюлозы цинката натрия, карбамида и др. мероприятий. Однако по ряду причин все они не имели применения в производственной практике, даже при формировании обычных волокон, где не требуется высокая степень этерификации в момент формирования.

Основным недостатком при снижении расхода сероуглерода является недостаточная стабильность процесса. Отдельные партии вискозных растворов с достаточно хорошей фильтруемостью могут быть получены при добавке 20 – 24 % сероуглерода от целлюлозы даже без осуществления перечисленных выше мероприятий. Однако целлюлоза по своей природе является неравномерным продуктом. В ней встречаются частицы с недостаточной реакционной способностью, которые вызывают затруднения при фильтрации и формировании. Повышенная засоряемость фильер и обусловленная этим необходимость перезаправки и разгерметизации оборудования приводят к повышению загазованности в рабочей зоне, что намного превышает эффект снижения вредности от уменьшения добавки сероводорода при ксантогенировании.

Около 27 – 32 % сероуглерода от задаваемого количества расходуется на образование побочных продуктов (Na_2CS_3 , Na_2S др.), не участвующих непосредственно

в процессе растворения и формования, но вызывающих дополнительную загазованность. Многочисленные попытки подавить протекание побочных реакций пока не привели к желаемому результату. Более того, в последние годы в связи с трудностями аппаратурного оформления при отжиме щелочной целлюлозы и растирании ксантогената целлюлозы, а также исключении диализа наметилась тенденция широкого использования способа "мокрого" ксантогенирования, при котором расход сероуглерода на побочные продукты даже дополнительно возрастает на 1,5 - 2,0%. В этой связи большую актуальность приобретает разработка процесса непрерывного ксантогенирования, при проведении которого достигается оптимальное распределение сероуглерода в основной и побочных реакциях и исключаются потери сероуглерода при вентилировании, которые при использовании ксантогенаторов периодического действия достигают 1,5 - 3,0% от заданного при ксантогенировании.

Процесс формования, при котором наблюдается наибольшее выделение вредных газов, является непрерывным и мог бы осуществляться в герметизированном пространстве с полной локализацией выделяющихся вредных газов. Однако на практике процесс приходится прерывать из-за недостаточной его стабильности: производить перезаправку жгутов, заменять вышедшие из строя детали (фильеры, нитепроводники, формовочные диски и др.). Все это приводит к разгерметизации оборудования, попаданию вредных газов в рабочую зону и понижению их концентрации в отсасываемой ГВС.

Наиболее частой операцией, при которой происходит прерывание процесса и разгерметизация оборудования, является смена фильер. При производстве штапельных волокон частота смены фильер зависит от большого числа факторов (оптимального выбора параметров формования, чистоты технологических растворов, конструкции фильеры и узла формования) и достигает 15 - 30% сут.

Частота нарушений стабильности процесса формирования и отделки определяется также обрывом жгутов вследствие образования подмотов на формовочных дисках вальцах и нитепроводящей гарнитуре. В образовании подмотов решающую роль играют дефекты нити, как явные (ворс, шишки), так и скрытые, проявляющиеся при концентрации напряжений во время ориентационной вытяжки или при прохождении через жгутопроводники.

Одной из важных причин пониженной стабильности процесса формирования является недостаточная механическая надежность оборудования, работающего в агрессивных средах. Таким образом, для снижения концентрации опасных выбросов вязкозных производств необходимо не только использование герметичного оборудования, но и соблюдение многих параметров технологического процесса для обеспечения его стабильности. Безусловным является использование оптимального вентоснащения.

Несмотря на существенные затруднения в производстве вязкозных волокон, вызванные повышенной вредностью, вязкозный способ в ближайшем обозримом будущем будет основным способом при крупнотоннажном производстве гидратцеллюлозных волокон. В этой связи особую актуальность приобретают работы, направленные на снижение вредности, в частности за счет повышения стабильности процесса и усовершенствования его аппаратурного оформления.

ГЛАВА 4. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ВИСКОЗНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

Очистка сточных вод является одной из сложных проблем в вязкозном производстве /45/. Возросшие требования по охране окружающей среды вызвали необходимость коренной модернизации технологии производства: перехода на малоотходную технологию, создания допол-

нительных регенерационных установок, повышения надежности оборудования и трубопроводов. Для достижения установленных норм содержания вредных примесей в стоках проведены широкие исследования, проектные разработки и строительно-монтажные работы по созданию эффективных очистных сооружений.

4.1. Объемы и состав стоков

В производстве вискозных волокон образуются стоки двух видов - кислые и щелочные /46, с. 73 - 122/. Первые из-за высокого содержания цинка часто называют кислыми цинксодержащими стоками. Они образуются в прядильно-отделочном цехе, а также в отделениях подготовки и регенерации осадительной ванны. Щелочные стоки иногда разделяют на щелочные (из отделения мерсеризации) и вискозно-щелочные (из отделений ксантогенирования, растворения и фильтрации вискозы). Объем кислых и щелочных стоков составляет 70 - 120 и 30 - 40 м³ соответственно на 1 т волокна (табл. 11).

Основными источниками щелочных стоков являются: сброс канализационной щелочи, образующийся при диализе отжимной щелочи; отработанный десульфурационный раствор и промывные воды после десульфурации и промывки аппаратуры и фильтр-материалов; подтеки из сальников, насосов и запорной арматуры и т. д. Некоторое количество щелочных стоков образуется на установке очисткиходящих газов от сероводорода.

Источниками кислых стоков являются: сбросы промывных кислых вод; избыточной пластификационной (доставочной) ванны; унос осадительной ванны при выпарке и кристаллизации; потери осадительной и пластификационной ванн при промывке фильтров, через сальники насосов и запорной арматуры; во время промывки аппара-

туры. При производстве высокомолекулярных волокон существенное значение имеют потери осадительной ванны вследствие образования пены в присутствии ПАВ и модификаторов.

Объем сточных вод и содержание в них загрязнений зависят от совершенства технологии и аппаратуры, а также степени регенерации технологических растворов. На стадии получения вискозы существенное значение имеет утилизация отработанной воды, образующейся при промывке фильтр-материалов. В ней содержится до 70% от общего количества едкого натра, целлюлозы, сероуглерода и сероводорода, поступающих в сточные воды. Предложено [47] такую воду использовать для растворения ксантогената, однако это приводит к снижению фильтруемости вискозы и ускорению их созревания. Более предпочтительным является промывка фильтр-материала отжимной щелочью с последующим ее добавлением за 10 - 20 мин до окончания процесса коагулирования. Целлюлозные волокна, содержащиеся в осадке на фильтре, дополнительно коагулируются и переходят в раствор. При высокой концентрации едкого натра, содержащегося в отжимной щелочи, медленнее идет превращение сероуглерода в сероводород, что замедляет процесс созревания вискозы.

Для снижения объема кислых стоков первоочередное значение имеет организация противоточной промывки и регенерация пластификационной ванны [48, 49]. Реализация этих мероприятий позволяет уменьшить поступление серной кислоты, сульфатов натрия и цинка в сточные воды на 50 - 60%. Объем кислотно-цинковых стоков в значительной мере зависит от надежности оборудования, трубопроводов и запорной арматуры. Это связано с большой агрессивностью осадительной и пластификационной ванн. Вследствие частых неполадок в работе оборудования и утечек из трубопроводов на кислотной станции объем стоков возрастает на 30% [50]. На одном из

производств выполнен статистический анализ центробежных насосов /51/. Вероятность безотказной работы насосов в течение нормативного срока оказалась равной 70 – 74%. Каждый выход насоса сопровождался потерями технологических растворов. Для устранения потерь растворов требуется повысить надежность работы всего оборудования: коэффициент надежности должен быть не ниже 99%. Необходимы также соответствующие проектные разработки, обеспечивающие полный сбор и утилизацию технологических растворов во время чистки и ремонта оборудования и трубопроводов.

Основными примесями в стоках (см. табл. 11), которые оказывают вредное воздействие на окружающую среду и содержание которых строго нормируется, являются: цинк, сероуглерод, сероводород, целлюлоза, а в случае производства высокомолекулярного волокна – ПАВ и модификаторы. В первичных кислых стоках, поступающих на очистные сооружения предприятий, содержание цинка достигает 120 – 400 мг/л. Содержание сероуглерода в щелочных и кислых стоках достигает 60 – 150 и 3 – 11 мг/л соответственно. В то же время содержание цинка в водоемах рыбохозяйственного пользования не должно превышать 0,01 мг/л, а предельно допустимая концентрация сероуглерода равна 1 мг/л.

Наличие в сточных водах целлюлозы, которая относится к числу легко окисляющихся органических соединений, приводит к снижению концентрации кислорода в водоемах ниже установленной нормы – 6 мг/л. Содержание окисляемых соединений в воде характеризуют по показателю химического или биохимического потребления кислорода – соответственно ХПК и БПК, которые характеризуют количество кислорода (мг), расходуемое на окисление примесей, содержащихся в 1 л воды, в стандартных условиях. Зависимость ХПК и БПК от концентрации вискозы в сточных водах показана на рис. 22. В водоемах рыбохозяйственного назначения БПК не должно превы-

Таблица 11

Состав сточных вод (концентрация примесей, мг/л) /52/

Вещество	Первичные щелочные стоки	Первичные кислые стоки	После механико-химической очистки	После фильтрации	После биологической очистки	Предельно допустимые концентрации в водах	
						санитарно-бытового водопользования	рыбно-хозяйственных вод
1	2	3	4	5	6	7	8
NaOH	800-1200	-	-	-	-	-	-
H ₂ S	20-60	10-20	1-5	0,5-2	-	Не допускается	
	60-120	30-110	5-15	2-5	-	1,0	1,0
Целлюлоза	200-1000	20-50	100-250	50-150	-	-	-
ПАВ и модификаторы	5-50	30-80	20-80	15-70	5-10	1,0-5	0,1-5
H ₂ SO ₄	-	300-1500	-	-	-	-	-
Zn	-	120-400	5-10	0,5-2,0	0,1-0,5	1,0	0,01

Окончание табл. 11

	1	2	3	4	5	6	7	8
Na_2SO_4	10-30	1000- 2000	1000- 2000	1000- 2000	1000- 2000	1000- 2000	500	Na^+ -120 SO_4^{2-} -100
Взвешенные частицы	100- 200	100- 150	200- 300	50-70	20-30			Увеличение не более 0,25
NaCl	10-40	20-50	15-50	15-50	15-50	350		Na^+ -120; Cl^- -300
pH	12-14	1-2	6,5-7,5	6,5-7,5	6,5-7,5			6,5-8,5
ХПК	1500- 2000	300- 500	200- 300	50-100	10-15	-		0,25
БПК	940- 1300	190- 310	130- 190	30-60	6-9	3,0		3

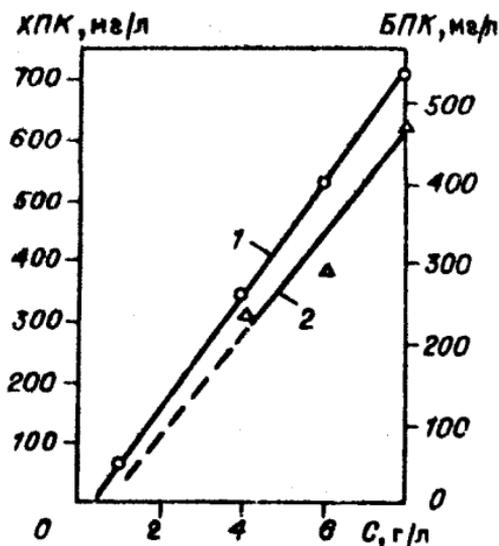


Рис. 22. Зависимость химического потребления кислорода ХПК (1) и биохимического потребления кислорода БПК (2) от концентрации вискозы в сточной воде.

шать 3. Определение БПК для щелочных и кислых стоков затруднено, поэтому вначале определяют значение ХПК, которое для указанных стоков соответственно равно 1500 – 2000 и 300 – 500 мг/л. Затем делят на коэффициент пересчета, равный 1,6, и получают значения БПК равные 940 – 1300 и 190 – 360 мг/л соответственно /53/.

Содержание ПАВ и модификаторов при производстве обычного вискозного волокна не превышает 10 – 30 мг/л, а в случае получения высокомолекулярного волокна при не-

полной декантации из осадительной ванны оно достигает 60 – 120 мг/л.

Щелочные стоки содержат до 800 – 1200 мг/л щелочи (в пересчете на едкий натр). Содержание серной кислоты в кислых стоках обычно колеблется в пределах 300 – 1500 мг/л. В связи с повышением минерализации вод в открытых водоемах за счет промышленных сбросов приобретает все большую важность содержание сульфатов и хлоридов. Оно регламентируется предельно допустимыми концентрациями вредных веществ в воде водоемов санитарно-бытового водопользования и требованиями к составу и свойствам воды водоемов и пунктов питьевого и культурно-бытового водопользования. Содержание сульфата натрия в стоках не должно превышать 500 мг/л.

В связи со сложным составом сточных вод вязко-рых производств процесс их очистки является многостадийным. Обычно выделяют стадии механо-химической очистки, фильтрации и биологической (биохимической) очистки (см. табл. 11). Предложено большое число методов очистки от отдельных загрязнений. При том или ином сочетании этих методов изменяется последовательность стадий и сама технологическая схема очистки. Поэтому целесообразно рассмотреть отдельно методы, рекомендуемые для очистки от основных компонентов загрязнений.

4.2. Очистка стоков от цинка

Цинк является наиболее вредным компонентом в сточных водах. Вместе с тем он дефицитен, поэтому очистку цинксодержащих стоков стремятся осуществить одновременно с наиболее полной регенерацией этого вещества. Известны следующие методы очистки стоков и регенерации цинка: реагентный, ионообменный и экстракционный.

Реагентный способ заключается в обработке цинкодержащих стоков веществами (реагентами), взаимодействующими с ионами цинка с выделением его в осадок, из которого цинк затем регенерируется. В качестве реагентов – осадителей могут быть использованы гидроксид кальция (известковое молоко), карбонат натрия, гидроксид натрия, сульфид натрия и фосфорная кислота. Наиболее широкое распространение получили гидроксид кальция и карбонат натрия /54/.

На рис. 23 показана эффективность действия различных реагентов, выраженная через остаточную концентрацию ионов цинка в зависимости от pH среды при обработке /55/. Наиболее сильным осаждающим действием

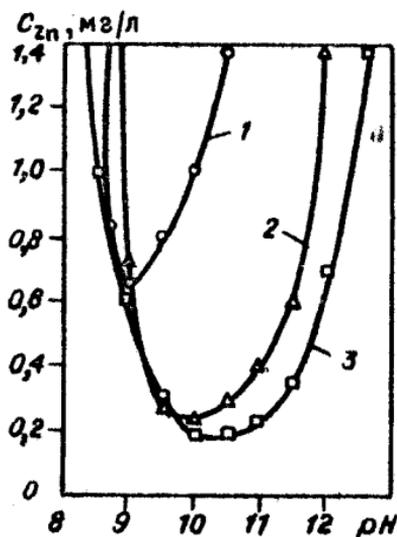
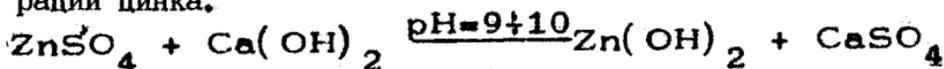


Рис. 23. Зависимость остаточной концентрации цинка в очищенном стоке от pH при обработке стоков: 1 – кальцинированной содой; 2 – гидроксидом натрия; 3 – известковым молоком.

обладает гидроксид кальция (3 - 10%). При pH 10 остаточная концентрация цинка в воде не превышает 0,18 мг/л. При обработке гидроксидом натрия наиболее низкая остаточная концентрация (0,22 мг/л) достигается также при pH 10. Осаждение карбонатом натрия является наименее эффективным (достигаемая остаточная концентрация 0,65 мг/л при pH 9). Повышение или понижение pH приводит к резкому возрастанию остаточной концентрации цинка.



Расход извести Q_{CaO} в пересчете на оксид кальция может быть рассчитан по формуле /55/:

$$Q_{\text{CaO}} = d (0,57 C_{\text{H}_2\text{SO}_4} + 0,86 C_{\text{Zn}^{2+}} + A),$$

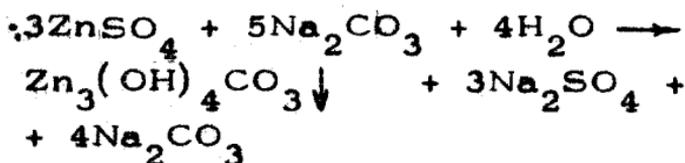
где d - коэффициент, учитывающий полноту реакций, равный 1,2;

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}, C_{\text{Zn}^{2+}}$ - концентрации серной кислоты и цинка соответственно; A - дополнительный расход CaO для обеспечения оптимальных условий осаждения, равный 0,15 - 0,20 г/л.

Удаление цинка из сточных вод путем обработки известью является наиболее экономичным способом. Однако методы регенерации цинка из осадков лишь недавно были реализованы на практике /57, 58/. Известковый метод нашел применение для очистки стоков со сравнительно низким содержанием цинка (0,10 - 0,15 г/л), образующимся при производстве вискозного волокна обычного типа. В связи с дефицитом извести и ее низким качеством вместо нее можно применять отходы карбидного производства /54, 59/.

При производстве высокопрочных и высокомодульных волокон, когда применяется осадительная ванна с высоким

содержанием цинка, его осаждение и регенерацию рекомендуют проводить содовым методом /60, 61/. При этом образуется малорастворимый основной карбонат цинка, выпадающий в осадок:



Как было показано на рис. 23, осаждение цинка при обработке карбоната натрия менее эффективно, чем при обработке гидроксидом натрия. Поэтому осаждение рекомендуется проводить в две стадии. На первой стадии основную массу серной кислоты нейтрализуют карбонатом натрия, а на второй (с целью максимального осаждения цинка) добавляют гидроксид натрия. В этом случае расход реагентов рассчитывают по формулам:

$$\begin{aligned} \cdot Q_{\text{Na}_2\text{CO}_3} &= 1,1 C_{\text{H}_2\text{SO}_4}; \\ \cdot Q_{\text{NaOH}} &= 0,9 C_{\text{CO}_2} + 1,2 C_{\text{Zn}^{2+}} + A, \end{aligned}$$

где $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, C_{CO_2} , $C_{\text{Zn}^{2+}}$ — концентрации серной кислоты, диоксида углерода и ионов цинка в сточной воде; A — расход карбоната натрия на взаимодействие с примесями, равный 0,2 — 0,3 г/л.

Для снижения расхода гидроксида натрия между стадиями целесообразно провести отдувку диоксида углерода. Осаждение основной соли протекает медленно. Скорость процесса экстремально зависит от температуры /62/ (рис. 24).

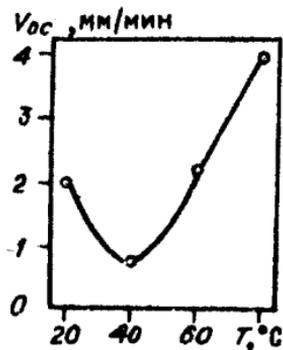


Рис. 24. Зависимость скорости осаднения основного карбоната цинка от температуры.

При 20 °C осадок образуется со скоростью 2 мм/мин. Повышение температуры до 40 °C приводит к снижению осаднения до 0,8 мм/мин, при дальнейшем повышении температуры скорость осаднения вновь возрастает до 4 мм/мин при 80 °C. Скорость осаднения, как скорость любого фазового процесса, может быть повышена путем введения "затравок" – суспензии, содержащей осадок /45/.

В кислых цинксодержащих стоках содержатся в значительных объемах примеси солей двухвалентного железа. Для его удаления вначале проводят нейтрализацию стоков до pH 5,5 – 6,0 и добавлением окислителя, предпочтительно пероксида водорода, переводят ионы двухвалентного железа в трехвалентное, которое выпадает в отстойниках в виде гидроксида трехвалентного железа. Отделение осадка гидроксида трехвалентного железа – технически сложная операция и значительно влияет на выход цинка при регенерации /45/. Добавляемый перок-

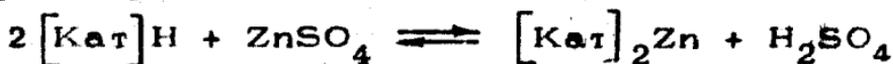
сид водорода расходуется на окисление других примесей: целлюлозы, серных соединений. Поэтому удалять железо окислением целесообразно при переработке основной соли.

Очистка сточных вод комбинированной обработкой Na_2CO_3 и NaOH , хотя и является более дорогой операцией по сравнению с очисткой известковым методом, имеет важное преимущество: получаемый продукт можно непосредственно или после некоторой дополнительной очистки использовать в производстве. Известковый осадок содержит большое количество примесей, и регенерация из него цинка возможна лишь с использованием методов, применяемых в металлургической промышленности.

Для осаждения цинка можно использовать также сульфид натрия. Осаждение сульфида цинка начинается в кислой среде при pH 1,5 и полностью завершается при pH 2,3 - 2,5. Произведение растворимости сульфида цинка оставляет $1,6 \cdot 10^{-24}$, т.е. он практически нерастворим в воде. Поскольку гидроксид трехвалентного железа осаждается при pH более 4, выделяющийся в осадок сульфид цинка имеет высокую степень чистоты. Однако применение сульфида натрия не получило широкого распространения вследствие его токсичности и трудностей, возникающих при переработке сульфида цинка. Этот метод применяют лишь как вспомогательный для достижения глубокой степени очистки, когда основная масса цинка удалена обработкой гидроксидом кальция или карбонатом натрия.

В работе /63/ предлагается проводить очистку фосфорной кислотой. Было изучено влияние на процесс осаждения начальных концентраций фосфорной кислоты и цинка. При pH 8 и отношении $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Zn} = 0,5$ степень очистки от цинка достигает 99,9%.

И о н о о б м е н н ы й с п о с о б о ч и с т к и
включается в улавливание ионов цинка на катионитах. Процесс протекает в соответствии с уравнением:



Для этих целей используют сильноокислые катиониты, содержащие сульфогруппы, КУ - 1 и КУ - 2 или слабоокислые катиониты, содержащие карбоксильные группы, КБ - 2 и КБ - 4 .

Как следует из приведенного выше уравнения, повышенная концентрация серной кислоты приводит к сдвигу реакции влево и малой обменной емкости. Поэтому процесс предлагается проводить при pH 5,5 - 6,0. Обменная емкость сильноокислых катионитов зависит от содержания Na_2SO_4 в воде. При повышении концентрации сульфата натрия от 1 до 20 г/л обменная емкость катионита КУ - 2 снижается в 8 раз /64/. В то же время повышенная минерализация сточных вод не влияет на обменную емкость слабоокислотных катионитов. Так например, при очистке стока, содержащего 1050 мг/л цинка и 18,5 г/л сульфата натрия, ионообменной смолой КБ - 2, имеющей емкость по отношению к цинку 4,2 мг-экв/г, получали элюат с концентрацией цинка 30 - 35 г/л. Десорбцию проводили 10%-ым раствором H_2SO_4 /64/.

Предложено /65/ проводить комплексную очистку сточных вод с последовательным катионированием и анионированием в комбинации с электродиализом и биохимической очисткой. Однако ионообменный метод имеет ряд недостатков, ограничивающих его применение /66/. Перед катионированием вода должна быть тщательно очищена от взвешенных частиц во избежание закупорки пор в гранулах ионообменной смолы. Недопустимо также высокое содержание в воде ионов поливалентных металлов: железа, кальция, магния, снижающих обменную емкость катионита. Определенные трудности вызывает нейтрализация серной кислоты перед катионированием. Растворимые в кислой среде примеси выпадают в осадок, что приводит к повышению концентрации взвешенных частиц. Кроме того, недостатком этого способа является повышенный расход реагентов (Na_2CO_3 , NaOH) на нейтрализацию. В связи с этим ионообменный способ не нашел широкого

применения в производственной практике. По-видимому, этот метод может быть эффективен при очистке от цинка некоторых локальных цинксодержащих стоков /67, 68/, например оборотной воды с отделочных машин формовочно-отделочных агрегатов, избытка пластификационной ванны и кислого конденсата.

Экстракционный метод очистки сточных вод от цинка является одним из наиболее перспективных. Среди большого числа экстрагентов, рекомендуемых для извлечения соединений цинка /69/, эффективным оказался 20 - 40%-ый раствор ди-2-этилгексафосфорной кислоты (Д2ЭГФК) в керосине /70/. На рис. 25 показана зависимость степени извлечения цинка от числа экстракций. После двух экстракций степень извлечения составляет 98,5, после четырех - 99,5%. Исходный раствор содержал 1200 мг/л цинка; концентрация Д2ЭГФК в керосине 20%. Соотношение объема экстрагента к воде 1 : 1; продолжительность каждой экстракции 2 - 3 мин. Частота вращения мешалки 1200 об/мин.

Эффективность экстракции зависит от pH очищаемой воды.

На рис. 26 показана зависимость степени извлечения цинка от pH для концентрации Д2ЭГФК в керосине, равной 10 - 40%.

При концентрации 10% максимальная степень извлечения не превышает 62 - 65%. При повышении концентрации до 30 - 40%, начиная с pH 3, степень извлечения достигала 85 - 95%.

Для промышленного осуществления метода рекомендуется экстракционный аппарат, обеспечивающий четыре - пять теоретических ступеней контакта фаз. Для реэкстракции цинка из керосинового раствора Д2ЭГФК применяли осадительную ванну или 15%-ый раствор серной кислоты. Степень обратного извлечения цинка 85 - 90%.

Дополнительным способом очистки сточных вод от

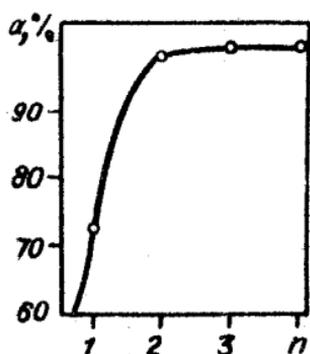


Рис. 25. Зависимость степени извлечения цинка от числа экстракций.

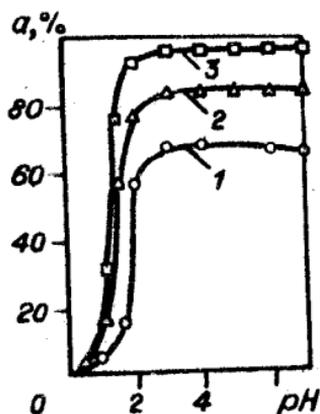


Рис. 26. Зависимость степени извлечения цинка α от pH среды при экстракции растворами Д2ЭГФК в керосине: 1, 2, 3 - 10%, 20% и 40% -ый раствор соответственно.

цинка можно рассматривать биологическую очистку. Установленными нормами допускается подача сточных вод на сооружения биологической очистки с содержанием цинка не выше 2 мг/л, хотя имеются данные /71/, что ПДК может достигать 60 мг/л, при этом очистка проходит достаточно эффективно.

Удаление цинка из стоков при биологической очистке происходит за счет прямой сорбции поверхностью активного ила. Общее количество сорбированного цинка достигает 10 % от массы сухого вещества ила. В табл. 12 показана зависимость степени поглощения цинка от концентрации активного ила в аэротенке и цинка в стоках.

Как видно из данных таблицы, с повышением концентрации ила с 2 до 4 г/л сорбция возрастает при концентрации цинка в стоке 0,2 мг/л с 20 до 70 %, а при более высокой исходной концентрации цинка (1 - 5 мг/л) - с 65 до 85 %. При обследовании биологических очистных сооружений было показано, что в аэротенках содержание цинка снижается с 2,5 - 12,0 до 0,5 - 3,0 мг/л, а в прудах-накопителях, где биологические процессы очистки продолжаются, до 0,03 - 0,41 мг/л.

Таблица 12

Степень поглощения цинка в аэротенке в зависимости от концентрации цинка и активного ила

Концентрация ила (сухого вещества), г/л	Степень поглощения цинка (%) при концентрации в стоке		
	0,2 мг/л	0,5 мг/л	1 - 5 мг/л
2	20	55	65
3	30	65	77
4	70	82	85

4.3. Очистка стоков от сероуглерода и сероводорода

Сероуглерод и сероводород из сточных вод можно удалять дегазацией, сорбцией на активированных углях и ионообменных смолах, окислением, термолизом и биохимическим методом.

Дегазация как наиболее простой и доступный метод получила наибольшее распространение. Ее осуществляют в естественных условиях — в отстойниках, совмещая с другими операциями (отстой целлюлозного и цинкового шлама), или в различного рода аппаратах — дегазаторах насадочного, барботажного, пленочного или форсуночного типов. Дегазацию в естественных условиях применяли на ранних стадиях развития вязкозных производств, когда мощности предприятий были невысоки. В некоторых случаях ее применяют на предприятиях и в настоящее время. Недостатками дегазации в естественных условиях являются медленное протекание процесса, повышенная загазованность в окружающей зоне и нерациональное использование земельных угодий. На рис. 27 показана кинетика удаления сероуглерода и сероводорода в открытых отстойниках /46/. Дегазация, особенно сероуглерода, протекает медленно и завершается не ранее чем через 5 — 7 сут.

Более перспективным является применение дегазаторов насадочного или барботажного типа /56/. Причем для сточных вод, содержащих взвешенные вещества в количестве более 50 — 80 мг/л, предпочтительнее использовать дегазаторы барботажного типа. Применяют вакуумные и напорные аппараты. Первые сложнее конструктивно, но имеют ряд преимуществ: получается более концентрированная газоздушная смесь, которую легче регенерировать; снижается загазованность рабочего пространства; в меньшей степени происходит окисление сероводорода воздухом. Высота барботажного слоя в дегазаторе 1,5 — 3,0 м.

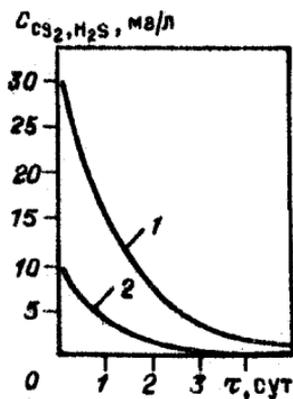


Рис. 27. Кинетика удаления сероуглерода (1) и сероводорода (2) при естественной дегазации

Зависимость остаточной концентрации сероуглерода и сероводорода от продолжительности барботажа в аппарате напорного типа при различной интенсивности подачи воздуха приведена на рис. 28. Эффективность дегазации существенно зависит от объема подаваемого воздуха. При увеличении подачи воздуха до $120 \text{ м}^3 / \text{м}^2 \cdot \text{ч}$ продолжительность дегазации не превышает 10 мин. Концентрация сероуглерода при этом снижается с 100 до 10 мг/л, а сероводорода — с 20 до 5 мг/л.

Дегазация в аппаратах вакуумного типа менее чувствительна к количеству подаваемого воздуха, если она проводится в режиме кипения. При увеличении подачи воздуха свыше $5 \text{ м}^3 / \text{м}^2 \cdot \text{ч}$ интенсивность процесса не повышается. Во время проведения процесса поддерживают

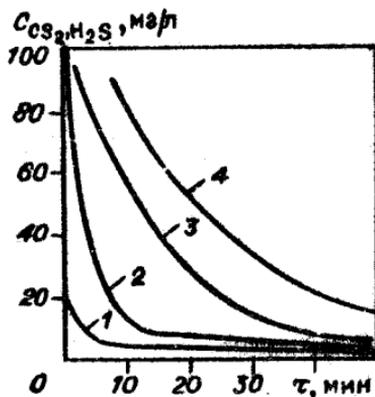


Рис. 28. Дегазация сероводорода (1) и сероуглерода (2 - 4) при различной подаче барботирующего воздуха, $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$

температуру не ниже 30°C и вакуум 21 кПа. Количество подаваемого воздуха определяется условиями взрывоопасности. В связи с этим концентрация сероуглерода в газовой смеси не должна превышать $17 \text{ г}/\text{м}^3$. Степень дегазации достигает $95 - 98\%$.

Метод сорбции активированным углем требует предварительной тщательной очистки воды от взвешенных частиц. Поэтому он находит применение для локальной очистки стоков от сероуглерода и сероводорода в сероуглеродном производстве, сбрасываемой пластификационной ванны, оборотной промывной воды и циркуляционных растворов при обезвоздушивании вискозы и дегазации осадительной ванны [56]. Адсорбционная емкость угля AP-3 по сероуглероду достигает 20% от массы угля. Она зависит от температуры, pH

среды и концентрации солей. При повышении температуры воды с 30 до 65 °С степень очистки уменьшается с 97 до 60%.

Динамическая активность угля, выражаемая через удельный объем раствора, прошедшего через олоя высотой 25 м до проскока 3 - 4 мг/л, также зависит от pH среды, температуры и концентрации сероводорода в стоке. На рис. 29 показано влияние pH среды на динамическую активность угля. С увеличением высоты олоя количество

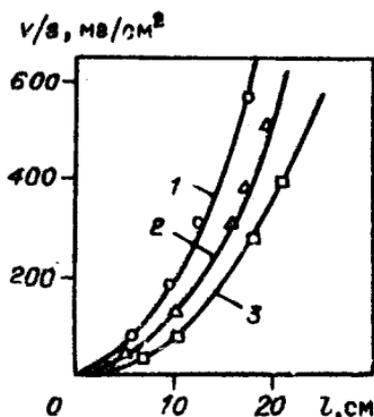


Рис. 29. Влияние pH среды на динамическую активность угля по сероуглероду: 1 - pH 1; 2 - pH 5; 3 - pH 7,5 (V/S - удельный объем раствора; l - высота слоя)

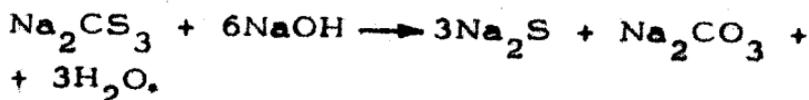
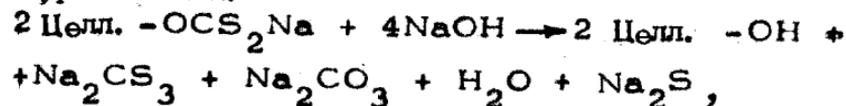
очищенной воды при низких значениях pH (1,0 - 2,0) возрастает значительно быстрее, чем в области нейтральных значений pH (около 7,0 - 7,5). Уменьшение сорбционной способности при низких pH, по-видимому, связано с уменьшением степени диссоциации дитиосульфной кисло-

ты, сдвигом равновесия в сторону ее недиссоциированного ангидрида (сероуглерода), обладающего большей адсорбционной способностью к активированному углю. Аналогичным образом влияет и сульфат натрия. Повышение его концентрации до 100 г/л приводит к десольватации растворенного сероуглерода и повышению сорбционной способности угля. Противоположное влияние оказывает сероводород. При его содержании в стоке 45 ммоль/л количество сероуглерода, адсорбируемого до проскока, снижается с 5,2 до 4,3 ммоль/см².

Метод химического окисления применяют, главным образом, для доочистки воды от сероводорода. В качестве окислителей используют хлор, пероксид водорода, озон или кислород воздуха в присутствии катализаторов. Наиболее экономичными и удобными являются методы окисления с применением озона и каталитического окисления кислородом воздуха. В нейтральных или кислых средах продуктом окисления преимущественно является элементарная сера. При pH более 6 образуется тиосульфат, а при pH более 12 – сульфит /1, с. 233/.

В качестве электролита применяют раствор поваренной соли (20 – 50 г/л). Электродами могут служить также цинковые пластины. Степень очистки стоков этим методом составляет 98 – 100 %.

Метод термоллиза /72/ основан на омылении ксантогената и тритиокарбоната, содержащихся в вязком стоке, в щелочной среде при 50 – 90 °С в течение 30 – 90 мин. Процесс протекает в соответствии с уравнениями:



Весь сероуглерод, свободный и содержащийся в ксантогенате и тритиокарбонате, превращается в сульфид, который затем используется для осаждения цинка из кислотных цинксодержащих стоков. Для нагрева предлагается использовать тепло газов, отходящих от контактных выпарных аппаратов для осадительной ванны.

Биохимический метод очистки стоков от сероуглерода и сероводорода /45, 71/ является наиболее перспективным для очистки вязких стоков. Вязкие стоки после очистки от грубых примесей направляются непосредственно в аэротенки, где смешиваются с другими стоками и подвергаются биохимическому окислению. Сероуглерод и сероводород в вязких стоках находятся в связанной форме и достаточно полно перерабатываются предварительно адаптированным активным илом. Концентрация активного ила 1,5 – 3,5 г/л; продолжительность обработки 1 – 3 ч; расход воздуха 15 – 20 м³/м³.

Недостатком способа является вывод из оборота щелочи, содержащейся в вязком стоке, и обусловленный этим несколько более высокий расход извести или карбоната натрия на нейтрализацию кислых стоков. Этот недостаток компенсируется рядом преимуществ: отпадает необходимость отстоя и складирования, целлюлозного осадка, снижаются эксплуатационные затраты, резко снижается загазованность воздуха.

4.4. Очистка стоков от целлюлозы

Целлюлоза содержится в щелочных и кислых стоках в виде гемицеллюлозы и деструктурированной целлюлозы с СП, равной 280 – 450. В щелочные стоки вносятся гемицеллюлоза от диализаторов, после отстоя и фильтрации отжимной щелочи с отработанным десульфурационным раствором, а также целлюлоза с СП 280 – 450 в виде отхо-

дов вискозы после промывки фильтров и аппаратуры. В кислые стоки гемицеллюлоза поступает с потерями осадительной и пластификационной ванны, а также при сбросе отработанных отделочных растворов. Практически вся целлюлоза находится в растворенном состоянии. Растворимость целлюлозы из отходов вискозы обусловлена содержанием в ней ксантогенатных групп, а растворимость гемицеллюлозы — низкой молекулярной массой. Присутствие целлюлозы в сточных водах вискозных производств является основной причиной высоких значений ХПК и БПК. Очистка стоков от целлюлозы производится двумя методами: осаждением и окислением.

Метод осаждения получил наиболее широкое распространение /46/. Потеря растворимости целлюлозы достигается путем нейтрализации щелочи и разложения ксантогената. Нейтрализацию производят кислотой, содержащейся в кислых стоках. На рис. 30 показана зависимость периода коагуляции (времени осаждения) от pH среды для стоков с разной концентрацией целлюлозы. Продолжительность осаждения резко уменьшается при снижении pH с 3 до 2. Для стоков, содержащих 300 — 1000 мг/л целлюлозы при 20 °С, она составляет 10 — 20 мин. С повышением температуры обработки период коагуляции уменьшается (рис. 31). Так например, если при 10 °С он равен 15 — 20 мин, то при повышении температуры до 30 — 40 °С время, необходимое для начала осаждения, уменьшается до 3 — 5 мин.

Выпадающий осадок хлопьевидный и содержит до 98 — 99% воды. Обезвоживается осадок очень медленно: через 10 сут. его влажность падает лишь до 92% и в дальнейшем обезвоживание практически прекращается. Характеристика целлюлозных осадков /57/ приведена в табл. 13.

Как видно из приведенных в таблице данных, помимо целлюлозы в осадках содержится 2,5 — 3,0% кальция и магния, 5 — 7% диоксида кремния и около 0,5% окси-

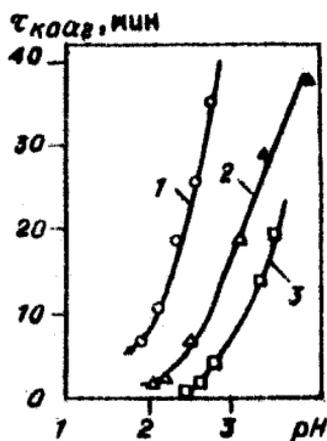


Рис. 30. Зависимость периода коагуляции целлюлозы от pH при равном содержании целлюлозы в стоке (мг/л): 1 - 300; 2 - 1000; 3 - 1500.

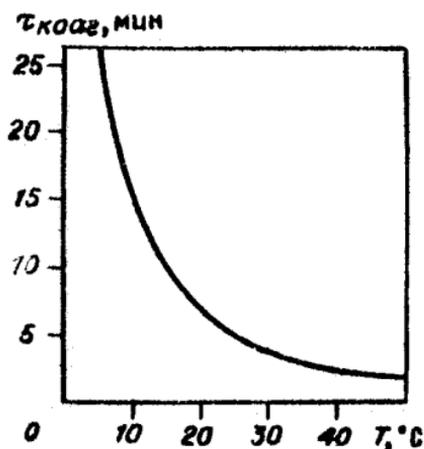


Рис. 31. Зависимость периода коагуляции целлюлозы от температуры обработки.

дов алюминия и железа в пересчете на сухое вещество,

Таблица 13

Характеристика осадков, образующихся при осаждении целлюлозы и цинка карбонатом натрия и известью, при различных методах осаждения

Показатель	Метод		
	целлюлозный	оодовый	известковый
Влажность, %			
свежеосажденного осадка	98 - 99	95 - 98	98 - 99
в шламонакопителе	92 - 95	82 - 85	85 - 90
Содержание, (% от сухого вещества)			
цинк	-	40 - 50	5 - 20
кальций и марганец	2,5 - 3,0	0,2 - 0,5	20 - 35
диоксид кремния	5 - 7	5 - 6	20 - 30
оксиды алюминия и железа	0,5	0,5 - 1,0	1 - 4
целлюлоза	85 - 90	15 - 25	25 - 40

Показатель ХПК в щелочных вискозных стоках равен 1500 - 2000. После осаждения он уменьшается до 300 - 400. Высокое остаточное значение ХПК объясняется неполным осаждением гемиллюлоз, а также присутствием окисляющихся сернистых соединений (H_2S, SO_2). Дополнительное снижение ХПК достигается биохимическим окислением.

4.5. Очистка стоков от поверхностно-активных веществ и модификаторов

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) и модификаторы в значительных количествах (40–80 мг/л) поступают в сточные воды при производстве высокомолекулярных волокон. На производствах обычного вискозного волокна загрязнение ПАВ происходит вследствие неудовлетворительного проведения отделки и авиважной обработки. На авиважную обработку поступает недостаточно промытое волокно, что приводит к загрязнению авиважного раствора, который приходится периодически сбрасывать в канализацию. Перед авиважной обработкой волокно подвергают более слабому отжиму, чем после обработки, в результате чего объем авиважного раствора увеличивается, и его избыток также периодически приходится сбрасывать в канализацию.

ПДК для модификаторов – оксиэтилированного ами-на (оксамин – Л – 15, бероль виско – 31, этамин С25) и полиэтиленгликоля (ПЭГ – 1500) – имеет достаточно низкое значение: соответственно 0,2 и 5,0 мг/л; для авиважного препарата стеарокса – 6 она составляет 0,01 мг/л.

Для очистки сточных вод от ПАВ можно применять различные методы: сорбцию на активированных углях и ионообменных смолах; осаждение с применением флокулянтов; флотацию, химическое и биохимическое окисление [73]. Наиболее прогрессивной является биологическая очистка. Однако для предотвращения подавления жизнедеятельности микроорганизмов ее можно применять для очистки сточных вод только с определенным содержанием ПАВ, как правило, не выше 40–60 мг/л, а в некоторых случаях (оксиэтилпроизводные фенолов) – не вы-

ше 20 - 25 мг/л. Кроме того, в присутствии значительных количеств ПАВ наблюдается сильное пенообразование, что также затрудняет протекание биохимических процессов. Поэтому производят комбинированную очистку: на первой стадии методами локальной очистки снижают концентрацию ПАВ до необходимого предела, а окончательную доочистку ведут биохимическим методом.

Сорбционный метод является наиболее эффективным /74, 75/. В качестве сорбентов испытаны активированный уголь БАУ, катионит КУ - 1, анионит АВ - 17 - 17 и высококремнистый цеолит - клиноптилолит. Очистке подвергали сточные воды, содержащие 200 - 400 мг/л наиболее часто применяемых модификаторов: виско - 31, виско - 314 и ПЭГ - 35. Время защитного действия сорбентов при скорости потока $0,76 \text{ м}^3 / (\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ и проскоковой концентрации 30 мг/л, а также их динамическая активность представлены в табл. 14.

Наиболее эффективным по продолжительности защитного действия и динамической активности является активированный уголь. Он универсален по отношению к различным видам модификаторов, в то время как катиониты и аниониты обладают лучшей сорбционной способностью преимущественно к ПЭГ - 35 или оксиэтилированным аминам. Клиноптилолит обладает заметной активностью только по отношению к ПЭГ - 35. Локальной очистке сорбционными методами следует подвергать отработанные промывные воды или избыток обрасываемой пластификационной ванны с высоким содержанием ПАВ.

Метод осаждения ПАВ с помощью флокулянтов особенно эффективен для удаления ПЭГ - 35 из пластификационной ванны - степень извлечения достигает 80% /76/. Для оксиэтилированных аминов этот показатель равен 50%. В качестве флокулянта применяли активную кремниевую кислоту, которая в кислой среде образует хлопьевидный осадок с развитой поверхностью, несущей отрицательный заряд.

Таблица 14

Время защитного действия (в числителе) и динамическая активность различных сорбентов (в знаменателе)

Характеристика сорбента	Виско - 31	Виско - 314	ПЭГ - 35
Активированный уголь БАУ	46,0/3,5	80,8/6,2	66,4/5,1
Катионит КУ - 1	37,0/2,8	12,0/0,9	100/7,6
Анионит АВ - 17 - 17	47/ 3,6	50/3,8	0/0
Клинноптилолит	1,8/0,7	2,6/0,39	4,6/0,69

Флотационный метод /77/ с использованием пневмомеханического принципа флотации позволяет удалить из сточных вод до 78 – 85% таких ПАВ и модификаторов, как ПЭГ-35, виско-31, спин-656.

4.6. Очистка стоков от сульфатов и хлоридов

Содержание сульфатов и хлоридов в открытых водоемах не должно превышать 500 и 350 мг/л соответственно. Примеси этих веществ в воде в значительной мере природного происхождения. Предельно допустимые сбросы (ПДС) сульфатов и хлоридов устанавливают для производств, исходя из указанной выше нормы с учетом содержания сульфатов и хлоридов в воде водоема, наличия других промышленных и природных источников поступления солей и т. д.

В вискозном производстве сульфаты поступают в сточные воды с отработанными промывными водами, потерями осадительной и пластификационной ванны, а также сбросами глауберовой соли при недостаточных мощностях установок по кристаллизации и обезвоживанию сульфата натрия. Источником поступления хлоридов почти исключительно являются ионообменные водоумягчительные установки.

Очистка сточных вод от сульфатов и хлоридов по существу является одним из способов деминерализации (опреснения) воды /78/. Получили широкое распространение три метода опреснения воды: дистилляция, электродиализ, ионный обмен. Ведутся интенсивные исследования по применению гиперфильтрации (обратный осмос) и кристаллогидратного способа. Метод дистилляции экономически выгоден при содержании солей выше 15 – 20 г/л. Он широко реализуется при выпарке пластификационной ванны. Электродиализ применяют при concentra-

ции солей от 1 до 15 г/л. Наконец, при концентрации ниже 1 г/л оправданно применение ионообменного метода.

Метод электродиализа заключается в концентрировании солей в ячейках, образуемых анион- и катионо-обменными мембранами под воздействием электрического потенциала. Схема электродиализной установки приведена на рис. 32.

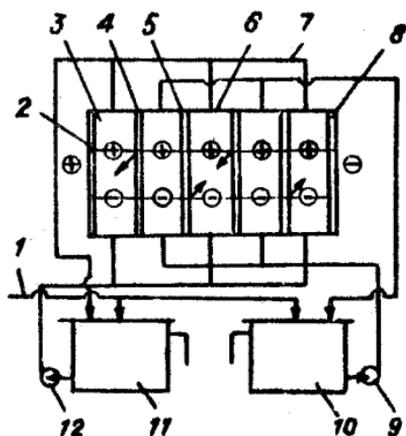


Рис. 32. Схема очистки сточных вод от солей методом электродиализа: 1 — линия подачи сточной воды; 2 — анод; 3 — электродиализатор; 4 — анионообменная мембрана; 5 — катионообменная мембрана; 6 — рассольная ячейка; 7 — диалогатная ячейка; 8 — катод; 9, 12 — насосы; 10, 11 — баки для диалогата (очищенной воды) и рассола соответственно.

Электродиализатор 3 состоит из анода и катода 8, между которыми расположены рассольные 6 и диэлоатные 7 ячейки. Через ячейки циркулирует концентрированный раствор солей – рассол, являющийся отходом процесса, и диэлоат-опресненная вода, являющаяся целевым продуктом процесса. В процессе очистки стоков в рассольных ячейках происходит накапливание анионов, в то время как раствор (диэлоат) в соседних ячейках становится менее концентрированным. Концентрация солей в обоих растворах регулируется подачей воды с повышенной минерализацией и отбором рассола и диэлоата. Концентрация солей в рассоле составляет 20 – 40 г/л, и при необходимости рассол может быть подвергнут дальнейшей переработке путем выпаривания. Концентрация солей в диэлоате определяется требованиями к воде и расходом электроэнергии.

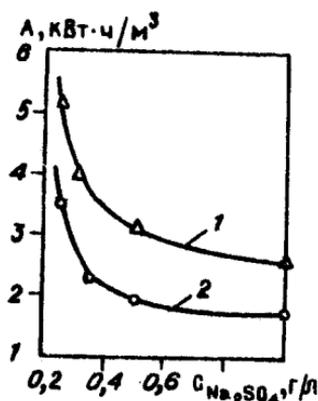


Рис. 33. Зависимость расхода электроэнергии от концентрации сульфата натрия в очищенной воде $C_{Na_2SO_4}$ при напряжениях на электродах 450 (1) и 350 В (2)

На рис. 33 показана зависимость расхода электроэнергии от концентрации сульфата натрия в очищенной воде при разности потенциалов на электродах 450 и 350 В /60/. Резкое возрастание расхода электроэнергии наблюдается при концентрации сульфата натрия ниже 0,5 г/л.

И б н о о б м е н н ы е м е т о д ы о ч и с т к и от сульфатов и хлоридов /61/ рекомендуется использовать при реализации замкнутых водооборотных циклов, которые будут рассмотрены ниже.

4.7. Технологические схемы очистки стоков. Аппаратура

Рассмотренные выше методы очистки стоков от отдельных загрязнений реализуются в различных технологических схемах, отличающихся между собой последовательностью, полнотой выполнения очистки и аппаратурным оформлением /46/. В большинстве схем предусматривается в начальной стадии нейтрализация щелочных стоков кислотами /45/. Пример такой схемы представлен на рис. 34.

Щелочные стоки смешиваются с кислотами в смесителе до pH 2,0 - 2,5 и поступают в отстойник 2, где происходит разложение ксантогената целлюлозы и побочных сернистых продуктов. Целлюлоза выпадает в осадок, а выделяющийся сероуглерод и сероводород дегазируют естественным способом в открытых отстойниках или в дегазаторах барботажного типа. Целлюлозный остаток, состав которого приведен в табл. 13, сильно обводнен, может транспортироваться по трубам и с помощью илонасоса 3 перекачивается в шламонакопитель 5, который рассчитан на накопление шлама в течение нескольких лет. Целлюлозный шлам может также перерабатываться одним из методов, рассматриваемых ниже.

Очищенный от целлюлозы сток смешивается в смесителе 4 с остальной частью кислого стока, и смесь нейтрализуется известковым молоком до pH 9 - 10.

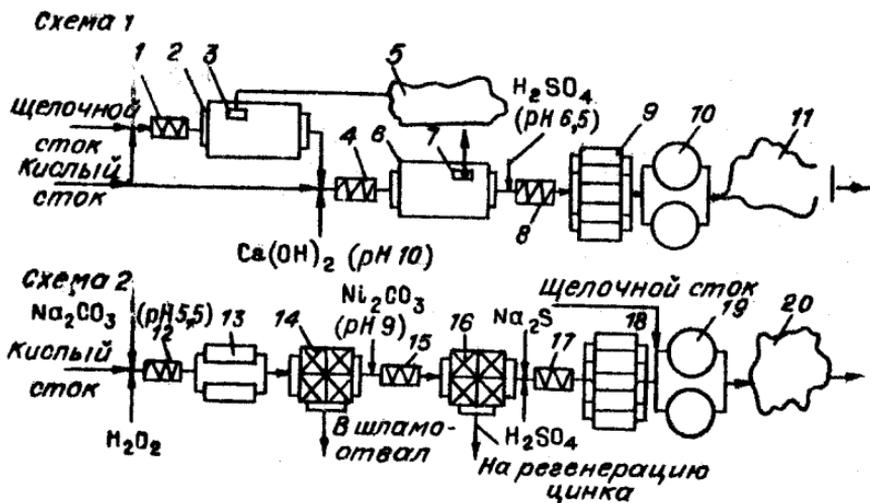


Рис. 34. Технологические схемы очистки сточных вод: 1, 4, 8, 12, 15, 17 – смесители; 2 – отстойник для целлюлозного шлама; 3, 7 – илонасосы; 5 – шламонакопитель; 6 – отстойник известкового шлама; 9, 18 – кварцевые фильтры; 10, 19 – аэротенки; 11, 20 – пруды-накопители; 13 – реактор-дегазатор; 14, 16 – отстойники.

В отстойнике 6 происходит выделение гидроксида цинка, железа и других поливалентных металлов. Известковое молоко, содержащее 5 – 10 % Ca(OH)₂, получают гашением кальция при 30 – 40 °С /79/. Осадок илонасосом 7 перекачивают в шламонакопитель 5. Состав образующегося известкового осадка приведен в табл. 11. Содержание цинка составляет в нем от 5 до 20%, и он может быть

подвергнут переработке. Очищенная вода нейтрализуется серной кислотой или диоксидом углерода /80/ в смесителе 8 до pH 6,5 - 7,5. Она содержит до 5 - 10 мг/л цинка и 100 - 200 мг/л взвешенных частиц и имеет ХПК 200 - 300 (см. табл. 9). Для достижения установленных норм воду подвергают фильтрации на кварцевых фильтрах 9 и биологической очистке в реакторах (аэротенках) 10. Очищенная вода перекачивается в пруд-накопитель 11 и оттуда дозируется в реку.

При высоком содержании цинка в стоках, образующихся при производстве высокомолекулярного волокна, возможен другой вариант технологической схемы очистки (см. схему 2 рис. 34).

Щелочной (вискозный) сток поступает сразу на биологическую очистку /45/ в реакторы 13. Кислый цинк-содержащий сток подвергают вначале нейтрализации содой в смесителе 12 и реакторе - дегазаторе 13 до pH 5,5. Одновременно добавляют пероксид водорода для перевода ионов двухвалентного железа в трехвалентное. Гидроксид железа выпадает в осадок в отстойнике 14 и передается в шламонакопитель. Вода подвергается дополнительной обработке карбонатом натрия в смесителе 15 до pH 9,0 - 9,5. Цинк осаждается в виде основной соли, которую направляют на переработку с целью повторного использования. Вода подкисляется до нейтральной реакции. С целью более полного удаления цинка в смеситель 17 дозируют в небольших количествах сернистый натрий. Далее вода проходит очистку на кварцевых фильтрах 18, в аэротенках 19 и передаются в пруд-накопитель 20.

Надежность эксплуатации очистных сооружений во многом определяется работой фильтров. На биологическую очистку подается вода с содержанием цинка не более 2 мг/л. Обработка реагентами позволяет снизить содержание растворенного цинка до 0,2 - 0,6 мг/л. Однако значительное его количество (до 10 - 50 мг/л) находится в виде взвешенных частиц, которые могут быть удалены при фильтрации.

На рис. 35 показана эффективность работы кварцевого фильтра /81/. Непосредственно после его промывки содержание цинка составляет 2,5 мг/л, затем через 4 – 8 ч работы снижается до 0,5 – 1,0 и в последующем остается примерно на уровне 0,2 – 0,5 мг/л.

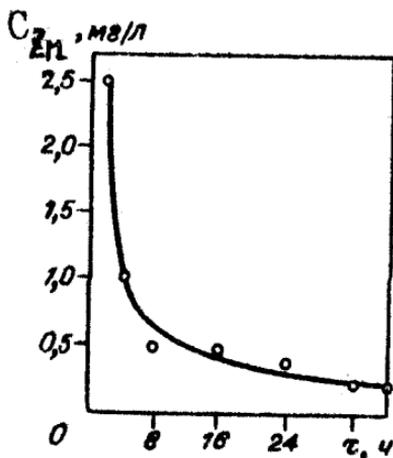


Рис. 35. Зависимость содержания цинка в профильтрованной воде от продолжительности фильтрации.

Применяют кварцевые фильтры размером 12 x 12 м с полезной поверхностью 120 м². Скорость фильтрации составляет 4 – 5 м³/(м². ч); высота фильтрующего слоя 1,5 м. Нижний слой высотой 0,5 м образует частицы гравия размером 16 – 32 мм; далее насыпают 2-3 слоя гравия с частицами размером 4 – 6 мм. Основной фильтрующий слой – кварцевый песок с зернами размером 1 – 2 мм /82/. Более эффективным фильтрующим материалом

является керамзит /83/. Продолжительность фильтрации зависит от пористости материала. Лабораторными испытаниями установлено, что продолжительность цикла фильтрации при использовании керамзита в 1,4 раза больше, чем при применении кварцевого песка. Наилучшей фильтрующей способностью характеризуется гранулированный шлам медно-никелевого производства (продолжительность цикла фильтрации в 2,3 раза выше, чем при применении других материалов).

На поверхности фильтра образуется твердый слой из примесей, которые закупоривают поры и снижают скорость фильтрации. Этот слой не разрушается при нижней промывке. Поэтому рекомендуется проводить сначала верхнюю промывку струями из перфорированных труб со скоростью 5 л/(м²·с) в течение 4–6 мин, а затем нижнюю – со скоростью 16 л/(м²·с) в течение 6–10 мин.

Содержание механически задержанных частиц на высоте фильтрующего слоя не превышает 0,2–0,3% от массы фильтрующего материала. Однако при продолжительной работе фильтров (более 6 месяцев) происходит необратимое зарастание фильтрующего слоя.

На рис. 36 показана зависимость содержания химически связанных примесей от продолжительности работы фильтра. Через 2–3 года эксплуатации "зарастание" фильтра достигает 20–40% от массы фильтрующего слоя. В состав осадка входят отложения карбонатов, гидроксидов и основных солей кальция, цинка, железа и других примесей. Регенерацию фильтра проводят промывкой подкисленной (рН 3–4) водой /84/.

Известно использование фильтров с плавающей загрузкой /81/, в которых для фильтрующего материала используют вспененный полистирол марки ПСБ–С с гранулами размером 0,2–0,6 мм. Схематичное изображение фильтра периодического действия дано на рис. 37. Фильтрующий слой 3 удерживается сверху сеткой 2 из нержа-

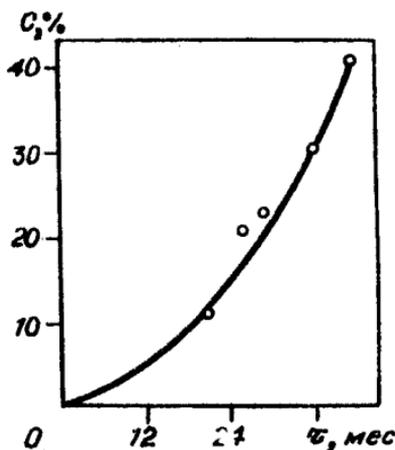


Рис. 36. Содержание химически связанных примесей в фильтрующем слое от продолжительности эксплуатации

веющей стали с размером ячеек 3 x 3 мм. Фильтрация проводится снизу вверх со скоростью 5 – 10 м³/(м²·ч). Содержание цинка в фильтрате не превышает 2 мг/л. Эффективность фильтрации резко снижается при уменьшении рН менее 9. Промывку фильтра производят потоком сверху вниз в течение 3 – 5 мин с интенсивностью подачи промывной воды 8 – 12 л/(с·м²).

Перспективными являются технологические схемы с замкнутым водооборотом [85], т. е. с повторным использованием очищенных сточных вод. На одном из производств полиамидного волокна такая схема уже реализована [86]. После биологической очистки сточная вода проходит доочистку в биологических прудах, после чего подается на станцию водоподготовки и после дополнительного отстаивания и фильтрации направляется на технологические нужды.

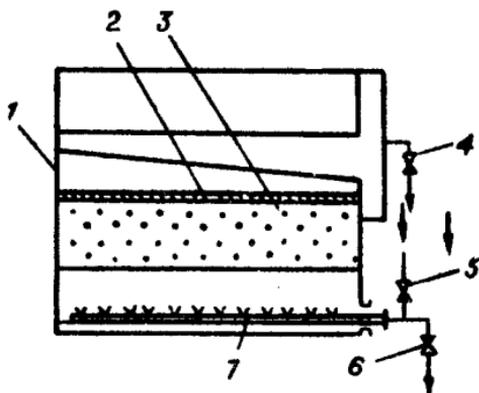


Рис. 37. Фильтр с плавающим фильтрующим слоем (загрузкой): 1 – корпус; 2 – сетка из нержавеющей стали; 3 – фильтрующий слой; 4, 5, 6 – штуцера для слива фильтрата, подачи воды на фильтрацию и слива промывной воды соответственно; 7 – коллектор

Для сточных вод вязкозных производств, характеризующихся повышенным содержанием солей, схема с замкнутым водооборотом должна содержать операции по деминерализации путем выпарки или электродиализа солей. Кислые стоки после механохимической обработки рекомендуется подвергать многоступенчатой ионообменной очистке – катионированию на КУ-2 в натриевой форме для удаления ионов цинка, кальция и железа; Н – катионированию на КУ-2 для удаления ионов натрия; анионированию на АН-17-10П для удаления ионов оксида серы; анионированию на АВ – 22 для удаления органических веществ и Н – катионированию на КБ – 2 для удаления ионов натрия, вносимых при регенерации анионитов /61/.

Схема с полной очисткой и повторным использованием сточных вод для вязкозных производств достаточно сложна и пока не оправдана экономически. Предпочтительнее применение методов биологической очистки и проведение мероприятий по локальной очистке стоков и их сокращению. Представляется оправданной для всех предприятий подача на биохимическую очистку щелочных стоков. В этом случае исключаются сложные операции по удалению и переработке целлюлозных шламов. Выделение сероуглерода и сероводорода на очистных сооружениях в этом случае сокращается на 70 – 80 %. Биохимические методы эффективны для доочистки кислых стоков, прошедших механохимическую очистку. Применение этих методов позволяет снизить содержание цинка, органических и сернистых соединений до установленных норм. Вместе с тем первостепенное значение имеют мероприятия по сокращению стоков и их локальной очистке. Основная масса кислых стоков образуется вследствие неполной регенерации технологических растворов (особенно осадительной и пластификационной ванн) и большими потерями этих растворов вследствие неудовлетворительной эксплуатации оборудования (течи в сальниках, потери при ремонте оборудования, перелив, аварийные сбросы и т. д.).

Потери химикатов по собственно технологическим причинам (унос с волокном, потери с отходами волокна) не превышают 5 – 10% от общих потерь цинка, серной кислоты, сульфата натрия. Все остальные потери могут происходить при неудовлетворительной эксплуатации регенерационного оборудования, насосного хозяйства, запорной арматуры и трубопроводов. Поэтому на всех вязкозных производствах первоочередной и наиболее актуальной задачей в деле снижения загрязнений водного бассейна является осуществление комплекса мероприятий по уменьшению объемов стоков. В частности, необходимо реализовать мероприятия по ликвидации мест возможных потерь водных растворов во время ремонтных работ за счет под-

теков сальников переливов. В ряде случаев целесообразно организовать локальную очистку стока до его смешения с другими стоками. Например, промышленная вода характеризуется достаточно высокой чистотой и ее можно направить на локальную ионообменную очистку от цинка с последующим повторным использованием.

4.8. Переработка шламов

В зависимости от принятой технологической схемы очистки сточных вод образуются три вида осадков (шламов): целлюлозные, содовые и известковые /77/. Их сбрасывают в шламо-накопители, где они находятся десятки лет, занимая значительные земельные площади или водоемы. По данным работы /57/, на промышленных предприятиях скопилось около 1,5 млн. т шламов. В шламе содержится значительное количество цинка (см. табл. 11): в известковом — от 5 до 20%, в содовом — 40 — 50%, тогда как в природных рудах, используемых для получения цинка, его содержание не превышает 3%. Поэтому предпринимались многочисленные попытки разработать методы утилизации уже скопившихся и вновь образующихся шламов.

Целлюлозный шлам предлагается /87/ подвергать "осахариванию" в присутствии фермента — целлюлозы. Процесс протекает при 48 — 50 °С в течение 24 ч и при pH 4,8 — 5,0. Продукт, выход которого составляет 90 — 95%, идет на корм скоту или на изготовление спирта с выходом 180 л/т. Высушенный целлюлозный шлам может использоваться как топливо или добавка к строительным материалам.

Содовый шлам перерабатывают с целью извлечения цинка /58/. Вначале шлам подвергают ренуляции. Образующуюся пульпу сгущают на дисковых вакуумных фильтрах до содержания влаги 75 — 80%, сушат и прокаливают во вращающейся печи. Сернистые соединения,

сера и органические вещества выгорают, а основная соль цинка превращается в гранулированный оксид с содержанием цинка 65 - 67 %. Оксид обрабатывают серной кислотой или осадительной ванной. Образующийся цинковый купорос очищают от железа окислением и отстаиванием гидроксида. Получают раствор с концентрацией сульфата цинка 150 - 200 г/л, который используют для подпитки осадительной ванны.

Одной из сложных задач является обезвоживание шлама. Было установлено /58/, что при его нагреве до 50 °С теряется около 85 % влаги. Поэтому с целью экономии пара отфильтрованную массу целесообразно нагреть до 50 - 60 °С и подвергнуть повторной фильтрации. В этом случае влага удаляется преимущественно механическим путем, а не испарением.

Известковый шлам может перерабатываться различными методами: гидрометаллургическим, вельцеванием, выщелачиванием с последующей очисткой ионообменными смолами и электролизом. Наибольший интерес представляет вельцевание. Предварительно обезвоженный и высушенный шлам смешивают с коксом или антрацитом в количестве 35 - 45 % от массы шихты и нагревают до 1200-1300 °С во вращающейся печи. Происходит восстановление цинка и его дистилляция. В паровом состоянии он вновь окисляется кислородом воздуха, и оксид улавливается в пылеуловителях. Вельцевание позволяет извлечь до 95 % цинка из шлама и получить продукт высокой степени чистоты, пригодный для повторного использования в вискозном производстве.

Известковый шлам может быть переработан в цинковые удобрения, которые позволяют повысить урожайность на 6 - 25 % /88/.

Предложены /88, 90/ различные варианты электролитической регенерации цинка из содовых и известковых шламов. По рекомендации, приведенной в работе /89/, цинк выщелачивается из известкового шлама раствором

гидроксида натрия с концентрацией 280 г/л.

Полученный раствор цинката, содержащий до 20 г/л цинка, подвергают электролизу в электролизере с электродами из нержавеющей стали при плотности тока 1000 А /м². Расстояние между электродами 35 мм; конечная концентрация цинка 1,5 – 2,0 г/л. Отработанный раствор щелочи снова используют для выщелачивания. Выход цинка по току составляет 95%, расход электроэнергии – приблизительно 2300 – 3500 кВт. ч на 1 т цинка. Снимаемый с катода продукт содержит до 99,5 % цинка, содержание примесей других металлов не превышает 0,03%. Однако общая степень регенерации цинка этим методом из-за сброса больших количеств флюотационного шлама не превышает 75 – 85 % /90/.

ГЛАВА 5. СОЗДАНИЕ МАЛОСТОЧНОЙ И МАЛОУТХОДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ НА ПРОИЗВОДСТВАХ ВИСКОЗНЫХ ВОЛОКОН

Размещение промышленных предприятий по производству вискозных волокон, нитей и пленок в крупных промышленных центрах потребовало новых подходов и решений в части охраны окружающей среды.

Анализ экологической обстановки показал, что на большинстве предприятий этому вопросу уделяется мало внимания и, как правило, все промышленные предприятия имеют высокие выбросы в атмосферу и водоемы, значительно превышающие ПДВ и ПДС. При создавшейся экологической обстановке одним из неотложных условий дальнейшего существования и развития промышленных предприятий вискозных волокон является их техническое перевооружение с учетом защиты атмосферы и водоемов от вредных выбросов, а также рационального природопользования.

Главным направлением технического перевооружения промышленных предприятий является перевод их на мало- и безотходные технологии при максимально экономиче-ски выгодной переработке и утилизации всех видов отходов производства.

Разработка малоотходных технологий проведена НПО "Химволокно" совместно с рядом промышленных предприятий, для которых разработан комплекс мероприятий, позволяющих повысить технико-экономические показатели работы с одновременным достижением ПДВ вредных веществ в атмосфере и ПДС вредных веществ в водоемах. Особое место отводилось сокращению потерь ценных компонентов за счет создания и использования локальных методов их регенерации, а также очистке и концентрации ценных компонентов из сточных вод и газовых выбросов. Завершена разработка и выполнен

первый проект перевода на малоотходную технологию Сокальского завода химического волокна, намечено и осуществляется внедрение на ряде предприятий отдельных элементов комплексной схемы малоотходной технологии получения вискозных волокон /91, 92/.

В НПО "Химволокно" проводятся работы по планированию и прогнозированию природоохранной деятельности на предприятиях химических волокон, а также предлагаются меры, направленные на создание заинтересованности предприятий в осуществлении этих мероприятий /93 - 95 /.

С целью проведения анализа работы действующих производств, количественной и качественной оценки образующихся отходов введен коэффициент безотходности производства (К), который является комплексным показателем, характеризующим производство с точки зрения их соответствия современным требованиям рационального природопользования. Коэффициент безотходности производства находится как функция его составляющих:

$$K = f (K_M \cdot K_E \cdot K_A),$$

где K_M и K_E - коэффициенты полноты использования материальных и энергетических ресурсов; K_A - коэффициент соответствия экологическим требованиям.

При этом возможны два случая: $K_A = 1$ и $K_A < 1$. При $K_A = 1$ аттестуемое производство полностью соответствует экологическим требованиям, т.е. его фактический выброс в атмосферу не превышает норматива ПДВ, а фактический сброс в поверхностные водоемы не превышает норматива ПДС. В этом случае коэффициент безотходности находится перемножением величин K_M и K_E .

При $K_A < 1$ аттестуемое производство не соответствует экологическим требованиям: выбросы превышают нормативы ПДВ или ПДС. И коэффициент безотходности рассчитывается путем перемножения K_M , K_E и K_A , а

производства относятся к категории рядовых.

Коэффициенты безотходности фактически реализованных технологических процессов действующих вискозных производств находятся в пределах от 0,297 до 0,497, и вискозные производства относятся к числу рядовых.

В табл. 15 приведены коэффициенты использования материальных ресурсов вискозных производств /96/.

Низкие значения коэффициентов безотходности объясняются необоснованно большими удельными нормами расхода основных и вспомогательных материалов основного производства, недостаточным выпуском дополнительной продукции и неполной переработкой отходов.

Создание малоотходной технологии достигается за счет интенсификации технологического процесса, модернизации оборудования, усовершенствования технологических схем и параметров для сокращения отходов или их полной утилизации, широкого применения локальных методов очистки, достижения предельно допустимых выбросов вредных веществ в атмосферу и предельно допустимых стоков в водоемы, а также ПДК в рабочей зоне.

Таблица 15

Коэффициенты полноты использования материальных
ресурсов производства вискозных волокон

Вид выпускаемой продукции	Производство		
	рядовое	малоотходное	безотходное
Вискозное волокно	0,44 – 0,50	0,85 – 0,87	0,94 – 0,95
Вискозная текстильная нить	0,28 – 0,47	0,83 – 0,85	0,92 – 0,94
Гидратцеллюлозная пленка	0,28 – 0,5	0,82 – 0,84	0,91 – 0,93

ГЛАВА 6. АНАЛИЗ ОБРАЗОВАНИЯ ОТХОДОВ НА ОСНОВНЫХ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ СТАДИЯХ ПОЛУЧЕНИЯ ВИСКОЗНОГО ВОЛОКНА И СОСТОЯНИЯ ТЕХНОЛОГИ- ЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ОТХОДОВ

Газовые выбросы. В производстве вискозного волокна расход сероуглерода составляет 30 – 40% от α – целлюлозы. Из них только 50 – 60% сероуглерода регенерируется на существующих газоочистных установках. Потери сероуглерода составляют 40 – 50% от заданного, из них 20 – 22% переходит в сероводород серу и другие сернистые соединения [97].

Таким образом, 20 – 28% сероуглерода от заданного и 2 – 5% сероводорода от образующегося теряются в виде низкоконцентрированных выбросов в атмосферу. Кроме того, при очистке ГВС от сероводорода образуется 20 – 30 м³ в сутки сточных вод, содержащих 200 г/л тиосульфатов.

Существующий метод адсорбции ГВС активированным углем сопровождается образованием сероуглеродсодержащих сточных вод до 300 м³/сутки с концентрацией сероуглерода до 1,5 г/л (на типовую газоочистную установку).

Сточные воды. Существующие системы очистки сточных вод на общезаводских очистных сооружениях практически не имеют возможности регенерации ценных веществ. Необходимо применение локальных методов очистки сточных вод с регенерацией ценных компонентов, возвратом их в производство, использование очищенных сточных вод, т.е. создание замкнутых циклов. Усовершенствование оборудования и технологии позволит

исключить или снизить сброс сточных вод.

Твердые отходы. Это щелочная целлюлоза, волокнистые отходы, кислые и сухие.

Количество волокнистых отходов составляет примерно 1,7%, из них 60% перерабатывается в товары народного потребления /98/. Остальные отходы могут быть переработаны в карбоксиметилцеллюлозу или гидролизный порошок.

В процессе очистки сточных вод образуется цинк-содержащий шлам. Регенерация цинка из шламов эффективна и экономична /99/.

Основные технические решения

Одним из важнейших путей создания малоотходных и малосточных производств является рациональное водопотребление. Сокращение водопотребления позволяет не только уменьшить объемы сточных вод, но и создает предпосылки для успешной очистки стоков. Поэтому рациональному водопотреблению и созданию бессточных производств в НПО "Химволокно" уделяют серьезное внимание / 100 - 103 /.

Производство химических волокон относится к водоемким. Ежегодное потребление воды предприятиями отрасли превышает 450 млн. м³. И хотя за последние 10 лет удельное водопотребление снизилось на 10 - 15 %, общее количество потребляемой воды остается высоким.

Для установления обоснованных нормативов при производстве химических волокон проделан анализ балансов водопотребления и водоотведения, выявлены водоемкие технологические операции, оказывающие решающее значение на общий объем водопотребления и сброс сточных вод. Резервы сокращения расхода воды выявлены при учете и контроле за потреблением воды цехами, анализе использования и потерь в технологическом процессе. Так, за

период 1975 – 1980 гг. на Красноярском предприятии водопотребление сократилось на 32%, на Балаковском – на 53 % за счет ввода систем оборотного водоснабжения и рационального повторного использования воды. Однако на ряде предприятий расход воды все еще высок и колеблется в широких пределах. На отдельных предприятиях сброс условно чистых вод продолжает оставаться большим и составляет от 9 до 36 % от общего объема сбрасываемых сточных вод. Расход свежей воды на наиболее водоемких операциях также колеблется в широких пределах. На промывку вискозного волокна на Сокальском предприятии расходуется 15 – 20 м³ горячей умягченной воды на 1 т волокна, а на Барнаульском и Калининском на эту операцию расходуется 60 – 80 м³ воды на 1 т волокна.

Ниже дается анализ наиболее водоемких технологических стадий производства вискозных волокон и рассматриваются пути их усовершенствования.

В х и м и ч е с к о м ц е х е. Вода используется для приготовления рабочих растворов щелочи, создания вакуума, промывки фильтр-прессов, стирки фильтр-полотен и мойки оборудования. Расход воды в химическом цехе составляет около 30 % от общего водопотребления. Наиболее водоемкие процессы создания вакуума (насосы ВВН, парэжекторы установок непрерывного обезвоздушивания), промывка фильтр-прессов и стирка фильтр-полотен. Существующие системы на установках обезвоздушивания, как правило, прямоточные со сбросом в канализацию воды, нагретой до 10 – 15 °С.

В настоящее время запроектированы и освоены системы водооборота для установок непрерывного обезвоздушивания на заводе "Сибволокно", Барнаульском и Балаковском ПО "Химволокно". С целью рационального использования энергоресурсов на Рязанском, Сокальском и Могилевском предприятиях внедрены и успешно эксплуатируются системы с подачей умягченной воды на паро-

эжекторы установок непрерывного обезвоздушивания с последующим использованием нагретой воды для промывки волокна. Экономический эффект за счет сокращения расхода тепла и рационального использования воды составляет 100 - 150 тыс р. в год на типовом производстве /103/.

Вязкозные сточные воды образуются на стадии фильтрации вискозы при перезарядке фильтр-прессов и стирке фильтр-полотен, при промывке вязкозных баков, на прядильных машинах при заправке, смене фильер, фильтрующих элементов.

В химическом цехе сокращение потерь вискозы и расхода свежей воды достигается при замене фильтр-прессов на 1 и 2 фильтрации фильтрами с намывным слоем "Банфир". Последняя (контрольная) фильтрация остается на фильтр-прессах. Однако потери вискозы все еще остаются значительными: при каждой регенерации фильтра с намывным слоем потери вискозы составляют 600 кг /104/, а при перезарядке фильтр-пресса - 200 - 400 кг /105/. Регенерация намывного фильтрующего материала и фильтр-полотен сопровождается образованием значительных объемов разбавленной вискозы, очистка которых связана с определенными трудностями. Освоение процесса сбора и использования отходов вискозы из фильтров с намывным слоем и фильтр-прессов решает актуальные вопросы экономии ценного сырья и охраны окружающей среды.

Предложены схемы промывки фильтр-материалов умягченной водой, фильтрация образующихся разбавленных вязкозных вод и использование их для растворения ксантогената целлюлозы в количестве до 1 % (по целлюлозе) от массы d - целлюлозы, поступающей со щелочной целлюлозой. Предложенные схемы опробованы и внедрены на Балаковском и Калининском ПО "Химволокно". В результате снижается общее количество воды, расходуемой на мойку фильтрующих материалов, уменьшается количество

вискозы в сточных водах. Экономится 3 – 4 кг целлюлозы и 2 – 3 кг гидроксида натрия на каждую тонну выпускаемой продукции /104 – 106/. Объем вискозосодержащих сточных вод и потери вискозы сокращаются до 0,4% /102, 103, 107, 108/.

Уменьшение объемов вискозных стоков прядильного цеха достигается реконструкцией грязевого желоба прядильной машины /109, 110/, в результате которой смыв вискозы можно осуществить уменьшенным количеством воды. Смытые умягченной водой вискозные отходы фильтруются и направляются также на растворение ксантогената целлюлозы. Данная схема опробована на Сокальском ЗХВ и включена в проект создания малоотходной технологии для Сокальского завода. Экономический эффект от использования вискозных сточных вод в производстве составляет 90,7 тыс р. в год на типовое производство /112/.

В 1989 г. были начаты опытно-промышленные испытания фильтра, регенерируемого обратным потоком фильтрата (вискозы). Применение этих фильтров исключает необходимость расхода воды на регенерацию фильтрующих материалов. Сокращаются потери вискозы и количество сточных вод.

В цехе приготовления и регенерации технологических растворов осуществляется приготовление осадительной и пластификационной ванн, их подогрев, регенерация методом выпаривания избытка воды, кристаллизации сульфата натрия. Для очистки растворов применяются кварцевые фильтры и флотаторы. В проектных схемах для промывки кварцевых фильтров предусматривается использование фильтрованной осадительной ванны, но отдельные предприятия используют воду. Не везде освоены схемы отстоя осадительной ванны в шламовых барках, поэтому имеет место сброс в сточные воды значительного количества серы и сернистых соединений.

На участках выпаривания и кристаллизации сульфата натрия используются мощные водооборотные системы, поэтому потребление воды незначительное. Однако оборудование и технологические коммуникации эксплуатируются в высокоагрессивной среде (серная кислота, высокая температура, сероуглерод, сероводород), поэтому на этих участках возможны залповые (аварийные) сбросы технологических растворов в сточные воды. Контактно-выпарные установки (скрубберы) имеют низкий коэффициент полезного действия и большие сроки ремонта, вследствие чего также возможны случаи сброса избыточных растворов в канализацию. Более эффективны и надежны в эксплуатации вакуум-выпарные установки. Использование воды на данных установках предусмотрено по замкнутому циклу, за исключением промывки аппаратов.

С целью повышения стабильности работы регенерационных установок и снижения сброса загрязнений в сточные воды разработаны рекомендации для оптимизации режимов их эксплуатации. Так, на участке кристаллизации предлагается осуществить сбор промывных вод, содержащих сульфат натрия, с последующим использованием их взамен поваренной соли для регенерации катионитовых фильтров водоумягчительной станции.

П р я д и л ь н о - о т д е л о ч н ы й ц е х .
Разработана схема замкнутого водооборота орошения центрифугальных гнезд прядильных машин.

Очистка циркулирующего раствора проводится с использованием флотации и фильтрации. Внедрение этой схемы позволит исключить потребление свежей воды на данную операцию, а также оброс сточных вод и загрязнений.

Существующие схемы промывки волокон, как правило, прямоточные с частичной передачей для повторного использования на другие операции (стирку фильтр-полотен, мойку оборудования). Число стадий промывки и параметры процесса (качество и расход воды, температура) устанавливаются в зависимости от ассортимента волокна и

его дальнейшего применения.

Процесс промывки нитей и волокон энергоемок и длителен.

Расход воды 80 – 250 м³ на 1 т. Объем сточных вод достигает 50% от общего объема промышленных сточных вод предприятий. Такие концентрации вымываемых компонентов в сточных водах и сложный их состав (серная кислота, сульфаты, сера, сернистые соединения, сероуглерод, поверхностно-активные вещества и др.) требуют комплексного подхода к выбору методов обезвреживания стоков и регенерации компонентов с целью возврата их в производство.

Принцип противоточно-рециркуляционной промывки, позволяющий сократить расход горячей умягченной воды за счет ее многократного использования, принят за основу для реконструкции технологических схем промывки на отделочных машинах ОК – И при получении вискозной нити и машинах ОЛШ – 240 – И при получении вискозного волокна /102, 112/. Процесс освоен в производственных условиях Киевского, Сокальского и Рязанского предприятий.

На Киевском ПО "Химволокно" за счет внедрения противоточной промывки вискозной текстильной нити на отделочных агрегатах ОК – И2 с применением рециркуляционных контуров расход свежей умягченной воды сокращен в 3 раза.

На Барнаульском ПО "Химволокно" прошли испытания новой конструкции многоконтурного ОСУТа, позволяющего увеличить степень отгонки сероуглерода из жгута и сократить расход свежей умягченной воды в 10 раз, и, главное, исключить сброс загрязнений (серной кислоты, сульфата цинка, сульфата натрия) в сточные воды и полностью возвратит их в производство. Расход пара на выпарку пластификационной ванны сокращается в 6 – 8 раз. Экономический эффект от внедрения многоконтурного аппарата ОСУТ составил 153 тыс р. в год.

Наиболее прогрессивная норма расхода воды при производстве вискозных волокон достигнута на Сокольском предприятии -- 273 м³/т. В перспективе при реализации мероприятий по снижению расхода воды как в основных, так и вспомогательных цехах удельная норма составит 180 - 200 м³/т.

Во ВНИИВпроекте проведены исследования по применению электрохимических методов для создания замкнутого водооборота на прядильных машинах /102/. На Черкасском ЗХВ испытана система электродиализной деминерализации отработанной промывной воды с машин типа ПНШ-100, организуется бессточное производство вискозной нити, которое предусмотрено комплексным планом НПО "Химволокно".

Ниже приводятся текущие и перспективные нормы водопотребления в вискозных производствах.

Таблица 16

Текущие и перспективные (1991 г.) нормы водопотребления /100/

Продукция	Удельные нормы расхода воды, м ³ /т	
	текущие	перспективн.
1	2	3
Вискозное волокно	266	210
Вискозная текстильная нить центрифугального способа получения	485	405
бобинного способа получения	518	400

1	2	3
непрерывного способа получения	553	500
Целлюлозная пленка	247	188
Вискозная техническая нить	297	260

ГЛАВА 7. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД, ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ, РЕГЕНЕРАЦИЯ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ И УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ НА ПРОИЗВОДСТВАХ ВИСКОЗНОГО ВОЛОКНА В НАШЕЙ СТРАНЕ

Для очистки стоков на существующих очистных сооружениях отечественных предприятий предусматривается применение механо-химических, в основном реагентных методов с биологической доочисткой. Применение реагентных методов для нейтрализации сточных вод и удаления цинка хотя и обеспечивает высокую степень очистки, но увеличивает содержание очищенных сточных вод в 1,5 – 1,7 раза, что не соответствует современным требованиям охраны и использования водных ресурсов.

Наличие разнообразных загрязнений в стоках требует комбинированного применения комплексных систем очистки, включающих механические, физико-химические и биологические методы.

При смешивании вискозных стоков с кислотами, большая часть органических загрязнений выделяется с хлопьями целлюлозы. Сернистые соединения превращаются в нерастворимые соли. Происходит интенсивное выделение сероуглерода и сероводорода, что, в свою очередь, требует дегазации сточных вод.

Недостатком существующей технологии очистки вискозосодержащих сточных вод является огромное количество образующихся шламов, которые практически не обезвоживаются при складировании в мокрых шламоотвалах и весьма слабо отделяют воду при механическом обезвоживании.

За последние годы разработан биологический метод очистки вискозосодержащих сточных вод без предва-

рительной нейтрализации /113/. Применение метода экономически целесообразно, в ряде случаев значительно упрощает механо-химическую очистку, позволяет исключить использование дополнительных реагентов /102, 113/.

Ожидаемый экономический эффект от внедрения биохимического способа очистки вязких стоков составит около 1,5 млн р. в год.

Вискозосодержащие стоки очищают от органических и сернистых соединений, способных подвергаться химическому окислению, методом озонирования. Озон в водном растворе, имея высокий окислительный потенциал, реагирует с большинством функциональных групп в молекулах органических соединений /102, с. 6/.

Озонирование вязкости, присутствующей в сточных водах, приводит к разрушению молекул и выпадению хлопьевидного осадка, отделение которого позволяет повторно использовать очищенную воду в производстве.

В Барнаульском ПО "Химволокно" для очистки вискозосодержащих стоков предлагается /114/ обрабатывать их активным илом, содержащим культуры микроорганизмов.

Эффект очистки вязких стоков составляет 97 - 98% при pH исходной воды 9 - 11,5. Такая очистка позволяет избежать образования вязких шламов, предотвратить загрязнение воздушной среды токсичными газами, такими как сероуглерод и сероводород.

Разработаны установки для нейтрализации щелочных сточных вод двуокисью углерода /102, с. 6/, дымовыми газами /115/.

Обычно для нейтрализации щелочных стоков применяют серную кислоту и нейтрализуют ею стоки до pH 6,5 - 8,5 в соответствии с требованиями СНиП 11 - 32 - 74. Ленинградский филиал ВНИИВпроекта разработал безреагентный метод нейтрализации щелочных сточных вод /102, с. 7/, который заключается в обработке электрическим током осветленного щелочного сто-

ка. Разработана технология регенерации гидроксида натрия из щелоков после мерсеризации целлюлозы с использованием электродиализных аппаратов.

Сульфатсодержащие сточные воды образуются в технологическом процессе и при нейтрализации сточных вод содержат 2 – 3 г/л сульфата натрия. Большое количество сульфата натрия 2 – 5 г/л содержится в промывных водах. Наиболее экономичным и целесообразным для обессоливания сульфатсодержащих сточных вод является метод электродиализа.

Использование 2 – 4 ступеней очистки воды, содержащей 2 – 4 г/л сульфата натрия, позволяет снизить содержание сульфата натрия до 0,5 – 1,5 г/л, и воды могут быть направлены на повторное использование.

Кроме того, очищенные сульфатсодержащие сточные воды предлагается использовать для регенерации натрий-катионитовых фильтров ВУС взамен поваренной соли. При этом понижается содержание солей и хлоридов в водоемах /107/.

Газочистка. До настоящего времени производства вискозных волокон выбрасывают в атмосферу без санитарной очистки значительные объемы разбавленного вентиляционного воздуха, содержащего от 5 до 200 мг/м³ сероуглерода и от 3 до 50 мг/м³ сероводорода. При этом выбросы значительно превышают ПДВ, и содержание вредных веществ превышает ПДК /117/.

Без очистки разбавленных выбросов достигнуть санитарных норм не представляется возможным. Проведенная оценка экологической ситуации на 12 отечественных предприятиях вискозных волокон, нитей и пленок и анализ выбросов основных загрязняющих веществ в атмосферу за период 1985 – 1988 гг. показали, что общий ущерб, причиняемый окружающей среде выбросами предприятий, достигает 60 млн р. /118/.

Сокращение валового выброса в атмосферу сероуглерода в 1988 г. составило около 13,5%, а серово-

дорода около 5% по сравнению с 1985 г. Для обеспечения нормативных ПДВ, обязательных к выполнению в 1995 г., валовые выбросы сероуглерода должны быть уменьшены в среднем в 7 раз, сероводорода - в 5 раз (по сравнению с 1988 г.).

С этой целью в отрасли разработан комплекс природоохранных мероприятий, связанных с реконструкцией предприятий и применением малоотходных технологических процессов. Наряду с совершенствованием технологического оборудования и вентиляционных систем в основных цехах намечается строительство дополнительных газоочистных сооружений для очистки концентрированных выбросов сероуглерода и сероводорода, а также создание аппаратов для очистки низкоконцентрированных выбросов сероуглерода и сероводорода.

Предотвращаемый ущерб, наносимый народному хозяйству выбросами в атмосферу, при выполнении природоохранных мероприятий составит ориентировочно 45 млн р.

Для очистки низкоконцентрированных выбросов НПО "Химволокно" совместно с другими организациями разработан эффективный метод с применением волокнистых сорбентов /125/.

При очистке вентвыбросов от сероводорода применяется ионообменный волокнистый сорбент, при очистке от сероуглерода - активированный углеродно-волокнистый сорбент. Достигаемая степень очистки вентвыбросов от сероводорода - не менее 95%, от сероуглерода - не менее 80%.

Предлагаемый метод, в отличие от других, позволяет не только обезвредить загрязненный воздух, но и вернуть в производство рекуперированный сероуглерод.

Для внедрения этого метода в производство НПО "Химволокно" совместно с Дзержинским филиалом НИИГаза работают над созданием аппаратов большой единичной мощности (100 тыс м³/ч), а также технологии и оборудования для производства сорбентов, используемых в этом процессе /123, 125/.

Кроме использования волокнистых сорбентов для очистки низкоконцентрированных газовых выбросов, предложен и прошел успешную проверку на Клинском ПО "Химволокно" метод сжигания низкоконцентрированных газовых смесей в топках ТЭЦ, скрубберов или специальных печей /117, 120, 122/. При этом сероуглерод и сероводород окисляются до сернистого газа, ПДК которого в 16 раз выше, чем ПДК для сероуглерода и сероводорода. Однако использование этого самого дешевого метода зависит от наличия соответствующих сооружений вблизи предприятия, состояния экологической среды, так как SO_2 выбрасывается в атмосферу, и если эти загрязнения уже в атмосфере данного региона присутствуют, то требования ПДВ будут более жесткими.

Кроме указанных способов, ведутся работы по очистке газоздушных смесей от серосодержащих соединений биохимическими методами /121, 122/.

Очистка ГВС от сероводорода осуществляется абсорбционным способом щелочным поглотительным раствором с использованием катализаторов — гидрохинона или динатриевой соли дисульфокислоты фталоцианина кобальта (ДСФЦК).

Основными продуктами окисления сероводорода являются сера и тиосульфат натрия. Накопление тиосульфата натрия в растворе снижает поглотительную способность раствора по сероводороду.

Поэтому часть раствора ($20 - 50 \text{ м}^3/\text{сут}$ на одну газоочистку) выводится из циркулирующей системы при достижении в растворе концентрации тиосульфата натрия $180 - 250 \text{ г/л}$. В поглотительный раствор, циркулирующий в системе, добавляют расчетные количества соды, щелочи, катализатора и воды. А выведенный из системы раствор поступает в сточные воды, ухудшая биологическую очистку вод /128/. При этом теряются ценные компоненты: сода, катализатор, сера, сульфат и тиосульфат натрия.

Процесс утилизации тиосульфата натрия из сточных вод газоочисток, разработанный НИИОГАЗом совместно с НПО "Химволокно" для предприятий химических волокон, в настоящее время внедряется на заводе "Сибволокно" /127/.

Утилизированная сера из сточных вод сероводородных газоочисток может выпускаться в виде плавленной, чешуированной серы или в виде серной пасты для производства акарафунгицида (средства защиты растений от вредителей и болезней). Для Калининского ПО "Химволокно" были отработаны технология и аппаратное оформление для получения серной пасты с заданными параметрами. Технология получения акарофунгицида "Сульфарид" на основе серной пасты установок газоочистки вязкого производства была разработана Московским филиалом ВНИИХИМпроекта совместно с Шелковским заводом ВНИИХСЗР, НПО "Химволокно" и НИИОГАЗом.

Процесс получения препарата освоен на Шелковском заводе ВНИИХСЗР.

Мелкодисперсная сера удаляется из поглотительного раствора методом флотации, промывается горячей водой в центрифуге и подсушивается до содержания влаги не более 35%.

В НИИОГАЗе разработана и технологическая схема получения из поглотительного раствора тиосульфата натрия /126, 127/.

Часть поглотительного раствора направляется в вакуум-выпарной аппарат. Упаренный раствор направляется в кристаллизатор. Выпавшие кристаллы тиосульфата натрия отжимаются на центрифуге.

Кристаллы технического пятиводного сульфата натрия поступают в сушильное отделение, затариваются в мешки и направляются на склад.

В процессе очистки ГВС от сероуглерода имеют место потери: конденсата, содержащего сероуглерод, кислых сточных вод (после промывки угля); мелкой фракции активированного угля.

При организации малоотходной технологии потери снижаются в результате использования их в технологии.

Конденсат, содержащий сероуглерод, направляется в дегазатор, при этом для дегазации используется отходящий воздух после флотации серы. Обогащенная сероуглеродом ГВС возвращается в адсорберы с активированным углем для очистки от сероуглерода. А конденсат после дегазации предполагается направлять для отделки волокна. Качество такой воды значительно выше качества умягченной воды.

Кислые сточные воды из дегазатора, а также воды после отмывки активированного угля от серной кислоты рекомендуется направлять на ВУС.

Для подготовки воды на ВУС в качестве коагулянта широко применяются сернокислые соли алюминия. При осветлении воды образуется осадок, содержащий до 40% от сухого вещества алюминия.

При обработке шлама серной кислотой можно утилизировать 85 - 90% алюминия.

Рекомендуется использовать кислые сточные воды цеха газоочистки для этой цели. В результате можно вернуть в производство сернокислый алюминий, исключить сброс в водосемы алюминиевого шлама и сульфатов, повторно использовать кислые сточные воды цеха газоочистки /107/.

Мелкая фракция угля, образующаяся при периодическом просеивании активированного угля в адсорберах, может быть использована для получения фототиосульфата (вторичное использование активированного угля).

Ц е л л ю л о з н ы е о т х о д ы. Выше уже указывалось на использование отходов вискозы для растворения коантогената целлюлозы. Кроме этого, разбавленные отходы вискозы могут быть использованы для получения грубоволокнистых нитей, которые затем используются для тканей бортового ассортимента /129/.

Целлюлозные осадки сточных вод могут быть утилизированы несколькими путями. В зарубежных работах предлагается /57/:

- осахаривание целлюлозных компонентов осадка серной кислотой при избыточном давлении с последующим получением спирта и белков;

- переработка целлюлозных компонентов в фурфурол и глюкозу;

- изготовление смеси с котельным шлаком строительных материалов (плит, блоков);

- использование в качестве топлива при сжигании.

Ленинградским инженерно-строительным институтом и Ленинградским филиалом ВНИИВпроект получен теплоизоляционный материал с объемной массой 300 - 400 кг/м³.

Отходы щелочной целлюлозы могут быть использованы для получения гидролизного целлюлозного порошка и карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ).

Основным направлением использования некрученых волокнистых отходов является переработка их в штапельное волокно, вату, товары народного потребления и изделия производственного назначения.

Крученые отходы вискозной технической нити используются для изготовления наполных дорожек, шнуров, веревочных изделий /130/.

Наиболее сложна переработка кислых отходов. В производстве текстильной нити 95% кислых отходов после предварительной обработки перерабатывается вместе с сухими отходами. Используется галетная рвань и кислые бракованные кулиги. В Киевском ВНИИВпроект ведется разработка отделочного аппарата, в схему которого включена предварительная резка кислых волокнистых отходов.

Отходы вискозных волокон рекомендуется также использовать в качестве наполнителя для полимерных композиционных материалов /132/.

Отходы гидратцеллюлозной пленки можно использовать для получения карбоксиметилцеллюлозы или после отмывки и измельчения возвращать в аппарат для ксантогенирования и после обработки щелочью перерабатывать вместе со щелочной целлюлозой в вискозу /131/.

Л и т е р а т у р а

1. Серков А.Т. Производство вискозных штапельных волокон. - М.: Химия, 1986. - 255 с.
2. Арефьева М.М., Шматова В.В. Потребление сульфата цинка и основные направления снижения удельных норм его расхода в промышленности искусственных волокон / НИИТЭХИМ, - 1979. - Вып. 4. - С. 18-21.
3. Чичерин Ю.И., Козелкина З.В., Зинина А.П. Охрана природы - основа научно-технического прогресса промышленности химических волокон // Хим. волокна. - 1975. - № 4. - С. 3.
4. Чичерин Ю.И., Салин А.Н. Баланс сероуглерода и сероводорода в производстве целюфановой пленки // Хим. волокна. - 1969. - № 1. - С. 49 - 51.
5. Салин А.Н., Нивин П.И. Баланс сероуглерода и сероводорода в производстве вискозной текстильной нити // Хим. волокна. - 1968. - № 6. - С. 65.
6. Лежнев В.К., Серков А.Т. Регенерация сероуглерода при формовании вискозного корда на машинах ПН-300-И // Хим. волокна. - 1965. - № 5. - С. 45 - 47.
7. Вредные вещества в промышленности / Под ред. Лазарева Н.В. - Л.: Химия, 1977. - Т. 3. - 508 с.
8. Сахаев В.Г., Щербицкий Б.В. Справочник по охране окружающей среды. - Киев: Будівельник, 1986. - 149 с.

9. Сытник К.М., Брайон А.В., Городецкий А.В. Биосфера, экология, охрана природы: Справ. пособие. - Киев: Наук. думка, 1987.

10. Химия окружающей среды. - М.: Химия, 1982. - 523 с.

11. Любова Т.А., Токарева Л.Г., Бесчетнова Э.И., Кушникава С.Н. Предельно-допустимые концентрации веществ, применяемых в производстве вискозных волокон в рыбохозяйственных водоемах // Хим. волокна. - 1988 - № 5. - С. 16 - 17.

12. Ломоносов С.А., Овеченко И.Т., Диброва А.К. Определение поверхностно-активных веществ в сточных водах производств вискозных волокон: Обзорная информация. - М., НИИТЭХИМ, 1988. - С. 6-7.

13. Шимко И.Г., Катушкин В.П., Минстер В.Ш., Ковалев Г.Д. Основные направления по охране атмосферного воздуха на предприятиях, выпускающих вискозные волокна // Промышленность химических волокон / НИИТЭХИМ. - 1974. - № 6. - С. 91 - 98.

14. Бурдина И.А. К вопросу о вентиляции машин для формирования химических волокон // Хим. волокна. - 1975. - № 3. - С. 49 - 52.

15. Эльтерман В.М. Вентиляция химических производств. - М.: Стройиздат, 1967. - 176 с.

16. Чичерин Ю.И., Катушкин В.П., Костромичев Н.Н. Рационализация конструкции усиленного отсоса в системе двухрежной вентиляции машин прядильного цеха // Хим. волокна. - 1968. - № 6. - С. 56 - 57.

17. Селин А.Н. Влияние состава осадительных ванн производства штапельного волокна на сорбцию сероводорода // Хим. волокна. - 1973. - № 3. - С. 35.

18. Селин А.Н., Данилов А.И. О сампроизвольной дегазации осадительных ванн вискозного производства // Хим. волокна. - 1971. - № 5. - С. 31.

19. Селин А.Н., Серков А.Т., Чехов О.С. Основные закономерности десорбции сероуглерода и сероводорода из осадительной ванны в распыливающих аппаратах // Хим. волокна. - 1973. - № 4. - С. 37.

20. Александрова М.В., Крупнова Н.С., Кружикова С.П., Ярошук Е.Г. Растворимость сероуглерода в воде и растворах серной кислоты // Хим. волокна. - 1975 - № 3. - С. 43.

21. Селин А.Н. Совмещение дегазации технологических ванн с другими процессами и влияние физико-химических свойств технологических ванн на десорбцию сероводорода и сероуглерода // Промышленность хим. волокон / НИИТЭХИМ. - 1974. - № 6. - С. 105 - 109.

22. Селин А.Н., Чичерин Ю.И., Денисов Н.С. и др. Очистка вентиляционных газов кислотной станции от сероводорода на форсуночном скруббере // Хим. волокна. - 1968. - № 4. - С. 38.

23. Денисов Н.С., Чичерин Ю.И., Абрамчыч Г.М. и др. Дегазация технологических растворов вязкозных производств в форсуночном аппарате // Хим. волокна. - 1969. - № 6. - С. 48.

24. Данилов А.И., Селин А.Н., Денисов Ю.И. Дегазация осадительной ванны в центробежном эжекторе // Хим. волокна. - 1970. - № 6. - С. 18.

25. Селин А.Н., Галустов В.С., Марков В.В., Жаворонков. Десорбция сероводорода и сероуглерода из осадительной ванны производства вязкозных волокон // Хим. волокна. - 1974. - № 2. - С. 61.

26. Евко А.Н., Вишнев Ю.Ф., Митрофанов Ю.А. и др. Дегазация раствора осадительной ванны в распыливающем аппарате с применением акустических форсунок // Хим. волокна. - 1974. - № 5. - С. 64.

27. Андреева А.А. Очистка раствора осадительной ванны методом флотации // Хим. волокна. - 1967. - № 6. - С. 45 - 47.

28. Фридман С.Д., Юдин А.В., Михлин И.А.

Непрерывная очистка и дегазация осадительной ванны флотацией // Хим. волокна. - 1968. - № 3. - С. 41 - 43.

29. Ставцов А.К., Фридман С.Д. Непрерывная очистка и дегазация осадительной ванны методом флотации в аппаратах механического типа // Хим. волокна. - 1975. - № 4. - С. 61.

30. Шимко И.Г., Чичерин Ю.И., Катушкин В.П. Основные пути обезвреживания и защиты атмосферы от загрязнения выбросами производств искусственного волокна // Хим. волокна. - 1973. - № 4. - С. 12 - 14.

31. Либерман В.И., Вольнов Е.М., Храбров А.А. Совмещенный процесс дегазации и очистки осадительных ванн вязкозных производств // Промышленность химических волокон / НИИТЭХИМ. - 1974. - № 6. - С. 110 - 115.

32. Лобанова Н.Н., Алейникова Т.Н., Грязин В.И. и др. Обезвреживание вентиляционных выбросов и рекуперация сероуглерода в производстве штапельного волокна // Хим. волокна. - 1972. - № 5. - С. 67 - 68.

33. Чивилихина М.П., Серков А.Т., Соколовский Б.М. и др. Локализация выделения вредных газов в производстве вязкозного корда // Хим. волокна. - 1973. - № 4. - С. 24 - 26.

34. Серков А.Т., Чивилихина М.П. Исследование процесса разложения ксантогената целлюлозы и удаления сероуглерода при обработке вязкозной нити насыщенным паром // Хим. волокна. - 1974. - № 5. - С. 43 - 44.

35. Катушкин В.П., Серков А.Т. Выделение сероуглерода и сероводорода при формовании вязкозных волокон // Хим. волокна. - 1985. - № 6. - С. 44 - 45.

36. Гасюк Л.А. Выделение сероуглерода в аппарате пластификационного вытягивания искусственного волокна // Хим. волокна. - 1984. - № 4. - С. 56 - 57.

37. Роговин З.А. Основы химии и технологии химических волокон. - М.: Химизг, 1974. - Т. 1. - С. 428.

38. Муравьев К.К. Пути уменьшения загазованности сероуглеродом прядильных цехов // Хим. волокна. - 1964. - № 3. - С. 63.

39. Раяк М.Б. Усовершенствование системы вентиляции на центрифугальных прядильных машинах // Хим. волокна. - 1974. - № 4. - С. 66 - 67.

40. Кузнецов И.Е., Троицкая Т.М. Защита воздушного бассейна от загрязнения вредными веществами. - М.: Химия, 1979. - С. 203 - 224.

41. Костриков В.И., Кельцев Н.В., Нивин П.И. Метод очистки отходящих газов вискозных производств от сероводорода и сероуглерода одним сорбентом // Хим. волокна. - 1968. - № 2. - С. 45 - 47.

42. Ким В.П., Жилин В.А., Боцман А.А. О работе опытно-промышленной установки рекуперации сероуглерода // Хим. волокна. - 1971. - № 5. - С. 66-68.

Кельцев Н.В., Костриков В.И., Кошелева Л.И., Лазарев В.И. Изменение структуры активированного угля при совмещенной очистке отходящих газов вискозного производства // Хим. волокна. - 1970. - № 1. - С. 37.

43. Лазарев В.И., Костриков В.И., Тимофеев Д.П., Воронец Л.С. Новые методы очистки вентиляционных выбросов в производстве химических волокон // Хим. волокна. - 1973. - № 4. - С. 9.

44. Чичерин Ю.И., Минстер В.Ш., Ким В.П. и др. Кольцевой адсорбер для рекуперации сероуглерода и ацетона из вентиляционных газов производства искусственных волокон // Хим. волокна. - 1973. - № 4. - С. 21.

45. Смирнов В.С., Матусков Ю.Е., Кучинский М.Х., Иоффе А.З. Обезвреживание сточных вод предприятий вискозных волокон в СССР // Хим. волокна. - 1973 - № 4. - С. 3 - 9.

46. Фишман И.Г., Литвак А.А. Водоснабжение и очистка сточных вод предприятий химических волокон. - М.: Химия, 1971. - 161 с.

47. Клинова С.Н., Пакшвер А.Б., Виноградова Г.М. Уменьшение количества вискозно-щелочных стоков и их очистка // Хим. волокна. - 1976. - № 3. - С. 33 - 36.

48. Шимко И.Г., Соколова М.И., Трубочев В.Ф. и др. Противоточная промывка вискозного волокна на агрегате ША - 20 - И // Хим. волокна. - 1981. - № 2. - С. 50 - 51.

49. Серков А.Т., Скоробогатых В.В., Буханов А.Н. и др. Состояние и перспективы вискозных высоко-модульных волокон // Хим. волокна. - 1981. - № 2. - С. 39 - 43.

50. Серков А.Т. Охране природы: неослабное внимание работников промышленности химических волокон // Хим. волокна. - 1973. - № 4. - С. 1 - 3.

51. Калинин В.А., Аракченков А.Д. Пути улучшения работы насосов в производстве вискозного волокна // Хим. волокна. - 1980. - № 3. - С. 41 - 42.

52. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде. - Л.: Химия, 1973. - 165 с.

53. Рудомир А.Я., Евилевич И.А., Колин В.Л., Залипаев А.П. О корреляции показателей биохимической потребности в кислороде и химического поглощения кислорода при очистке сточных вод вискозного производства // Хим. волокна. - 1975. - № 3. - С. 62 - 63.

54. Короткова В.Н., Федоров Е.Э., Шматова В.В. Основные направления по сокращению водопотребления и сброса загрязнений на предприятиях вискозных волокон. - М.: НИИТЭХИМ, 1979. - Вып. 12. - С. 10.

55. Крайзман М.А., Эйфер И.З., Шимко И.Г. Комплексный метод очистки сточных вод вискозных производств // Хим. волокна. - 1973. - № 4. - С. 16-18.

56. Шимко И.Г., Шибалина В.В., Печалин Л.И. и др. Методы локальной очистки промышленных сточных вод на предприятиях искусственного волокна. - М.: НИИТЭХИМ, 1976. - 27 с.

57. Кучинский М.Х. Вторичное использование отходов очистки сточных вод предприятий вискозных волокон // Хим. волокна, - 1983. - № 2. - С. 17 - 20

58. Шимко И.Г., Талалин В.И., Шматова В.В. и др. Переработка цинксодержащих шламов предприятий вискозных волокон // Хим. волокна, - 1984. - № 1. - С. 48 - 50.

59. Мальков В.А., Каплиан А.Г. Применение карбидного шлама для обезвреживания сточных вод вискозного производства // Хим. волокна, - 1969. - № 6. - С. 66.

60. Артюхов А.И., Крайзман М.А., Эйфер И.З. и др. Применение электродиализа в системе водооборота вискозного производства // Хим. волокна, - 1975. - № 6. - С. 36 - 38.

61. Иоффе А.З., Кулибабин Ю.А., Матусков Ю.Е. К вопросу о комплексной очистке сточных вод вискозных производств с помощью ионного обмена и электродиализа // Хим. волокна, - 1974. - № 4. - С. 70 - 71.

62. Яковлева В.Е., Серков А.Т., Скоробогатых В.В., Кучинский М.Х. Регенерация цинка из пластификационной ванны реакгентным способом // Хим. волокна, - 1983. - № 4. - С. 26 - 28.

63. Кудрявцев А.И., Дзюба Е.Д., Печковский В.В. и др. Очистка цинксодержащих сточных вод фосфорной кислотой на пилотной установке // Хим. волокна, - 1989. - № 3. - С. 60 - 61.

64. Моргеншгерн В.С., Моторенок Л.Н. Применение карбоксильных катионитов для очистки сточных вод вискозного производства от цинка // Хим. волокна, - 1970. - № 1. - С. 37 - 38.

65. Попов В.В., Иоффе А.З., Буллан В.А. Безрегентный метод нейтрализации сточных вод производства вискозного волокна // Пром-сть хим. волокон. - 1979. - Вып. 2. - С. 20 - 22.

66. Иоффе А.З., Кулибабин К.А., Матусков Ю.Е. К вопросу о комплексной очистке сточных вод вискозных производств с помощью ионного обмена и электродиализа // Хим. волокна. - 1974. - № 4. - С. 70 - 71.

67. Шимко И.Г. Охрана окружающей среды в производстве искусственных волокон // Хим. волокна. - 1981. - № 2. - С. 58 - 62.

68. Шимко И.Г. Пути и принципиальные схемные решения создания безотходной технологии производства вискозных волокон. - М.: НИИТЭХИМ, 1980. - Вып. 8. - С. 12.

69. Мазуренко Е.А. Справочник по экстракции. - Киев, 1972. - 443 с.

70. Смоликов В.В., Эйфер И.З., Ковалев Г.Д. и др. Экстракция цинка и низкоконцентрированных растворов производства вискозных волокон // Хим. волокна. - 1983. - № 4. - С. 31 - 32.

71. Земелин В.И. Биохимическая очистка сточных вод // Хим. волокна. - 1965. - № 5. - С. 68 - 69.

72. Майборода В.И., Ким В.П., Селин А.Н. и др. Комплексная очистка отходов вискозного производства // Хим. волокна. - 1983. - № 1. - С. 9 - 11.

73. Лукиных Н.А. Очистка сточных вод, содержащих синтетические поверхностно-активные вещества. - М.: Стройиздат, 1972. - 95 с.

74. Любова Т.А., Васина Т.В., Токарева Л.Г. и др. Извлечение поверхностно-активных веществ из нейтральных сточных вод вискозного производства // Хим. волокна. - 1981. - № 6. - С. 49 - 50.

75. Любова Т.А., Васина Т.В., Серебрякова З.Г., Токарева Л.Г. Использование клиноптилолита для очистки технологических растворов и сточных вод вискоз-

ного производства // Хим. волокна. - 1980. - № 6. - С. 38 - 39.

76. Любова Т.А., Токарева Л.Г., Серебрякова З.Г. и др. Очистка технологических растворов вискозного производства от поверхностно-активных веществ // Хим. волокна. - 1979. - № 3. - С. 56 - 57.

77. Любова Т.А., Токарева Л.Г., Серебрякова З.Г. и др. Очистка технологических растворов и сточных вод вискозного производства от поверхностно-активных веществ // Хим. волокна. - 1980. - № 2. - С. 53-54.

78. Слесаренко В.Н. Современные методы опреснения морских и соленых вод. - М.: Энергия, 1973. - 248 с.

79. Мальков В.А., Болдушевская Р.А., Лубин Г.И. Пуск и наладка опытно-промышленных очистных сооружений Красноярского завода химического волокна // Хим. волокна. - 1973. - № 4. - С. 34 - 37.

80. Турчаненко Ю.Т., Ястреб Е.Ф., Еремича Л.Ф. Опыт внедрения новой техники на Черкасском заводе химического волокна // Хим. волокна. - 1975. - № 1. - С. 58 - 59.

81. Синев О.П., Россицкий Н.П., Савватеев И.М., Хотеев В.Л. Применение фильтров с плавающей загрузкой для очистки сточных вод производства вискозного волокна от цинка // Хим. волокна. - 1977. - № 4. - С. 62 - 64.

82. Забродин Б.Г. Опыт очистки сточных вод в производстве вискозных волокон // Хим. волокна. - 1973. - № 4. - С. 19 - 21.

83. Толстов В.Н., Полюв В.В., Подклетнов А.П. и др. Удаление взвешенных веществ из сточных вод с помощью шлама никелевого производства // Хим. волокна. - 1980. - № 5. - С. 47.

84. Толстов В.Н., Войтенко И.Л., Матусков Ю.Е. и др. Определение содержания химических отложе-

ний в фильтрующем слое промышленных фильтров вискозных волокон // Хим. волокна. - 1979. - № 4. - С. 54 - 56.

85. Лукиных Н.А., Литман Б.Л., Крштул В.П. Методы доочистки сточных вод. - М.: Стройиздат, 1974. - 160 с.

86. Замелин В.И., Гавриков Л.И., Иванова Н.Ф. Использование в оборотном водоснабжении биохимически очищенных сточных вод после их доочистки // Хим. волокна. - 1981. - № 4. - С. 53 - 55.

87. Малюгин Ю.Я., Клинова С.Н., Виноградова Г.М. и др. Использование органических отходов при производстве вискозных волокон и нитей // Хим. волокна. - 1982. - № 4. - С. 21 - 22.

88. Мокриевич Г.А., Игнатович М.Г. Цинковые удобрения. - Ростов, 1962. - 42 с.

89. Маднев А.И., Синев О.П., Россинский Н.П. Об электролитической регенерации цинка из цинксодержащих осадков сточных вод // Хим. волокна. - 1973. - № 4. - С. 28 - 29.

90. Синев О.П., Маднев А.И., Россинский Н.П. Производственные исследования электролитического способа регенерации цинка из осадков сточных вод // Хим. волокна. - 1975. - № 5. - С. 41 - 43.

91. Шимко И.Г. Экологический аспект строительства новых и реконструкции действующих производств вискозных волокон и пленок: Тез. докл. / Межотрасл. конф. "Основные направления реконструкции предприятий вискозных волокон и нитей на базе последних достижений технологии и оборудования". - Мытищи, 1989. - С. 3-5.

92. Трунов А.Ф., Курдюков В.Н. Экономические аспекты производства вискозных волокон и нитей. - Там же. - С. 8 - 9.

93. Серов А.М., Шимко И.Г., Кульмина Н.А., Печалин Л.И. Определение показателей для прогнозирования природоохранной деятельности предприятий вискоз-

ных волокон // Хим. волокна. - 1982. - № 5. - С. 45 - 50.

94. Серов А.М., Шимко И.Г. Влияние природоохранных мероприятий на экономические показатели предприятий // Хим. волокна. - 1983. - № 6. - С. 35-37.

95. Ковалев Г.Д., Конюшенко Н.Ю., Серов А.М., Шимко И.Г. Планирование природоохранной деятельности химических предприятий // Хим. волокна. - 1985. - № 1. - С. 52 - 54.

96. Богачек Б.М., Солянов А.Г., Кидин М.И., Шматова В.В. Методика оценки действующих производств вискозных волокон на соответствие их мало- и безотходной технологии // Хим. волокна. - 1985. - № 1. - С. 52-54.

97. Гильденберг Е.З., Катушкин В.П., Миштер В.Ш. Пути очистки выбросов в атмосферу некоторых производств. Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов: Обзор. информ. - М.: НИИТЭХИМ, 1980. - Вып. 6. - 31 с.

98. Кузнецов В.А., Ракова Н.И. Утилизация отходов производства вискозных волокон. - М.: НИИТЭХИМ, 1979. - 33 с.

99. Толстунова И.И., Беньяш Е.Я., Резниченко В.В. и др. Регенерация цинка из шламов производства искусственного волокна // Цвет. металлы. - 1985. - № 6. - С. 38 - 39.

100. Шибалкина В.В., Шматова В.В. Совершенствование системы водопользования на промышленных предприятиях // Хим. волокна. - 1988. - № 6. - С. 5-6.

101. Шматова В.В., Шибалкина В.В., Урусова А.А., Смирнова С.И. Методические основы нормирования водопотребления на предприятиях отрасли // Хим. волокна. - 1983. - № 3. - С. 45 - 47.

102. Очистка сточных вод производства вискозных волокон: Обзор. информ. - М.: НИИТЭХИМ, 1981. - 33 с.

103. Урусов А. А., Лобанова Н. Е., Вишнякова О. В. и др. Усовершенствование водоемких процессов в условиях действующего производства вискозного волокна // Хим. волокна. - 1984. - № 6. - С. 22 - 23.
104. Дроздовский В. Н., Богачев П. Г., Пономарева М. А. Сбор и использование отходов вискозы из фильтров с намывным слоем // Хим. волокна. - 1987. - № 3. - С. 22 - 23.
105. Каллер А. Л., Берестюк Г. И., Полякова Г. В., Дроздовский В. Н. Сокращение технологических потерь вискозы при перезарядке рамных фильтр-прессов // Хим. волокна. - 1983. - № 4. - С. 25 - 26.
106. Дроздовский В. Н., Ирклей В. М., Пономарева М. А. Повышение эффективности сбора вискозы из фильтров с намывным слоем // Хим. волокна. - 1988. - № 2. - С. 38 - 39.
107. Шимко И. Г., Зишина А. П., Шматова В. В. и др. Экологические аспекты перевода производств вискозных волокон на малостходную и малосточную технологию // Хим. волокна. - 1988. - № 6. - С. 4 - 6.
108. Дроздовский В. Н., Ирклей В. М., Барко В. Г. и др. Процесс осаждения гидратцеллюлозы в разбавленных отходах вискозы // Хим. волокна. - 1988. - № 6. - С. 12 - 13.
109. А. с. 1028741. Грязевой желоб прядильной машины для формования вискозного волокна / Берестюк Г. И., Берестюк Л. Ф., Дроздовский В. Н. и др. // Бюл. изобр. - 1983. - № 26. - С. 87.
110. А. с. 829739. Грязевой желоб прядильной машины для формования вискозного волокна / Каллер А. А., Заловский Д. Г., Бройде Г. С. и др. // Бюл. изобр. - 1979. - № 18. - С. 125.
111. Дроздовский В. Н., Берестюк Г. И., Ирклей В. М. и др. Сбор и использование отходов вискозы при пуске прядильно-отделочных агрегатов // Хим. волокна. - 1987. - № 6. - С. 51 - 52.

112. Шимко И.Г., Урусов А.А., Шматова В.В. Перспективы рационального использования воды в производстве вискозных волокон // Хим. волокна. - 1984. - № 6. - С. 3 - 5.
113. Матусков Ю.Е., Кучинский М.Х., Зельцер А.А. и др. Усовершенствование существующих методов очистки сточных вод на предприятиях вискозных волокон // Промышленность химических волокон. - 1974. - № 6. - С. 12 - 17.
114. А.с. 468897. Способ очистки сточных вод от органических соединений / Евилевич И.А., Кучинский М.Х., Матусков Ю.Е. и др. // Бюл. изобр. - 1975. - № 6. - С. 63.
115. Майборода В.И., Ким В.П., Селин А.Н. и др. Комплексная очистка отходов вискозного производства // Хим. волокна. - 1983. - № 1. - С. 9 - 11.
116. Шимко И.Г., Романова Т.А., Толстов В.Н. и др. Регенерация натрий-катионитовых фильтров предварительно очищенными сточными водами // Хим. волокна. - 1986. - № 6. - С. 18 - 19.
117. Шимко И.Г., Чиненная С.К., Закирова Р.И. и др. Очистка низкоконцентрированных вентиляционных выбросов вискозных производств // Хим. волокна. - 1984. - № 6. - С. 6 - 9.
118. Спасов В.А., Шимко И.Г., Калашникова С.А. Пути достижения нормативов предельно допустимых выбросов в атмосферу при реконструкции предприятий вискозных волокон, нитей и пленок: Тез. докл. / Межотрасл. конф. "Основные направления реконструкции предприятий вискозных волокон и нитей на базе последних достижений оборудования и технологии". - Мытищи, 1989 - С. 3 - 5.
119. Чиненная С.К., Шимко П.Г., Спасов В.А. и др. Метод очистки низкоконцентрированных выбросов от сероводорода и сероуглерода с применением волокнистых сорбентов. - Там же. - С. 14 - 15.

120. Зак С.Л. К вопросу обезвреживания вентиляционных выбросов, содержащих сероуглерод и сероводород, на заводах вискозного волокна // Хим. волокна. - 1973. - № 4. - С. 14 - 16.

121. Закирова Р.И., Шимко И.Г., Спасов В.А., Чиненная С.К. и др. Биохимические методы очистки газозоудушных смесей от серосодержащих соединений // Хим. волокна. - 1987. - № 6. - С. 6 - 9.

122. Шимко И.Г., Спасов В.А., Чиненная С.К. и др. Пути обезвреживания низкоконцентрированных вентиляционных выбросов вискозных производств // Хим. волокна. - 1988. - № 5. - С. 6 - 9.

123. Шимко И.Г., Сагадаева Л.В., Макарова Н.А. и др. Очистка сточных вод производства вискозных волокон путем выделения локальных потоков // Хим. волокна. - 1988. - № 5. - С. 10 - 11.

124. Мулина М.В. Охрана чистоты воды и воздуха - всенародная задача // Хим. волокна. - 1984. - № 3. - С. 54 - 56.

125. Бараш А.Н., Зверев М.П., Малиновский Е.К., Калянова Н.Ф. Сорбция сероводорода анионообменными волокнами // Хим. волокна. - 1988. - № 6. - С. 10 - 11.

126. Рыбаков Л.А., Афанасьев Ю.М., Шимко И.Г., Чиненная С.К. Разработка безотходной технологии очистки вентиляционного воздуха предприятий химических волокон от сероводорода // Хим. волокна. - 1984. - № 6. - С. 12 - 14.

127. Шимко И.Г., Спасов В.А., Чиненная С.К. и др. Пути создания малоотходной технологии в цехах очистки газозоудушных смесей от сероводорода и сероуглерода // Хим. волокна. - 1988. - № 6. - С. 3 - 15.

128. Иванов Ю.Г., Рудакова Е.В., Чамаев В.Н., Матусков Ю.Е. Влияние тиосульфат- и сульфид-ионов на биохимическое окисление поверхностно-активных веществ // Хим. волокна. - 1988. - № 5. - С. 14 - 15.

129. Дроздовский В.Н., Берестюк Г.И., Ирклей В.М. и др. Использование разбавленных отходов вискозы в процессе получения комплексных нитей для тканей бортового ассортимента // Хим. волокна. - 1986. - № 3. - С. 48 - 50.

130. Кузнецов В.А., Ракова Н.И. Основные направления использования отходов производства вискозных волокон и нитей // Хим. волокна. - 1983. - № 5. - С. 6.

131. Берестюк Г.И., Напалкова Т.А., Носов М.Н. и др. Переработка отходов гидратцеллюлозной пленки в вискозу // Хим. волокна. - 1983. - № 5. - С. 7 - 8.

132. Артеменко С.Е., Глухова Л.Г., Лютов В.А., Лобедин В.Я. Комплексная система использования отходов производства вискозных волокон // Хим. волокна. - 1986. - № 3. - С. 51 - 53.

ГЛАВА 8. ОЧИСТКА ГАЗОВОЗДУШНЫХ ВЫБРОСОВ И СТОКОВ ВИСКОЗНЫХ ПРОИЗВОДСТВ ЗА РУБЕЖОМ

Проведен анализ зарубежной информации о путях уменьшения и/или нейтрализации вредных газозадушных выбросов и стоков вискозных производств.

Ниже кратко представлены наиболее интересные данные.

Прежде всего отметим, что очистка газозадушных смесей от сероводорода, природных, дымовых и хвостовых газов после процесса Клауса имеет следующие особенности:

- ГВС содержит углекислый газ и сероводород (в природных газах углеводороды);
- процессы осуществляются при повышенной температуре 165 - 500 °C и нормальном давлении /1 - 7/, или при относительно невысокой температуре 5 - 40 °C, но при повышенном давлении 10 - 100 атм /8 - 12/;
- в качестве катализаторов окисления используются Al_2O_3 , TiO_2 (иногда с добавками никеля, железа, кобальта), медь, хром, платина, палладий, хелатные соединения железа, катализаторы **Selectox**, **Catacorb**,

SuhFREEN

- в качестве адсорбентов применяются амины (моноэтаноламин, диэтаноламин, пространственно-связанные амины) /10, 12, 17 - 23/, карбонатные растворы калия $K_2CO_3/KHCO_3$ /11/. В качестве адсорбентов может быть использован активированный уголь /8/, керамический сорбент /5/, бинарные оксиды цинка и титана, синтезированные в микропористом и дисперсном состоянии /13/;
- кроме того, имеются предложения направлять очищенные хвостовые газы на сжигание /3, 10, 23/;
- в очищенных газах содержание сероводорода составляет 10 - 30 мг/м³ (в опытных условиях примерно 2 мг/м³).

К сожалению, процессы очистки газов природных, дымовых и после процесса Клауса вряд ли могут быть использованы в вязком производстве по следующим причинам.

Состав ГВС вязких производств отличается по качественному и количественному составу и должны подвергаться очистке не только от сероводорода, но и от сероуглерода.

Объемы выбросов вязкого производства (средней мощности) составляют миллионы кубических метров в час при содержании в них после очистных сооружений сероуглерода $5 - 200 \text{ мг/м}^3$, сероводорода - $3 - 50 \text{ мг/м}^3$ (ПДК по сероуглероду среднесуточная менее $0,005 \text{ мг/м}^3$, максимальная разовая концентрация $0,03 \text{ мг/м}^3$, по сероводороду менее $0,008 \text{ мг/м}^3$).

Проведение процессов очистки таких больших объемов при повышенном давлении или высоких температурах экономически нецелесообразно. Степень очистки ГВС при очистке дымовых газов и газов после процесса Клауса не достигает установленных санитарных норм и по содержанию сероводорода в газах после очистки примерно соответствует степени очистки выбросов в вязких производствах.

Представляет интерес очистка воздушных выбросов от сероводорода на биофильтре с загрузкой дробленой еловой коры. Опыты проводились на модели биофильтра (Бф) площадью $0,3 \text{ м}^2$ и высотой $1,2 \text{ м}$. Сверху Бф орошался водой для обеспечения влажности загрузки не менее $60 - 65 \%$ (меньшая влажность приводила к снижению эффективности очистки). Содержание сероводорода на входе 10 ч/млн , скорость подачи воздуха $65 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$, эффект очистки 97% . Продолжительность работы фильтра $1700 \text{ часов} / 24/$.

Очистка сточных вод.

О ч и с т к а о т ц и н к а . Проведено исследование процесса очистки модельных и реальных сточных вод от цинка с помощью жидкостной мембраны (М6) на основе керосина и ПАВ (полиамин S - 205). Очистка достаточно эффективна, к тому же мембрана может быть использована многократно /25/.

О ч и с т к а о т П А В . Для очистки сточных вод от неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ) предлагается использовать активированный уголь в виде гранул. Эффект очистки более высокий, если предварительно сточные воды подвергались флокуляции хлоридом железа /26/.

С н и ж е н и е Б П К . В Индии для очистки сточных вод вискозного производства используют водоросли и бактерии (активный ил) в аэрируемых и стабилизационных прудах. Через 21 сутки очистки БПК сточных вод уменьшается на 95,4% /27/.

О ч и с т к а о т с о л е й . Для глубокой очистки сточных вод и последующего повторного их использования предлагаются процессы обратного осмоса и ультрафильтрация. Материал мембраны - ацетилцеллюлозы и полиакрилонитрил /28/.

П е р е р а б о т к а о т х о д о в в и с к о з ы . Отходы вискозы главным образом с фильтров разбавляют водой или раствором гидроксида натрия, фильтруют и направляют на растворение ксантогената целлюлозы /29/.

Вискозные отходы с содержанием α - целлюлозы 93 - 95% предлагается подвергать ацетилированию. Полученную триацетилцеллюлозу используют для получения волокон для сигаретных фильтров /30/.

ЛИТЕРАТУРА

1. Selectox and recycle Selectox // Hydrocarbon Process. - 1986. - Vol. 65, N 4. - P. 88.
2. SUZFREEEN // Hydrocarbon Process. - 1986. - Vol. 65, N 4. - P. 93.
3. Sjöholm Petri, Maata Raimo, Ruuska Tiina, Vližuokanen Inkeri, Kota-aho Eeva "Hajukaasujen Katalyyttinen ja termienin hapetus" // Kemia-Kemi. - 1988. - Vol. 15, N 1. - P. 37 - 39.
4. Selectox-catalyzed incineration // Hydrocarbon Process. - 1986. - Vol. 65, N 4. - P. 93.
5. Pohorecki R., Konarski W. Wysokotemperaturowe odsiarczanie gazu za pomoga sorbentu zawle - rajacege miedz // Zesz. nauk. P.Pozn, Chem. i inz. chem. - 1986. - N 18. - S. 359 - 367.
6. Khanmamedov T.K., Gulmadiyev A.M., Sharipov M.Kh. Studies of H₂S oxidation under catalytic conversion of Glaus teil gases by response methode // React. Kinet. and Catal. Lett. - 1987. - Vol. 33, N 1. - P. 137 - 142.
7. Catalitic incineration // Hydrocarbon Process. - 1986. - Vol. 65, N 4. - P. 91.
8. Sulfur - H₂S removal by activated carbon // Hydrocarbon Process. - 1986. - Vol. 65, N 4. - P. 85.
9. Sulfint // Hydrocarbon Process. - 1986. - Vol. 65, N 4. - P. 85.
10. Lo-Cat hydrogen sulfide oxidation // Hydrocarbon Process. - 1986. - Vol. 65, N 4. - P. 88.
11. Potash vacuum process // Hydrocarbon Process. - 1986. - Vol. 65, N 4. - P. 83.
12. Ju Wei-Chung, Astaruta Gianni. Design of packed towers for selektive chemical absorption // Chem. Eng. Sci. - 1987. - Vol. 42, N 3. - P. 425 - 433.
13. Lew Susan, Jothimurugesan Kandaswami, Flytsani-Stephanopoulos Maria. High-temperature H₂S removal from fuel gases, by regenerable zinc oxide - titanium dioxide sorbents // Ind. and eng. Chem. res. - 1986. - Vol. 25, N 5. - P. 535 - 541.
14. Catacarb CO₂ and H₂S removal // Hydrocarbon Process. - 1986. - Vol. 65, N 4. - P. 81.
15. Autocirculation Lo-Cat H₂S oxidation // Hydrocarbon Process. - 1986. - Vol. 65, N 4. - P. 87 - 88.

16. Rossati F. Oxidative Gaswasche zur H_2S Entfernung aus Gasen // Wasser, Luft und Betr. - 1986. - N 5. - P. 59 - 60.
17. Entschwefelungsanlagen für Klargas // Chem.-Techn. (BRD). - 1986. - Bd 15, N 11. - S. 110 - 111.
18. Ju Wei-Chung, Astaruta Gianni. Selective absorption of hydrogen sulphide in tertiary amine solutions // Chem. Eng. Sci. - 1987. - Vol. 42, N 3. - P. 419 - 424.
19. BNPA-DEA low energy // Hydrocarbon Process. - 1986. - Vol. 65, N 4. - S. 85.
20. Sulfreen // Hydrocarbon Process. - 1986. - Vol. 65, N 4. - S. 93.
21. Sartori G., Ho W.S., Savage D.W. et al. Sterically hindered amines for acid-gas absorption // Separ. and Purif. Meth. - 1987. - Vol. 16, N 2. - P. 171 - 200.
22. Pinjala V., Thomas J.C. Low tail gas H_2S specifications achieved with UCARSOL HS solvent 103 // Amer. Inst. Chem. Eng. Summer Nat. Meet., Denver, Colo, Aug. 21 - 23, 1988: Extend, Abstr. - S.I., s.a. - 62 l.
23. Sulfur degassing // Hydrocarbon Process. - 1986. - Vol. 65, N 4. - P. 89.
24. Van Langenhove H., Wuyts E., Schamp N. Elimination of hydrogen sulphide from odorous air by a wood bark biofilter // Water Res. - 1986. - Vol. 20, N 12. - P. 1471 - 1476.
25. Yu Jianhan, Wang Shizhu, Ma Nianci, Jiang Changyin. Extraction of zinc in an oldshue-rudston column by liquid surfactant membranes // Desalination. - 1987. - Vol. 62. - P. 315 - 321.
26. Weinberg Howard, Narkus Nava. Physico-chemical treatments for the complete removal of non-ionic surfactants from Effluents // Environ, pollut. - 1986. - Vol. 45, N 4. - P. 245 - 260.
27. Hosetti B.B., Patil H.S., Dandawatimath P.G. Use of algae, *Chlorella vulgaris* (Beij) and *Scenedesmus quadricauda* (Turp) Bred and bacterium, and *Escherichia coli* in the treatment of pulp and polifibre Waste Water // Indian J. Exp. Biol. - 1987. - Vol. 25, N 9. - P. 634 - 636.
28. Suzuki Yochiaki. Глубокая очистка сточных вод методом мембранного разделения // J. Water and Waste, Esyu to

29. А.с. 240618 (ЧССР), МКИ С 08 L I/24. Zpusob vpracovani odpadni viskozity / Pihak Radoslav' Berndt Wolfgang, Hudec Petr, Pismaus Jan. - № 3672-84. - Заявл. 17.05.84; Оpubл. 15.09.87.

30. Сурмаджиева Величка Николова, Ван Чан Мин. Метод за получаване на триацегилцелулоза. Пат. 19851219, 19870328, 72797, 40899, 4 D 01 § 2/28. Висп. Химико-технологически институт, 100.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	3
Литература	4
ГЛАВА 1. ПРОИЗВОДСТВО ВИСКОЗНЫХ ВОЛОКОН И ПЛЕНКИ	5
1.1. Сырье и материалы	5
1.2. Схема технологического процесса получения вискозных волокон и пленки	6
1.2.1. Приготовление прядильного раствора	8
1.2.1.1. Получение щелочной целлюлозы. .	8
1.2.1.2. Ксантогенирование щелочной целлюлозы	16
1.2.1.3. Подготовка прядильного раствора к формованию.	24
1.2.2. Формование вискозных волокон и пленки.	32
1.2.2.1. Формование вискозных текстильных нитей.	39
1.2.2.2. Формование вискозных технических нитей.	44
1.2.2.3. Особенности формования вискозных волокон	50
1.2.2.4. Особенности получения вискозной пленки.	59

1,2,3. Отделка вискозных волокон и пленки.	63
Литература.	71
ГЛАВА 2. ВОЗДЕЙСТВИЕ ВИСКОЗНЫХ ПРОИЗВОДСТВ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ.	72
2.1. Загрязнения вискозного производства.	72
2.2. Токсические характеристики загрязняющих веществ. Предельно допустимые концентрации.	85
ГЛАВА 3. ЗАЩИТА АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА ОТ ВРЕДНЫХ ВЫБРОСОВ ВИСКОЗНЫХ ПРОИЗВОДСТВ.	93
3.1. Установка для улавливания сероводорода и сероуглерода.	101
3.2. Конденсационный способ регенерации сероуглерода.	104
3.3. Пути снижения вредного воздействия газоздушных выбросов вискозных производств.	110
ГЛАВА 4. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ВИСКОЗНЫХ ПРОИЗВОДСТВ.	113
4.1. Объемы и состав стоков.	114
4.2. Очистка стоков от цинка.	120
4.3. Очистка стоков от сероуглерода и сероводорода.	130
4.4. Очистка стоков от целлюлозы.	135
4.5. Очистка стоков от поверхностно-активных веществ и модификаторов.	139

	4.6. Очистка стоков от сульфатов и хлоридов.	142
	4.7. Технологические схемы очистки стоков. Аппаратура.	145
	4.8. Переработка шламов.	153
ГЛАВА	5. СОЗДАНИЕ МАЛОСТОЧНОЙ И МАЛО-ОТХОДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ НА ПРОИЗВОДСТВАХ ВИСКОЗНЫХ ВОЛОКОН.	156
ГЛАВА	6. АНАЛИЗ ОБРАЗОВАНИЯ ОТХОДОВ НА ОСНОВНЫХ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ СТАДИЯХ ПОЛУЧЕНИЯ ВИСКОЗНОГО ВОЛОКНА И СОСТОЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ОТХОДОВ.	160
ГЛАВА	7. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД, ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ, РЕГЕНЕРАЦИЯ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ И УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ НА ПРОИЗВОДСТВАХ ВИСКОЗНОГО ВОЛОКНА В НАШЕЙ СТРАНЕ.	169
	Литература.	177
ГЛАВА	8. ОЧИСТКА ГАЗОВОЗДУШНЫХ ВЫБРОСОВ И СТОКОВ ВИСКОЗНЫХ ПРОИЗВОДСТВ ЗА РУБЕЖОМ.	192
	Литература.	195

С. А. Михайлова

Воздействие вязкозных производств на окружающую среду и способы снижения наносимого ущерба

Аналитический обзор

Художник В. Н. Лебедев

Подписано в печать 27.08.91г.

Формат 60 x 84/16. Бумага писчая.

Ротапринт. Усл. печ. л. 12,0 Уч. изд. л. 9,5.

Тираж 300 экз. Цена 4 руб. Заказ № 948.

ГПНТБ СО АН СССР. Новосибирск, ул. Восход,
15.

Типография ГПНТБ СО АН СССР. Новосибирск,
пр. К. Маркса, 2.