

Prof. Dr Inż. WACŁAW IWANOWSKI

Zakład Technologii Fermentacji Politechniki Warszawskiej.  
Pracownia przerobu ługów sulfitowych.

## Drogi unieszkodliwienia i wykorzystania odpadkowych ługów warnikowych przy wyrobie celulozy sulfitowej

W ostatnim półwieczu rozwinęła się kolosalnie produkcja celulozy z drewna. Rozwój ten na całym świecie i w Polsce przedstawia załączona tabela.

Tabela 1.

Światowa produkcja celulozy.

Rok	Produkcja światowa celulozy	Produkcja celulozy w Polsce	
	Celuloza siarczynowa i natronowa	Celuloza siarczynowa	Celuloza natronowa
1913	4 502 000 ton	—	—
1922	—	23 500 ton	8 640 ton
1923	6 090 000 „	30 000 „	5 140 „
1924	6 590 000 „	29 000 „	5 890 „
1925	7 100 000 „	34 220 „	12 040 „
1926	7 881 000 „	35 510 „	13 210 „
1927	8 438 000 „	39 350 „	15 280 „
1928	8 825 000 „	41 980 „	16 650 „
1929	10 018 000 „	47 580 „	16 700 „
1930	9 715 600 „	49 190 „	14 600 „
1931	8 739 000 „	46 470 „	16 200 „
1932	8 377 000 „	44 682 „	11 387 „
1933	9 713 000 „	47 034 „	10 780 „
1934	10 572 000 „	55 353 „	16 663 „
1935	11 455 000 „	54 590 „	18 043 „
1936	12 811 000 „	65 689 „	20 471 „
1937	—	72 715 „	21 023 „

Dane te otrzymaliśmy ze Związku Papierni Polskich w Warszawie, za co na tym miejscu składamy podziękowanie.

Jak widzimy, przy fabrykacji celulozy panują głównie dwie metody: sulfitowa i natronowa.

Metoda sulfitowa polega na tym, że drewno poszarpane na drobne kawałki jest poddane w warnikach działaniu wodnego roztworu kwaśnego siarczynu wapnia o składzie ok. 4,5% SO<sub>2</sub> i 1% CaO przy temperaturze 111°—135°. Po upływie kilkunastu godzin wszystkie związki inkrustujące przechodzą do roztworu. Pozostaje celuloza zachowująca początkowo kształt macierzystych kawałków drewna.

W metodzie natronowej gotowanie analogiczne rozdzielenie drewna odbywa się w roztworze alkalicznym. Ług warnikowy stanowi 6—8%-owy roztwór NaOH lub Na<sub>2</sub>S, czas gotowania jest znacznie krótszy, 3—6 godzin, ciśnienie wyższe, 7—10 atm., temperatura 170°—185°. Z ługów warnikowych następnie regeneruje się pierwotne od-

czynniki. Upraszcza to znakomicie sprawę ścieków.

Mniej rozpowszechnionymi metodami są metody: sulfatowa i chlorowa, gdzie celuloza zostaje wydzielona z drewna pod działaniem odpowiednich do nazw każdej z metod odczynników.

Nas zajmuje w tej chwili siarczynowa fabrykacja celulozy ze względu na jej największe rozpowszechnienie w Polsce i na ostrość zagadnienia unieszkodliwienia ścieków.

Rozwój produkcji celulozy jest uwarunkowany coraz większym spożyciem celulozy drzewnej, przede wszystkim przez papiernictwo. Tak np. przy fabrykacji papieru bezdrzewnego celuloza wypiera inne surowce np. masę szmatową, słomianą. Niektóre gatunki celulozy dają papiery o specjalnych walorach mechanicznych (celuloza natronowa).

Również celuloza z drzewa wypiera inne droższe surowce, jak włókno bawełniane z przemysłu bawełny strzelniczej, mas plastycznych i sztucznego włókna pochodzenia celulozowego.

Z punktu widzenia ekonomiczności można tej fabrykacji uczynić ważny zarzut, a mianowicie, że ze 100 kg drewna wykorzystuje się zaledwie połowę w postaci celulozy, drugą zaś połowę stanowią odpadki, lignina i inne związki inkrustujące. Ta druga połowa zostaje rozpuszczona w ługu siarczynowym i tworzy po skończonym procesie gotowania tzw. ług warnikowy, który zawiera 50% masy drewna surowego i jest usuwany z fabryki w postaci ścieków. Otrzymuje się tego ługu warnikowego n kg celulozy, gdzie n = 6-10. Skład tych ługów widać z tabeli 2.

Z całej tej ilości n kg ługu pewna ilość zostaje zaabsorbowana przez celulozę, a pozostałość 70—90% zostaje wydzielona w postaci ługu stężonego i pierwszych popłuczek. Ług ten dziś jeszcze w całym szeregu fabryk nie znajduje zastosowania i zostaje względnie zostawiany wypuszczony do rzek, czy innych wód. Rychło jednak okazało się, że tego rodzaju postępowanie prowadzi bardzo szybko do zupełnego zatrucia wód. Wody nawet w dużym rozcieńczeniu są zabarwione na żółto. Rozwija się w nich przede wszystkim flora bezchlorofilowa i beztlenowa, zaczynają się fermentacje beztlenowe z wydzielaniem siarkowodoru, metanu, wodoru, CO<sub>2</sub>; wszelkie wyższe życie w takich wodach ustaje, rzeka zmienia się na ściek.

Tabela 2.  
Skład ługów warnikowych po  
gotowaniu celulozy.

	wg Bensona <sup>1)</sup>	Ługi z fabryki włocławskiej wg naszych analiz	
Sucha pozostałość . . . . .	118 gr/l	130,12	117,8
Popiół . . . . .	19,01 „	18,50	19
Kwasy lotne . . . . .	5,31 „		
Kwas mrówkowy . . . . .	0,63 „		
Kwas octowy . . . . .	4,68 „		
CaO . . . . .	7,24 „		
Siarka całkowita . . . . .	10,29 „		8,4
Siarka jako SO <sub>3</sub> . . . . .	2,24 „		
Wolny SO <sub>2</sub> . . . . .	1,39 „		
SO <sub>2</sub> luźno związany . . . . .	4,98 „		7,4
SO <sub>2</sub> trwale związany z sub- stancją organiczną . . . . .	12,51 „		
Subst. utleniające się KMnO <sub>4</sub>	110,00 „		
Alkohol metylowy . . . . .	1,12 „		
„ etylowy . . . . .	0,17 „		
„ aceton . . . . .	0,13 „		
furfurol . . . . .	0,28 „		
lignina . . . . .	61,5 „	0,43	
cukry . . . . .	20,15 „	23,00	20,28
pentozany . . . . .	2,55 „	7,33	5,80
heksozany . . . . .	17,60 „	17,47	
białko . . . . .	0,08 „	0,08	0,03

Dopiero przy bardzo dalekich rozcieńczeniach rzędu kilkuset wody zdołają unieszkodliwić te ścieki na drodze samooczyszczenia.

Można śmiało powiedzieć, że żadna z istniejących gałęzi przemysłu nie napotyka takich trudności w zagospodarowaniu ścieków jak przemysł celulozowy. Trudności płyną z całego szeregu przyczyn, które postaramy się rozpatrzyć.

Pierwsza, może najpoważniejsza z przyczyn stanowiących o trudności zagadnienia jest natury ilościowej.

Jak wspominaliśmy wyżej, drewno poddane przerobowi w połowie zamienia się na celulozę, w połowie na ług odpadkowy warnikowy. Przy 24-godzinnej produkcji poszczególnych dużych fabryk w Polsce 150—200 t celulozy, fabryka taka wypuszcza na dobę w postaci ścieków tyleż suchej substancji organicznej. Dla porównania przytoczymy, że Warszawa ze swoimi 1200 tys. mieszkańców wypuszcza średnio 140,7 t suchej substancji ścieków na dobę<sup>2)</sup>. Czyli produkcja jednej tony celulozy daje ścieków tyle, co osiedle o 8,5 tysiącach mieszkańców<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Paper Trade Journal 102, 29 (1928).

<sup>2)</sup> Sprawozdanie z prac M. St. Doświadc. Oczyszczanie ścieków w Warszawie 1927/8 r.

<sup>3)</sup> Ten sam współczynnik na zasadzie biochemicznego spożycia tlenu obliczają w U. S. A. na 3 000 ludzi. Ta niewspółmierność tych dwóch spójników dowodziłaby

Druga przyczyna powodująca trudności przy unieszkodliwianiu ścieków pocelulozowych leży w ich składzie.

Ługi siłfitowe zawierają dwutlenek siarki i siarczyny, które są antyseptykami hamującymi w ogóle życie organiczne, a więc i procesy samooczyszczania się wody. Włókna zawarte w ściekach dostawszy się do rzek osiadają w miejscach zwolnionego prądu, ulegają rozkładowi i stają się źródłem wtórnego zanieczyszczenia rzek, powodując też ubożenie wody w tlen. Poza tym zawierają ługi znaczne ilości cukrów, które w wodzie podlegają fermentacjom, w rezultacie podnosząc kwasotę wody i tym samym obniżają intensywność procesów biologicznych. W dalszym ciągu cukry, czy jako takie, czy w postaci produktów fermentacji, są pochłaniaczami tlenu, obniżają zawartość jego w wodzie i przez to znów hamują procesy samooczyszczania się wody. Poza kwasami organicznymi, węglowodanami, siarczynami, głównym składnikiem ługów jest tzw. sulfolignina. Lignina jest prawdopodobnie związkiem typu glikozydu, gdzie aglukonem jest związek, pochodny kwasu wanilinowego<sup>4)</sup>.

Przypuszczają, że w procesie warnikowym grupy SO<sub>3</sub> stają w miejscu podwójnych wiązań ligniny<sup>5)</sup>.

Lignina sama przez się jest ciałem bardzo trwałym, bierze ona przecież udział w powstawaniu torfu, węgla brunatnych i kamiennych<sup>6)</sup>, gdzie trwa w formie mało zmienionej przez całe okresy geologiczne. Wprowadzenie SO<sub>3</sub> na miejsce wiązań podwójnych dodaje raczej trwałości związkowi pierwotnemu. Nic też dziwnego, że ten przeważający składnik ścieków jest bardzo trudny do zniszczenia.

Jak wiadomo technika oczyszczania ścieków (gdzie pod słowem „ściek“ należy rozumieć ścieki osiedli ludzkich czy ścieki gospodarstwa domowego) uczyniła ogromne postępy.

Na nowoczesnej aparaturze do oczyszczania ścieków proces mineralizacji może się odbyć w dogodnych warunkach w ciągu kilkadziesiąt minut. Nic więc też dziwnego, że początkowo mniemano, że i ścieki pocelulozowe dadzą się również łatwo oczyścić na drodze nowoczesnych metod. Jednak w stosunku do ścieków celulozowych

pośrednio, że główny składnik ługów pocelulozowych sulfolignina jest raczej mniej szkodliwa niż inne składniki ścieków. Fr. Sierp. Handbuch d. Lebensmittel Chemie 8. 484 (1939).

<sup>4)</sup> K. Kürschner — Sammlung Chem. techn. Vorträge (zur Chemie der Ligninkörper) t. XXVIII, str. 164.

<sup>5)</sup> Ulmann — Enz. d. techn. Chemie 6. 172.

<sup>6)</sup> Fischer i Schrader — Brennstoff Chem. 2. 229 (1921), 3. 65 (1922).

wszystkie te sposoby zawiodły. I ze swej strony musimy dodać, że musiały zawieść, bo przecież wszelkie oczyszczanie ścieków, to przede wszystkim mineralizacja związków azotowych, a tu mamy ścieki o całkowicie innym składzie. Przemysł ma metody niszczenia ścieków węglowodanowych np. ścieków cukrowniczych, drożdżowniczych, ale niszczenie sulfoligniny jest zagadnieniem całkiem nowego, rzadko spotykanego typu, przedstawiającym do tego specjalne trudności ilościowe.

Dalszą nieprzyjemną stroną zanieczyszczenia wód ściekami pocelulozowymi stanowi fakt, że złe strony zanieczyszczeń wód nimi są niewspółmiernie spotęgowane przez jednoczesne zanieczyszczenie ściekami osiedli ludzkich. Przyczyna tego zjawiska leży w składzie tych i tych ścieków.

Ścieki miejskie stanowią pożywkę jednostronną azotową. Ługi pocelulozowe stanowią również pożywkę jednostronną, ale węglowodanową. Połączenie ścieków miejskich ze ściekami pocelulozowymi daje pełnowartościową pożywkę, w której bujnie rozwija się flora beztlenowa.

Dlatego też fabryki celulozy mają stale zataragi o zanieczyszczenie wód z niżej leżącymi miastami i dlatego ogólnie przyjętym warunkiem technicznym, umożliwiającym instalację celulozy, jest obecność wielkiego zbiornika wody odbierającego ścieki.

W szczęśliwie położonych krajach jak Szwecja, Finlandia, ścieki trafiają wprost do morza, jedyne go zbiornika wody, „który może przyjąć wszystkie nieczystości świata i pozostać czystym“. A już zatoki morskie, jak np. Świeża pod Królewcem, mogą okazać się niewystarczające.

Nic też dziwnego, że sprawa zużytkowania ścieków pocelulozowych jest sprawą bardzo aktualną. Boli ona higienistów, boli rybaków, a wstyd przynosi technologom, bo czyż nie wstydem jest marnować tysiące ton substancji organicznych dziennie (w warunkach polskich 240 t na dobę).

Z tego widać, że przemysł celulozowy ma stale dwa bodźce, popychające go w kierunku uregulowania sprawy ściekowej:

1. uchronienie się od indemizacji strat wywoływanych przez zanieczyszczenie wód publicznych ściekami;
2. wykorzystanie surowców uchodzących w tych ściekach na marne.

Próby rozwiązania zagadnienia ścieków pocelulozowych układają się bądź tylko w dziedzinie unieszkodliwienia, a więc zniszczenia, bądź też w zakresie zagadnienia ich wykorzystania.

Spotykamy również rozwiązania cząstkowe, wchodzące zarówno w zakres pierwszy jak i drugi. Takie rozwiązanie, jak nam się wydaje, rokuje największe nadzieje, gdyż zezwala na dro-

dze ewolucji rozwijać coraz bardziej wykorzystanie, zależne w pierwszym rzędzie od ekonomicznego rozwoju kraju.

Rozpatrując dalej metody unieszkodliwienia i wykorzystania ługów warnikowych, zatrzymamy się na metodach ustalonych i wprowadzonych do przemysłu. Takie metody w chwili obecnej są ustalone w stosunku do dwóch składników ścieków powarnikowych tj. do zawiesiny włókna, do jonu  $SO_3$ .

Usunięcie włókna leży w interesie fabrykanta i bywa uskuteczniane z bardzo dużą dokładnością za pomocą precyzyjnych aparatów filtracyjnych, sedymentacyjnych, flotacyjnych, nie bez zupełnego wyrugowania prymitywnych osadników. Usunięcie  $SO_2$  odbywa się drogą odgazowania z wykorzystaniem wydzielonego  $SO_2$ , a następnie drogą neutralizacji i wytrącenia siarczynów przez stosowanie kredy, wapna palonego, mleka wapiennego. Tą drogą osiąga się, praktycznie biorąc, całkowite wytrącenie jonu  $SO_3$ , a przy neutralizacji wapnem i mlekiem, także częściowy rozpad cukrów. Ten ostatni szczegół, z punktu widzenia dobrego przerobu ścieków, (dalej termin przerób ścieków będzie używany przez nas, jako termin ogólny, obejmujący zarówno unieszkodliwienie jak i wykorzystanie ścieków warnikowych) może być uważany za czynnik dodatni w wypadku, gdy ścieki są spuszczone do rzek (niszczy część substancji organicznej) i może być uważany za czynnik ujemny, gdyż niszczy część cukrów i wprowadza na ich miejsce produkty o własnościach antyseptycznych, co utrudnia przerób na drodze biologicznej.

Te więc dwie metody usuwania obu wymienionych składników ścieków są opracowane, ustalone i używane przez racjonalnie prowadzony przemysł. Natomiast w przerobie ścieków przeszłych przez te dwie operacje, wkraczamy w dziedzinę metod nieustalonych, stosowanych jedynie od wypadku do wypadku.

Najprymitywniejszym z rozwiązań zagadnienia ścieków, poza oczywiście wpuszczeniem ich do sąsiadującego zbiornika wód, jest rozwiązanie przez jedną z fabryk celulozy w Stanach Zjednoczonych.

Fabryka ta oparła się na stawach przyjmujących odcieki nierozcieńczone. Wychodziła ona z założenia, że w odciekach pomieszczonych w stawach, w ciągu roku składniki szkodliwe ulegną zniszczeniu pod wpływem drobnoustrojów, powietrza, słońca, zresztą wyparują. Rzeczywistość zadała kłam tym przypuszczeniom. Nierozcieńczone i niezneutralizowane ścieki trwały niezmiennie latami. Woda wyparowana była zastąpiona przez opady. I tak z roku na rok, dla pomieszcze-

nia ścieków fabryce przybywały nowe stawy, które w rezultacie teren fabryki zamieniły na wyspę.

Są i takie rozwiązania zagadnienia ścieków, jak zlewanie ich do barek - cystern i wywożenie na otwarte morze (U. S. A.).

Podobnie nie dała 100%-owego wyniku przeprowadzona próba unieszkodliwienia ścieków przez Kluczewską Fabrykę Papieru i Celulozy, drogą ich filtrowania przez olbrzymie złoża filtrujące i adsorbujące, jakim jest Pustynia Błędowska.

Notabene w danym wypadku zagadnienie to posiada specjalną ostrość, gdyż na rzece Białej Przemszy, przejmującej w rezultacie ścieki Kluczewskiej fabryki, o ok. 30 km poniżej leży Centralna stacja filtrów i wodociągów w Maczkach, zaopatrująca Śląsk w wodę i czerpiąca ją z tejże Białej Przemszy (obecnie z innego źródła).

Kilkuletnie doświadczenie wykazało, że złoża piaszczyste, zatrzymując oczywiście idealnie wszelką zawiesinę, wypuszczają do rzeki ścieki powodujące jednakże niedopuszczalne zanieczyszczenie tejże. Oczywiście, że te kilka lat doświadczenia nie może decydować absolutnie oraz ostatecznie o zupełnej bezużyteczności użycia ogromnych mas złóż chłonnych w dziedzinie unieszkodliwienia ścieków<sup>1)</sup>. Wydaje się, że przy wprężeniu do roboty większych powierzchni i kierowaniu na nich procesami biologicznymi można by osiągnąć rezultat lepszy.

Nielepsze rezultaty dało stosowanie ogólnie przyjętych w oczyszczaniu metod: 1. dołów gnilnych, 2. dołów przewietrzanych i 3. kół Sheffieldskich.

Dodatek nawet rozcieńczonych ścieków celulozowych do ścieków miejskich obniża sprawność wskazanych aparatów, a przy pewnym większym procencie wstrzymuje procesy biologiczne. Z innych metod biologicznych zasługują na uwagę metody oparte na niszczeniu składników węglowodanowych na drodze fermentacji beztlenowej.

H. K. Benson i A. M. Partansky przeprowadzili niszczenie cukrów drogą zgazowania przez fermentację anaerobową. Fermentacja ta jak podają w swej pracy<sup>2)</sup> prowadzi do zupełnego zniszczenia węglowodanów w ciągu 2—3 miesięcy. Po usunięciu cukrów i pozostawieniu tylko ligniny 10-dniowe zużycie biologiczne tlenu wynosi poniżej 1/5 zużycia tlenu ługów surowych.

<sup>1)</sup> Artykuł B. Brücke'go (Zentralblatt für Bakteriologie 84. 1931. str. 144) podaje, że próby oczyszczenia ścieków z fabryk celulozy przez przeprowadzenie ich przez grunt o podłożu żwirowym dały wynik zadawalniający.

<sup>2)</sup> Benson i Partansky — *Industrial and Engineering Chemistry* 1936 r.

Metoda ta wymaga rozcieńczenia 10-krotnego ścieków i kilku tygodni fermentacji. Zważywszy, że 1 tona celulozy daje ok. 7 t nierozcieńczonych ścieków, a ścieki należałoby rozcieńczyć 10-krotnie i prowadzić fermentację przeszło 30 dni, sprawdzałoby się to do zbiorników 2 100 m<sup>3</sup> na każdą tonę celulozy dziennie, czyli dla średniej fabryki te zbiorniki przedstawiałyby jeziora, w których kierowanie procesami biologicznymi byłoby utrudnione lub wręcz niemożliwe.

Lepiej się przedstawia metoda niszczenia składników węglowodanowych, proponowana przez Kierownika Stacji Doświadczalnej Ścieków Wojewódzkiego Komitetu Ochrony Wód przed Zanieczyszczeniem, p. inż. H. Przyłęckiego. Polega ona na poddaniu również 10-krotnie rozcieńczonych ścieków w warunkach beztlenowych działaniu zaczynu fermentacji metanowej. Przeprowadzona w cieple fermentacja trwa parę dni i przez to aparatura jej układa się w wymiary dla przemysłu dostępne.

Drugą drogą, stojącą na granicy unieszkodliwienia i wykorzystania ścieków, a stanowiącą w każdym razie jeden etap na drodze wykorzystania ścieków, jest ich wyparowanie. Pierwsze kroki w tej dziedzinie były dyktowane raczej rozpaczą wskutek niemożliwości znalezienia innej drogi uwolnienia się od plagi ściekowej. Obliczono, że wyparowane ścieki będą przedstawiały materiał opałowy, który bodajże opłaci koszty odparowania. Rachunek odparowania 92% wody i uzyskania 10% wątpliwej wartości paliwa nie przedstawia się zachęcająco.

Rachunek ten wg danych p. inż. E. Szwarczajna przedstawia się jak niżej:

Ilość ciepła potrzebna do zateżenia zobojętnionych wapnem ługów pocelulozowych w wyparce 4-ro działowej do ok. 50% i dalszego suszenia paku pocelulozowego na cylindrach parowych do ok. 92% such. abs., wynosi 2877 Kcal./kg paku.

Efektywna wartość opałowa paku pocelulozowego wynosi 3525 Kcal/kg paku.

Czyli widzimy, że zysk z operacji odparowania na otrzymanie paliwa jest bardzo problematyczny.

Natomiast odparowanie stwarzające masy skoncentrowanego produktu organicznego dało pochoop do prób jego wykorzystania. Tu należą próby otrzymania cennych produktów, jak metanolu, acetonu, butanonu, na drodze suchej destylacji.

Według otrzymanych przez nas informacji ten przerób ługów nie znalazł zastosowania przemysłowego. Natomiast znalazł zastosowanie przemysłowe przerób ługów na zastępcze materiały garbnikowe. Ługi uprzednio odwodnione przez działanie sody, węglanu amonu, są zateżone w wy-

parkach wielodziałowych do konsystencji ok. 32 Bé albo dodatkowo na walcach suszących do konsystencji pasty i jako takie są używane jako dodatek do garbarskich ekstraktów roślinnych i garbników syntetycznych. To jest dziś jedyny realny sposób wykorzystania ścieków sulfitowych. Niestety przemysł garbarski jest w stanie wchłoniąć zaledwie drobną część. Polska spożywa rocznie 18 tys. t garbników. Maksimum 10% tych garbników może być zastąpione przez ługi celulozowe, co daje 1,8 tys. t.

Na wyprodukowanych 1,8 tys. t garbarskich ługów potrzeba ok. 4,5 tys. t suchej substancji ługów pocelulozowych lub 45 000 t ługów nieodparowanych. Czyli zapotrzebowanie Polski w garbnikach może być pokryte mniej więcej 1-no miesięczną produkcją fabryki celulozy we Włocławku.

Z metod częściowego zużytkowania ścieków życiową okazała się metoda fermentowania ścieków na spirytus.

Jeżeli chodzi o efekt unieszkodliwienia ścieków dzięki rozłożeniu w nich składników węglowodanowych, to dane literatury wypowiadają się raczej negatywnie stwierdzając, że złe strony, zanieczyszczeń wód ściekami w wypadku spuszczenia ścieków po fermentacji alkoholowej występują jaskrawiej i dobitniej. Według Kleina <sup>1)</sup> prefermentowane ługi zawierają „zdolne do fermentacji napółrozłożone lub mogące ulec rozłożeniu substancje organiczne“, które są dla wód szkodliwsze od nieneutralizowanych i nieprefermentowanych ługów warnikowych. Ten sam pogląd wypowiada Foth w Handbuch der Spirytus Fabrikation str. 499.

Dzisiaj już z całą pewnością stwierdzić możemy, że zdanie to jest niesłuszne i powstało dzięki nieznajomości czynników wpływających na samooczyszczanie się wód. Obecnie w naszych doświadczeniach stwierdziliśmy bezpodstawność tego poglądu i wykazaliśmy, że zniszczenie cukrów na drodze fermentacji nie tylko nie powoduje gorszego zanieczyszczenia wód, ale przeciwnie prowadzi do znacznego unieszkodliwienia ścieków pocelulozowych.

Przerób ługów na spirytus stanowi logicznie związane ogniwo w sposobach wykorzystania ścieków, gdyż ługi prefermentowane nie tracą swej wartości jako surowiec, ani na zużytkowanie ich do celów garbarskich, ani też na inne proponowane, dotąd niewykorzystane, ale możliwe sposoby przerobu.

Według przez nas prywatnie otrzymanych

<sup>1)</sup> Hägglund — Die Sulfitablauge und ihre Verarbeitung auf Alkohol, str. 58 (1921).

informacji, fabryki Zachodu przerabiające ścieki na ekstrakty garbarskie przede wszystkim przeprowadzają ługi przez gorzelnię.

Stężone i niestężone ługi sulfitowe zostały zastosowane np. w Szwajcarii jako środek pyłochłonny na ulicach i szosach. Nie wydaje się nam tego rodzaju rozwiązanie za szczęśliwe zważywszy, że ścieki są po pierwsze rozpuszczalne w wodzie, a więc wymywalne przez deszcz, a po drugie, że są mocno zabarwione i plamiące.

Między projektowanymi sposobami oczyszczania ścieków opracowanymi teoretycznie należy wspomnieć o metodzie oczyszczania ścieków przez zadanie ich dużymi ilościami wapna 30—40 kg CaO na tonę ścieków. Metoda ta została opracowana w Ameryce przez G. Howarda <sup>1)</sup>.

Polega ona na użyciu znacznych ilości wapna, które wytrącają jony SO<sub>3</sub>, część cukrów i sulfoligniny. Otrzymuje się bardzo daleko idące oczyszczenie, niestety dużym kosztem zniszczenia części cennych składników, wydzieleniem innych w postaci do przerobu trudniejszej, niż w wyjściowych ługach. Stąd też metoda ta nie tworzy podbudowy pod żadną metodę wykorzystania ścieków. Nigdzie i w ojczyźnie swojej zastosowania przemysłowego nie znalazła.

Wyżej wymienionym staraliśmy się dać przegląd metod unieszkodliwiania lub wykorzystania ścieków, tych metod, które już albo znalazły zastosowanie w przemyśle, albo chociaż teoretycznie zostały opracowane.

Jednak żadna z wyżej wymienionych metod nie rozwiązuje zagadnienia, jedne z powodu częściowego tylko rozwiązania, drugie zaś z powodu rozwiązania choć całkowitego, ale mało ekonomicznego.

Skład sulfoligniny, zawierającej pochodne fenolowe, pochodne waniliny, oczywiście dał chemikowi pochoch do otrzymania w stanie czystym tych składników <sup>2)</sup>.

Logicznie też dążono do otrzymania innych cennych pochodnych fenolowych, jak np. mas plastycznych <sup>3)</sup>.

Chcąc sprawdzić siebie samych zwróciliśmy

<sup>1)</sup> pat. ameryk. Nr 1924361 zgł. 28. X. 1930 r., wyd. VIII. 1935 r. — pat. kanad. Nr 344997 zgł. 24. VII. 1938 r., wyd. 2. X. 1934 r. Inż. W. Brzyski — Przegląd Chemiczny 2, 589 (1938).

<sup>2)</sup> pat. szwedzki Nr 54200 wyd. 4. V. 1923 r. — pat. ameryk. Nr 2069181 zgł. 26. I. 1937 r. — pat. szwedzki Nr 71006 wyd. 27. I. 1931 r. — pat. niemiecki Nr 499886 wyd. 14. VI. 1930 r.

<sup>3)</sup> pat. norweski Nr 53060 zgł. 24. XI. 1931 r. wyd. 18. IX. 1933 r. — pat. niemiecki Nr 625148 zgł. 28. VII. 1932 r. wyd. 4. II. 1936 r. — pat. amerykański Nr 1614025 zgł. 14. VIII. 1924 r. wyd. 11. I. 1927 r. — pat. rosyjski Nr 46043 zgł. 10. IX. 1935 r. wyd. 29. II. 1936 r.

się w 1936 r. listownie za pośrednictwem polskiego przemysłu z jednej strony do TAPP I, (Technical Association Pulp and Paper Industries) a z drugiej strony do miarodajnych czynników niemieckich, czy jest stosowana przemysłowo jakakolwiek metoda unieszkodliwienia ścieków. Otrzymaliśmy dwie podobne odpowiedzi, że nie jest im wiadomo, czy w Ameryce północnej, czy w Niemczech, znalazła zastosowanie jakakolwiek techniczna metoda całkowitego unieszkodliwienia ścieków.

Na tym tle przystąpiliśmy do własnych badań.

Badania nasze poszły w 2-ch kierunkach:

1. ustalenie możliwości zniszczenia składników węglowodanowych ługów,
2. ustalenia stopnia szkodliwości ługów w rozmaitych stadiach ich oczyszczania.

Przystąpiliśmy do prób z wielką oględnością wierząc, że ługi pocelulozowe są obiektem specjalnie opornym na działanie drobnoustrojów.

W rezultacie prawie 2-letnich badań stwierdziliśmy, że ługi pocelulozowe są fermentowane przez cały szereg drobnoustrojów aerobowych, względnie fakultatywnie aerobowych, szybko i w dużym stopniu. Prym oczywiście trzymały drożdże „sulfitowe“ tj. wdrożone do podłoża zawierających dwutlenek siarki, drożdże te kończyły fermentację heksoz w stężonych, jedynie zneutralizowanych ługach na alkohol w 2—3 doby. Badania analityczne wykazały, że w danym wypadku obok niszczenia heksoz występuje też niszczenie pentoz, fakt zresztą zanotowany dla drożdży piwnych już dawniej przez Tollensa<sup>1)</sup> w innych podłożach.

Obok drożdży rozmaitych ras wypróbowano szereg pleśni, drożdżaków niedoskonałych i bakterii. Ustaliliśmy dla całego szeregu tych drobnoustrojów zdolność niszczenia pentoz. Przeprowadzając fermentację w warunkach półtechnicznych w rozmaitej aparaturze, jak Koła Sheffieldskie, aerotanki i wprost kadzie fermentacyjne, otrzymaliśmy powtarzalne rezultaty niszczenia wszystkich węglowodanów w ciągu 6—8 dni, przy czym zniszczenie to dochodziło do dziewięćdziesięciu kilku procent, fermentując, jak wspominałem, ługi nierozcieńczone.

Drugim etapem naszych badań było stwierdzenie stopnia szkodliwości dla wód przyjmujących ścieki, ługów surowych lub oczyszczonych w rozmaity sposób.

Do prób wzięliśmy: 1. ługi surowe niezneutralizowane, 2. ługi zneutralizowane, 3. ługi zneutralizowane pozbawione heksoz na drodze fer-

mentacji drożdżowej, 4. ługi pozbawione heksoz i pentoz na drodze fermentacji drożdżowej i innych. Pewne trudności przedstawiał wybór sposobu sprawdzania zanieczyszczenia wód. Metody stosowane do badania ścieków miejskich np. zagniwalność zawodzą; ścieki pocelulozowe trwają tygodniami w cieplarni nie zagniwając, bo nie posiadają w swoim podłożu składników do tego podatnych.

Zdolność redukcji nadmanganianu potasowego nie idzie w parze ze stopniem szkodliwego zanieczyszczenia wód. Założeniem reakcji nadmanganianowej jest to, że wody zanieczyszczone zużywają tlen, oczywiście tlen w wodzie rozpuszczony i że zdolność zniszczenia tlenu, że tak powiem naturalnego, w wodzie odpowiada zdolności odbierania tlenu od nadmanganianu. Już samo rozważenie chemiczne tej reakcji każe nam twierdzić, że te dwie własności redukcji  $KMnO_4$  i niszczenia tlenu „wodnego“ są niewspółmierne. Dość wspomnieć znane fakty redukcji kameleonu przez zetknięcie się z takimi ciałami, które przy zetknięciu się z tlenem w wilgotnym środowisku, nie utleniają się lub utleniają się bardzo powoli, exemplum materiały takie jak papier, celuloza, drewno, które redukują kameleon, natomiast praktycznie nie łączą się z tlenem elementarnym.

Przeprowadzone doświadczenia nad ługami pocelulozowymi wykazały, że ługi te poddane działaniu tlenu nawet pod ciśnieniem tracą znikomą część siły redukującej nadmanganianu (5% po upływie 1 doby). Stąd zaniechaliśmy użycia reakcji nadmanganianowej jako sprawdzianu zanieczyszczenia wód. Natomiast oparliśmy się na dwu innych właściwościach wód składających się na tzw. zjawisko samooczyszczania się. Nadto postanowiliśmy badać wpływ zanieczyszczeń w warunkach możliwie zbliżonych do naturalnych i ściśle określonych. W tym celu uruchomiliśmy 18 akwariów po 12 litrów, obsadzając je właściwymi mieszkańcami wód. Akwaria zostały obsadzone Elodeą, Walisnerią, sinicami i zielenicami. Poza tym zostały wpuszczone po 2 złote rybki i po 1 ślimaku Planorbis. Skoro rośliny przyjęły się i ryby przeszły przez kwarantannę, na co potrzeba było 2—3 tygodni, do akwariów zostały domieszane ługi w ilości 1/1000 do jednej grupy i 2/1000 do drugiej grupy. Były użyte ługi w rozmaitym stopniu oczyszczenia jak podano wyżej.

W obserwacji akwariów stwierdziliśmy rozmaite przejawy.

Tak po pewnym czasie w akwariach z wodą czystą występował efekt kwitnienia wody tj. masowy rozwój alg, które po wyczerpaniu pożywienia opadały oczyszczając wodę — woda przekwitała.

<sup>1)</sup> Journal für Landwirtschaft 29. XLIX. 1901 r.

Charakterystycznym było, że najwcześniej to kwitnienie zachodzi z wodą czystą, prawie równocześnie w słojach z wodą zanieczyszczoną ściekami pozbawionymi heksoz, pentoz, cokolwiek później z wodą zawierającą ścieki zneutralizowane i 3 razy później (2 mies. wobec 3 tygodni) w wodzie zawierającej ścieki surowe. Dla laika obserwującego akwaria w 3-cim tygodniu, jako najczystsza przedstawiałaby się woda zawierająca ścieki surowe, jako najbrudniejsza, w akwariach z wodą czystą albo wodą ze ściekami przefermentowanymi.

Inny obraz mieliśmy po upływie 9—10 tygodni; wtedy akwaria z wodą bez ścieków i ze ściekami przefermentowanymi sklarowały się, natomiast kwitła i była mętna woda zawierająca ścieki surowe.

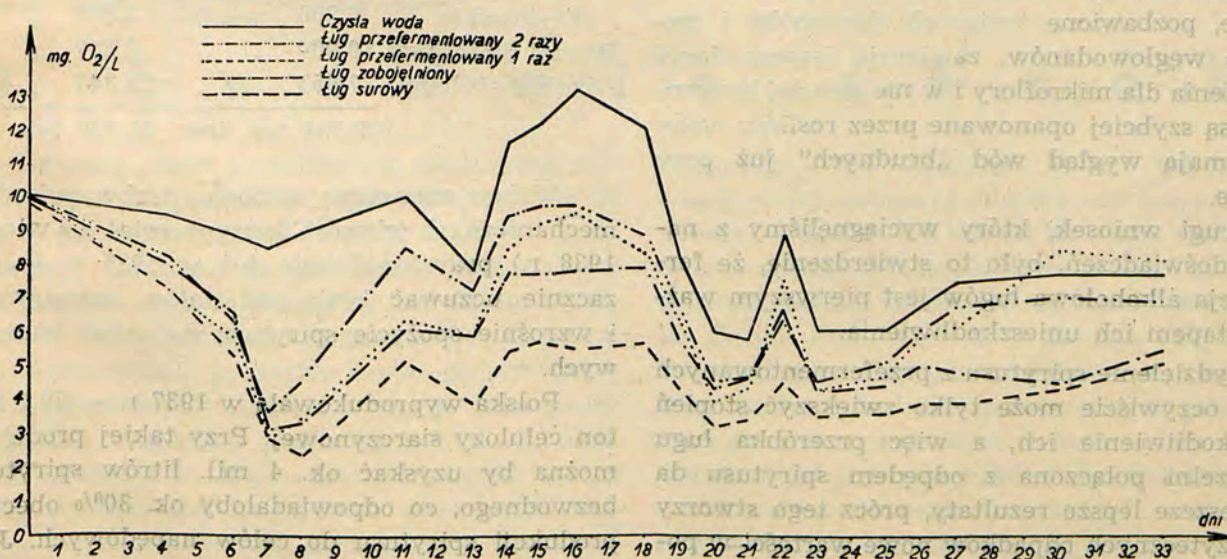
Chcąc uchwycić to zjawisko ilościowo oparliśmy się na 2 zjawiskach składających się na samooczyszczanie wód: na zawartości tlenu rozpuszczonego w danej wodzie i na zużyciu tlenu przez tę samą wodę.

Powtarzając doświadczenie jak wyżej, każdy rodzaj wody w 2-ch akwariach i badając zawartość tlenu w wodzie otrzymaliśmy bardzo ciekawe krzywe, charakteryzujące poszczególne stopnie oczyszczania ługów, zatrzymaliśmy się na rozcieńczeniu 1/1000, bo to odpowiada rozcieńczeniu najczęściej spotykanemu w praktyce.

wych, oznaczająca najwyższe stężenie tlenu, zawiera krzywe charakteryzujące zachowanie się czystej wody i wody zawierającej ścieki pozbawione całkowicie lub częściowo węglowodanów. W dolnej wiązce odpowiadającej najniższej zawartości tlenu mamy wody zawierające ługi niepozbawione składników węglowodanowych. Tlen zawarty w wodzie jest najważniejszym czynnikiem samooczyszczania się i jest najważniejszym sprawdzianem przydatności wody do życia. Stąd też te pomiary wskazują wybitnie, że samooczyszczanie wód w etapie zaopatrzenia wody w tlen jest hamowane przede wszystkim przez składniki węglowodanowe.

Drugim elementem składającym się na fenomen samooczyszczania się wód jest zużywanie tlenu przez wodę (Biologische Sauerstoffzehrung). Miernikiem jego jest ubytek tlenu w wodzie umieszczonej w ciemności, a więc w warunkach, przy których zielone rośliny nie dostarczają wodzie nowego tlenu. I tu doświadczenia dały cyfry zbliżone z poprzednimi. (tabela 3).

Okazało się, że zdolność przeprowadzania procesów utleniania, a więc znowu jednego z najważniejszych czynników w zjawisku samooczyszczania się, zachodzi w wodzie zawierającej ścieki, pozbawionej cukrów, tak szybko, jak i w wodzie czystej. Natomiast znacznie wolniej w wo-



Wykres zmiany zawartości tlenu w akwariach po dodaniu rozmaicie oczyszczonych ścieków pocelulozowych w ilości 10 cm<sup>3</sup> na 10 l. wody.

Charakter tych krzywych zależy przede wszystkim od pogody. Każdy słoneczny dzień daje wysoki przebieg krzywej zawartości tlenu. Dzień pochmurny daje mniejsze odchylenie wzwyż. Ale zgrupowanie się tych krzywych jest nader charakterystyczne; widzimy, że górna wiązka krzy-

wej zawierającej ścieki zneutralizowane i bardzo wolno w wodzie zawierającej ścieki surowe.

Reasumując dwie serie doświadczeń ustalamy, że obecność w wodach rzecznych ścieków niepozbawionych węglowodanów wpływa hamująco na najważniejsze składniki w procesie samo-

Tabela 3.

W o d a z ł u g i e m	Zawartość O <sub>2</sub> w mg/l				Zawartość O <sub>2</sub> po 60-ciu godzinach				Spożycie tlenu w mg/l			
	17. XII. 38		10. I. 39		17. XII. 38		10. I. 39		17. XII. 38		10. I. 39	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
surowym . . . . .	4,07	4,23	4,61	4,84	3,33	3,51	2,03	2,64	0,74	0,72	2,58	2,20
zobojętnionym . . . . .	4,21	4,71	5,61	5,62	2,42	2,78	3,28	2,78	1,29	1,93	2,33	2,85
przefermentowanym raz . . . . .	3,71	4,09	3,04	2,90	1,46	1,45	0,41	0,73	2,25	2,64	2,63	2,17
przefermentowanym 2 razy . . . . .	7,54	7,76	4,32	4,55	5,18	6,26	0,66	1,03	2,36	2,50	3,66	3,52
bez ługów . . . . .	10,74	11,07	4,00	4,86	8,45	8,26	1,42	1,48	2,33	2,79	2,58	2,38

oczyszczania się wody: produkcję tlenu przez zielone rośliny i utlenianie składników organicznych przez tenże tlen. Ścieki pozbawione węglowodanów obu tych składowych procesów nie hamują lub hamują w zaledwie dostrzegalny sposób.

Z tych doświadczeń wyjaśniliśmy sobie genezę mylnego zdania o równej szkodliwości ścieków przefermentowanych w gorzelnii, albo i większej nawet od szkodliwości ścieków nieprzefermentowanych.

Oczywiście woda zatruta przez siarczyny pozostaje martwa, a więc przezroczysta „czysta“, woda zawierająca ścieki zneutralizowane o nie naruszonych węglowodanach zawiera tak dużo składników organicznych, że staje się podłożem dla flory nie zaraz przy ujściu ścieków, lecz po dalekoidącym rozcieńczeniu, a więc dość daleko od ujścia ścieków, natomiast ścieki przefermentowane, pozbawione trujących siarczynów i częściowo węglowodanów, zawierają jeszcze dosyć pożywienia dla mikroflory i w nie zadużej koncentracji są szybciej opanowane przez rośliny; wody takie mają wygląd wód „brudnych“ już przy fabryce.

Drugi wniosek, który wyciągnęliśmy z naszych doświadczeń, było to stwierdzenie, że fermentacja alkoholowa ługów jest pierwszym ważnym etapem ich unieszkodliwienia.

Wydzielenie spirytusu z przefermentowanych ługów oczywiście może tylko zwiększyć stopień unieszkodliwienia ich, a więc przeróbka ługu w gorzelnii połączona z odpędem spirytusu da nam jeszcze lepsze rezultaty, prócz tego stworzy z bezużytecznych odpadków nowe wartości w postaci spirytusu.

1 tona celulozy dając ok. 5 m<sup>3</sup> podatnych do przerobu, nierozcieńczonych ścieków może dać ok. 50 l bezwodnego alkoholu. Współczesny przemysł rozwiązuje z powodzeniem otrzymywanie stężonego lub zgoła bezwodnego spirytusu napędowego i z tak rozcieńczonych brzeczek. Spirytus jest dziś uważany już nie jako surogat, ale jako korygent benzynowy, posiadając własności przeciwstukowe.

A że źródła nafty wyczerpują się, przeto zagadnienie przerobu ługów celulozowych na spirytus nabiera rumieńca aktualności. W Polsce produkcja materiałów napędowych wynosiła<sup>1)</sup>:

	w 1937 r.	I-sze półrocze 1938 r.
Benzyna i gazolina	135,38 tys. ton	71,7 tys. ton
Benzol motorowy	10,5 „ „	5,3 „ „
Alkohol etylowy	8,3 „ „	6,8 „ „
	154,18 tys. ton	83,8 tys. ton

Konsumcja materiałów napędowych w Polsce:

	w 1937 r.	w I-szym półroczu 1938 r.
Benzyna i gazolina	85,979 tys. ton	48,316 tys. ton
Nafta i oleje dieslowskie	5,800 „ „	1,500 „ „
Benzol motorowy	10,000 „ „	5,217 „ „
Alkohol etylowy	7,955 „ „	6,345 „ „
	109,734 tys. ton	61,378 tys. ton

Wobec znacznego wzrostu liczby pojazdów mechanicznych (eksport benzyny ustał już wiosną 1938 r.) prawdopodobnie już w 1939 r. Polska zacznie odczuwać brak materiałów napędowych i wzrośnie spożycie spirytusu do celów napędowych.

Polska wyprodukowała w 1937 r. — 72,7 tys. ton celulozy siarczynowej. Przy takiej produkcji można by uzyskać ok. 4 mil. litrów spirytusu bezwodnego, co odpowiadałoby ok. 30% obecnej produkcji spirytusu do celów napędowych. Jest to cyfra ważąca na zapasach paliwa płynnego, bo pozwalająca na zaopatrzenie w paliwo 2,0 tysięcy samochodów, a nie stanowiąca groźnej konkurencji dla gorzelnii rolniczych.

Gorzelnie rolnicze wyprodukowały w 1936-7 r. — 68 mil. litrów, czyli produkcja spirytusu z ługów stanowiłaby 6% tej produkcji, nie mając

<sup>1)</sup> Wg danych dostarczonych nam uprzejmie przez przemysł naftowy.



w Polsce nieograniczonych możliwości rozwoju, jak produkcja spirytusu rolniczego. Również jako wychodząca z produktu odpadkowego i w inny sposób nieznanego zastosowania, ma ona bezwzględnie ważność ekonomiczną już w czasie pokoju, a ogromną w czasie wojny.

Otrzymywanie alkoholu etylowego z ługów nie przedstawia dziś żadnych trudności technicznych, jest to proces dostatecznie opanowany na zachodzie, szczególnie w Niemczech i krajach skandynawskich<sup>1)</sup>.

Cała taka szablonowa instalacja składa się z naczyń do neutralizacji i dekantacji, wieży do chłodzenia, naczyń fermentacyjnych i aparatu odpedowego.

Ostrożnie liczone<sup>2)</sup>, tzn. bogato, koszty takiej instalacji przerabiającej ługi fabryki o produkcji 60 ton celulozy na dobę, wynoszą

1) Szczegółowy spis patrz: E. Häglund — „Die Sulfitablauge und ihre Verarbeitung auf Alkohol“.

G. Foth — „Handbuch der Spiritus - Industrie, str. 487.

Zbiór Sprawozdań P. M. Spirytusowego rok 1937/8.

2) Wg kosztorysów podanych przez fabryki niemieckie.

ok. 400 000 zł łącznie z budynkiem i oddzielną kotłownią ok. 650 tys.

Koszty produkcji 1 hl alkoholu w postaci absolutnego może wynosić w naszych warunkach ok. 40 zł, przy czym bardzo ważnym składnikiem kosztu jest para, oczywiście należyta organizacja gospodarki parowej pozwoliłaby użyć na ten cel odpędu wyłącznie pary odlotowej i koszty te może zredukować.

Wydaje się przeto, że dziś najwłaściwszym, bo nie marnotrawnym rozwiązaniem sprawy oczyszczania ścieków celulozowych jest ich zużytkowanie na alkohol.

Da to Polsce: 1. nowe źródło materiałów napędowych, niezależne od źródeł nafty i koksowni;

2. zmniejszą szkodliwość ługów mniej więcej o połowę, nie obciążając nieprodukcyjnie fabryki celulozy;

3. zostawi wszelkie możliwości wykorzystania i dalszego przerobu ługów sulfitowych.

Ponieważ pionierska praca zawsze jest najdroższa i ryzykowna, przeto w danym wypadku musi przyjść z pomocą impuls Państwa w postaci przymusu przerobu ługów na spirytus i zakupu przez P. M. S. wyprodukowanego spirytusu (napędowego) po cenie niedeficytowej.

Dr Inż. ALEKSANDER TYCHOWSKI

Zakład Technologii Rolniczej Politechniki Lwowskiej  
w Dublinach.

## O b u d o w i e s k r o b i

Skrobia, jeden z najbardziej popularnie występujących w przyrodzie wielocukrowców wyższych (polisacharydów), ten tak ważny i podstawowy surowiec w przemyśle rolnym, jak i w naszym życiu codziennym, jest ciałem o niezdefiniowanej dotychczas ściśle budowie chemicznej. Formułujemy ją zwykle bardzo prostym wzorem chemicznym empirycznym, a mianowicie  $(C_6H_{10}O_5)_x$  względnie  $(C_6H_{12}O_6)_x - (x - 1) H_2O$ . Przy założeniu że X przedstawia wartość bardzo dużą używany jest raczej wzór pierwszy. Posługując się takim wzorem empirycznym zaznaczyć jednak zawsze musimy, że formułujemy nim skrobię, ponieważ jest on wspólny dla wszystkich wielocukrowców wyższych, zbudowanych z heksoz.

Wzór empiryczny stosowany dla formułowania nim skrobi, nie tłumaczy nam jej własności fizycznych ani też chemicznych, daje nam tylko dwojaką odpowiedź a to, że podstawowym elementem w budowie drobiny substancji skrobiowej jest z cukrowców glukoza oraz, że X przedstawia wartość bardzo dużą. Natomiast ten wzór

empiryczny nie wykazuje kwasu fosforowego, z którym substancja skrobiowa jest najprawdopodobniej związana, ani też nie tłumaczy nam w jaki bliższy sposób połączone są ze sobą poszczególne drobiny glukozy składające się razem na cząsteczkę skrobi. Budowa więc chemiczna skrobi, tego tak ważnego ciała, była od lat przedmiotem usilnych badań i dociekań prowadzonych przez szeregi pracowni naukowych całego świata i mimo olbrzymiego już materiału doświadczalnego nie uzyskano dotychczas zupełnego rozwiązania i ostatecznego wyświetlenia jej budowy chemicznej. Ostatnie lata przyniosły wiele ciekawego materiału przyczyniającego się do dalszego rozwinięcia i wyświetlenia budowy chemicznej skrobi.

Do niedawna ścierały się dwa poglądy co do budowy chemicznej drobiny polisacharydów, a to hipoteza budowy łańcuchowej polisacharydów, według której zgodnie z założeniem Emila Fischera drobinę polisacharydów, a więc i skrobi uważano za zbudowaną z łańcuchów cukrów prostych, połączonych ze sobą glukozydowo, a więc