

ISSN 0033-1155

# ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭНЕРГЕТИКА

2012 11



## Технология теплоты в гидротермальном способе регенерации химикатов производства сульфатной целлюлозы

Казаков В. Г., доктор техн. наук, Луканин П. В., канд. техн. наук, Смирнова О. С., инж.

**Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров**

Рассмотрен способ гидротермального получения химикатов в процессе производства сульфатной целлюлозы. Представлена принципиальная схема и дан анализ технологии теплоты производства сульфатной целлюлозы, суть которой заключается в выводе органической составляющей из черного щелока путем его автоклавной карбонизации дымовыми газами, отходящими из известерегенерационной печи, в присутствии антрахинона при температуре 80 – 90 °С.

**Ключевые слова:** технология теплоты, черный щелок, целлюлоза, лигнин, выпаривание, эксергетический КПД, регенерация химикатов.

Технологическая древесина служит сырьем для получения целлюлозы. Она содержит примерно в равных частях целлюлозу и лигнинсодержащие соединения. Поэтому есть возможность получения из древесины не только целлюлозы, но и возобновляемого топлива на основе лигнинсодержащих соединений. В настоящее время эти соединения сжигают в жидком виде, а полученные пар и электроэнергию практически полностью используют для собственных нужд. Рассмотрим технологическую систему производства сульфатной целлюлозы как термодинамическую систему.

Термодинамическими исследованиями [1] установлен эксергетический КПД технологии теплоты действующего производства сульфатной целлюлозы 48 %. Такой низкий КПД обусловлен технологическим процессом регенерации химикатов при получении сульфатной целлюлозы. КПД этого процесса — 16,7 % при подводе 94 % эксергии от всей подведенной эксергии в технологический процесс.

С точки зрения энергопотребления регенерация химикатов определяется следующими технологическими процессами: выпаривания черного щелока, сжигания щелока в содорегенерационном котле и регенерации извести. Регенерация извести, реализованная в барабанной печи, является в процессе регенерации химикатов вспомогательной операцией. В балансе эксергетических потоков производства сульфатной целлюлозы регенерация извести составляет менее 8 % подведенной эксергии, поэтому в настоящей статье не рассматривается.

Низкий эксергетический КПД процесса регенерации химикатов, который определяет и низкий эксергетический КПД производства сульфатной целлюлозы в целом, характерен для процесса в содорегенерационном котле (СРК). КПД этого процесса составляет 43 %

при 70 % эксергии от всей подведенной эксергии в технологический процесс. Поэтому усилия зарубежных и российских специалистов направлены на совершенствование процесса в СРК.

Кардинальным решением данной проблемы является исключение этого энергозатратного и экологически опасного процесса из технологической цепи. Известны [2, 3] следующие преимущества технологического процесса без СРК по сравнению с традиционным методом:

более высокий эксергетический КПД энергетического котла по сравнению с СРК; получение экологически безопасного топлива с высокой теплотой сгорания;

дешевизна способа, поскольку стоимость энергетического котла в 4 раза меньше, чем СРК;

более безопасная эксплуатация оборудования — не образуются расплавленные соли, которые создают опасность взрыва при контакте с водой.

В настоящей статье рассматривается способ гидротермального получения химикатов в процессе производства сульфатной целлюлозы [4]. На рис. 1 представлена предлагаемая принципиальная схема технологии теплоты производства сульфатной целлюлозы. Суть ее заключается в выводе органической составляющей из черного щелока путем его автоклавной карбонизации дымовыми газами, отходящими из известерегенерационной печи (ИРП), в присутствии антрахинона при температуре 80 – 90 °С. По данным [5], выход органики в этих условиях может достигать 70 %.

После фильтрации суспензии получают два продукта: органику — в основном в виде лигнина и лигнинсодержащих соединений и карбонатный щелок. Лигнин после гранули-

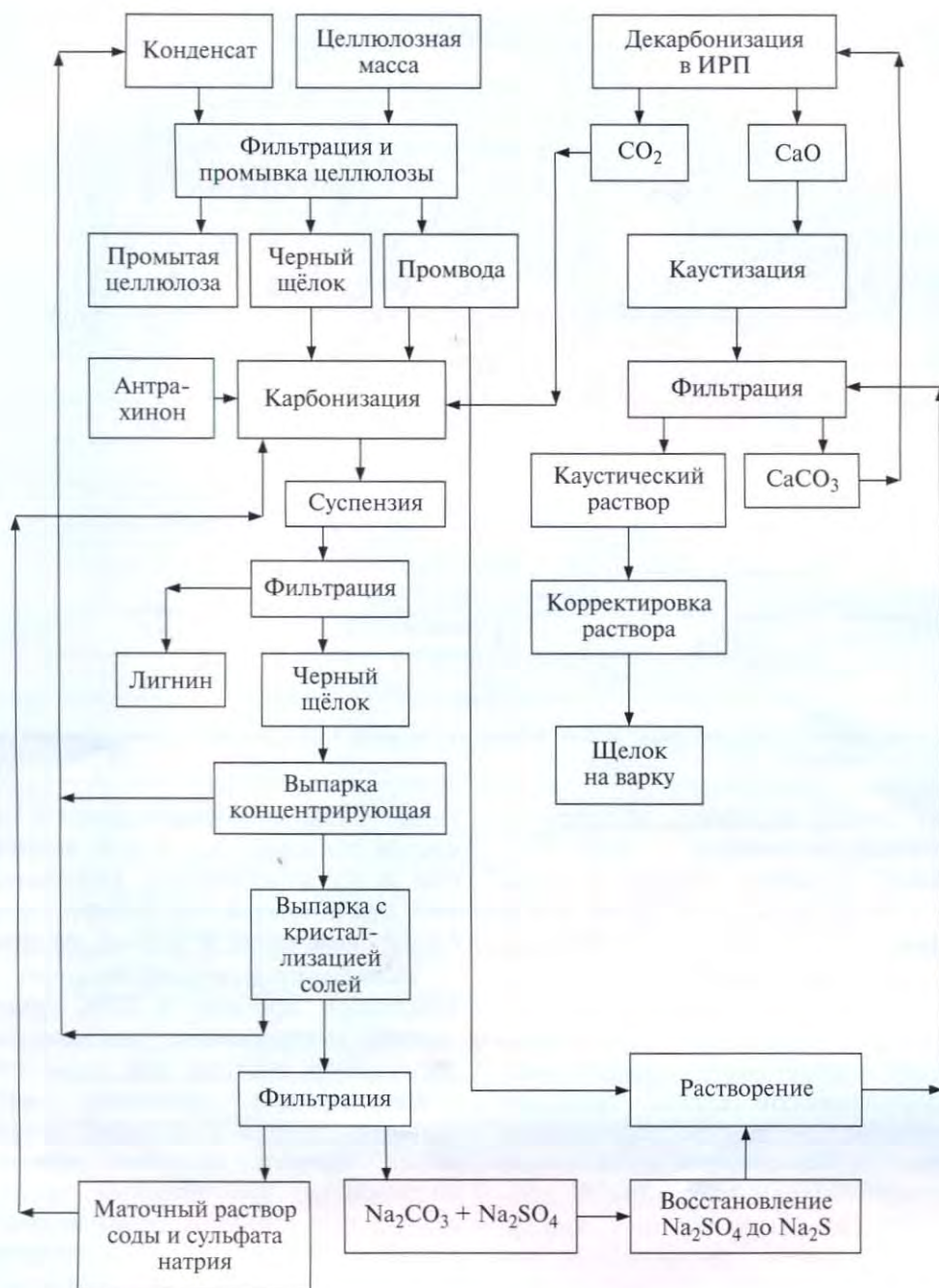


Рис. 1. Принципиальная схема технологии теплоты в процессе регенерации химикатов

рования используют как экологически чистое энергетическое топливо. Маточный раствор органических соединений черного щелока выпаривают в выпарной установке до состояния, близкого к насыщенному по содосульфатным солям. Далее черный щелок подвергают концентрированию с выделением содосульфатной смеси в небольшой ветви содовой выпарки. Есть все основания полагать, что вместе с содосульфатной смесью выделится до 60 % оставшейся в растворе органики, которая может быть использована в качестве топлива в восстановительной печи при восстановлении сульфата натрия в суль-

фид, а также в процессе регенерации извести. Маточный раствор содосульфатной смеси направляют на карбонизацию.

Отличия предлагаемой схемы тепловой переработки черного щелока от существующей: ввод новой технологической операции — автоклавной карбонизации черного щелока с целью вывода из процесса лигнина и других органических соединений и их гранулирования; вывод из технологического процесса СРК; увеличение числа ступеней выпаривания концентрирующей выпарки; замена суперконцентраторов перед СРК второй стадией выпаривания с выделением

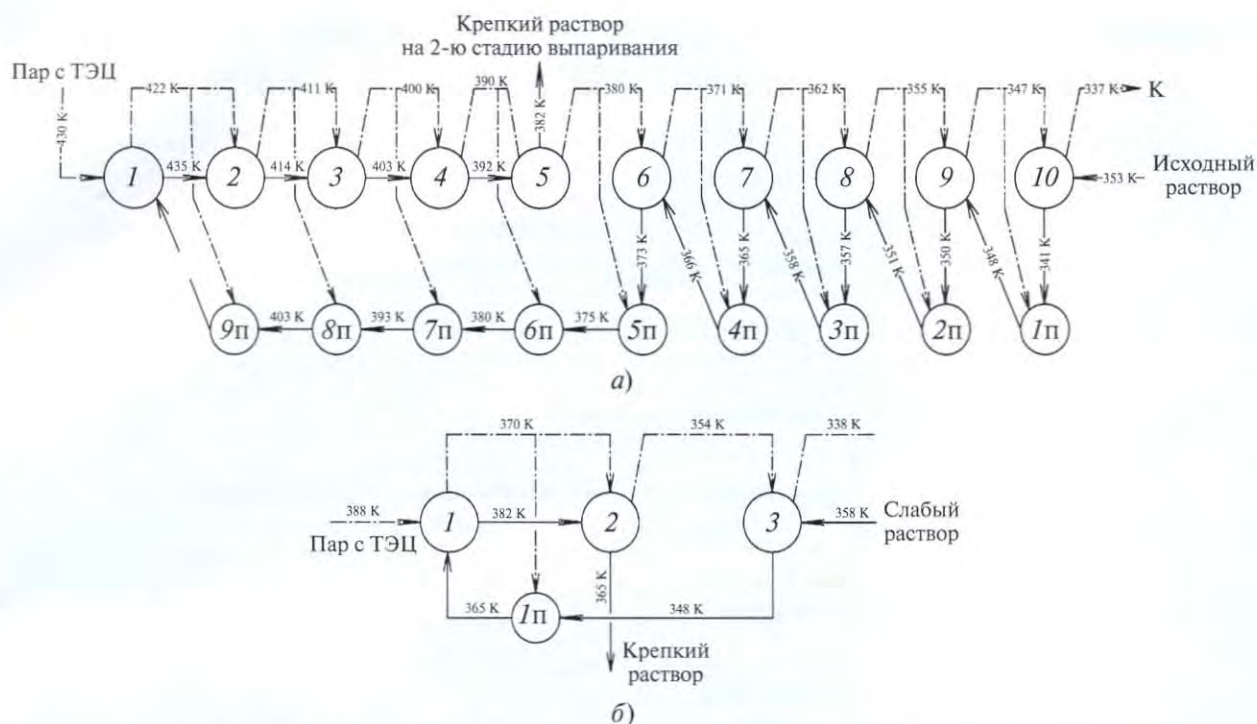


Рис. 2. Принципиальная схема и температурный режим первой (а) и второй (б) стадий концентрирования выпарной батареи

содосульфатной смеси в трех-, четырехступенчатых выпарных установках;

восстановление сульфата натрия в сульфид натрия в восстановительной печи, где в качестве топлива может быть использован выделенный из раствора лигнин.

Как видно, новая технология теплоты производства сульфатной целлюлозы может быть освоена путем несложной реконструкции действующей технологической схемы. Действительно, к принципиально новым технологическим операциям следует отнести автоклавный процесс с получением гранулированного продукта из органических соединений и восстановление сульфата натрия до сульфида натрия. Автоклавный процесс протекает при  $70 - 80^\circ\text{C}$  и, таким образом, не требует дополнительных затрат энергии. Восстановление сульфата натрия до сульфида — эндотермический процесс. Из анализа общего баланса эксергий взаимодействующих потоков в технологии сульфатного производства установлено, что затраты эксергий в процессе восстановления сульфатов натрия до сульфидов составляют менее 4%. Такой процесс может быть организован в небольшой восстановительной печи.

Остальные технологические операции, связанные с выпариванием раствора, можно реализовать на основе реконструкции действующих выпарных установок. Полученный гранулированный продукт из органических соединений может быть использован не

только как высококалорийное экологически чистое топливо, но и как химическое сырье или в их комбинации. Окончательное решение принимается на основе изучения потребительской цены и спроса на этот продукт.

Поскольку в новом процессе регенерации химикатов процесс в СРК заменяется процессом выпаривания, рассмотрим эту технологическую систему как термодинамическую. Сопутствующие процессы восстановления сульфата натрия в сульфид натрия и регенерации извести являются вспомогательными операциями. По затратам эксергии они не определяют степень термодинамического совершенства системы регенерации химикатов в целом вследствие их малости, поэтому в настоящей статье не рассматриваются. Проанализируем две стадии выпаривания черного шелока.

**На первой стадии выпаривания** осуществляется концентрирование шелока до насыщения солей. Структура выпарной батареи с указанием температурного режима показана на рис. 2, а. Выпарная установка оформлена в виде десятиступенчатой выпарной батареи смешанного тока с контактными теплообменниками пленочного типа. Схема выпарной батареи: 10 — 1п — 9 — 2п — 8 — 3п — 7 — 4п — 6 — карбонизация — 5п — 6п — 7п — 8п — 9п — 1 — 2 — 3 — 4 — 5. Здесь цифрами обозначены номера корпусов выпарного аппарата, а цифрами с индексом “п” — номера подогревателей. Вычисления эксергетиче-

Процесс	Номер процесса	$\Delta e_{qzi}$ , ГДж/т · 100	$\Delta e_{qвоспр}$ , ГДж/т · 100	$\gamma_i$	$\eta_{ei}$ , %
Выпаривание, 1-я стадия	1	137,84	131,81	0,13	95
	2	94,32	88,11	0,09	93
	3	87,84	81,31	0,08	92
	4	75,19	69,41	0,07	92
	5	72,04	65,72	0,07	91
	6	69,37	63,07	0,06	91
	7	53,50	47,88	0,05	89
	8	38,89	35,18	0,04	90
	9	27,66	24,18	0,03	87
	10	15,53	12,60	0,02	81
	11	58,51	—	0,05	—
	12	6,57	6,27	0,01	95
	13	1,26	1,16	0,00	93
	14	0,95	0,92	0,00	97
	15	1,01	0,95	0,00	94
	16	2,21	2,08	0,00	94
	17	6,66	5,92	0,01	89
	18	18,02	16,14	0,02	90
	19	15,80	14,40	0,01	91
	20	16,70	15,29	0,01	91
Всего		<b>799,87</b>	<b>682,40</b>	<b>0,73</b>	<b>85</b>
Выпаривание с выделением со- лей, 2-я стадия	21	105,43	87,94	0,10	83
	22	61,37	49,49	0,06	81
	23	59,47	43,83	0,05	74
	24	56,66	—	0,05	—
	25	15,09	12,64	0,01	84
Всего		<b>298,02</b>	<b>193,90</b>	<b>0,27</b>	<b>65</b>
Итого		<b>1097,89</b>	<b>876,30</b>	<b>1,00</b>	<b>80</b>

ских характеристик процессов выпаривания выполнены на основе метода приращения эксергий [1]. Результаты общего эксергетического баланса процесса технологии теплоты в производстве сульфатной целлюлозы по предлагаемому способу приведены в таблице. Общая затраченная эксергия в системе  $E_{з.общ}$  составляет 1097,89 ГДж/т.

В таблице приняты следующие обозначения:  $\Delta e_{qzi}$ ,  $\Delta e_{qвоспр}$  — приращение затраченной и воспринятой эксергии в процессе термического взаимодействия в  $i$ -м элементе, кВт;  $\gamma_i$  — доля затраченной эксергии в  $i$ -м элементе от общей затраченной эксергии в системе;  $\eta_{ei}$  — эксергетический КПД  $i$ -го элемента. Численные значения во втором

столбце соответствуют отдельным элементам при реализации процесса выпаривания: 1 – 10 — процессы выпаривания раствора соответственно в корпусах 1 – 10; 11 — процесс передачи теплоты пара корпуса 10 в конденсаторе; 12 – 20 — процессы соответственно в подогревателях 1п – 9п; 21 – 23 — процессы выпаривания раствора в корпусах 1 – 3 второй стадии выпаривания; 24 — процесс передачи теплоты пара корпуса 3 в конденсаторе; 25 — процесс в подогревателе.

Следует отметить особенность выпаривания черного щелока по предлагаемой схеме. После корпуса 6 выпаривание раствора происходит в присутствии небольшого количества органических веществ, что положительно

отражается на процессе выпаривания по загрязнениям вторичного пара. В предлагаемой схеме выбран вариант процесса без рециркуляции черного щелока. Нет никаких ограничений по закреплению исходного после варки раствора до концентрации 29 – 30 % по абсолютно сухому веществу (а.с.в.) крепким раствором концентрирующей выпарки, как это принято в существующих схемах выпаривания.

Из таблицы видно, что практически все процессы первой стадии выпаривания характеризуются очень высоким  $\eta_e$  ( $90 \div 97 \%$ ). Эксергетический КПД всего процесса выпаривания первой стадии равен 85 %, что существенно ниже  $\eta_e$  составляющих его элементов. Это связано с отводом 7 % эксергии теплового потока пара корпуса 10 в окружающую среду. Использование этой теплоты для нагрева технологических растворов позволит существенно повысить эксергетический КПД процесса выпаривания первой стадии.

Из материального баланса следует, что на **второй стадии выпаривания** выделяется 15 % общей выпаренной воды. Конструктивно вторая стадия выпаривания оформлена в виде выпарных аппаратов с принудительной циркуляцией и вынесенной зоной кипения. Выпарная установка выполнена по смешанной схеме выпаривания раствора 3 – 1п – 1 – 2 с контактными теплообменниками (см. рис. 2, б). При реконструкции существующей схемы представляет интерес рассмотрение суперконцентраторов в качестве второй стадии выпаривания.

Крепкий маточный раствор содосульфатной смеси после удаления солей направляют на карбонизацию для корректировки раствора с целью сведения баланса по органическим и натриевым солям.

Анализ результатов эксергетического анализа технологии теплоты в процессе регенерации химикатов (см. таблицу) показывает, что эксергетический КПД второй стадии выпаривания составляет 65 %. Такое существенное снижение определяется, как и в первой стадии выпаривания, отводом теплового потока пара корпуса 3 в окружающую среду. В этом процессе отводится 19 % эксергии от подведенной в процесс выпаривания второй стадии.

Отсюда напрашивается вывод о необходимости использования теплоты корпуса 3 выпарной батареи. Использование теплоты вакуумных корпусов первой и второй стадий выпаривания позволит существенно повысить эксергетический КПД не только каждой ста-

дии, но и процесса регенерации химикатов в целом. В рассмотренном варианте  $\eta_e = 80 \%$ , что значительно выше, чем КПД существующей схемы регенерации химикатов  $\eta_e = 48 \%$ . Из этого следует, что часть получаемого топлива на основе лигнина может быть использована на собственные нужды, а другая часть реализована в качестве экологически безопасного высококалорийного возобновляемого топлива.

Дальнейшее совершенствование технологии теплоты в процессе регенерации химикатов может идти в следующих направлениях:

использование теплоты паросодержащих дымовых газов корьевых котлов [6] для выпаривания слабого черного щелока. Расчеты показали, что расход греющего пара на выпаривание, а следовательно, и расход органического топлива на собственные нужды может быть сокращен дополнительно на 30 – 50 %;

повышение эксергетического КПД первой и второй стадий выпаривания путем оптимизации их параметров: числа ступеней выпаривания, концентрации а.с.в. на первой и второй стадиях, использование теплоты пара вакуумных корпусов и др.

Можно прогнозировать, что за счет рационального потребления лигнинсодержащего топлива по гидротермальному способу регенерации химикатов затраты на собственные технологические нужды производства сульфатной целлюлозы могут быть сокращены до 20 – 30 %.

#### Список литературы

1. Казаков В. Г., Луканин П. В., Смирнова О. С. Эсергетический анализ технологии теплоты на действующих производствах сульфатной целлюлозы. — Промышленная энергетика, 2009, № 11.
2. Тимпе У., Эверс У. Новый процесс регенерации тепла и химикатов из черного щелока сульфатцеллюлозного производства с применением гидропирилиза. — Палп энд Пайпер, 1972, № 11.
3. Ма Кео П. Быстрый пиролиз черного сульфатного щелока. — Папери я Пуу, 1995, № 1/2.
4. Пат. 2415984 РФ. Гидрохимический способ регенерации натриевых щелочей / В. Г. Казаков, П. В. Луканин, О. С. Смирнова. — Изобретения. Полезные модели, 2011, № 10.
5. Alen R., Sjöström E., Vaskirari P. Carbon dioxide precipitation of lignin from alkaline pulping liquors. — Cellulose Chemistry and Technology, 1985, vol. 19, № 5.
6. Пат. 2412293 РФ. Способ регенерации тепла дымовых газов / В. Г. Казаков, П. В. Луканин, О. С. Смирнова. — Изобретения. Полезные модели, 2011, № 5.