

Ю.С. Иванов, А.Г. Кузнецов, В.В. Новожилов

**ТЕХНОЛОГИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
ПОДГОТОВКА ДРЕВЕСИНЫ
ВАРКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ**

ЧАСТЬ I

Учебное пособие

**Санкт-Петербург
2019**

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»**

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

Ю.С. Иванов, А.Г. Кузнецов, В.В. Новожилов

**ТЕХНОЛОГИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
ПОДГОТОВКА ДРЕВЕСИНЫ
ВАРКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ**

ЧАСТЬ I

Учебное пособие

**Санкт-Петербург
2019**

УДК 676.022.6(075)

ББК35.77я

7 И208

Иванов Ю.С., Кузнецов А.Г., Новожилов В.В. Технология целлюлозы. Подготовка древесины. Варка целлюлозы. Технологические расчёты: учебное пособие. /ВШТЭ СПбГУПТД. - СПб., 2019., Ч.1 -122 с. ISBN 978-5-91646-170-1

В первой части учебного пособия представлены сведения о технической целлюлозе, древесном сырье, его свойствах, подготовке древесины для производства целлюлозы и др. сведения о промывке и отбелке сульфатной целлюлозы, а также о регенерации химикатов сульфат - целлюлозного производства. Даны теоретические основы этих технологических процессов, основные типы применяемого оборудования.

Пособие предназначено для изучения курсов «Технология целлюлозы», «Технология производства целлюлозы», «Технология ЦБП», ч.1, «Технологические процессы автоматизированных производств», студентами, обучающимися по направлению 29.03.03, 15.03.02, 15.03.04, а также 18.03.01 (заочное отделение).

Рецензенты: профессор кафедры технологии бумаги и картона ВШТЭ СПбГУПТД, д-р техн. наук Смолин А.С.; профессор кафедры органической химии СПбГЛТУ им.С.М.Кирова д-р хим. наук Пономарев Д.А.

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом ВШТЭ СПбГУПТД в качестве учебного пособия.

Редактор и корректор Т.А. Смирнова

Техн. редактор Л.Я. Титова

Темплан 2019 г., поз. 29

Подп. к печати 29.03.19. Формат 60×84/16. Бумага тип.№1. Печать офсетная.

Объем 7,75 печ.л.; 7,75 уч.-изд.л. Тираж 30 экз. Изд.№29. Цена “С”.Заказ

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД, 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных,4.

ISBN 978-5-91646-170-1

©Высшая школа технологии и энергетики
СПбГУПТД,2019

©Иванов Ю.С.,Кузнецов А.Г.,
Новожилов В.В., 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ТЕХНИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЕ	4
Глава 2. ПОДГОТОВКА ДРЕВЕСИНЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ.....	10
Глава 3. ТЕОРИЯ СУЛЬФАТНОЙ ВАРКИ.....	20
3.1. Общая схема производства сульфатной целлюлозы	-
3.2. Состав варочного раствора.....	23
3.3. Реакции лигнина	24
<i>Натронная варка</i>	25
<i>Сульфатная варка</i>	27
3.4. Реакции углеводов.....	30
3.5. Образование побочных продуктов	33
3.6. Механизм щелочной варки	34
3.7. Свойства, области применения и основные показатели качества сульфатной целлюлозы.....	37
Глава 4. ФАКТОРЫ СУЛЬФАТНОЙ ВАРКИ.....	39
4.1. Температура варки	-
4.2. Начальная концентрация и расход активной щелочи.....	42
4.3. Сульфидность белого щелока	43
4.4. Качество щепы и порода древесины	44
4.5. Прочие факторы варки	48
Глава 5. ОСОБЫЕ СПОСОБЫ ЩЕЛОЧНОЙ ВАРКИ	48
5.1. Полисульфидная варка.....	-
5.2. Щелочная варка с антрахиноном.....	49
5.3. Сульфатная варка с предварительным гидролизом	50
5.4. Улучшение селективности делигнификации	51
Глава 6. ТЕХНИКА СУЛЬФАТНОЙ ВАРКИ.....	53
6.1. Периодическая сульфатная варка.....	-
6.2. Режимы периодической варки.....	56
6.3. Расход пара на варку.....	57
6.4. Периодическая сульфатная варка с использованием тепла черного щелока	58
6.5. Установки непрерывной варки Камюр.....	63
6.6. Расчёт материального и теплового балансов непрерывной сульфатной варки.....	77
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	120
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	121

Глава 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ТЕХНИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЕ

Понятие о технической целлюлозе

Природная целлюлоза представляет собой полисахарид, построенный из звеньев ангидро-D-глюкопиранозы, соединённых между собой β-гликозидной связью. Средняя степень полимеризации (число элементарных звеньев в макромолекуле целлюлозы) природной целлюлозы составляет у хлопка 15-20 тыс., у льна 8 тыс., у древесины 5-10 тыс.

Клеточные стенки растений построены главным образом из целлюлозы, поэтому растительное сырьё является единственным источником промышленного производства целлюлозы. Для выделения целлюлозы из растительного сырья необходимо освободить её от других компонентов растительной ткани – лигнина, гемицеллюлоз, смол, жиров, танинов – путём химической обработки. Основным веществом, от которого хотят освободиться при получении целлюлозы, является лигнин. Поэтому процесс получения целлюлозы называют делигнификацией, а продукт делигнификации растительного сырья – технической целлюлозой.

В зависимости от того, насколько полно в процессе химической обработки был растворён лигнин, меняются свойства технической целлюлозы. Таким образом, показатели качества технической целлюлозы зависят как от выбора сырья, так и от методов и условий его обработки, позволяющих обеспечить разную степень удаления лигнина и других сопровождающих целлюлозу веществ.

Промышленное значение в производстве целлюлозы имеют лишь некоторые виды растений. Из хвойных пород древесины чаще используются ель, сосна, пихта, лиственница, из лиственных – тополь, осина, берёза, бук, эвкалипт. Кроме древесины перерабатывают солому культурных злаков – ржаную, пшеничную, рисовую, кукурузную. В странах Юго-Восточной Азии и Южной Америки для производства целлюлозы используют бамбук, тростник и багассу (отжатые после экстракции стебли сахарного тростника). К недревесному сырью относятся также хлопок, лён, конопля, джут. Их перерабатывают главным образом в виде текстильных отходов (тряпья).

Классификация технических целлюлоз по выходу и степени провара

Техническую целлюлозу в промышленных условиях получают путём обработки измельченного растительного сырья различными химическими реагентами при повышенной температуре и давлении. Этот процесс называется варкой. В зависимости от условий и продолжительности варки получают техническую целлюлозу с различным выходом

(выходом называется отношение массы полученной абсолютно-сухой целлюлозы к массе исходной абсолютно-сухой древесины, выраженное в процентах).

В зависимости от величины выхода технические целлюлозы можно разделить на три основные группы: продукт с выходом от 60 до 80 % называется полуцеллюлозой, с выходом от 50 до 60 % – целлюлозой высокого выхода, с выходом от 40 до 50 % – целлюлозой нормального выхода.

Характерным признаком полуцеллюлозы является высокое содержание лигнина (15-20 %). Лигнин срединной пластинки растворяется не полностью, поэтому волокна полуцеллюлозы можно превратить в волокнистую массу только с помощью механического размола.

Целлюлоза высокого выхода может быть разделена на волокна с помощью простого размыва струёй воды. Однако и она содержит много лигнина, гемицеллюлоз и других сопутствующих веществ.

Целлюлозы нормального выхода могут иметь различную степень провара, т. е. различное содержание остаточного лигнина. По степени провара целлюлозы нормального выхода разделяются на несколько групп. Жёсткие целлюлозы содержат от 4,5 до 8 % лигнина, среднежёсткие – от 3 до 4,5 %, мягкие – менее 3 %.

Выход целлюлозы при глубоком проваре снижается из-за растворения лигнина и других компонентов растительной ткани, главным образом гемицеллюлоз. При получении мягких целлюлоз неизбежно частичное разрушение самой клетчатки (целлюлозы).

Сохранение гемицеллюлоз желательно, если целлюлоза предназначена для изготовления бумаги и картона. Поэтому «идеальный» с этой точки зрения процесс делигнификации должен обеспечивать только удаление лигнина. В промышленных условиях наряду с растворением лигнина всегда происходит растворение углеводов (гемицеллюлоз и целлюлозы). Избирательностью или селективностью процесса делигнификации называют соотношение количества растворенного лигнина и углеводов. Чем это соотношение больше, тем «селективнее» растворяется лигнин, тем выше выход технической целлюлозы.

Область применения целлюлозы

После варки растительного сырья получают небелёную целлюлозу, которая обладает довольно низкой белизной. Кроме того, небелёная целлюлоза содержит сопровождающие клетчатку примеси. Для переработки часто необходимо получить продукт белого цвета, который более полно освобождён от лигнина, смол и других примесей, является химически более чистым и обладает определёнными физико-химическими свойствами. Поэтому полученную небелёную целлюлозу подвергают отбелке.

Иногда одновременно с отбелкой для глубокого удаления гемицеллюлоз проводят дополнительную щелочную обработку. В результате получают облагороженную целлюлозу.

Полуцеллюлоза, целлюлоза высокого выхода, небелёная целлюлоза различной степени провара, белёная и облагороженная целлюлозы – это полуфабрикаты для производства бумаги и картона.

Свойства целлюлозы и возможность её использования в производстве бумаги и картона определяются природой исходного растительного сырья (хвойная или лиственная древесина, солома, тростник и т.п.), выходом и степенью провара целлюлозы, способом варки.

Целлюлоза применяется не только для производства бумаги и картона, но и для химической переработки на искусственные волокна (вискозные, ацетатные волокна и др.). В процессе химической переработки получают различные производные целлюлозы (простые и сложные эфиры и др.), которые растворяют в органических растворителях. Поэтому целлюлозу для химической переработки часто называют «растворимой целлюлозой». С этой целью обычно используют белёную и облагороженную целлюлозы с определёнными физико-химическими свойствами.

Целлюлоза, предназначенная для производства бумаги, характеризуется бумагообразующими свойствами – т. е. способностью к размолу, развитию в процессе размола механических прочностных характеристик бумажного листа, его непрозрачностью, белизной, отсутствием сора и т.п.

Свойства и основные показатели качества технической целлюлозы

Содержание лигнина определяется прямыми или косвенными методами. В России и других странах в качестве стандартного применяют перманганатный метод. Содержание лигнина или отвечающая ему степень делигнификации – один из основных показателей, определяющих качество небелёной целлюлозы для бумаги. В белёных целлюлозах содержание лигнина не определяют, так как оно составляет десятые доли процента.

Содержание пентозанов в небелёной целлюлозе зависит от степени провара. В хвойной сульфатной небелёной целлюлозе содержится 10-11 % пентозанов, в сульфитной небелёной – 4-7 %. В целлюлозе из древесины лиственных пород и в соломенной целлюлозе содержание пентозанов более высокое, что связано с бóльшим их содержанием в исходном сырье.

Присутствие пентозанов желательно, если целлюлоза предназначена для бумажного производства, так как способствует повышению механической прочности бумаги, улучшает проклейку и способность полуфабрикатов к размолу. В целлюлозе для химической переработки, напротив, присутствие пентозанов вызывает осложнения – помутнение растворов эфиров целлюлозы, ломкость, хрупкость и помутнение лаков и плёнок. Поэтому в

растворимых целлюлозах содержание пентозанов должно быть снижено до минимума.

Содержание смолы определяется путем экстрагирования целлюлозы органическими растворителями (эфиром, спиртом, ацетоном и др.). В сульфитной целлюлозе содержится 1-1,5 % смолы, в сульфатной – 0,2-0,3 %.

При производстве бумаги имеет значение «вредная смолистость», вызывающая отложения на сетке бумагоделательной машины и размольной аппаратуре. Повышенное содержание смолы в целлюлозе увеличивает опасность «смоляных затруднений». Присутствие смолы в целлюлозах, предназначенных для химической переработки, также нежелательно. Для некоторых видов целлюлозы снижения содержания смолы добиваются, применяя особые методы обработки.

Зольность целлюлозы обусловлена присутствием минеральных веществ в исходном сырье и в химикатах, которые применяются для варки. Содержание золы в древесных целлюлозах составляет 0,3-0,5 %. Для производства бумаги (кроме некоторых специальных видов) зольность не имеет особого значения. Однако для «растворимых целлюлоз» зольность – одна из важнейших характеристик. В этом случае, кроме общего содержания золы, определяют и её состав.

Альфа-целлюлоза – это высокомолекулярная часть целлюлозы, не растворимая в 17,5 %-м растворе NaOH. Если альфа-целлюлоза определяется в небелёных целлюлозах, то необходима поправка на содержание лигнина. В целлюлозах для химической переработки содержание альфа-целлюлозы – важнейший показатель. Высокое содержание альфа-целлюлозы, необходимое для этих целлюлоз, достигается путём облагораживания.

Медное число является характеристикой восстановительной способности целлюлозы, которая определяется присутствием продуктов ее гидролиза и окисления. Для мягких целлюлоз медное число выше, чем для жёстких, а для белёных выше, чем для небелёных.

Вязкость растворов целлюлозы характеризует длину макромолекул. Это важный показатель, который определяет поведение целлюлозы при её химической переработке. Для целлюлоз, используемых в производстве бумаги, вязкость также является одной из важнейших характеристик. Между прочностными показателями целлюлозы и вязкостью имеется определенная связь. Как правило, снижение вязкости целлюлозы в процессе варки и отбеливания сопровождается ухудшением её прочностных характеристик.

Механические прочностные свойства целлюлозы определяются по стандартным методикам на специальной аппаратуре при постоянных значениях температуры и влажности воздуха. Испытуемые образцы готовят в виде отливок постоянной массы квадратного метра (75 г/м^2). Чаще всего определяют следующие механические свойства целлюлозы: сопротивление разрыву (разрывную длину), сопротивление излому, продавливанию и раз-

диранию. Разрывная длина прочных сульфатных целлюлоз может составлять 8000-10000 м, сопротивление излому – 1500-2000 двойных перегибов. Способность целлюлозных волокон давать прочный лист бумаги зависит от многих факторов: прочности и длины индивидуальных волокон, их гибкости, эластичности, межволоконных сил связи, однородности бумажного листа и др. В производственных условиях развитие прочностных свойств достигается в процессе размола волокон, осуществляемого в присутствии воды. Механические свойства целлюлозы определяются после размола до степени помола 60 °ШР в стандартной аппаратуре.

Сорность целлюлозы выражается числом соринок, подсчитанных с обеих сторон смоченного образца целлюлозной папки при просвечивании его источником света определенной силы, на 1 м² поверхности. Сорность целлюлозы обусловлена присутствием частичек коры, луба, непроварившейся древесины, а также частичек смолы, угольной пыли, минеральных включений. Требования к сорности целлюлозы определяются стандартами. Для белёной целлюлозы допустимо колебание сорности от 160 до 450, для небелёной - от 2000 до 4000 соринок на 1 м². Целлюлоза для химической переработки должна иметь более высокую чистоту. Для некоторых видов облагороженных целлюлоз допускается только несколько десятков соринок на 1 м².

Белизна целлюлозы определяется с помощью лейкометра при синем светофильтре. Испытуемый образец сравнивают с эталоном (BaSO₄), белизна которого принята за 100 %. У белёных целлюлоз для производства бумаги белизна колеблется от 80 до 90 %.

Кроме представленных выше, в отдельных случаях применяются показатели, характеризующие углеводный состав целлюлозы, её впитывающую способность, способность к набуханию, прозрачность и фильтруемость растворов целлюлозы и т.п.

Способы получения целлюлозы

Все способы получения целлюлозы основаны на том, что лигнин разрушается многими химическими реагентами быстрее, чем целлюлоза. В основу классификации способов делигнификации, предложенной профессором Ю.Н.Непениным, положены вид и свойства применяемых варочных реагентов и последовательность обработки растительного сырья (если используются несколько реагентов). Основные способы получения целлюлозы представлены в табл. 1.

Таблица 1

Способы получения целлюлозы

Группа способов	Способ	Основные реагенты	pH	Продукция
Кислотные	Сульфитный	$\text{NaHSO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,5-2,0	Целлюлоза для бумаги и химической переработки
	Бисульфитный	$\text{NaHSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	3,0-5,0	
	Азотнокислый	HNO_3 (7-15 %)	1,0-1,5	
Щелочные	Натронный	$\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$	13-14	Целлюлоза для бумаги
	Сульфатный	$\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$		
	Полисульфидный	$\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{S}_n + \text{H}_2\text{O}$		
Нейтральные	Моносулфитный	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	6-9	Полуцеллюлоза
Окислительные	Кислородно-щелочной	$\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	7-9	Целлюлоза для бумаги
Ступенчатые	Бисульфит-сульфитный	I - $\text{NaHSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	3,0-5,0	Целлюлоза для бумаги
		II - $\text{NaHSO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,5-2,0	
	Моносулфит-сульфитный	I - $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	6-8	
		II - $\text{NaHSO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,5-2,0	
Комбинированные	Сульфитно-содовый	I - $\text{NaHSO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	3-5	Целлюлоза для химической переработки
		II - $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	11,0	
	Предгидролизно-сульфатный	I - H_2O	3	
		II - $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$	13-14	

Некоторые из перечисленных способов, например, натронный и азотнокислый, уже давно не применяются в промышленности, другие, в частности, кислородно-щелочной, апробированы в лабораторных условиях, но не нашли пока практического использования. Из промышленных способов получения целлюлозы наибольшее распространение получили сульфитный (кислотный) и сульфатный (щелочной).

Глава 2. ПОДГОТОВКА ДРЕВЕСИНЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ

Древесина как сырье для целлюлозно-бумажной промышленности

Основным видом сырья для целлюлозно-бумажной промышленности служит древесина хвойных и лиственных пород. Для производства сульфатной целлюлозы пригодны все породы. Из древесины хвойных пород наибольшее применение имеет сосновая древесина, среди лиственных – берёза, второе место принадлежит осине.

Лиственная древесина отличается от хвойной меньшей длиной основных волокнистых клеток. Поэтому она считается менее ценным сырьём, чем хвойная для производства целлюлозы, предназначенной для выработки бумаги и картона. В древесине лиственных пород содержится больше трудногидролизуемых гемицеллюлоз, чем в хвойной древесине, поэтому она реже используется для получения растворимой целлюлозы.

При переработке древесины лиственных пород надо учитывать следующие её особенности по сравнению с хвойной древесиной:

- трудность окорки и повышенный расход энергии на рубку (берёза, бук);
- повышенную склонность к загниванию;
- более высокий выход целлюлозы из древесины;
- более низкую прочность бумажного листа, особенно во влажном состоянии;
- более трудную обезвоживаемость целлюлозной массы, что вызывает снижение производительности промывного оборудования на 25-30 %;
- -высокое содержание нейтральных веществ в экстрактах, что иногда является причиной смоляных затруднений;
- -невозможность получения таких побочных продуктов, как скипидар, пониженный выход таллового масла.

В связи с этим лиственную древесину обычно перерабатывают отдельными производственными потоками.

Физические свойства древесины

Из физических свойств древесины для производства целлюлозы наиболее важны влажность и плотность.

Влажность является характеристикой содержания воды в древесине. Различают абсолютную и относительную влажность.

Абсолютная влажность (влагосодержание) представляет собой отношение массы воды к массе абсолютно-сухой древесины, выраженное в про-

центах. Абсолютно-сухой считают древесину, высушенную до постоянной массы при температуре $(103 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C})$.

Относительная влажность (влажность) является массовой долей воды, выраженной в процентах по отношению к массе влажной древесины. В практике чаще используют понятие *относительная влажность*. Влажность свежесрубленной древесины составляет 45-61 %. Высушенная в естественных условиях до воздушно-сухого состояния древесина имеет влажность 15-20 %.

При высыхании древесины сначала удаляется вода из полостей клеток (свободная влага), затем вода, пропитывающая стенки клеток (гигроскопическая, или связанная влага). При абсолютной влажности древесины около 30 % вода начинает удаляться медленнее. Этот момент перехода, когда древесина содержит только гигроскопическую влагу, называют точкой насыщения волокна. Начиная с этой точки, высыхание древесины сопровождается усадкой (усушкой), то есть уменьшением объёма из-за сжатия клеточных оболочек. Общее сокращение объёма при высыхании до абсолютно-сухого состояния от свежесрубленного для древесины хвойных пород составляет от 8 до 13 %.

Плотность – это масса единицы объёма древесины. Древесина является капиллярно-пористым телом, полости которого заполнены частично водой, а частично воздухом. Поэтому имеется два понятия плотности: плотность собственно древесного вещества и плотность древесины как физического тела.

Плотность вещества древесины для всех пород одинакова и составляет $1,54 \text{ г/см}^3$. Плотность абсолютно-сухой древесины (как физического тела) зависит исключительно от объёма пор (т. е. от того, какая часть объёма занята веществом древесины, а какая приходится на пустоты). Между объёмом пор и плотностью существует следующая зависимость:

$$V_{\text{пор}} = 100 \cdot \left(1 - \frac{m}{d}\right)$$

где $V_{\text{пор}}$ – объём пор, % от $V_{\text{древ}}$;

m – плотность абсолютно-сухой древесины, г/см^3 ;

d – плотность древесного вещества ($1,54 \text{ г/см}^3$).

Плотность влажной древесины зависит и от влажности. Поэтому сравнивать образцы влажной древесины по плотности нужно при одинаковой влажности.

Плотность древесины при абсолютной влажности 30 % называется базовой, или условной плотностью. Она всегда меньше, чем плотности абсолютно-сухой древесины. Плотность (в г/см^3) наиболее распространённых в

России древесных пород в абсолютно-сухом состоянии составляет: для ели 0,435, сосны 0,47, пихты 0,38, лиственницы 0,65, осины 0,43, берёзы 0,60.

Качество и виды сырья для производства целлюлозы

Древесина хвойных и лиственных пород доставляется на предприятия в виде брёвен (балансов), толщиной в верхнем отрубе 60-240 мм, что соответствует возрасту 50-200 лет. Требования к качеству балансов определяются ГОСТ 6462-88 и 9463-88.

Древесина, поступающая на предприятия, может иметь различные пороки (наружные повреждения, сучковатость, гниль), которые снижают прочность и выход целлюлозы. Качество балансов оценивают по их наружным признакам. При необходимости эта оценка может быть дополнена с помощью методов лабораторного анализа. Для производства сульфатной целлюлозы, кроме балансов, используют низкокачественную древесину (круглые лесоматериалы, не соответствующие по своим показателям стандартам на деловую древесину), технологические дрова (древесина преимущественно лиственных пород, поставляемая по специальным техническим условиям), отходы лесопиления в виде готовой технологической щепы, отходы деревообрабатывающих предприятий, щепу из лесосечных отходов и тонкомерной древесины, опилки хвойных пород.

Подготовка древесины к переработке

Подготовку древесины к производству целлюлозы можно представить в виде схемы, показанной на рис. 1.

Заготовленная в лесу древесина доставляется на предприятия по железной дороге в крытых вагонах (коротьё от 1,25 до 1,5 м), на открытых платформах (длинник от 4,5 до 6 м). Технологические щепы и дрова (древесина, поставляемая в колотом виде) из лесозаготовительных предприятий поступают на целлюлозно-бумажные комбинаты водным, железнодорожным или автомобильным транспортом. При современных масштабах производства предприятия потребляют в год миллионы кубических метров древесины. Поэтому возникает необходимость хранить на лесных складах (биржах) большие запасы древесины для обеспечения возможности работы в течение нескольких месяцев. Биржа оборудована механизмами для выгрузки, транспортировки, укладки древесины и подачи её в производство.

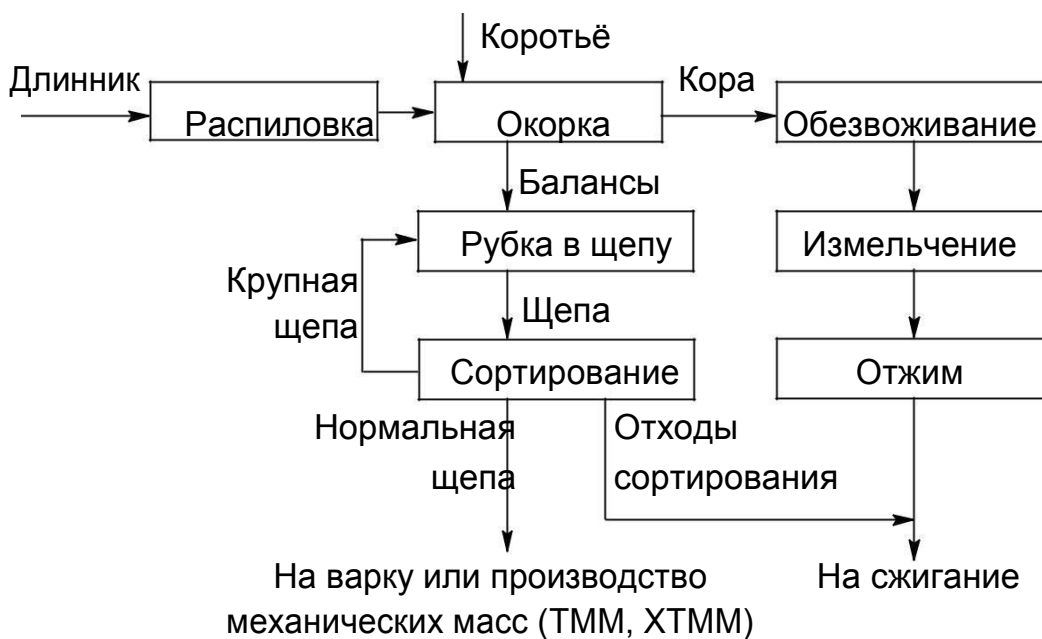


Рис. 1. Схема подготовки древесины

Существует несколько методов хранения древесины: в штабелях, в кучах, на воде, на открытых складах. В штабелях хранят балансы, преимущественно в виде длинника, в кучах – в виде коротких чураков. Хранение балансов на воде требует наличия спокойной и неглубокой акватории. В зимнее время необходимо иметь специально устроенные незамерзающие рейды. При снабжении предприятия готовой технологической щепой её хранят в кучах на открытых площадках. Этот метод значительно дешевле, чем хранение балансов в штабелях и кучах. К преимуществам кучевого хранения щепы относится окисление смолы, что снижает смоляные затруднения при переработке целлюлозы. К недостаткам метода относятся большие потери древесины (2-5 %) от загнивания, опасность самовозгорания куч и некоторое снижение белизны целлюлозы.

Кроме перечисленных видов сырья, для производства сульфатной целлюлозы используют опилки хвойных пород. Из-за повреждения волокон прочностные показатели сульфатной целлюлозы из опилок ниже, чем из щепы.

Учёт древесины производится в объёмной мере, выражаемой в кубических метрах складочной (скл. м³) и плотной (пл. м³) древесины. В плотных кубометрах выражают объём, занимаемый только древесиной, в складочных кубометрах – объём, занимаемый древесиной и пустотами, образованными не плотностью прилегания балансов или щепок друг к другу. 1 скл. м³ древесины равен 0,72 пл. м³, в 1 м³ щепы содержится 0,5 скл. м³ или 0,33 пл. м³ древесины.

Для распиловки древесины используются многопильные станки (слешеры) с вращающимися дисковыми пилами (рис. 2).

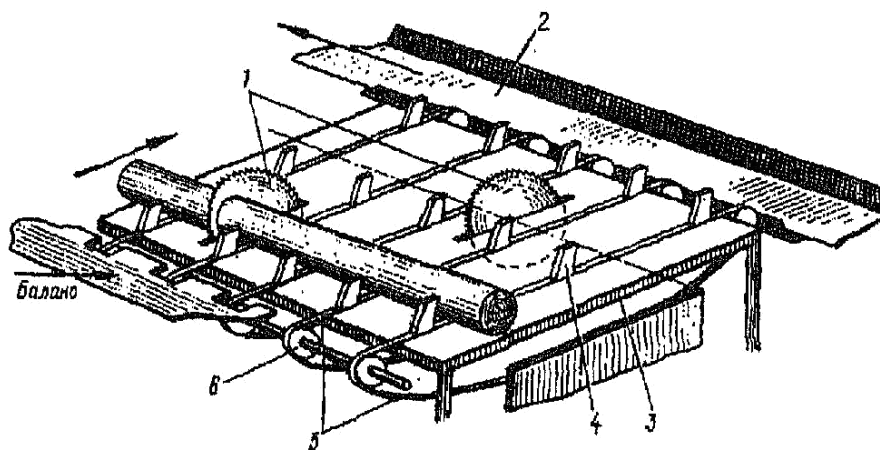


Рис. 2. Устройство многопильного станка:

1-пилы; 2-продольный транспортёр; 3-наклонная рама; 4-захват; 5-поперечный многоцепной транспортёр; 6-звёздочка

Балансы надвигаются на пилы поперечным цепным транспортёром со скоростью около 0,2 м/с. Число пил соответствует количеству разрезов и определяется длиной брёвен и требуемой длиной чурок. Для целлюлозного производства 6-7-метровые балансы распиливаются на обрезки длиной 2-2,5 м. Потери древесины на опилки составляют около 0,3 %.

После распиловки перед измельчением в щепу балансы должны быть освобождены от покрывающей их коры. При производстве сульфатной целлюлозы кора не мешает процессу варки, однако значительно увеличивает расход химикатов (активной щелочи) и повышает сорность целлюлозы.

Отделение коры у свежесрубленного дерева легче всего происходит по слою камбия. Силы сцепления коры с подсушенной древесиной возрастают в 2-3 раза, а промораживание при температуре от -5 до -20 °С увеличивает силы сцепления в 8-10 раз. Труднее всего окоряются сухие и мёрзлые балансы. Пропарка древесины, замачивание в горячей воде или продолжительное пребывание в воде значительно облегчает окорку.

Для окорки древесины применяются механические методы. Кора отделяется от ствола: сдиранием по камбиальному слою; смыванием водой под высоким давлением; срезанием острыми ножами; трением балансов друг о друга. Наиболее широкое распространение получили окорочные барабаны, которых происходит процесс окорки коротья (барабаны со свободным заполнением). Их устанавливают за слешером, распиливающим брёвна на короткие чурки. Балансы заполняют окорочный барабан на 50-60 % объёма. Вследствие вращения барабана балансы переваливаются внутри него и постепенно передвигаются вдоль барабана. По способу окорки

различают следующие типы барабанов: мокрой окорки; полусухой окорки; сухой окорки; комбинированной окорки. Барабаны мокрой окорки работают при большом расходе воды (около $10 \text{ м}^3/\text{пл. м}^3$) и относительно невысокой производительности. Поэтому они постепенно вытесняются барабанами полусухой и сухой окорки (рис. 3).

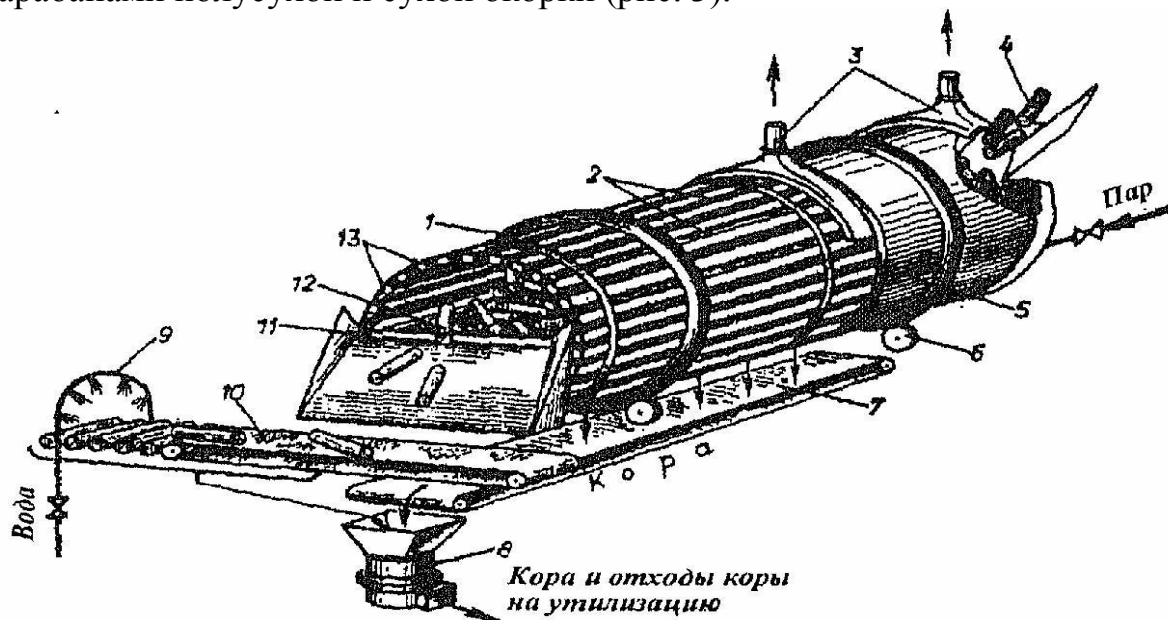


Рис. 3. Корообдирочный барабан для полусухой и сухой окорки баланса:

- 1 – открытая окорочная секция; 2 – щели для удаления коры;
- 3 – вытяжная вентиляция; 4 – неокоренный баланс; 5 – закрытая секция;
- 6 – опорный ролик; 7 – транспортер отходов окорки; 8 – измельчитель;
- 9 – кольцевой спрыск; 10 – транспортер окорённых балансов;
- 11 – подвижный затвор; 12 – окорённый баланс; 13 – профильные балки

Окорочный барабан разделён на две секции. Первая по ходу баланса глухая или закрытая; секция имеет сплошные стенки, к внутренней поверхности которых для предварительного разрушения коры приварены профильные балки.

В барабанах полусухой окорки в глухой секции окорка осуществляется в водной среде (внутри секции подаётся горячая вода с температурой $40-80 \text{ }^\circ\text{C}$). Вторая секция барабана является открытой. Она состоит из профильных балок, имеющих продольные щели шириной около 60 мм. Воду в эту секцию не подают. Барабан установлен на роликовые опоры и приводится в движение приводом. Внутренний диаметр барабана 3,85 м, длина (в зависимости от типа) от 15 до 30 м, частота вращения $6,3-10,5 \text{ мин}^{-1}$. Балансы длиной 1,0-2,5 м подаются в закрытую секцию. За счёт вращения барабана они медленно продвигаются к противоположному концу, ударяясь о стенки, и один о другой. Сдирание коры облегчает пропарка древесины в закрытой секции паром под давлением 0,6 МПа.

Кора, проваливаясь через щели, попадает на транспортёр, подающий кору на измельчитель. Потери древесины при окорке составляют 0,5-2,0 %.

Барабаны полусухой и сухой окорки отличаются друг от друга только тем, что в глухую секцию барабанов полусухой окорки подаётся горячая вода (расход 1-1,5 м³/пл. м³), а в глухую секцию барабанов для сухой окорки для размораживания коры – пар с температурой около 140 °С с расходом 20-25 кг/пл. м³. При сухом способе окорки стоки отсутствуют, а влажность коры увеличивается всего на 1-1,5 %. Достоинства сухой окорки заключаются в экономии воды, отсутствии загрязнённых сточных вод, исключении операции обезвоживания коры.

Комбинированные барабаны позволяют производить как сухую, так и полусухую окорку. В глухой секции барабана при необходимости древесину увлажняют для эффективной окорки в перфорированных секциях.

Отечественная промышленность выпускает окорочные барабаны производительностью 50-200 м³/ч. Кроме барабанов для окорки, применяется другое оборудование, среди которого широкое применение нашли роторные корообдирочные аппараты, позволяющие получить сухую кору.

При окорке древесины образуются отходы, состоящие из коры и потерь древесины (0,5-2,0 % от массы древесины). Объём отходов достигает 15 % от объёма перерабатываемой древесины.

Основным способом утилизации отходов является их сжигание в специальных корьевых котлах. Сжигание коры легко осуществляется после сухой или полусухой окорки. При мокрой окорке влажность коры высокая – 75-85 %. В этом случае после удаления свободно стекающей воды на водоотделительном барабане часть оставшейся влаги отделяют на короотжимных прессах. Обезвоженная до влажности 55-60 % кора имеет теплоту сгорания 6000-7000 кДж/кг, что делает сжигание рентабельным. Кроме того, кору можно использовать для производства строительных плит и картонов, а также для получения удобрений.

Окорённые балансы поступают на следующую операцию – измельчение в щепу. Щепка для варочного процесса должна иметь длину 20-25 мм, толщину не более 5 мм. Ширина щепы оказывает значительно меньшее влияние на процесс сульфатной варки и качество целлюлозы, чем толщина и длина. Поэтому ширина щепы примерно равна длине. Поверхность среза щепы должна быть гладкой, что достигается надлежащей заточкой ножей рубительной машины. Если рубка производится тупыми ножами, то кромка сминается, что затрудняет проникновение варочных реагентов. Для рубки балансов в щепу на предприятиях применяются дисковые многоножевые рубительные машины (рис. 4). Диск диаметром 2-4 м с радиально расположенными 10-16 ножами закреплён на горизонтальном стальном валу тремя подшипниками и приводится в движение электроприводом. Частота вращения диска 250-740 мин⁻¹.

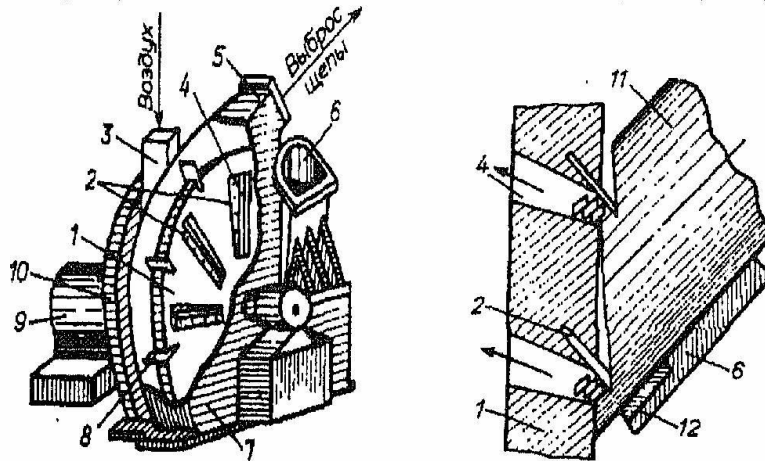


Рис. 4. Дисконная многоножевая рубительная машина:

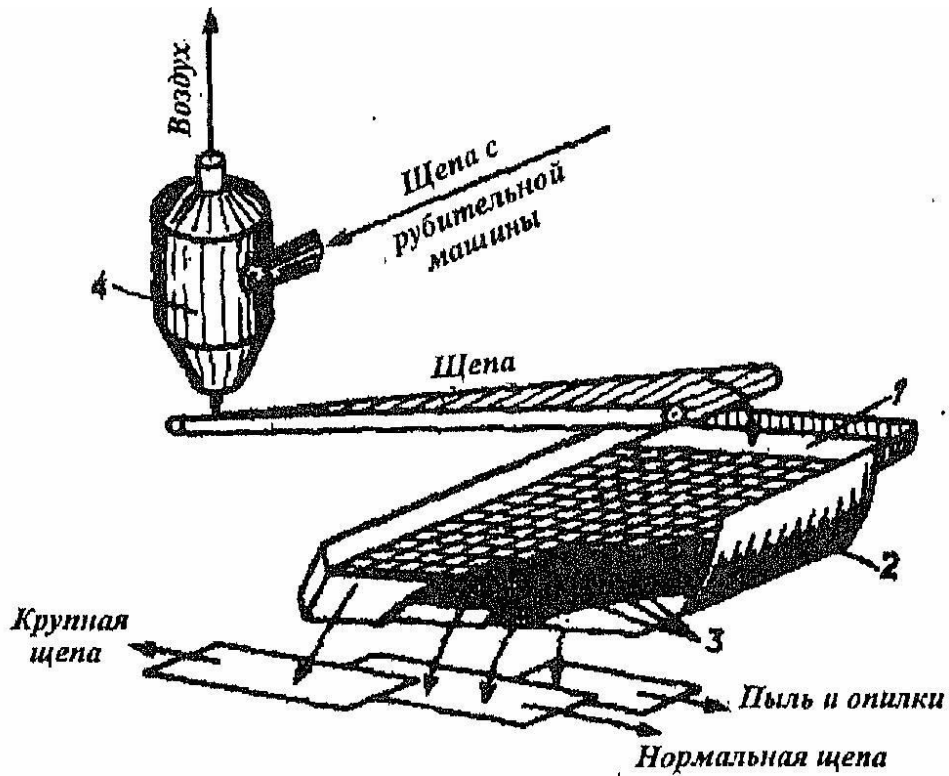
1 – стальной диск; 2 – ножи; 3 – всасывающий воздухопровод; 4 – про-
резь в диске; 5 – патрубок; 6 – питающий патрон; 7 – кожух; 8 – лопатка;
9 – привод; 10 – диск-маховик; 11 – баланс; 12 – упорный нож

Балансы один за другим двигаются по наклонному патрону (угол на-
клона $45-50^\circ$ к горизонту) к диску и попадают под удары ножей. Каждый
нож отрубает шайбу толщиной, равной выступу ножа. Под действием ска-
льывающих усилий на передней грани ножа шайба распадается на отдельные
элементы – щепу. На ободке диска укреплены лопатки, с помощью которых
щепы вместе с потоком воздуха выбрасывается в циклон или бункер. После
освобождения от щепы в циклоне или бункере воздух по всасывающему
воздухопроводу возвращается в кожух рубительной машины.

Отечественные машиностроительные предприятия выпускают руби-
тельные машины различных типоразмеров, например, МРН-100, -150, -300
производительностью, соответственно, 100, 150 и 300 пл. м³/ч. Удельный
расход электроэнергии на рубку $3-4 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$. Щепы, полученная в результа-
те рубки, содержит 90 % нормальной щепы, которая поступает на варку,
около 8 % крупной щепы, 2 % опилок и пыли. После измельчения (дезин-
тегрирования) крупной щепы выход нормальной щепы возрастает до 97 %.
Оставшиеся 3 % вместе с другими древесными отходами подготовки древе-
сины отправляют на сжигание.

Сортирование щепы производят с целью отделения отходов (пыли,
опилок, мелочи) и крупной щепы от щепы нормальных размеров. В
целлюлозно-бумажной промышленности наибольшее распространение
получили плоские гирационные сортировки (рис. 5).

а)



б)

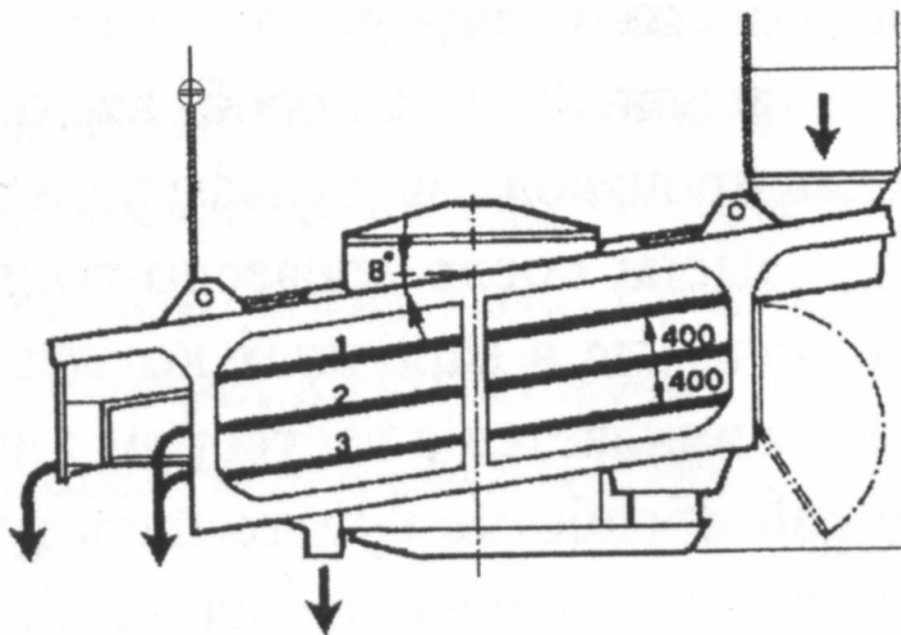


Рис. 5. Плоская гирационная сортировка:

а) схема работы (1 – приёмный карман; 2 – металлический короб; 3 – сита; 4 – циклон); б) общий вид подвесной сортировки (1 – верхнее сито; 2 – среднее сито; 3 – нижнее сито)

Основными частями сортировки являются металлический короб, установленный под углом 8° к горизонту и укрепленные в нём три сита. Верхнее сито имеет отверстия 40×40 мм, среднее 15×15 мм, нижнее 5×5 мм. Короб подвешен на стальных тросах. Круговое движение в горизонтальной плоскости осуществляется с помощью горизонтального вала. Амплитуда колебаний составляет 50 мм. Щепа подаётся ленточным транспортёром или пневмотранспортом к распределительному устройству и равномерно рассыпается по поверхности верхнего сита. Благодаря колебательным движениям и наклону сортировки щепа продвигается вдоль поверхности сит и просеивается, разделяясь на несколько фракций: крупную щепу, нормальную щепу, мелкую щепу, опилки и пыль. Нормальная и мелкая щепа вместе поступают в варочный цех. Крупная щепа идёт на дезинтегратор, а после него возвращается на сортирование. Опилки и пыль направляются на сжигание. Производительность таких сортировок составляет от 400 до 1000 насыпных м^3 щепы/ч.

В последние десятилетия, кроме описанных выше, появились сортировки, которые осуществляют фракционирование (сортирование) щепы по толщине. Однородность щепы по толщине значительно улучшает равномерность провара щепы и качество целлюлозы. Для выделения из щепы толстой фракции используются дисковые, валковые и речные сортировки. После выделения толстой фракции её измельчают в барабанных рубительных машинах.

Отсортированная щепа поступает в бункеры варочного цеха или промежуточные бункеры, запас которых обеспечивает суточную работу целлюлозного завода.

Глава 3. ТЕОРИЯ СУЛЬФАТНОЙ ВАРКИ

3.1. Общая схема производства сульфатной целлюлозы

Волокнистые полуфабрикаты с использованием щелочной обработки растительного сырья получали еще в древнем Китае.

Первые патенты на получение целлюлозы натронным способом были получены в 1853-54 гг., а первый завод, производящий натронную целлюлозу, был построен в США в 1860 г.

В 1879 г. немецкий инженер Даль предложил добавлять перед сжиганием упаренных щелоков в процессе их регенерации сульфат натрия. При сжигании сульфат восстанавливался до сульфида натрия, который становился вторым после NaOH компонентом варочного раствора. Способ получения целлюлозы с варочным раствором, содержащим NaOH и Na_2S , был назван сульфатным, а получаемая целлюлоза – сульфатной целлюлозой.

Доля сульфатной целлюлозы в мировом производстве волокнистых полуфабрикатов долгое время оставалась низкой (25 % в 1925 г.) в основном из-за темного цвета целлюлозы. Но впоследствии потребность в сульфатной целлюлозе возросла, что было связано с ростом производства тароупаковочных видов бумаги и картона, электроизоляционных и других видов бумаги, которые не могли производиться из сульфитной целлюлозы. Сейчас сульфатным способом производится более 97 % всей целлюлозы в мире.

Общая технологическая схема производства сульфатной целлюлозы представлена на рис. 6.

Древесина после подготовки, т. е. после получения технологической щепы необходимых размеров, поступает на варку. Варка сульфатной целлюлозы осуществляется непрерывным или периодическим методами. В котел загружают щепу и заливают варочный раствор — белый щелок, который содержит необходимую для варки активную щелочь.

Обычно, кроме белого щелока, в котел подают также некоторое количество черного (отработанного) щелока. Содержимое котла нагревают, прокачивая щелок через подогреватель, обогреваемый паром. В процессе подъема температуры проводят терпентинную (скипидарную) сдвук, с которой из котла уходят пары скипидара, воздух, оставшийся в котле, некоторое количество органических летучих продуктов и водяных паров. Сдвук направляют на установку для утилизации тепла и получения скипидара. На конечной температуре (150-170 °С) устраивают стоянку — выдерживают котел определенное время (от 0,5 до 3 ч), необходимое для получения данного вида целлюлозы.

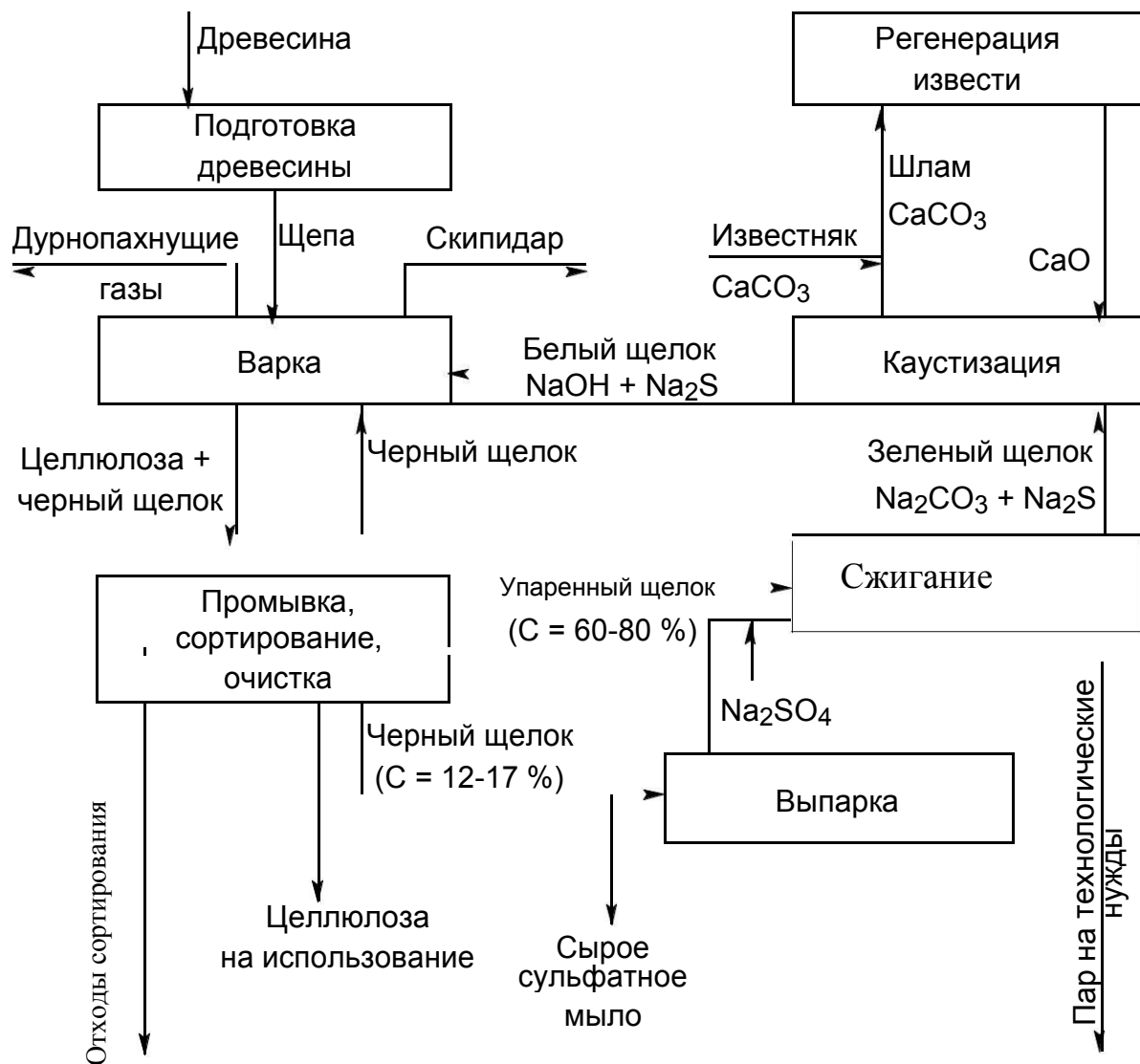
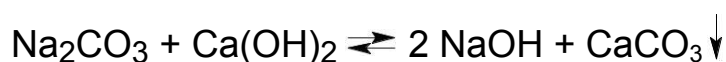


Рис. 6. Структурная технологическая схема производства сульфатной целлюлозы

После завершения варки целлюлозная масса вместе со щелоком поступает в выдувной резервуар и направляется на сортирование (для отделения от целлюлозной массы отходов) и промывку (для отделения черного щелока от сваренной целлюлозы). Затем промытая целлюлоза может использоваться в небеленом виде или после отбелки для производства бумаги и картона.

Черный щелок после промывки целлюлозы имеет концентрацию сухих веществ от 12 до 17 % и направляется на регенерацию химикатов, которая состоит из операций выпарки, сжигания и каустизации щелоков. Перед выпаркой черный щелок проходит подготовку, которая заключается в отделении сырого сульфатного мыла и мелкого волокна. Затем черный щелок выпаривается на многокорпусной вакуум-выпарной станции до концентрации сухого вещества 60-80 %. Упаренный щелок поступает на сжигание в содорегенерационный котлоагрегат (СРК). Перед сжиганием к щелоку для возмещения потерь щелочи и серы в производственном цикле добавляют све-

й сульфат натрия. В процессе сжигания щелока его органические вещества полностью сгорают, а минеральные вещества образуют жидкий плав. В результате химических реакций, происходящих при высокой температуре (1000-1200 °С), сульфат натрия восстанавливается углеродом до сульфида натрия, а большинство других соединений натрия под действием CO₂ карбонизируется до Na₂CO₃. Поэтому плав содержит главным образом Na₂CO₃ и Na₂S. Выделившееся при сжигании тепло используется для получения пара и электроэнергии. После сжигания щелоков плав растворяют в слабом белом щелоке, а раствор, называемый зеленым щелоком, подвергают каустизации (реакции с Ca(OH)₂) для перевода карбоната в гидроксид натрия:



Полученный в результате каустизации белый щелок, содержащий NaOH и Na₂S (не принимает участия в реакции каустизации), вновь используют для варки. Отделенный от белого щелока осадок CaCO₃ подвергают обжигу в известерегенерационных печах при температуре 1100-1200 °С.

При этом происходит следующая реакция:



Оксид кальция (негашеную известь) снова используют для каустизации.

Сульфатный способ является сложным технологическим процессом с замкнутой системой регенерации химикатов и имеет следующие преимущества перед сульфитным способом производства целлюлозы:

1) возможность использования любых видов растительного сырья: древесины, тростника и стеблей однолетних злаков (традиционным сульфитным способом можно переработать только низкосмолистые хвойные породы, а также осину, березу и тополь);

2) потери химикатов в производственном цикле, благодаря замкнутой системе регенерации, восполняются добавкой дешевых химикатов Na₂SO₄ и CaCO₃;

3) за счет сжигания упаренного щелока и утилизации выделяющегося тепла происходит самообеспечение технологическим паром и электроэнергией (на 75 %);

4) более высокая прочность сульфатной целлюлозы по сравнению с другими волокнистыми полуфабрикатами делает ее универсальным полуфабрикатом для выработки любых видов бумаги и картона.

Однако сульфатному способу присущи определенные недостатки:

- более низкий выход целлюлозы из древесины (на 3-4 %) по сравнению с сульфитной целлюлозой при равной степени делигнификации;

- образование на разных стадиях процесса (при варке, выпарке, сжигании) дурнопахнущих газов, загрязняющих атмосферу;
- более темный цвет и более трудная белимость целлюлозы.

3.2. Состав варочного раствора

Варочный раствор для щелочной варки называется белым щелоком. При натронной варке белый щелок содержит один активный реагент, растворяющий лигнин, – гидроксид натрия (NaOH). При сульфатной варке активных реагентов два – гидроксид натрия и сульфид натрия (Na₂S).

Кроме того, в белом сульфатном щелоке вследствие неполноты реакций каустизации и восстановления сульфата обязательно присутствуют карбонат (Na₂CO₃) и сульфат (Na₂SO₄). В небольшом количестве содержатся сернистые соединения натрия – тиосульфат (Na₂S₂O₃), сульфит (Na₂SO₃), полисульфиды (Na₂S_x), а также алюминат (NaAlO₂) и силикат (Na₂SiO₃).

Состав белого щелока принято характеризовать несколькими показателями, причем содержание натриевых солей выражают в одних и тех же эквивалентных единицах, чаще всего в единицах Na₂O (иногда NaOH). В составе белого сульфатного щелока различают следующие компоненты:

- 1) активную щелочь NaOH + Na₂S;
- 2) общую титруемую щелочь NaOH + Na₂S + Na₂CO₃;
- 3) всю щелочь, т. е. сумму всех присутствующих в белом щелоке соединений натрия.

Расходом активной щелочи на варку называют ее суммарное количество, отнесенное к массе абсолютно-сухой древесины и выраженное в процентах.

Основными характеристиками производственного белого щелока являются следующие эквивалентные соотношения, %:

$$\text{степень сульфидности (сульфидность)} \quad \frac{Na_2 S}{NaOH + Na_2 S} \cdot 100;$$

$$\text{степень каустизации} \quad \frac{NaOH}{NaOH + Na_2 CO_3} \cdot 100;$$

$$\text{степень восстановления} \quad \frac{Na_2 S}{Na_2 S + Na_2 SO_4} \cdot 100;$$

$$\text{степень активности} \quad \frac{\text{активная щелочь}}{\text{вся щелочь}} \cdot 100.$$

В производственных условиях степень сульфидности составляет 25-40 %, степень каустизации 75-85 %, степень восстановления 90-99 %, степень активности 70-90 %. За рубежом вместо понятия «активная щелочь» часто используют термин «эффективная щелочь» (NaOH + ½Na₂S).

Обычно концентрация активной щелочи в белом щелоке составляет 90-120 г/л. В варочном котле за счёт разбавления влагой, содержащейся в щепе, и черным щелоком концентрация активной щелочи снижается до 30-60 г/л, а рН варочного щелока составляет 13-14. К концу варки концентрация активной щелочи уменьшается примерно в 10 раз, а рН снижается только на 1 (до 12-13). Это происходит потому, что к концу варки в щелоке содержится много натриевых солей слабых минеральных и органических кислот, что вызывает создание значительной щелочной буферной ёмкости, благодаря чему конечный рН черного щелока остается высоким.

Натриевые соли слабых кислот в водном растворе гидролизуются:



Степень гидролиза зависит от температуры, концентрации раствора и рН. При рН 12 Na_2S полностью гидролизуются до NaHS . Ионы HCO_3^- в заметном количестве появляются при рН 10, а сероводород, свободная угольная кислота и NaHCO_3 при рН 8. Присутствующий в белом щелоке гидроксид натрия тормозит гидролиз этих солей.

Температура влияет на процесс гидролиза незначительно. Так, при 25 °С Na_2S в производственном белом щелоке гидролизуются до NaHS на 40 %, а при 165 °С на 76-88 %. В условиях обычной сульфатной варки NaHCO_3 может появиться только в ее конце, а NaHSO_3 практически не образуется.

3.3. Реакции лигнина

Растворение веществ древесины при щелочной варке начинается при низких температурах с момента соприкосновения щелока со щепой. Если сварить щепу одной и той же породы древесины сульфатным и натронным способами при одинаковых условиях варки (расходе и начальной концентрации активной щелочи, температурном режиме) и проанализировать полученные результаты, то можно сделать следующие выводы:

1) лигнин при сульфатной варке растворяется значительно быстрее, чем при натронной, скорость растворения углеводов практически одинакова;

2) при варке до одинакового содержания лигнина выход сульфатной целлюлозы, выше, чем натронной, вследствие сокращения продолжительности варки и времени воздействия на углеводы;

3) при сульфатной варке кроме активной щелочи расходуется сульфидная сера. Наиболее интенсивно реакции с участием сульфидной серы идут в начале варки. В ее конце скорость потребления Na_2S снижается. Общий расход сульфидной серы составляет 1-1,5 % от массы

древесины. Реакции между сульфидной серой и лигнином облегчают его растворение при сульфатном способе по сравнению с натронной варкой.

Натронная варка

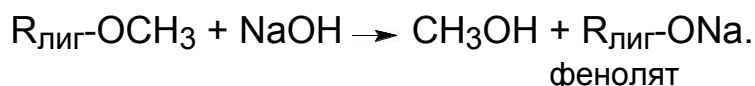
Лигнин, перешедший в раствор после натронной варки, называют щелочным лигнином. Он является смесью органических веществ ароматической природы. 70-80 % щелочного лигнина представляет его высокомолекулярную часть, которая высаживается под действием кислот в виде коричневого осадка. Остальные 20-30 % лигнина не осаждаются при подкислении. Эта часть лигнина представляет собой низкомолекулярный лигнин, который еще называют «растворимым лигнином». Средняя молекулярная масса щелочного лигнина 1000-3000.

Для перевода в раствор лигнина древесины необходимо разрушить его связи с гемицеллюлозами и другими компонентами древесины, осуществить глубокий щелочной гидролиз трехмерных молекул самого лигнина, ввести в его состав гидрофильные группы, облегчающие растворение фрагментов лигнина.

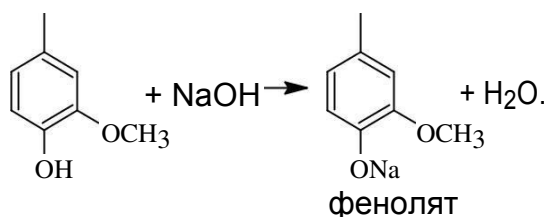
Наряду с деструкцией протекает конкурирующая реакция конденсации лигнина, которая затрудняет его растворение. Режим варки должен обеспечить необходимую степень деструкции лигнина и защиту от конденсации.

Основные реакции лигнина при щелочной варке являются гетеролитическими (ионными) и идут по механизму нуклеофильного замещения S_N1 . При натронной варке единственным нуклеофильным реагентом является гидроксид анион (OH^-).

Под действием гидроксида натрия происходит отщепление метоксильных групп. В природном лигнине хвойных пород содержится 16-17 % метоксильных групп, в щелочном 13,5-14 %.

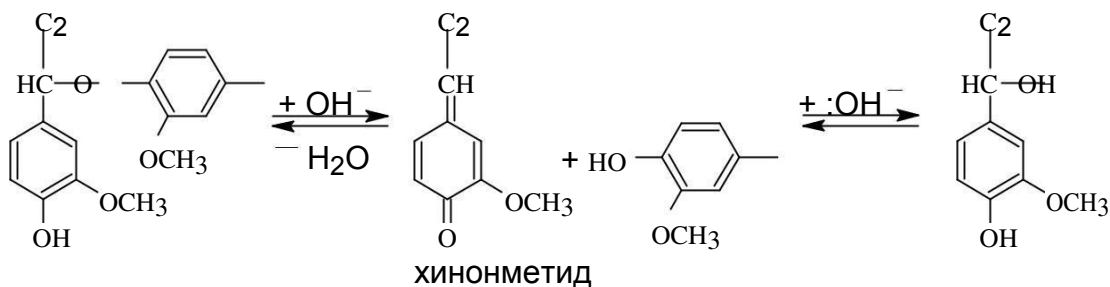


В результате реакции образуются свободные фенольные гидроксилы, с которыми NaOH образует феноляты. Лигнин в виде фенолятов растворяется в черном щелоке.

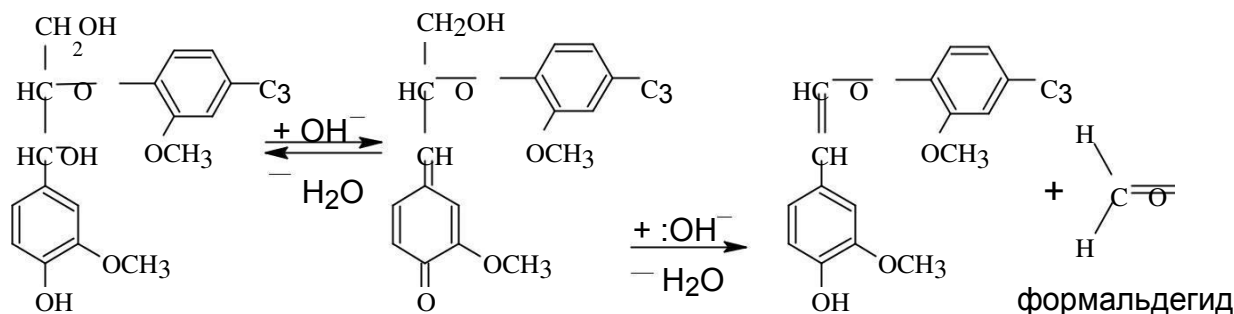


Основной реакцией лигнина в условиях натронной варки является расщепление простых эфирных связей.

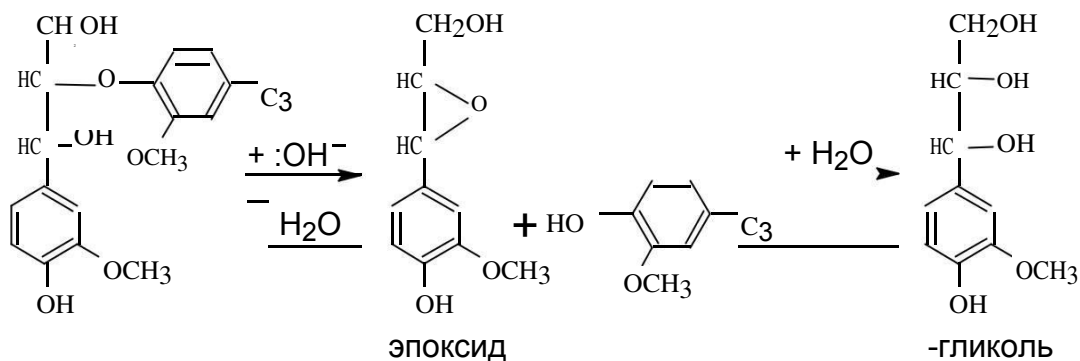
Деструкция связей α -O-4 в фенольных структурах происходит следующим образом.



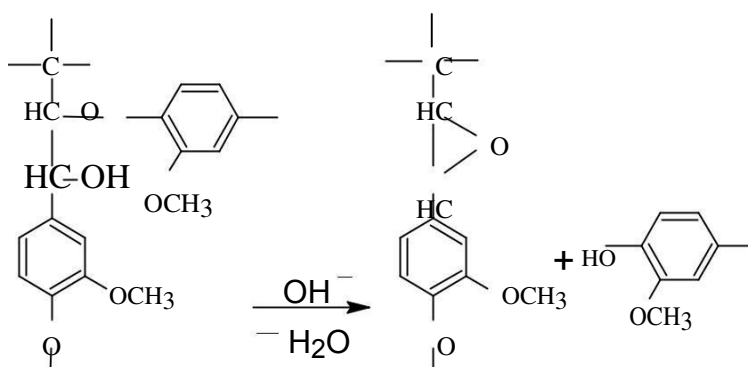
Связь β -O-4 расщепляется по этому механизму не полностью, причем фрагментации лигнина не происходит, а образующийся формальдегид может принимать участие в процессах конденсации лигнина.



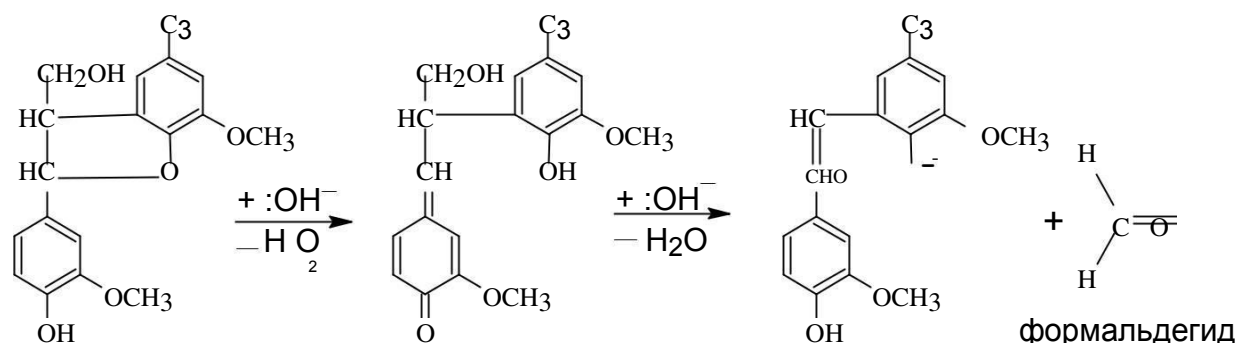
Другая часть связей β -O-4 расщепляется по ионному механизму через промежуточный эпоксид.



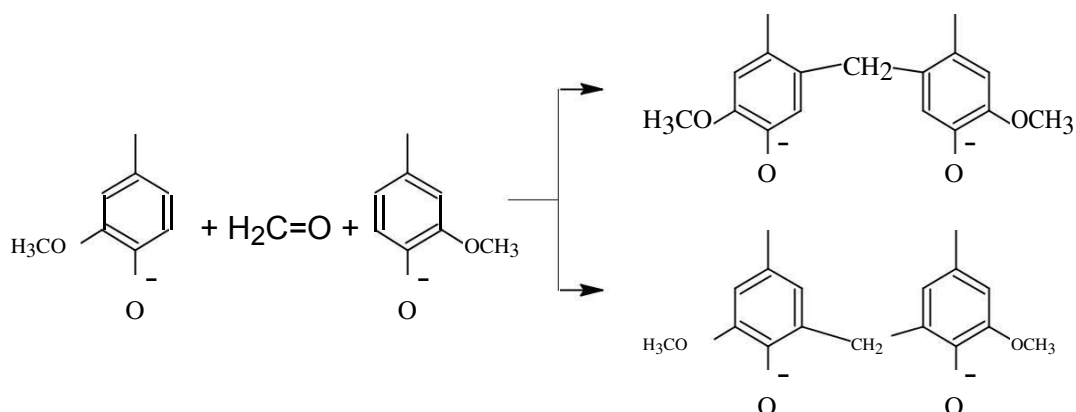
Связь β -O-4 в нефенольных структурах расщепляется только при наличии α -спиртового гидроксила в боковой цепи.



Фенилкумарановые структуры в условиях натронной варки разрушаются не полностью. Положительным эффектом реакции со щелочью является образование новой фенольной единицы.



Таким образом, при натронной варке связи β -O-4 в фенольных единицах расщепляются не полностью, а активные α -положения пропановых цепей остаются не защищенными от конденсации, которая может происходить по следующим направлениям:



Сульфатная варка

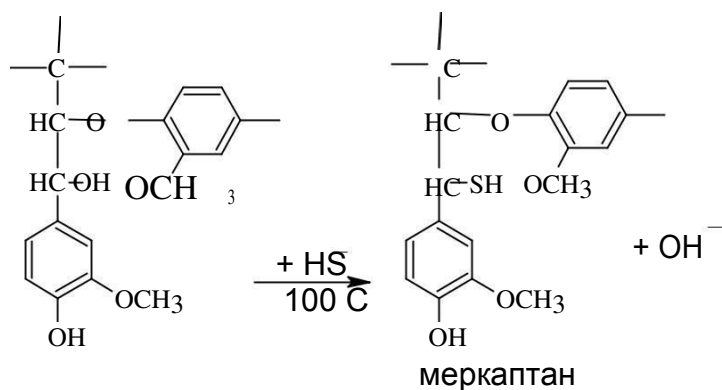
Отличие сульфатной варки от натронной заключается в присутствии сульфида натрия, который в результате гидролиза дает гидросульфид-ионы.



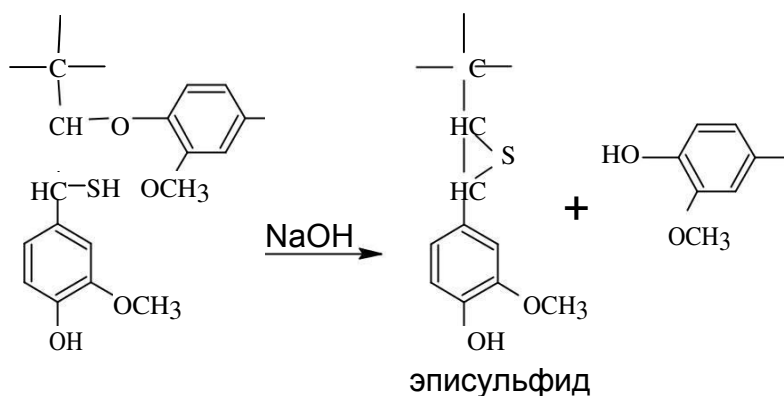
Таким образом, в сульфатном варочном растворе присутствуют два нуклеофила — OH^- и HS^- . Гидросульфид-ион является более сильным нуклеофилом, чем гидроксид-ион, обеспечивает более интенсивную деструкцию лигнина, а также его защиту от конденсации. В результате реакции гидросульфид-ионов с лигнином происходит образование структур, в которых сера химически связана с лигнином.

В условиях сульфатной варки разрушаются все связи β -O-4 в фенольных структурах.

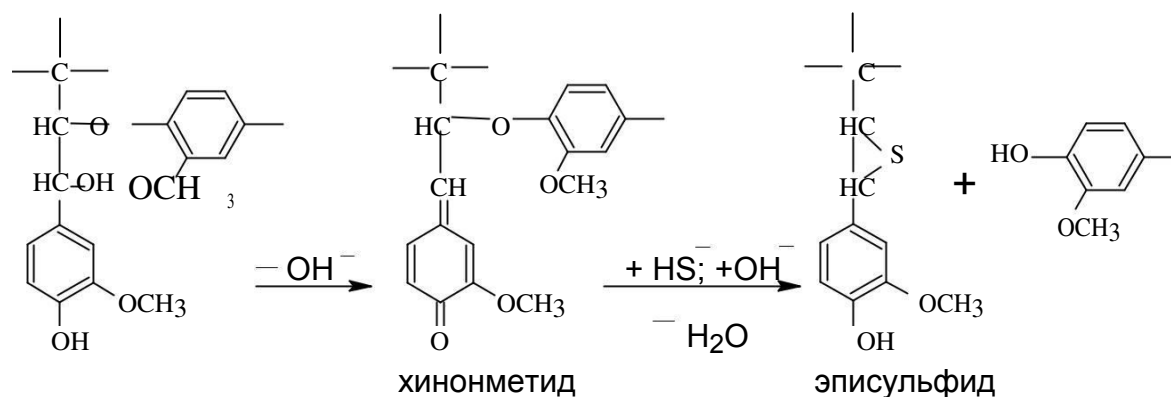
Реакция сульфидирования с участием бензилспиртовых групп начинается при температуре около $100\text{ }^\circ\text{C}$ и приводит к образованию меркаптаных структур.



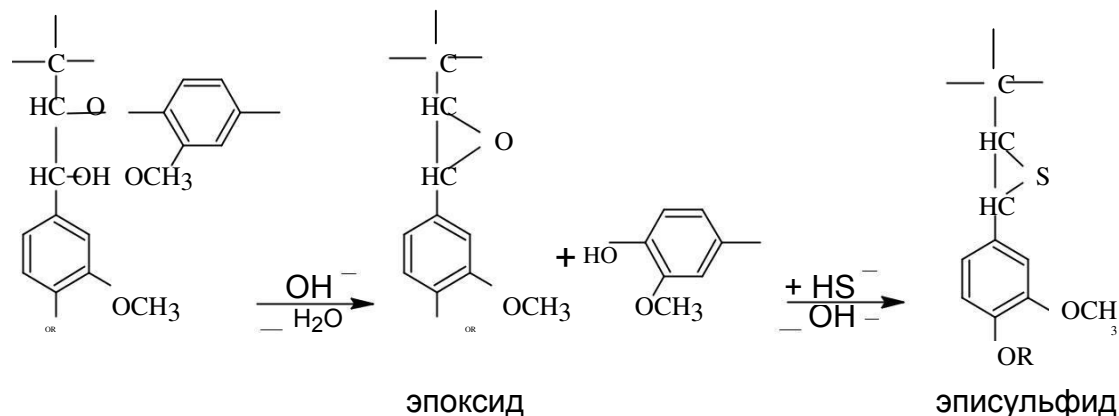
На следующих этапах варки образуются эписульфидные структуры и рвутся эфирные связи.



По другому — главному направлению реакции сначала образуется промежуточный хинонметид. Затем к нему присоединяется сильный внешний нуклеофил HS^- и тем самым защищает лигнин от конденсации.



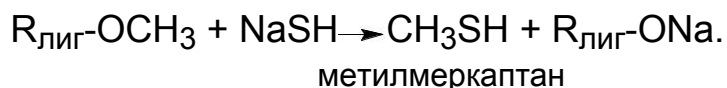
В нефенольных структурах связи β -O-4 сначала расщепляются под действием OH^- . Затем эпоксидная группировка реагирует с HS^- , образуя эписульфид.



Считается, что на начальных стадиях варки образуется лигнин, содержащий около 5 % серы. При температуре свыше 150 °С происходит щелочной гидролиз и растворение сернистого лигнина, значительная часть серы отщепляется в виде элементарной, и образуется сульфатный лигнин. Гидросульфидные ионы регенерируются и снова могут реагировать с группами лигнина, имеющими свободные фенольные гидроксилы. Таким образом, при сульфатной варке ускоряется разрушение простых эфирных связей в лигнине. В результате замещения активных α -бензилспиртовых гидроксильных групп серой не происходит отщепление γ -углеродных атомов в виде формальдегида. Поэтому реакции конденсации с участием бензилспиртовых групп и формальдегида не идут, а растворение лигнина облегчается.

Остаточный лигнин, который сохраняется в целлюлозе до конца варки, отчасти подвергается конденсации, но значительно в меньшей степени, чем это происходит при натронной варке. Поэтому при сульфатной варке легче получить целлюлозу с низким содержанием лигнина, чем при натронной варке. Содержание органически связанной серы в лигнине, переходящем в раствор, и в лигнине, остающемся в технической целлюлозе, примерно одинаково и составляет 2-3 %.

Из метоксильных групп лигнина при высокой температуре образуется метилмеркаптан, а затем другие метилсернистые соединения.



Из метилмеркаптана в результате окисления образуется диметилсульфид CH_3SCH_3 . Эти соединения обладают неприятным запахом и частично уходят из котла со сдувочными газами. Всего при сульфатной варке на 1 т в.с. целлюлозы образуется около 4 кг метилсернистых соединений.

Таким образом, в сравнении с натронной варкой сульфатный варочный раствор расщепляет все эфирные связи β -О-4, при этом лигнин защищается от конденсации введением серы в α -положение пропановой цепи.

Изложенная выше теория «блокирующего действия серы» при сульфатной варке разработана скандинавскими химиками — Хэгглюндом, Энквистом, Гирером и др.

3.4. Реакции углеводов

Цель щелочной варки заключается в растворении лигнина (делигнификации). Однако наряду с этим происходит и нежелательное растворение полисахаридов. Потери целлюлозы могут достигать 10 % от ее количества в исходной древесине, глюкоманнан растворяется на 75 %, ксилан на 45-50 %. Как при сульфатной, так и при натронной варке основное количество щелочи (до 75 %) потребляется на реакции с углеводами, и только 25 % щелочи идет на растворение лигнина.

В условиях щелочной варки между полисахаридами и щелочью происходят следующие взаимодействия:

- 1) набухание, вызывающее физические изменения в клеточных стенках;
- 2) растворение углеводов без химического разрушения;
- 3) осаждение растворенных углеводов на целлюлозных волокнах;
- 4) омыление ацетильных групп;
- 5) ступенчатое отщепление концевых звеньев, содержащих редуцирующую группу (пилинг, peeling);
- 6) стабилизация, в результате которой полисахариды приобретают устойчивость в щелочной среде (стопинг, stopping);
- 7) расщепление (щелочной гидролиз) β -гликозидных связей.

Взаимодействие между щелочью и углеводами начинается с гидратации гидроксильных групп и нейтрализации карбоксильных групп уроновых кислот. В результате происходит значительное набухание. Полисахариды, имеющие низкую молекулярную массу, набухают неограниченно и растворяются в варочном щелоке без химического разрушения. Это происходит в период подъема температуры и в любой другой стадии варки.

Омыление ацетильных групп начинается уже при подъеме температуры и сопровождается значительным потреблением щелочи. Ацетильные группы глюкоманнана хвойных и ксилана лиственных пород полностью омыляются щелочью на стадии заварки. Количество ацетата натрия в черном щелоке соответствует содержанию ацетильных групп в древесине.

В конце варки, когда рН варочного раствора снижается до 12, растворенные полисахариды (главным образом, ксилан и глюкоманнан) способны осаждаться на поверхности волокон. Этому явлению, называемому «сорб-

цией гемицеллюлоз», способствует потеря боковых заместителей (ацетильных групп у глюкоманнана, арабинозы и глюкуроновой кислоты у ксилана).

Главными реакциями углеводов, определяющими выход и свойства целлюлозы, являются:

- ступенчатое отщепление концевых звеньев, содержащих карбонильную группу;
- стабилизация углеводов к щелочной деструкции;
- щелочной гидролиз β -глюкозидных связей.

Щелочной гидролиз β -глюкозидных связей происходит только при высокой температуре (более 150 °С) и вызывает снижение средней степени полимеризации полисахаридов. В местах разрыва полисахаридных цепей появляются новые концевые звенья с редуцирующими группами, которые подвергаются ступенчатому отщеплению.

Реакция отщепления — главная причина весовых потерь углеводов при щелочной варке — начинается при температуре ниже 100 °С и происходит следующим образом (рис. 7).

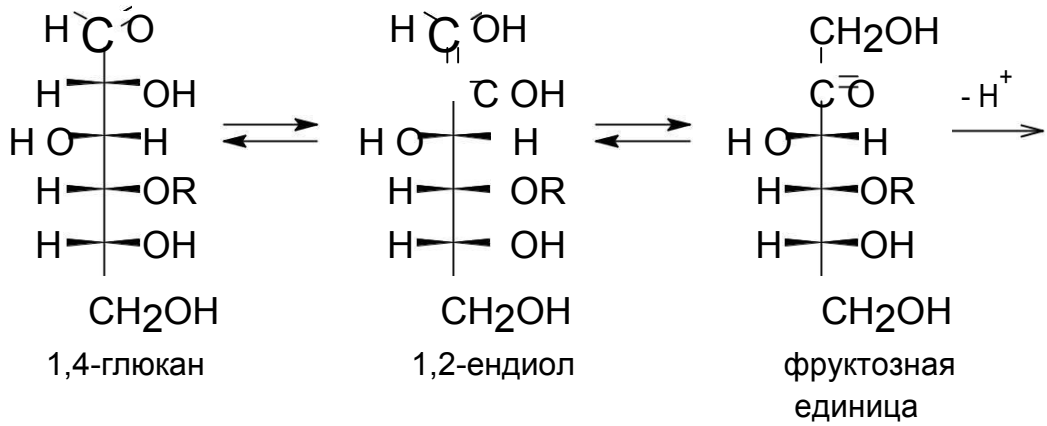
Под действием щелочи альдегидная группа перемещается в β -положение к глюкозидной связи и превращается в кетонную, концевое редуцирующее звено полисахарида изомеризуется во фруктозную единицу. Затем образуется глюкоксильный анион. В результате его распада цепочка полисахарида укорачивается на одно звено. Концевая редуцирующая единица растворяется в щелочи в виде изосахариновой кислоты. После отщепления на конце цепи вновь возникает редуцирующее звено, и процесс повторяется. Обычно подряд растворяется 50-60 звеньев, после чего образуется концевая щелочестойкая единица, и наступает стабилизация.

К стабилизации приводит дегидратация, в результате которой концевые углеводные группы изомеризуются до метасахариновой кислоты. К стабилизации ведут и другие реакции, например, образование спиртовой концевой группы.

Отщепленные от полисахаридных цепей мономеры в растворе претерпевают различные превращения. Конечными их продуктами являются органические кислоты, лактоны, муравьиная кислота и другие низкомолекулярные соединения.

Результат воздействия горячей щелочи на гемицеллюлозы зависит от характера связи между мономерами и от типа заместителей. Глюкоманнан сосны содержит около 8 % ацетильных групп в положениях C_2 и C_3 и имеет соотношение сахаров галактоза:глюкоза:манноза = 0,1:1:3. После полного деацетилирования глюкоманнан в условиях щелочной варки подвергается реакции отщепления. Из-за низкой средней степени полимеризации потери глюкоманнана велики, а его содержание в технической целлюлозе не более 6-7 %.

Изомеризация концевго мономера



Отщепление концевго мономера

Изомеризация отщепленного мономера



Изомеризация концевго мономера (стабилизация)

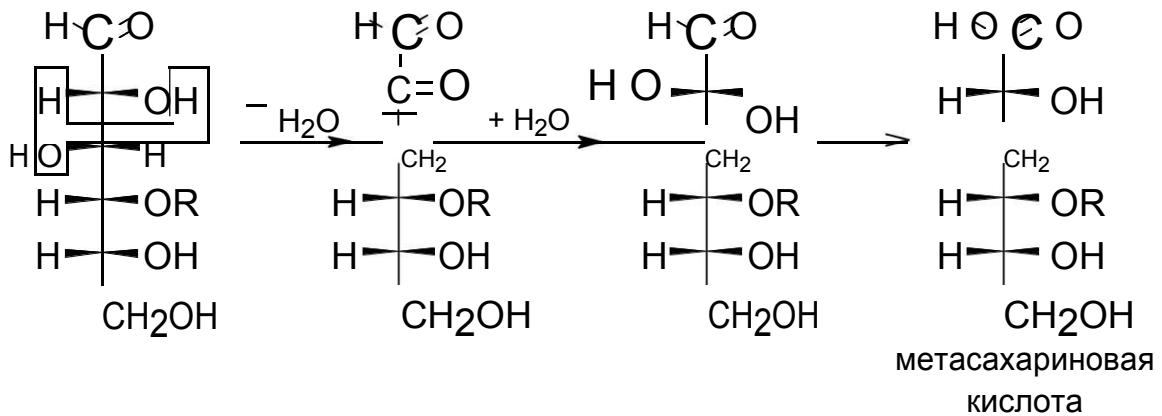


Рис. 7. Реакции отщепления и стабилизации гексозанов в горячей щёлочи

Ксилан (4-О-метилглюкуроноарабосилан) сосновой древесины является сложным полисахаридом. Арабинозные группы в нем имеют гликозидные связи 1-3. Под действием щелочи происходит их изомеризация до щелочестойких единиц метасахариновой кислоты. Поэтому арабиноза и группы глюкуроновой кислоты могут растворяться только при высокой температуре за счет щелочного гидролиза. Это отчасти защищает ксилан от щелочной деструкции, а сульфатная целлюлоза из сосны содержит довольно много ксилана (8-10 %).

Во время щелочной варки древесины целлюлоза защищена от воздействия щелочи лигнином, поэтому деструктирующее действие среды проявляется к концу варки: снижаются вязкость, степень полимеризации, возрастает медное число, происходит частичное растворение целлюлозы.

3.5. Образование побочных продуктов

Наряду с растворением лигнина и углеводов при щелочной варке идут побочные реакции:

1. в результате частичного отщепления метоксильных групп лигнина образуется метанол. Часть его остается в щелоке, часть летит со сдувками. Выход метанола зависит от породы древесины и составляет: для древесины осины, ели и сосны около 7 кг на 1 т древесины, для древесины березы около 8 кг;

2. довольно большое количество уксусной кислоты образуется за счет деацетилирования гемицеллюлоз. В щелоке уксусная кислота присутствует

3. в виде натриевой соли и поэтому не летит со сдувками. Кроме уксусной кислоты образуются и другие летучие кислоты в количестве около 5 % от массы древесины хвойных пород. При варке древесины лиственных пород выход летучих кислот в 2 раза больше;

4. терпены присутствуют в сдувочных газах только при варке хвойной древесины. В сдувочном конденсате терпены химически не меняются и образуют фракцию скипидара в количестве 1-2 кг на 1 т воздушно-сухой целлюлозы из ели и до 10 кг из сосны. Скипидар получают в качестве побочного продукта;

5. при натронной и сульфатной варке смолы и жиры омыляются и находятся в черном щелоке в виде мыл — натриевых солей смоляных и жирных кислот.

Выход мыл зависит от содержания экстрактивных веществ в древесине и от соотношения между смоляными и жирными кислотами. Выход мыл всегда больше при варке древесины сосны, чем ели, и составляет примерно 160 кг на 1 т воздушно-сухой целлюлозы. При варке лиственных пород получают мыла, содержащие только жирные кислоты с небольшим выходом.

В черном щелоке мыла образуют коллоидный раствор. При длитель-

ном стоянии щелока в результате воздействия электролиты коллоидные частицы мыл соединяются и под влиянием разности плотностей всплывают на поверхность щелока. Процесс высаливания мыл длительный и никогда не идет до конца. Поэтому выход сырого сульфатного мыла всегда ниже теоретического. Из сырого сульфатного мыла путем его разложения кислотой при нагревании получают сырое талловое масло (смесь смоляных и жирных кислот). В талловом масле соотношение смоляных и жирных кислот 50:50, кроме того, в нем содержится 12-18 % нейтральных веществ, среди которых наибольший интерес представляют стеринны. Их выход 3 % от массы сырого сульфатного мыла.

Кроме этих побочных продуктов при сульфатной варке образуются сернистые соединения. Главные из них:

- метилмеркаптан (CH_3SH) — 1 кг/т;
- диметилсульфид (CH_3SCH_3) — 3 кг/т;
- диметилдисульфид (CH_3SSCH_3) — 0,3 кг/т;
- сероводород (H_2S) — 0,1 кг/т.

Смесь этих продуктов – сульфиды выделяется при сдвухах с парами вскипания и обладает неприятным запахом. Количество выделяющегося сульфидов прямо пропорционально сульфидности белого щелока.

3.6. Механизм щелочной варки

Механизмом процесса называют совокупность его стадий. Щелочная варка является гетерофазным процессом, в котором участвуют жидкая фаза (варочный раствор) и твердая фаза (щепы). Щелочную варку можно представить в виде нескольких последовательных стадий:

- пропитки щепы варочным раствором;
- адсорбции активной щелочи на реакционной поверхности щепы, сопровождаемой ее набуханием;
- предварительной стадии химических реакций между активной щелочью и компонентами древесины;
- щелочного гидролиза лигнина, щелочной деструкции полисахаридов;
- растворения продуктов деструкции лигнина и углеводов;
- вторичных физико-химических процессов в растворе.

Пропитку щепы можно разделить на две составляющие: жидкостная и диффузионная. В результате жидкостной пропитки воздух вытесняется из капилляров древесины за счет сил капиллярного всасывания и частично за счет внешнего гидростатического давления. Сократить продолжительность пропитки можно путем создания избыточного давления варочного раствора, вакуумирования щепы, а также применяя предварительную пропарку щепы.

Жидкостная пропитка преимущественно идет вдоль волокон. Если при варке сухой щепы не будет обеспечена жидкостная пропитка, внутренние части щепы не проварятся.

Диффузионная пропитка, происходящая за счет разности концентраций реагента снаружи и внутри щепы, описывается законами Фика. Первый закон Фика устанавливает связь между количеством диффундирующего вещества в единицу времени $\left(\frac{dG}{d\tau}\right)$, градиентом концентрации $\left(\frac{dc}{dX}\right)$ и площадью поверхности диффузии (F):

$$\frac{dG}{d\tau} = -D \cdot F \cdot \frac{dc}{dX},$$

где D – коэффициент диффузии зависит от температуры и направления диффузии.

Диффузия щелочи в направлении оси волокна происходит в 1,3-2,1 раза быстрее, чем поперек, поэтому увеличение толщины щепы в 2 раза увеличивает продолжительность пропитки в 4 раза. Поэтому применение щепы толщиной более 5 мм нежелательно.

Набухание древесины характеризуется степенью набухания Q:

$$Q = \frac{G_{\text{древ}} + G_{\text{жид}}}{G_{\text{древ}}} \cdot 100,$$

где $G_{\text{древ}}$ – масса абсолютно сухой древесины;

$G_{\text{жид}}$ – масса жидкости в набухшей древесине.

В течение первого часа варки степень набухания достигает 300 %. Это соответствует заполнению щелоком всех люменов и микрокапилляров в стенках волокон. Дальнейшее увеличение степени набухания до 400-500 % происходит при варке на конечной температуре и сопровождается растворением компонентов древесины. Клеточные стенки значительно утолщаются в направлении люменов, происходит размывание срединной пластинки, что указывает на начало растворения находящегося там лигнина.

Химическим реакциям предшествует адсорбция щелочи на реакционной поверхности щепы. Однако установить границу между адсорбированной и химически поглощенной щелочью практически невозможно. Адсорбция щелочи начинается с первого момента варки и достигает максимума через 60-90 мин варки. Чем больше адсорбировано щелочи, тем выше скорость реакции. Адсорбция анионов OH^- и HS^- идет гораздо интенсивней, чем катионов Na^+ , что предопределяет активную роль этих анионов в реакциях с лигнином.

В период подъема температуры происходит предварительная стадия химических реакций. В это понятие обычно включают активацию и разрыв связей в древесном комплексе под действием ионов HS^- и OH^- . К этим процессам также относят разрыв эфирных связей, введение серы в макромолекулу лигнина, отщепление заместителей от полисахаридных

цепей, а также реакции, приводящие к частичному растворению древесины, образованию «растворимого» лигнина, отщепление концевых звеньев полисахаридов, омыление смоляных и жирных кислот, растворение глюкоманнана и ксилана без химического разрушения.

После завершения предварительной стадии химических реакций развиваются заключительные стадии варки, которые приводят к растворению основной массы лигнина. Механизм процесса делигнификации очень сложен. Имеется несколько теорий делигнификации.

Согласно взглядам шведского исследователя Нильса Хартлера, активная щелочь проникает в древесину через каналы волокон. Отдельные волокна связаны между собой системой пор. Через поры реагенты продвигаются внутрь. Начинается химическая реакция между варочным раствором и древесиной. После деструкции лигнина образуются сферические частицы (глобулы лигнина) диаметром 30-90 Å. В виде таких глобул лигнин диффундирует из межфибриллярного пространства в наружный щелок.

Растворение гемицеллюлоз приводит к появлению в клеточных стенках новых пор, через которые глобулы лигнина диффундируют в щелок. По мере углубления делигнификации и растворения гемицеллюлоз размеры пор увеличиваются, в щелок переходят все более крупные глобулы.

Диффузия варочного раствора в клеточную стенку волокна идет со стороны люмена. Поэтому на ранних стадиях варки делигнифицируется внутренний слой вторичной стенки S_3 и прилегающие к нему области слоя S_2 . При углублении делигнификации происходит растворение лигнина срединной пластинки, причем она полностью исчезает (растворяется) при удалении 70 % лигнина. Последним растворяется лигнин в углах клеток. После разрушения срединной пластинки щепка разделяется на отдельные волокна.

Для прохождения химических реакций активная щелочь должна быть подведена к каждой клетке. Нолан и Кулкарни выдвинули теорию «движущейся поверхности». По ней активная щелочь адсорбируется на наружной поверхности щепы и реагирует с находящимся здесь лигнином. По мере его растворения возникают каналы, по которым из щепы в наружный щелок выводятся продукты реакции. Через эти же каналы варочный раствор проникает внутрь щепы к следующей «реакционной зоне». Таким образом «реакционная поверхность» все время продвигается от наружных частей щепы к внутренним.

В своих опытах Нолан и Кулкарни варили сухие древесные кубики с ребром 50 мм в течение 1 ч в щелочи при 190 °С. После окончания варки кубики промывали водой, раскалывали пополам, а затем каждую половину ещё на 6 частей. В каждой части определяли содержание лигнина и связанную щелочь. Оказалось, что наружные части щепы были делигнифицированы только на глубину 2,5 мм. На этой глубине проходила реакционная поверхность. Внутренние части кубиков практически не проварились.

Отсюда авторы сделали вывод, что для достижения хороших результатов надо увеличить реакционную поверхность щепы, т. е. измельчать ее без повреждения волокон.

В последние 30-40 лет развиваются теории, которые говорят об участии в процессе делигнификации свободных радикалов. Один из основоположников радикального механизма делигнификации Клейнерт считал, что свободно-радикальные реакции можно разделить на 2 группы:

1) возникновение свободных парамагнитных центров в результате термического гомолиза связей;

2) вторичные радикальные реакции. К ним относятся взаимодействие свободных радикалов с компонентами древесины, стабилизация и перегруппировка радикалов, исчезновение свободных радикалов, а также объединение свободных радикалов (сшивка).

В результате радикальных реакций происходит как деструкция компонентов древесины, так и «сшивка», т. е. прививка лигнина на целлюлозу. Сульфид натрия или образующаяся при варке сера связывают макромолекулы лигнина и предотвращают сшивку.

В заключительном периоде варки в щелоке идут вторичные реакции:

- деструкция лигнина и углеводов в растворе;
- конденсация лигнина;
- сорбция гемицеллюлоз и лигнина целлюлозными волокнами.

3.7. Свойства, области применения и основные показатели качества сульфатной целлюлозы

Сульфатная целлюлоза при одной и той же степени провара имеет на 3-4 % меньший выход из древесины, чем сульфитная целлюлоза. Это снижение объясняется меньшим содержанием легкогидролизуемых гемицеллюлоз в сульфатной целлюлозе. Однако сульфатная целлюлоза отличается повышенным содержанием устойчивых пентозанов, которые не растворяются при горячей щелочной обработке.

Сульфатная целлюлоза всегда содержит значительно меньше смол и жиров, минеральной золы, чем сульфитная целлюлоза, и имеет более низкую кислотность.

Цвет сульфатной небеленой целлюлозы — светло-коричневый. Её остаточный лигнин хуже удаляется при отбелке, что ведет к усложнению схем отбелки.

По бумагообразующим свойствам сульфатная целлюлоза превосходит сульфитную. Ее волокна более прочные, меньше укорачиваются при размоле, дают более плотный, менее прозрачный лист, обладающий большей механической прочностью, чем лист из сульфитной целлюлозы. Бумага из сульфатной целлюлозы имеет высокую термостойкость, а при увлажнении и последующей сушке меньше деформируется. Однако сульфатная целлюлоза труднее размалывается и хуже фибриллируется при размоле.

Эти особенности сульфатной целлюлозы до настоящего времени не имеют удовлетворительного объяснения. Отчасти различия в поведении сульфатной и сульфитной целлюлоз могут быть объяснены неодинаковым строением стенки волокон. У сульфитной целлюлозы лигнин и гемицеллюлозы находятся в наружных слоях вторичной стенки волокна и являются доступными при механическом и химическом воздействии. У сульфатной целлюлозы лигнин и гемицеллюлозы распределены равномерно по толщине клеточной стенки и довольно труднодоступны. Поэтому сульфатная целлюлоза труднее отбеливается, хуже набухает и размалывается.

К основным показателям сульфатной целлюлозы относятся степень делигнификации (используются также термины – степень провара, жесткость, число Каппа), вязкость, содержание пентозанов, смол и жиров, сорность, белизна (для беленых целлюлоз), а также показатели механической прочности (разрывная длина, сопротивление излому, сопротивление раздиранию, сопротивление продавливанию), которые определяются у специально подготовленных отливок *.

Сульфатная целлюлоза является универсальным волокнистым полуфабрикатом и применяется как в бумажном производстве, так и для химической переработки. В табл. 2 представлены основные области применения хвойной сульфатной небеленой целлюлозы.

Таблица 2

Области применения хвойной сульфатной небеленой целлюлозы

Вид сульфатной целлюлозы	Выход, % от древесины	Число Каппа	Область применения
Целлюлоза высокового выхода (ЦВВ)	53-55	–	Для изготовления тароупаковочных картонов
Очень жесткая целлюлоза нормального выхода	48-50	35-50	Для производства мешочной бумаги, оберточных, упаковочных и некоторых технических видов бумаги
Сульфатная целлюлоза средней жесткости	45-47	25-35	Для производства электротехнических видов бумаги и картона, а также технических видов бумаги
Среднемягкая сульфатная целлюлоза	42-44	20-25	Для производства впитывающих видов бумаги

* Более подробно основные показатели целлюлозы студенты изучают при прохождении лабораторного практикума.

Беленую хвойную сульфатную целлюлозу обычно получают путем многоступенчатой отбели средней жесткой сульфатной целлюлозы до белизны 85-90 %. Используется белая сульфатная целлюлоза для производства высокосортных писчих и печатных видов бумаги, а также для производства белых картонов.

Для химической переработки применяется предгидролизная сульфатная целлюлоза, которую получают из хвойных пород древесины при выходе около 35 %. После многоступенчатой отбели и облагораживания эта целлюлоза перерабатывается на искусственные волокна (вискозное, кордное, ацетатное).

Во всех странах растет производство сульфатной целлюлозы из лиственных пород древесины (березы, осины, эвкалипта и др.). Лиственная сульфатная целлюлоза по механической прочности уступает хвойной сульфатной. Используется она только в беленом виде в композиции писчих и печатных видов бумаг.

Глава 4. ФАКТОРЫ СУЛЬФАТНОЙ ВАРКИ

Факторами называются такие переменные процесса, изменение которых существенно влияет на скорость делигнификации, выход и качество целлюлозы. Основными факторами щелочной варки являются: температура варки, начальная концентрация и расход активной щелочи, сульфидность белого щелока, качество щепы и порода древесины.

4.1. Температура варки

Температура варки — основной фактор, определяющий её продолжительность. На рис. 8 представлены результаты натронных варок канадского исследователя Брэя, проводившиеся без подъема температуры.

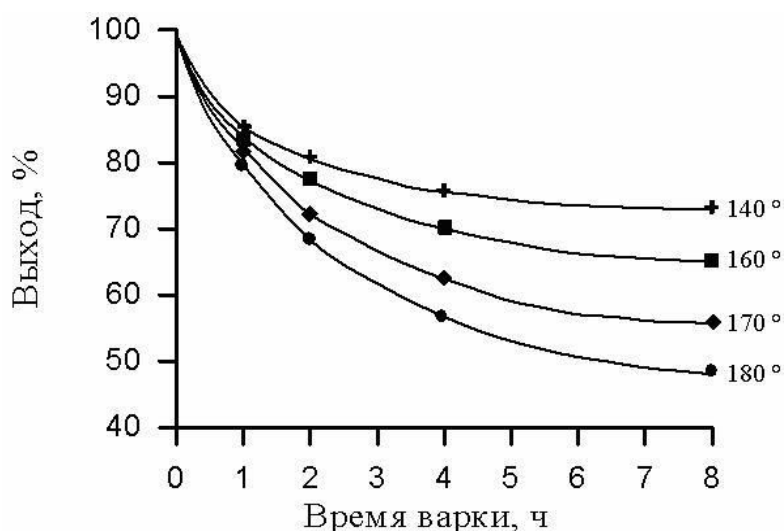


Рис. 8. Влияние температуры на результаты щелочной варки древесины сосны

Для достижения одного и того же выхода при увеличении температуры варки на 10 °С необходимо затратить примерно в 2 раза меньше времени. Это правило может приблизительно оценить влияние температуры на продолжительность варки.

Для оценки влияния температурных графиков используется фактор Н, выведенный Врумом из закона активации Аррениуса

$$K = K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}},$$

где K – константа скорости при температуре варки;

K_0 – константа скорости при какой-либо другой температуре;

E – энергия активации;

T – абсолютная температура;

R – газовая постоянная, $R=8,31$ Дж/моль.

Врум принял следующие допущения. При $T=373$ К (100 °С) константа скорости реакции $K_0=1$, $E=134$ КДж/моль (по данным Ларока и Мааса). После логарифмирования для любой другой температуры выше 373 К уравнение активации будет иметь вид:

$$\ln K = 43,2 - \frac{16113}{T}.$$

Найденные по этому уравнению константы скорости будут относительными, отражающими зависимость скорости варки от температуры. Есть таблицы, где даны значения относительных констант скорости при разных температурах. «Фактор Н» – это показатель варочного процесса, характеризующий взаимосвязь продолжительности и температуры варки:

$$H = \int_0^{\tau} K \cdot dt.$$

Вычисляют фактор Н следующим образом. Вычерчивают температурный график варки и график зависимости константы скорости от времени (рис. 9). Площадь под кривой функции $K=f(\tau)$ от нулевого времени до завершения варки и есть «фактор Н», который является безразмерной величиной. Если две варки, проведенные по различным температурным графикам, имеют одинаковые факторы Н, то и результаты этих варок (выход целлюлозы, степень делигнификации) будут одинаковыми. Однако при этом должны быть одинаковыми и другие параметры варок – расход и начальная концентрация активной щелочи, сульфидность белого щелока, порода древесины, фракционный состав щепы.

Управление процессом сульфатной варки по фактору Н широко используется в промышленности. Если известна продолжительность варки при какой-либо температуре T_1 , можно определить продолжительность варки при температуре T_2

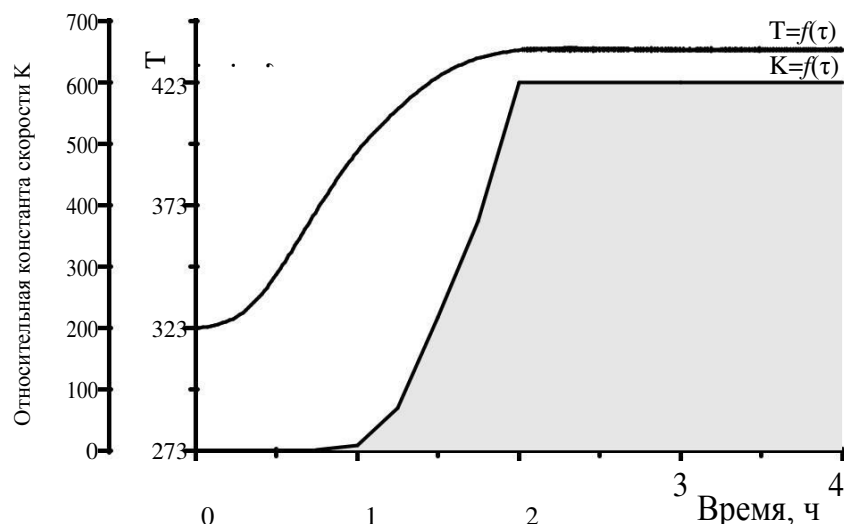


Рис. 9. Зависимость температуры варки и относительной константы скорости от времени варки.

Для этого надо найти значения относительных констант K_{T1} и K_{T2} и рассчитать время варки, принимая факторы N двух варок равными.

$$\tau_2 = \frac{K_{T1}}{K_{T2}} \cdot \tau_1.$$

Кроме того, температура оказывает влияние на выход и качество целлюлозы. Выход при равной жесткости целлюлоз снижается при увеличении температуры выше 180 °C. Вследствие щелочного гидролиза полисахаридов уменьшение вязкости и прочности целлюлозы наблюдается значительно раньше (рис. 10). Поэтому в промышленности имеется устойчивая тенденция к снижению температуры варки, что позволяет получать целлюлозу с высокой вязкостью и прочностью.

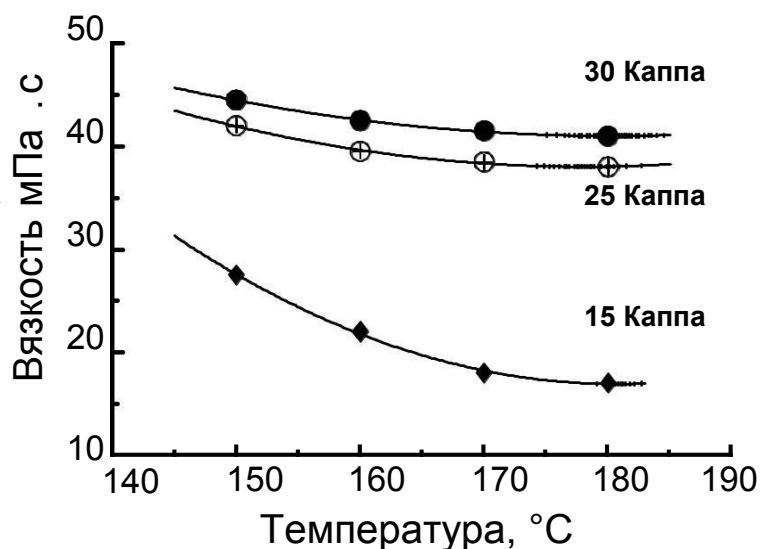


Рис. 10. Влияние температуры варки на вязкость получаемой целлюлозы

4.2. Начальная концентрация и расход активной щелочи

В процессе щелочной варки активная щелочь нейтрализует образующиеся кислые продукты реакции. Поэтому концентрация активной щелочи в ходе варки уменьшается в 8-10 раз. Теоретическим расходом активной щелочи называется ее количество, связываемое с кислыми продуктами реакции. Шведский химик Классон впервые установил теоретический расход щелочи равным 12 % Na_2O от массы абсолютно-сухой древесины сосны. Однако дальнейшие исследования показали, что эта величина занижена. Кроме того, теоретический расход зависит от степени провара целлюлозы. При получении мягкой целлюлозы теоретический расход возрастает из-за более глубокой деструкции углеводов и составляет 25-31 % Na_2O от массы растворенных органических веществ (13,7-17,0 % к а. с. древесине при выходе 45 %).

С теоретическим расходом невозможно получить целлюлозу заданной степени провара, так как растворение лигнина прекращается задолго до получения требуемой целлюлозы вследствие падения концентрации активной щелочи. Кроме того, при низкой концентрации щелочи возможно обратное осаждение растворенного лигнина на волокна. Поэтому на варку задают избыток щелочи сверх теоретического расхода. Этот избыток, величина которого составляет 10-15 % для жестких и до 40 % для мягких целлюлоз, играет роль фактора, ускоряющего варку. В области выходов целлюлозы 40-48 % увеличение расхода щелочи в 2 раза сокращает продолжительность варки до одинакового выхода также в 2 раза. Повышение расхода активной щелочи, наряду с ускорением делигнификации, вызывает усиление деструкции и растворение углеводов. Поэтому варка каждого вида целлюлозы должна осуществляться с оптимальным расходом щелочи.

Начальная концентрация активной щелочи связана с расходом щелочи и гидромодулем следующим соотношением:

$$A = C_0 \cdot \frac{v}{10},$$

где A – расход активной щелочи на варку, % к массе а.с. древесины;

C_0 – начальная концентрация щелочи, г/л в ед. Na_2O ;

v – гидромодуль, м^3 щелока/т а.с. древесины.

Начальную концентрацию щелочи при постоянном расходе в условиях производства можно менять, только изменив гидромодуль варки. Изучить влияние начальной концентрации возможно при проведении лабораторных исследований. Для сульфатной варки хвойной древесины увеличение концентрации активной щелочи в 2 раза сокращало продолжительность варки до одинакового выхода примерно в 2 раза. В производственных условиях, когда варка ведется при постоянном гидромодуле, повышение расхода щелочи в 2 раза приводит к возрастанию концентрации щелочи вдвое.

Следовательно, оба фактора действуют одновременно, поэтому увеличение расхода щелочи на варку в 2 раза должно сократить продолжительность варки до одинакового выхода в 4 раза.

4.3. Сульфидность белого щелока

Сульфидностью белого щелока называют эквивалентное соотношение $\frac{Na_2S}{NaOH+Na_2S}$, выраженное в долях или процентах. Присутствующий в белом щелоке сульфид натрия гидролизует на гидроксид и гидросульфид натрия:



Гидросульфид-ионы, образующиеся в результате диссоциации гидросульфида натрия, активно участвуют в реакциях с лигнином, способствуя ускорению делигнификации, и практически не влияют на скорость растворения углеводов. Поэтому продолжительность варки до определенной степени провара сокращается по сравнению с натронной варкой, а выход возрастает. Улучшаются также прочностные показатели целлюлозы.

Теоретически расход серы на реакции с лигнином составляет около 10 кг серы на 1 т абсолютно сухой древесины. В пересчете на активную щелочь это дает 2 % Na_2O к массе абсолютно сухой древесины. Поэтому, если варка производится с расходом 20 % активной Na_2O , то минимально необходимая сульфидность составит:

$$\frac{2}{20} \cdot 100 = 10 \%$$

При варке хвойной древесины увеличение сульфидности от 0 до 16 % ускоряет варку так же, как повышение температуры на 7-8 °С, а целлюлоза при равном выходе содержит в 1,5 раза меньше лигнина. Благоприятное влияние Na_2S наблюдается до сульфидности около 40 %. При варке с очень высокой сульфидностью 75-100 % растворение лигнина тормозится, а в целлюлозе возрастает содержание непровара. Это наблюдается потому, что при высокой сульфидности в активной щелочи ($NaOH + Na_2S$) снижается доля $NaOH$, и торможение делигнификации происходит из-за недостатка $NaOH$.

При варке древесины лиственных пород положительное влияние Na_2S проявляется раньше — уже при сульфидности около 5 % происходит значительное ускорение варки и улучшение свойств целлюлозы по сравнению с натронной.

Однако увеличение сульфидности имеет и отрицательные стороны, среди которых можно отметить:

- 1) увеличение образования летучих метилсернистых соединений;

- 2) усиление корродирующего действия щелока на оборудование;
- 3) более темный цвет целлюлозы после варки.

На современных предприятиях сульфидность белого щелока обычно находится в пределах 25-40 %.

4.4. Качество щепы и порода древесины

При щелочной варке пропитка происходит более быстро и равномерно, чем при сульфитной варке. Тем не менее, пропитка вдоль волокон идет гораздо быстрее, чем поперек, поэтому толщина щепы является важнейшим фактором. При увеличении толщины щепы в 2 раза продолжительность пропитки возрастает в 4 раза. На рис. 11 представлены результаты лабораторных варок сосновой щепы различной толщины.

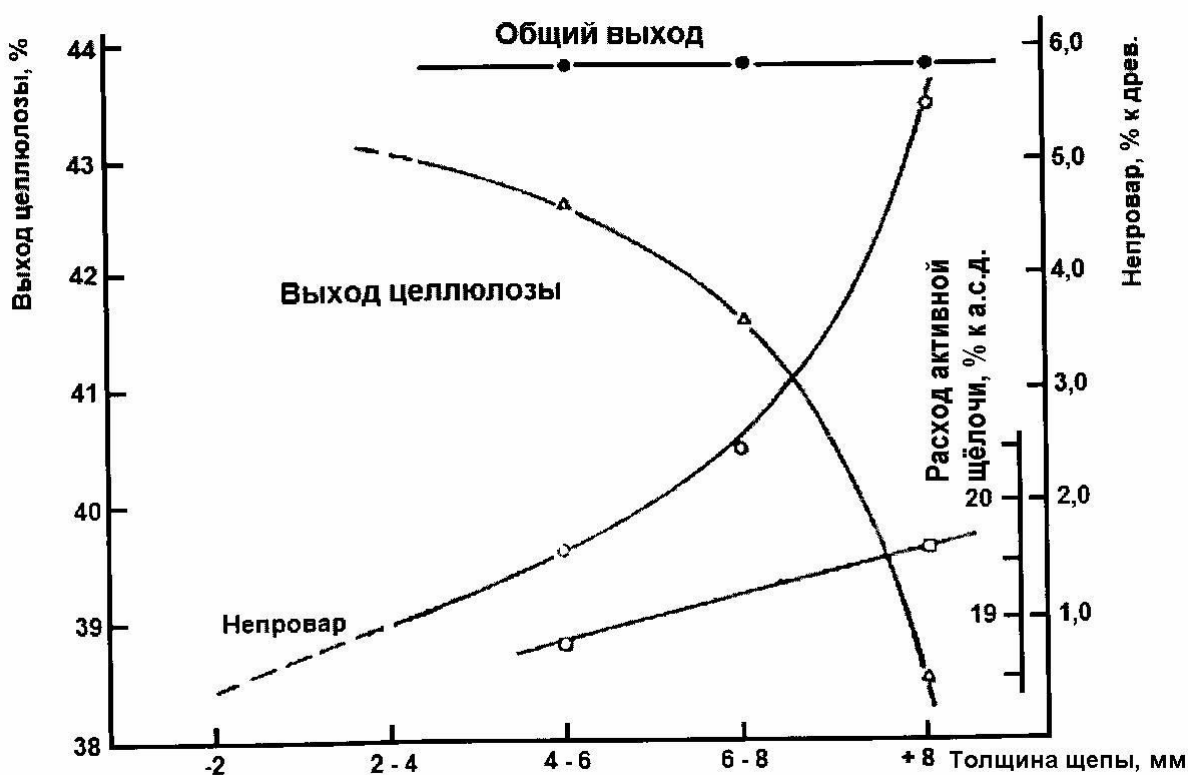


Рис. 11. Влияние толщины щепы на результаты сульфатной варки сосновой древесины

Видно, что при получении целлюлоз с одинаковым общим выходом увеличение толщины щепы вызывает снижение выхода сортированной целлюлозы и повышение выхода непровара.

На рис. 12 представлены данные о влиянии толщины щепы на прочность сульфатных целлюлоз из древесины сосны.

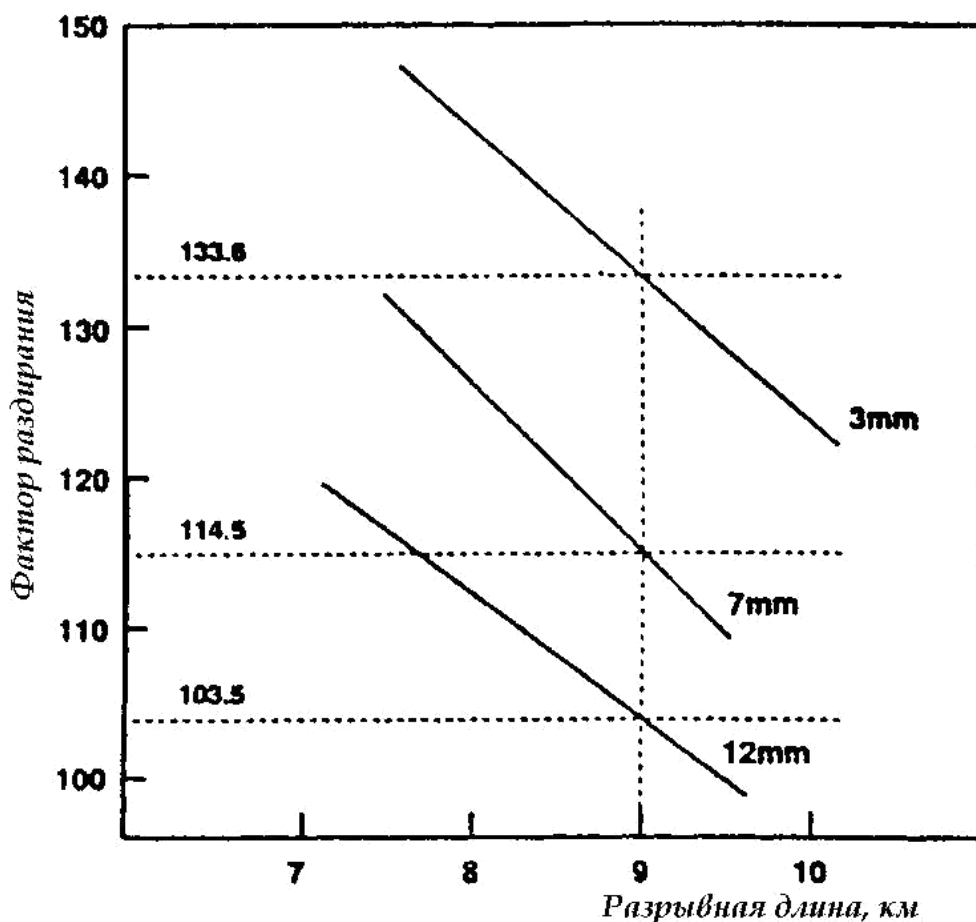


Рис. 12. Влияние толщины щепы на прочностные показатели сульфатной целлюлозы

С увеличением толщины щепы при равной разрывной длине происходит снижение прочности целлюлозы на раздираение. Причины этого явления связаны с неравномерностью делигнификации наружных и внутренних частей щепы. Неоднородность провара возрастает с увеличением толщины щепы — наружные части перевариваются, а внутренние недовариваются. Перевар ведет к деструкции углеводной части. Поэтому вязкость и прочность целлюлозы, полученных из толстой щепы, более низкие. Оптимальной толщиной щепы считается 3-5 мм (более тонкую щепу производить неэкономично). Производственная щепка, благодаря микротрещинам на ее поверхности, пропитывается быстрее, чем лабораторная (производственная щепка толщиной 10 мм пропитывается также, как лабораторная толщиной 5 мм).

Общие требования к щепе:

1. равномерность по толщине (толщина 3-5 мм);
2. содержание щепы длиной 15-25 мм должно быть более 90 %;
3. содержание опилок и спичек должно быть минимальным.

На многих предприятиях сульфатную целлюлозу вырабатывают из лесопильных отходов и даже из опилок. Выход и прочность такой целлюлозы значительно меньше, чем из щепы. Основная причина — присутствие в ле-

сопильных отходах большого количества механически поврежденных волокон.

При переработке древесины сульфатным способом допускается большее содержание гнили в щепе, чем при производстве сульфитной целлюлозы.

Некоторые предприятия используют для варки неокоренную древесину. Это допустимо при выработке целлюлоз, сорность которых не нормируется (например, для обертки, мешочной бумаги, картона). Варка неокоренной древесины требует повышенного расхода активной щелочи (увеличение примерно на 0,4 % Na_2O на каждый процент коры). Сорность такой целлюлозы неизбежно возрастает, а выход и прочность снижаются.

Кроме качества щепы, на варочный процесс и качество сульфатной целлюлозы влияет порода древесины.

Из древесины сосны и ели получается сульфатная целлюлоза одинакового качества. Но выход целлюлозы из древесины ели на 1,5 % выше, так как в ней содержится меньше смолы.

При сульфатной варке древесины сибирской лиственницы, которая содержит от 10 до 25 % водозэкстрактивных веществ, необходимо увеличение расхода активной щелочи на 20-30 % по сравнению с варкой сосны. Выход целлюлозы из лиственницы значительно ниже, чем из сосны, и обычно составляет для целлюлозы средней жесткости 36-40 %. Однако, за счет более высокой объемной плотности древесины лиственницы выход целлюлозы с 1 м³ котла на 8-10 % выше, чем из древесины сосны.

Древесина лиственных пород делигнифицируется быстрее, чем хвойная. Ее обычно варят при меньшем расходе активной щелочи и при более низкой температуре. Показатели механической прочности сульфатной лиственной целлюлозы почти такие же, как хвойной. Исключение составляет сопротивление раздиранию — показатель, зависящий от длины волокна. Для лиственной сульфатной целлюлозы сопротивление раздиранию на 25 - 30 % ниже, чем для хвойной сульфатной целлюлозы.

Выход целлюлозы из лиственных пород более высокий, чем из хвойных. Ориентировочно выход сульфатной целлюлозы средней жесткости составляет, %, из:

древесины сосны 44-46;

древесины березы 50-51;

древесины осины 52-54.

Различия в выходе целлюлозы из хвойных и лиственных пород древесины объясняются более низким содержанием лигнина в березе и осине по сравнению с сосной и более высоким содержанием в них гемицеллюлоз.

Сульфатная целлюлоза из лиственных пород древесины используется исключительно в беленом виде для производства писчих и печатных видов бумаги.

4.5. Прочие факторы варки

К прочим факторам варки относят добавку в котел черного щелока и присутствие в варочном щелоке других компонентов, кроме NaOH и Na₂S.

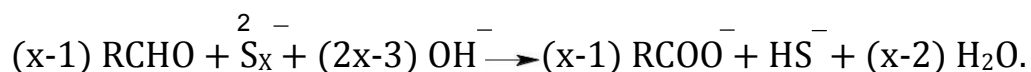
Добавка в котел черного щелока широко используется в промышленности для повышения содержания сухих веществ в щелоке после варки и экономии тепла на его выпарку. Установлено, что добавка черного щелока на варку в количестве до 50-60 % от общего объема щелоков ускоряет варочный процесс и улучшает провар. При больших добавках наблюдается обратный эффект.

Присутствие в щелоке тиосульфата натрия ухудшает провар. Положительное влияние на процесс варки оказывают полисульфиды и антрахинон. Варианты щелочной варки в присутствии полисульфидов и антрахинона будут изложены ниже.

Глава 5. ОСОБЫЕ СПОСОБЫ ЩЕЛОЧНОЙ ВАРКИ

5.1. Полисульфидная варка

Полисульфиды натрия (Na₂S_X, где X = 2...6) являются солями слабой полисульфидной кислоты. Полисульфидный ион содержит сульфидную серу S²⁻ и (X-1) атомов полисульфидной серы S⁰. В составе полисульфидного иона S₄²⁻ 25 % сульфидной и 75 % полисульфидной серы. Полисульфидностью (X_S) называется отношение молярных количеств полисульфидной и сульфидной серы. Полисульфиды — неустойчивые соединения, разлагаются при температуре выше 90 °С. Конечными продуктами разложения полисульфидов являются сульфид и тиосульфат натрия. При варке целлюлозы около 40 % полисульфидов взаимодействует с веществами древесины, главным образом, концевыми карбонильными группами углеводов, а 60 % полисульфидов разлагаются до сульфида и тиосульфата. Эффект использования полисульфидов заключается в увеличении выхода целлюлозы, благодаря превращению концевых альдегидных групп углеводов в карбоксильные:

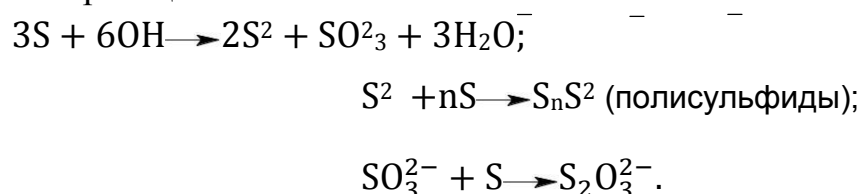


Образовавшиеся при разложении полисульфидов гидросульфид-ионы затем участвуют в реакциях с лигнином. Поэтому можно считать полисульфидную варку сульфатной с пониженной сульфидностью в присутствии полисульфидов. Один процент полисульфидной серы, содержащейся в белом щелоке, увеличивает выход целлюлозы на 1,2-1,3 %.

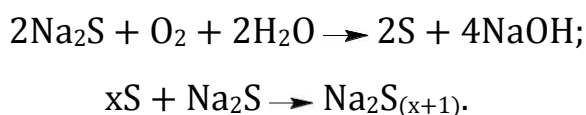
Существует два основных метода приготовления полисульфидного раствора:

- 1) растворение серы в белом щелоке при температуре ниже 100 °С;
- 2) окисление белого щелока в присутствии катализатора.

При растворении серы в белом щелоке происходят следующие реакции:



При окислении Na_2S белого щелока воздухом в присутствии твердых активированных гранулированных углей с гидрофобным покрытием в течение 4-5 мин при 70-80 °С около 75 % сульфида превращается в полисульфиды. Полученный полисульфидный (оранжевый) щелок затем используется для варки. При получении оранжевого щелока происходят следующие реакции:



Белый щелок, направляемый из отдела каустизации на окисление, должен быть тщательно очищен от взвешенных частиц во избежание быстрого загрязнения катализатора. Поэтому его пропускают через специальные полировочные фильтры, а затем подают в батарею реакторов для окисления.

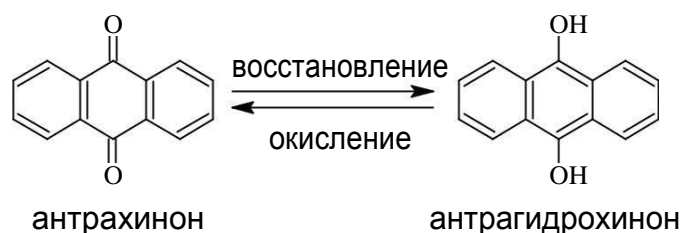
Полисульфидная варка применяется на нескольких зарубежных предприятиях. При одном и том же температурном режиме расход щелочи на полисульфидную варку увеличивают на 1-1,5 % Na_2O к массе древесины по сравнению с сульфатной варкой. Дополнительная щелочь нейтрализует вновь возникающие карбоксильные группы углеводов. Недостатком полисульфидной целлюлозы является ее более низкая прочность на раздирание по сравнению с сульфатной целлюлозой (на 10-15 %).

В последние 20-30 лет интерес к полисульфидному способу вырос благодаря необходимости защиты атмосферного воздуха от загрязнений. Как известно при сульфатной варке образуются токсичные и дурно пахнущие метилсернистые соединения. Их количество тем больше, чем выше сульфидность белого щелока. Поэтому окисление части сульфида и перевод его в полисульфиды, наряду с увеличением выхода целлюлозы, позволяет сократить образование метилсернистых соединений и уменьшить затраты на их обезвреживание.

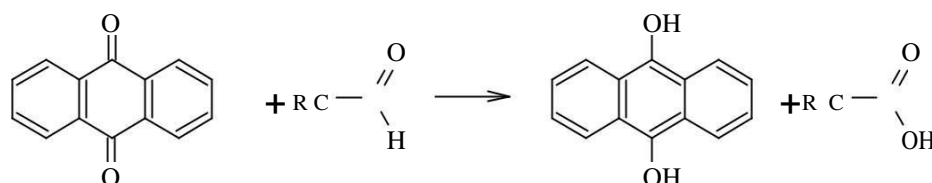
5.2. Щелочная варка с антрахиноном

Антрахинон как эффективная добавка, ускоряющая процесс щелочной варки, был открыт в 1975 г. американским химиком Холтоном. Антрахинон широко используется на сульфат-целлюлозных заводах Японии, США, Канады, Швеции и России.

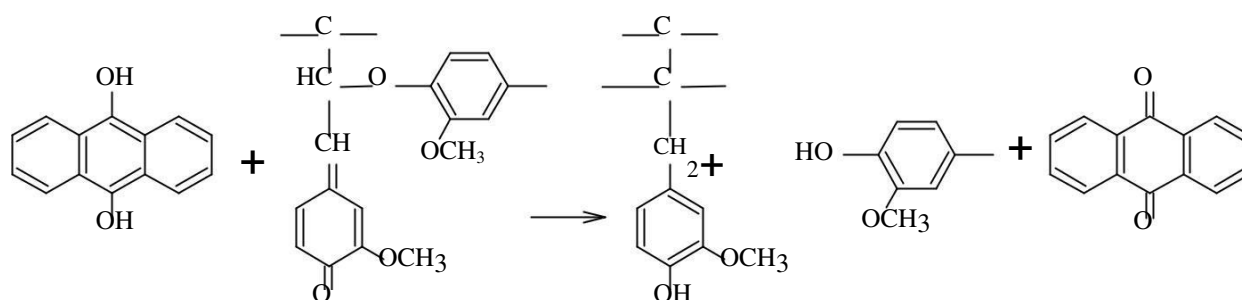
Антрахинон является слабым окислителем. При окислении в щелочном растворе устанавливается окислительно-восстановительное равновесие между антрахиноном и антрагидрохиноном:



Антрахинон окисляет концевые альдегидные группы полисахаридов до щелочестойких карбоксильных групп, восстанавливаясь при этом до антрагидрохинона.



Образовавшийся антрагидрохинон ускоряет фрагментацию лигнина за счет его восстановления.



Добавка антрахинона значительно эффективней при натронной варке, чем при сульфатной. При варке древесины лиственных пород добавляют 0,01-0,05 % антрахинона к массе древесины, при варке древесины хвойных пород — 0,05-0,1 %.

При сульфатной варке в присутствии антрахинона сокращение продолжительности варки при получении целлюлоз одинаковой степени проварки составляет 15-30 %. Выход целлюлозы увеличивается за счет ускоре-

ния делигнификации, сокращения продолжительности варки, а также в некоторой степени путем воздействия на концевые редуцирующие группы полисахаридов. Повышение выхода сульфатных целлюлоз одинаковой жесткости в результате добавки антрахинона составляет 1,5-2,0 %. Показатели механической прочности целлюлоз, полученных с добавкой антрахинона, почти такие же, как у сульфатной целлюлозы. Однако сопротивление раздиранию снижается на 10-15 %.

В ходе варки большая часть антрахинона разлагается. Антрахинон не является катализатором делигнификации. В настоящее время антрахинон и некоторые его производные применяют при сульфатном, полисульфидном и нейтрально-сульфитном методах варки.

Антрахинон поставляется на предприятия в мешках в виде сухого порошка кремового цвета. Он не растворим в воде, поэтому перед подачей на варку в мешалке готовят суспензию антрахинона в черном щелоке с концентрацией 15-20 %, а затем эту суспензию дозируют и подают в варочный котел.

5.3. Сульфатная варка с предварительным гидролизом

В сульфатной целлюлозе из хвойной древесины содержится 8-10 % устойчивых пентозанов, которые не растворяются при последующей отбелке. Поэтому сульфатная целлюлоза после обычной варки не пригодна для химической переработки. Для устранения этого недостатка древесину подвергают двухступенчатой комбинированной варке.

Во время первой ступени, которая называется предварительным гидролизом, происходит растворение легкогидролизуемых гемицеллюлоз и ослабление связей между целлюлозой и пентозанами. Кроме того, частично разрушается клеточная стенка, что облегчает растворение пентозанов при последующей сульфатной варке и повышает реакционную способность древесины. На второй ступени проводится обычная сульфатная варка.

Различают предварительный гидролиз (предгидролиз) кислотный, который проводится разбавленными минеральными кислотами и водный, проводимый водой при 160-170 °С под давлением 0,6-0,7 МПа в течение 1-2 ч. Водный предгидролиз применяется в промышленности значительно чаще. При высокой температуре в процессе водной варки в раствор переходят органические кислоты — уксусная, муравьиная. Они и являются катализаторами, ускоряющими гидролиз гемицеллюлоз. При предгидролизе растворяется до 17 % веществ древесины. Из предгидролизата получают белковые кормовые дрожжи.

В настоящее время в России предгидролизную целлюлозу не получают. В качестве сырья используют древесину сосны. Варку с предгидролизом осуществляют исключительно в котлах периодического действия. После отбелки и облагораживания целлюлоза имеет содержание

α -целлюлозы 95-96 % и идет на производство вискозного волокна и шинного корда. Выход предгидролизной целлюлозы после варки значительно ниже, чем обычной сульфатной целлюлозы и составляет 31-32 % из древесины лиственницы и 35-36 % из древесины сосны.

5.4. Улучшение селективности делигнификации

Качество небелёной сульфатной целлюлозы для бумаги оценивают с помощью многих показателей. Одной из главных характеристик является содержание лигнина или отвечающая ему степень делигнификации. В зависимости от последней, небелёные сульфатные целлюлозы делятся на несколько видов (см. табл. 2, с. 38). Однако получить целлюлозу с определённой степенью делигнификации при использовании одной и той же породы древесины можно, применяя различные режимы варочного процесса. Вырабатываемые при этом целлюлозы могут значительно отличаться по показателям качества. Лучшей мерой качества целлюлозы являются выход и прочностные характеристики, зависящие от сохранности углеводной части древесины. Поэтому задача варки – получение целлюлозы с максимально высокими вязкостью (от вязкости зависит прочность целлюлозы) и выходом при желаемой степени делигнификации.

Процессы делигнификации и разрушения углеводов тесно связаны между собой. На выход и прочность целлюлозы, а также на растворение лигнина влияют одни и те же факторы: температура варки, концентрация гидроксид- и гидросульфид-ионов на различных её этапах, концентрация растворённых в щелоче веществ, толщина и однородность щепы. Задачей сульфатной варки является создание оптимальных условий для делигнификации при минимальном растворении и укорочении макромолекул углеводов.

Температура варки – основной фактор, определяющий её продолжительность. Увеличение температуры выше 150 °С вызывает снижение вязкости целлюлозы вследствие развития реакции щелочного гидролиза полисахаридов. Поэтому в промышленности наблюдается тенденция к снижению температуры варки.

Гидросульфид-ионы, необходимые для реакции сульфидирования лигнина, образуются при гидролизе сульфида натрия. В белом щелоче значительная концентрация $[\text{OH}^-]$ препятствует гидролизу сульфида (степень гидролиза при комнатной температуре составляет 40 %). В чёрном щелоче, имеющем рН около 12, сульфид натрия гидролизуетея полностью. Поэтому создание благоприятных условий делигнификации возможно путём применения щелока высокой сульфидности (до 40 %), а также при использовании предварительной обработки щепы чёрным щелочом.

Ионы $[\text{OH}^-]$ ускоряют делигнификацию и разрушение углеводов. Исследования кинетических закономерностей сульфатной варки целлюлозы

показали, что высокая концентрация гидроксид-ионов в начальный период варки нежелательна, так как приводит к заметной деструкции углеводов.

При однократной подаче белого щелока в начале варки гидроксид-ионов не хватает для растворения деструктированного лигнина на последующих её этапах. Поэтому рекомендуется осуществлять подачу белого щелока дробно, дозируя его в ходе варки несколькими порциями. Наряду со снижением температуры это позволяет улучшить равномерность провара щепы по толщине и повысить селективность делигнификации.

Важнейшими факторами варки являются толщина и однородность щепы. На рис. 13 представлены кинетические кривые растворения лигнина при варке сосновой щепы толщиной 3 и 7 мм. Варки проводились в разное время при температуре 160 °С. Видно, что щепы различной толщины делигнифицируются неодинаково. С увеличением толщины снижается скорость объёмной делигнификации, а переход к остаточной делигнификации происходит при более высоком числе Каппа. Если щепы неоднородны по толщине, то тонкая щепы быстро потребляет активную щёлочь, и её не хватает на варку толстой щепы. Концентрация активной щёлочи внутри толстой щепы примерно в 3 раза ниже, чем внутри тонкой. Поэтому толстая щепы, а также неоднородная по толщине щепы делигнифицируются неравномерно. Лучшим способом получения прочной сульфатной целлюлозы из толстой щепы является снижение температуры варки.

Растворённые в щёлоче вещества – лигнин, углеводы, минеральные соли – оказывают существенное влияние на процесс делигнификации. Было показано, что повышение концентрации органических веществ в щёлоче на стадиях объёмной и остаточной делигнификации вызывает увеличение расхода активной щёлочи, снижение прочности и ухудшение белимости целлюлозы. Это объясняется побочными реакциями с участием белого щелока и продуктов деструкции древесины, на которые эта щёлочь затрачивается. Следовательно, уменьшение концентрации растворённых веществ должно привести к улучшению результатов варки, что и подтверждается практикой.

Кинетические и качественные зависимости, позволяющие улучшить селективность делигнификации при сульфатной варке, можно выразить в виде нескольких положений (принципов):

- 1) концентрация гидросульфид-ионов в начале варки должна быть высокой;
- 2) концентрация гидроксид-ионов должна быть невысокой в начале варки и почти постоянной в течение всего варочного процесса;
- 3) на стадиях объёмной и остаточной делигнификации концентрация растворённых в щёлоче веществ должна быть минимальной;
- 4) варку следует проводить при минимально возможной температуре;
- 5) необходимо использовать однородную по толщине щепы толщиной не более 5 мм.

Изложенные выше принципы нашли широкое применение на практике. Конструктивные особенности установок и технологические приёмы, необходимые для реализации этих принципов в промышленных условиях, будут рассмотрены при описании техники периодической и непрерывной сульфатной варки.

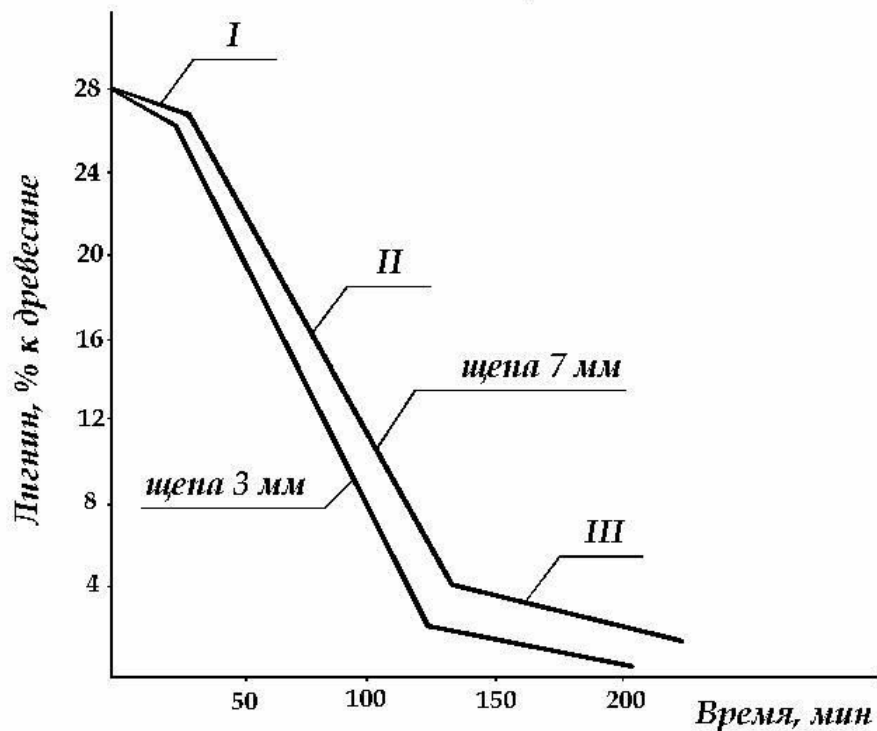


Рис. 13. Кинетические кривые делигнификации сосновой щепы различной толщины: I - начальная стадия; II - объемная стадия; III - остаточная стадия.

Глава 6. ТЕХНИКА СУЛЬФАТНОЙ ВАРКИ

6.1. Периодическая сульфатная варка

Для периодической сульфатной варки применяют сварные варочные котлы, изготовленные из обычной углеродистой стали. Котлы для варки предгидролизной и изоляционной целлюлозы для лучшей защиты от коррозии изготавливают из биметалла. На отечественных предприятиях работают котлы объемом 110, 125, 140, 160 и 200 м³. Диаметр котлов 3,6-4,5 м, высота 13,3-16,9 м. На зарубежных предприятиях, как правило, используются более крупные варочные котлы объемом 200-400 м³. Преимуществом больших котлов являются уменьшение объема здания и сокращение затрат при строительстве. Все котлы теплоизолированы. Толщина слоя изоляции 75-100 мм.

Современные варочные котлы имеют систему принудительной циркуляции с непрямым нагревом (рис. 14).

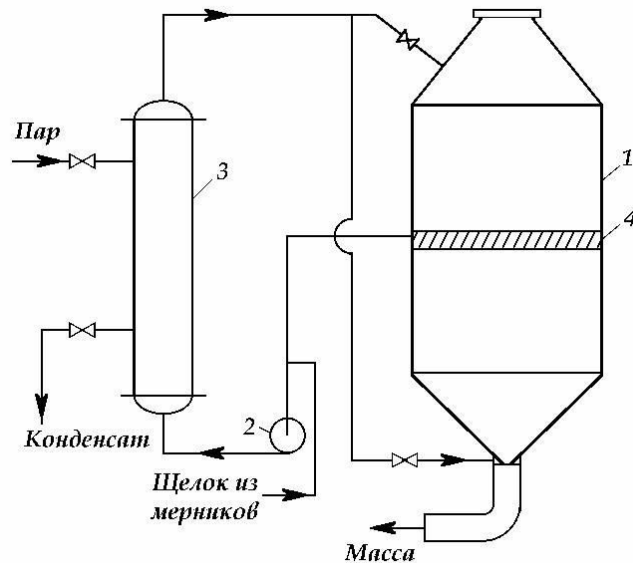


Рис. 14 Схема стационарного котла с системой принудительной циркуляции Эско: 1 - варочный котел; 2 - циркуляционный насос; 3 - подогреватель; 4 - круговая сетка.

Щелок забирается из-под круговой сетки 4, расположенной примерно на середине высоты котла 1, прокачивается циркуляционным насосом 2 через подогреватель 3, после которого подогретый щелок разделяется на две части. Первая часть щелока подаётся верх котла, вторая — в низ. Производительность циркуляционного насоса должна обеспечить прохождение объёма щелока, равного объёму котла, 12-15 раз в час через теплообменник за время подъема температуры. Поверхность нагрева рассчитывается таким образом, чтобы на 1 м^3 объема котла приходилось $0,9-1,4 \text{ м}^2$ поверхности теплообменника.

Крышки современных варочных котлов плоские или сферические с шаровым затвором и дистанционным управлением рассчитаны на рабочее давление 1,2 МПа и температуру 180 °С.

Основные операции в работе варочного котла

Осмотр котла (5-10 мин).

Проводится для котла и всей варочной установки для подготовки их к очередному циклу варки.

Загрузка щепы (30-60 мин).

Загрузка щепы начинается после установки воронки или телескопической трубы, соединяющей бункер с горловиной котла. Для увеличения количества загружаемой щепы производится паровое уплотнение. Пар пода-

ется через специальное уплотняющее устройство, расположенное в верхней горловине котла. Часто для уплотнения используется заливка щелока с его циркуляцией, а также комбинированный способ пропарки с циркуляцией. Применение пропарки щепы и заливки с циркуляцией позволяет увеличить объемную плотность загрузки до 0,35-0,42 пл. м³ древесины на 1 м³ котла.

Заливка щелоков (30-40 мин).

Обычно при заливке в котел температура белого щелока составляет 50-60 °С, черного 60-80 °С. Порядок заливки щелоков может быть разным. Целесообразно сначала задавать в котел небольшое количество черного щелока, затем полное количество белого щелока, исходя из принятого расхода активной щелочи и концентрации активной щелочи в белом щелоке, а под конец закачивать оставшееся количество черного щелока.

Объем белого щелока обычно составляет 0,25-0,3 объема котла. С учетом влаги в котле и конденсата от пропарки гидромодуль после заливки белого щелока составляет (2,2-2,5):1. Недостающее количество жидкости до заданного гидромодуля (3,8-4,5):1 восполняется черным щелоком из промывного отдела.

При расчете расхода щелочи на варку учитывается только активная щелочь в белом щелоке. Остаточная активная щелочь, содержащаяся в черном щелоке (5-8 г/л в ед. Na₂O), во внимание не принимается.

Нагрев котла (2-6 ч).

После загрузки щепы и заливки щелоков крышку котла закрывают, котел герметизируют и нагревают его содержимое путем циркуляции щелока через подогреватель. Нагрев производится в соответствии с графиком варки, принятым в технологическом режиме. Период нагрева до конечной температуры (160-170 °С) называется заваркой. На современных предприятиях подъем температуры, последующая варка и другие операции контролируются и управляются системой автоматического регулирования технологическим процессом.

В период подъема температуры образуются различные газообразные продукты (метанол, метилсернистые соединения, скипидар и др.), которые создают в котле избыточное давление, не соответствующее температуре варки. Начиная со 120 °С, проводят так называемую терпентинную (скипидарную) сдувку, продолжающуюся до достижения температуры варки. При сдувке из котла удаляются воздух, водяные пары, скипидар. Сдувки направляют на установки для улавливания тепла и получения скипидара.

Варка(0,5-2 ч).

Варкой называют стоянку на конечной температуре. В этот период подачу пара в подогреватель прекращают, но циркуляция продолжает работать до завершения варки. Незначительные потери тепла, происходящие

при варке, компенсируются выделением тепла за счет химических реакций. Конец варки определяется по времени.

По завершении варки в течение 30-45 мин проводится конечная сдувка, при которой давление в котле снижается с 0,8 МПа до 0,4-0,5 МПа.

Опорожнение котла

Обычно котлы разгружают методом выдувки с полного или пониженного (если есть конечная сдувка) давления. Выдувка производится в выдувной резервуар, который представляет собой промежуточную емкость, где хранится масса перед промывкой. Выдувной трубопровод, как правило, соединяет несколько варочных котлов (2-4) с выдувным резервуаром. При объеме котлов 110-140 м³ диаметр выдувного трубопровода должен быть не менее 250-300 мм. Выдувной трубопровод присоединяется по касательной к верхней части выдувного резервуара. Пары вскипания уходят через патрубок в верхнем конусе выдувного резервуара в ловушку, а затем в установку для улавливания тепла.

Емкость выдувного резервуара примерно в 3 раза превышает объем варочного котла. В нижней части резервуара есть мешалка. Если резервуар вводят в работу после ремонта, и в нем нет массы, то нижний конус заполняют черным щелоком. Выдувка в пустой резервуар не допускается, так как это приведет к поломке мешалки. Концентрация массы в выдувном резервуаре после выдувки 11-15 %. В нижней части масса разбавляется черным щелоком до 2,5-3,5 %. Разбавленную массу подают насосом на промывную установку. Полный оборот котла (сумма всех операций) составляет 2,5-8 ч.

6.2. Режимы периодической варки

При варке сульфатной целлюлозы в промышленных условиях может применяться медленная или быстрая варка. Решающим обстоятельством для выбора режима варки является совокупность таких факторов, как объем и тип котлов, мощность котельной, производительность циркуляционной установки, требования к качеству целлюлозы.

Медленной варке свойственны длительная заварка и варка при пониженной температуре и невысоком расходе щелочи. Медленная варка обеспечивает равномерный провар и сокращение расхода пара, медленную варку практикуют отечественные заводы, вырабатывающие целлюлозу для электроизоляционных и конденсаторных видов бумаг. Это объясняется необходимостью получения целлюлозы высокого качества с равномерным проваром, высокой прочностью и термостойкостью.

Быстрая варка используется при получении целлюлозы высокого выхода, жесткой, а иногда даже белимой целлюлозы. При этом расход щелочи выше и составляет 260-310 кг Na₂O на 1 т жесткой целлюлозы, 270-330 кг/т целлюлозы для технических бумаг и 320-450 кг/т белимой целлюлозы. Конечная температура варки 170-177 °С. Основным признаком быстрой варки —

ускоренная заварка (45-50 мин для жесткой целлюлозы, 1-2 ч для белимой). Стоянка на конечной температуре обычно дольше, чем при медленной варке (1-2 ч для жесткой, 1,5-2,5 ч для белимой целлюлозы).

6.3. Расход пара на варку

В табл. 3 представлены затраты тепла на периодическую сульфатную варку. Общий расход тепла принят за 100 %, и каждая статья затрат тепла выражена в процентах к общему расходу.

Таблица 3

Статьи расхода тепла на периодическую сульфатную варку

Статья расхода	Распределение расхода тепла, %
Нагрев:	
– абсолютно-сухой древесины и растворённых органических веществ	10,09
– влаги в щепе	15,24
– щелока и растворенных минеральных веществ	71,6
– корпуса котла	2,33
– теплоизоляционного слоя	0,52
Потери тепла:	
– с теплоотдачей	1,52
– с терпентинной сдувкой	8,22
Приход тепла от экзотермических реакции	- 9,62
Итого расход тепла	100

При сульфатной варке имеются два источника тепла: тепло греющего пара и тепло, выделяющееся при реакциях щелочи с древесиной (тепло экзотермических реакций). При обычных режимах сульфатной варки расход пара составляет 1,8-2,3 т на 1 т целлюлозы. Все это тепло расходуется в период заварки. Во время стоянки небольшие теплотери компенсируются приходом тепла от экзотермических реакций. 85-87 % всех затрат тепла составляет нагрев щелока и влаги в щепе. Поэтому меры, влияющие на эту статью расхода, дают наибольшую экономию. Снижение конечной температуры варки на 1°C экономит примерно 1 % пара. Уменьшение гидромодуля на 10 % должно дать экономию пара около 10 %. Однако наибольший эффект дает увеличение начальной температуры заливаемых в котел щелоков. Способы, основанные на подогреве щелоков за счет тепла отбираемого из котла черного щелока, позволяют сократить удельный расход пара на варку более, чем в 2 раза.

6.4. Периодическая сульфатная варка с использованием тепла черного щелока

В последние 20-25 лет в промышленности используются усовершенствованные способы периодической сульфатной варки, позволяющие существенно уменьшить расход пара на варку.

На рис. 15 представлена технологическая схема варочного цеха, работающего по теплоэкономичной технологии SuperBatch.

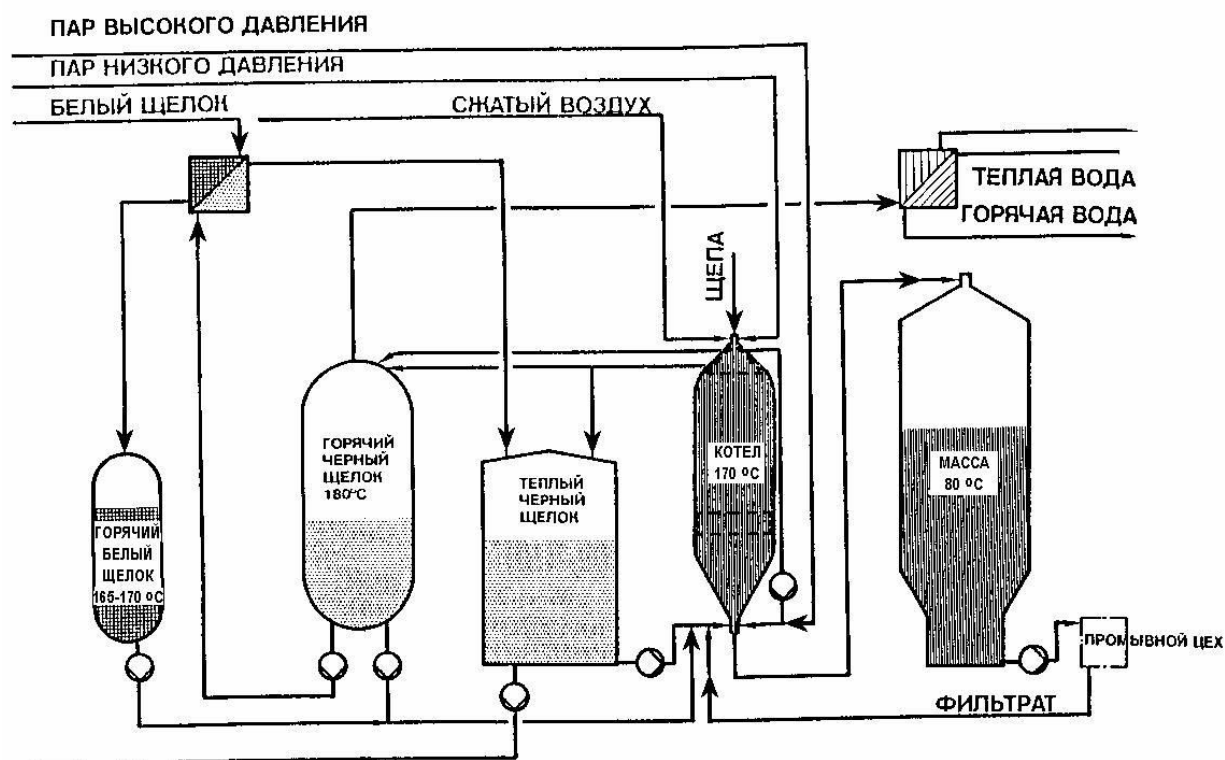


Рис. 15. Схема периодической сульфатной варки SuperBatch

Варочный котел отличается от обычного тем, что сетки для отбора щелока расположены в его верхней части. Циркуляция щелока осуществляется путем его отбора из верхней части котла и подачи в нижнюю часть. Установка для утилизации тепла выдувки не требуется, однако необходимо дополнительное оборудование:

- бак-аккумулятор для горячего черного щелока, работающий под давлением, ёмкость которого равна количеству черного щелока от 2-4 варок;
- ёмкость для вытесненного чёрного щёлока;
- бак-аккумулятор для горячего белого щёлока, работающий под давлением;
- теплообменник для нагрева белого щёлока горячим чёрным щёлоком.

После завершения варки в нижнюю часть варочного котла насосом высокого давления подается фильтрат из промывного цеха (рис. 16, поз. 1).

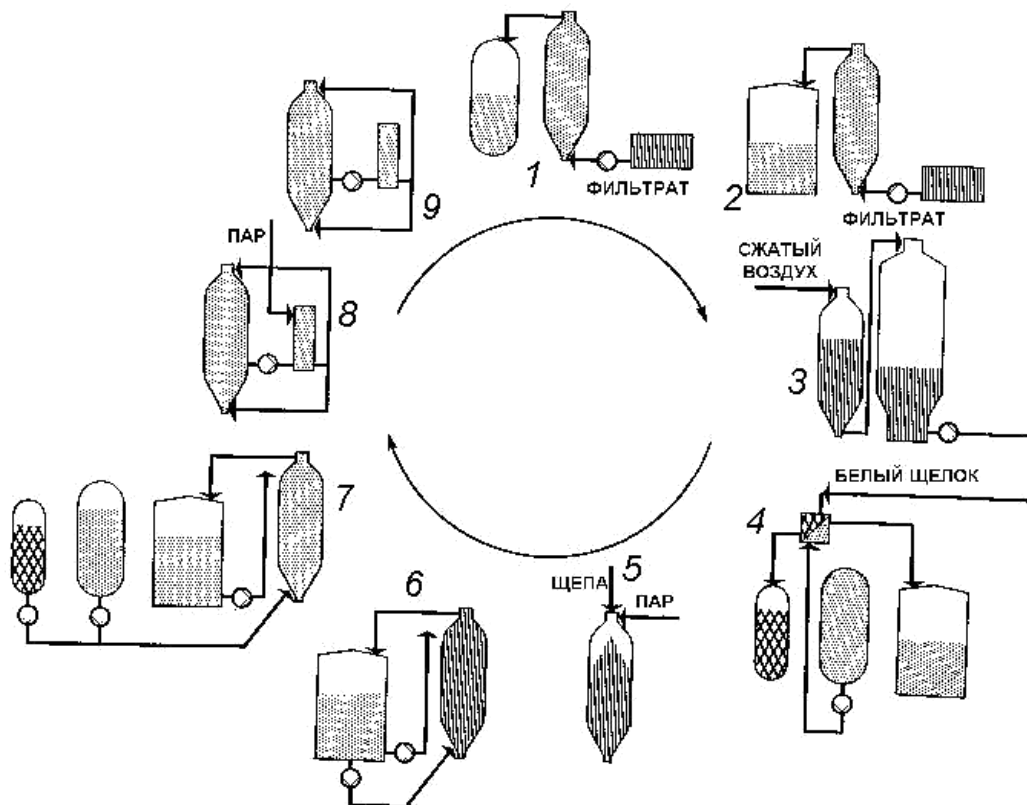


Рис. 16. Основные операции технологии SuperBatch

Одновременно из верхней части варочного котла в бак-аккумулятор отбирается вытесняемый горячий и крепкий черный щелок.

В конце вытеснения температура вытесняемого щелока резко снижается. Самая холодная часть вытесненного щелока направляется в емкость для черного щелока (поз. 2).

После завершения вытеснения температура в варочном котле уменьшается до 90-95 °С. Разгрузка целлюлозы осуществляется либо выдавливанием массы сжатым воздухом, либо с помощью насоса (поз. 3).

Белый щёлок, поступающий в варочный цех, нагревается в теплообменниках горячим черным щёлоком и хранится в баке-аккумуляторе белого щелока, работающем под давлением (поз. 4).

Варка начинается с заполнения котла щепой и пропарки (поз. 5). Воздух из котла отводится вентилятором. Затем в котел закачивается тёплый (с температурой около 100 °С) чёрный щёлок, который нагревает щепу и удаляет из нее воздух. Тёплый щёлок циркулирует через варочный котел и ёмкость для теплого щелока.

После заливки тёплого чёрного щёлока в нижнюю часть котла подают горячий чёрный щёлок и необходимое количество горячего белого щёлока (поз. 6). Одновременно тёплый чёрный щёлок вытесняется из верхней части котла обратно в ёмкость тёплого чёрного щёлока. Во время заливки горяче-

го щёлока давление в котле поднимают до уровня, соответствующего температуре щёлока (поз. 7).

После заливки щелоков подъем температуры до конечной осуществляется путем циркуляции щёлока через подогреватель (поз. 8). По завершении стоянки на конечной температуре начинается вытеснение горячего чёрного щёлока, температура в котле снижается, химические реакции прекращаются. Отобранный в бак-аккумулятор (поз. 9) горячий чёрный щёлок хранится при температуре около 165 °С (если конечная температура варки составляла 170 °С). Белый щёлок при наличии эффективного теплообмена можно нагреть до температуры 150-160 °С. Благодаря этому после заливки щелоков в котле достигается высокая температура, и пар необходим только для нагревания содержимого котла до температуры варки.

Поскольку температура в выдувном резервуаре около 90 °С, выделение дурнопахнущих сернистых соединений сокращается по сравнению с обычной периодической варкой в десятки раз (табл. 4).

Таблица 4

Выбросы сернистых соединений

Дурнопахнущий газ	Количество, кг/т в.с.целлюлозы	
	обычная периодическая варка	варка с вытеснением горячего черного щелока
Сероводород	0,04	0,00
Метилмеркаптан	0,90	0,00
Диметилсульфид	0,11	0,01
Диметилдисульфид	0,03	0,01
Всего	1,08	0,02

Применение теплоэкономичной технологии периодической сульфатной варки SuperBatch обеспечивает следующие преимущества в сравнении с обычной периодической варкой:

- 1) снижение расхода пара на варку (на 50-70 %);
 - 2) увеличение прочности целлюлозы при более высоком выходе (на 1-2 %) за счет более равномерного провара;
 - 3) возможность получения глубоко проваренной целлюлозы с числом Каппа 10...15;
 - 4) улучшение отбора щелока и промывки целлюлозы;
 - 5) значительное сокращение сернистых выбросов при разгрузке котла.
- В настоящее время в мире успешно работают более 11 установок периодической варки по методу SuperBatch, причем используются варочные котлы большой емкости 200...400 м³.

При варке древесины хвойных пород в промышленных условиях с использованием теплоэкономичного метода возникли некоторые трудности. На трубках выпарной установки отмечалось отложение солей кальция. Оказалось, что основным источником кальция является хвойная древесина. При обычной периодической сульфатной варке концентрация кальция в щелоке увеличивается при нагревании, затем достигает максимума при температуре варки, после чего резко снижается.

Кальций входит в состав образующихся при варке комплексных соединений. При высокой их концентрации на горячих поверхностях (в теплообменниках, выпарных аппаратах) могут образоваться отложения. При варке SuperBatch щепка пропитывается теплым черным щелоком с температурой около 100 °С. Затем, после пропитки этот щелок идет на выпарку. Перед выпаркой щелок больше не подвергается тепловой обработке. Однако в пропиточном щелоке присутствуют комплексные соединения кальция, образовавшиеся при взаимодействии черного щелока с древесиной. Эти соединения неустойчивы и в трубках выпарных аппаратов разлагаются с образованием осадка карбоната кальция. Проведенные исследования позволили найти способ разрушения комплексных соединений кальция непосредственно в варочном котле. Этот способ используется в варочном цикле новой технологии варки SuperBatch-К (рис. 17).

В течение варочного цикла подача щелоков осуществляется в нижнюю часть котла, а отбор щелоков производится через сита в верхней его части.

Комбинированное заполнение котла щепой и пропитка

Котел загружается щепой. Для обеспечения более плотной загрузки производится пропарка. Подача в котел пропиточного щелока начинается при подаче щепы. Для регулирования концентрации активной щелочи в пропиточном щелоке добавляется небольшое количество белого щелока. Заполнение идет до тех пор, пока котел не будет переполнен. Избыточный щелок возвращается в бак черного щелока (К-бак). Через вытеснительные сита в верхней части котла вентиляторами удаляется выделившийся из щепы воздух. В конце ступени насосом для щелока в котле создается избыточное давление. Время заполнения котла по сравнению с процессом SuperBatch сокращается на 25 %.

Заполнение горячим щелоком

Горячий черный щелок закачивается в котел из бака-аккумулятора и вытесняет пропиточный щелок, содержащий комплексные соединения кальция, в К-бак. Часть вытесненного щелока, имеющая температуру выше 100 °С, поступает в бак-аккумулятор горячего черного щелока. Затем в котел подают горячий варочный щелок. Для этого горячий белый щелок из бака-аккумулятора белого щелока смешивается с горячим черным щелоком и поступает в котел. После закачки щелоков температура в котле составляет

150-160 °С. Обычно белый щелок подают в два этапа — большую часть вместе с черным щелком, оставшуюся часть в течение нагрева и варки.

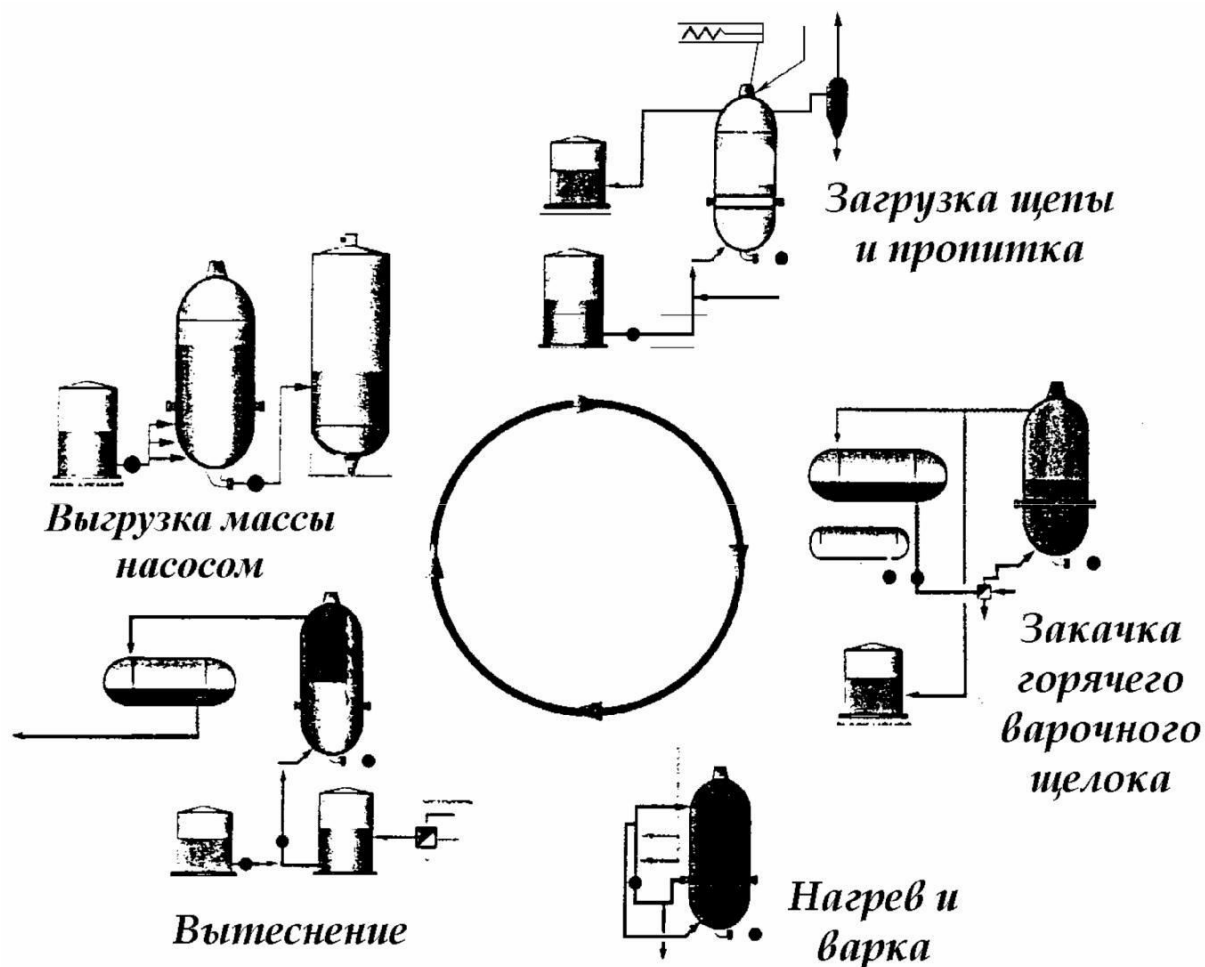


Рис. 17. Схема варочного процесса SuperBatch-K

Нагрев

Нагрев до конечной температуры производится паром среднего давления, который подается прямо в трубу циркулирующего щелока. Варка идет по времени, часть горячего белого щелока поступает в котел во время варки. Вытесненный черный щелок отбирается в бак-аккумулятор горячего черного щелока.

Вытеснение

На вытеснение сначала подают щелок из К-бака. Таким образом, высокая температура в котле используется для разрушения комплексных соединений кальция, перешедших в раствор при варке.

Окончательное вытеснение ведут фильтратом от промывной установки. Вытесненный горячий черный щелок идет на выпарку и на следующую варку. Количество вытесненного щелока соответствует объему фильтрата от промывной установки. В конце вытеснения температура массы ниже 90 °С.

Выгрузка

Масса выгружается насосом при низком давлении. При выгрузке масса разбавляется в нижней части котла черным щелоком, отобраным из котла в конце вытеснения. Температура при выгрузке должна быть ниже 100 °С. Это сохраняет прочность целлюлозы и предотвращает сернистые выбросы.

Система баков

В состав варочной установки входят два бака-аккумулятора (для черного и белого щелоков) под давлением, устройства для улавливания волокна из вытесненного щелока, пеносборник и бак черного щелока (К-бак).

Теплопередача

Горячий черный щелок, не используемый для последующих варок, охлаждается в теплообменнике белым щелоком и водой. Затем он идет на фильтрацию от мелкого волокна, съем сырого сульфатного мыла и на выпарку. Отделенное волокно возвращается в варочный процесс. Доводка температуры белого щелока до заданной производится непрерывно в теплообменнике с использованием пара высокого давления. В баке-аккумуляторе горячего черного щелока также есть циркуляция с подогревом щелока в теплообменнике.

Удаление скипидара и неконденсируемых газов

Бак-аккумулятор горячего черного щелока соединен с системой поверхностных конденсаторов. Газы охлаждаются в две стадии. Конденсат идет в декантатор скипидара, а скипидар – в бак скипидара и далее на очистку.

Загрязненный конденсат поступает в отгонную колонну. Неконденсируемые газы высокой концентрации направляются на сжигание вне варочного цеха. Газы низкой концентрации из баков, работающих без давления, собираются, охлаждаются и также, как и газы из варочных котлов идут на дезодорацию.

Основные преимущества процесса SuperBatch-K перед SuperBatch:

- 1) сокращение времени загрузки и обеспечение более равномерной варки при комбинированной подаче щепы и пропиточного щелока;
- 2) в цикле варки снижается концентрация сухих веществ;
- 3) при варке разрушаются комплексные соединения кальция;
- 4) более эффективно происходит отделение мыла;
- 5) капитальные вложения снижаются за счет горизонтальной компоновки баков.

6.5. Установки непрерывной варки Камюр

Первая установка этого типа была пущена в 1938 г. На заводе Карлсберг в Швеции. Сегодня в установках Камюр производится около $\frac{2}{3}$ всей целлюлозы в мире. Единичная мощность установки уже превысила

4500 т/сут. Варочный котёл при такой производительности имеет диаметр в нижней части 12,5м и высоту 72,5м. В настоящее время правами на эти установки владеет фирма Metso. Успешное развитие непрерывной варки – результат её преимуществ перед периодическим способом. Непрерывная варка в сравнении с периодической позволяет:

- увеличить выход целлюлозы с 1 м³ котла;
- сократить объемы зданий и площади производственных помещений;
- уменьшить объем емкостей для щепы, щелока и массы;
- сократить расход пара на варку (из-за более низкого гидромодуля);
- осуществлять диффузионную промывку массы в котле с отбором на регенерацию крепкого черного щелока;
- организовать сбор и транспортировку потока дурнопахнущих газов высокой концентрации на сжигание.

Первым аппаратом варочной установки является бункер щепы (рис. 18). Современный бункер – аппарат закрытого типа, в нем щепка пропаривается парами вскипания. Цель пропарки – удаление из щепы воздуха и летучих веществ, а также ее нагрев. После бункера щепка проходит два ротационных механизма – дозатор щепы и питатель низкого давления. Дозатор предназначен для подачи определенного количества щепы в питатель низкого давления. Дозатор состоит из неподвижного корпуса и вращающегося ротора с карманами, в которые из воронки бункера сыпается щепка. При повороте ротора на 180° щепка поступает в питатель низкого давления. Количество загружаемой в котел щепы определяется емкостью карманов и частотой вращения ротора. Питатель низкого давления предназначен для подачи щепы в пропарочную камеру. Он также является запорным устройством, обеспечивающим поддержание в пропарочной камере избыточного давления (0,1-0,25 МПа). Пропарка производится парами вскипания из расширительных резервуаров в течение 3-5 мин. Передвижение щепы осуществляется транспортирующим шнеком. Избыток паров вскипания вместе с удаленным из щепы воздухом и летучими веществами отводится из пропарочной камеры в спиральный теплообменник и далее в терпентинный конденсатор. Таким образом, в процессе загрузки проводятся две стадии пропарки, что позволяет полностью удалить из щепы воздух, летучие вещества и повысить ее температуру.

После пропарочной камеры щепка промывается циркулирующим щелоком, освобождается от инородных тяжелых предметов и включений, а затем поступает в питательную трубу, где встречается с циркуляционным черным щелоком. Из нижней части питательной трубы щепка попадает в ротационный питатель высокого давления. Питатель высокого давления (ПВД) явля-

ется запорным устройством между варочным котлом, работающим под давлением 1,0-1,5 МПа, и пропарочной камерой, где давление низкое: 0,1-0,25 МПа. ПВД представляет собой непрерывно вращающийся двухходовой кран, в пробке которого имеется камера с решеткой для поступления щепы и щелока. Когда пробка занимает вертикальное положение, а камера заполняется щепой и щелоком. Избыток щелока фильтруется через решетку и возвращается насосом в питательную трубу. После поворота на 90° пробка занимает горизонтальное положение, и щепка вымывается струей щелока под давлением около 1,0 МПа в котел. Подача щепы в котел осуществляется при гидромодуле 20:1. Большая часть транспортирующего щелока отбирается в верхнем сепараторе котла (или пропиточного аппарата) и возвращается в ПВД. Варочный щелок подается в верхнюю горловину котла по отдельной линии.

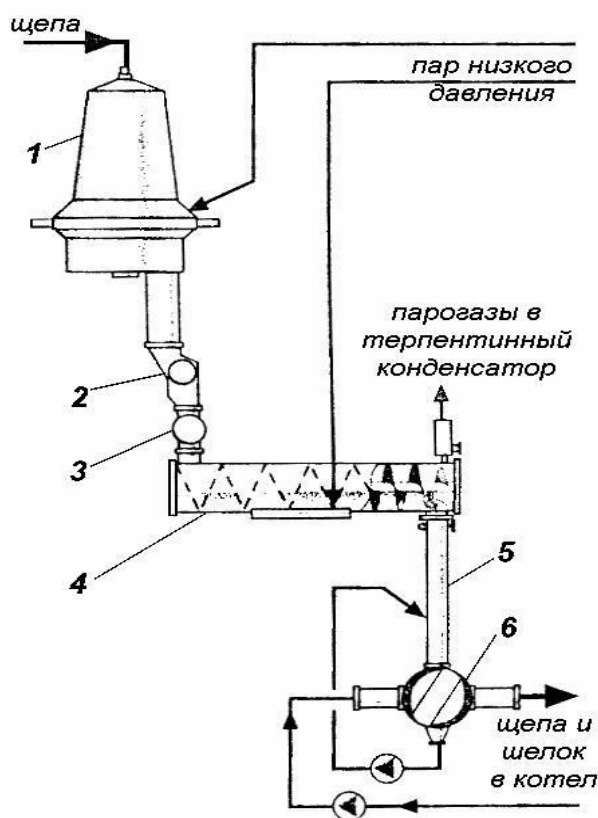


Рис 18. Система загрузки варочного аппарата Камюр:

1 - бункер щепы; 2 - дозатор щепы; 3 - питатель низкого давления; 4 - пропарочная камера; 5 - питательная труба; 6 - питатель высокого давления

Варочный котел представляет собой вертикальный цилиндрический сосуд. В верхней горловине котла расположен сепаратор, назначение которого заключается в отборе транспортирующего щелока и установлении заданного гидромодуля варки $(2,8 \div 3,2):1$. Сепараторы подразделяются по конструкции: прямые, инвертированные, наклонные, а варочные котлы

могут иметь в верхней части паровую фазу или же гидравлическую, когда щепа загружается под уровень щелока.

На рис. 19 показана конструкция верхней горловины гидравлического варочного котла. По центру горловины установлен сепаратор, представляющий собой вертикальный загрузочный шнек 1, заключенный внутри сетчатого цилиндра 5. Транспортирующий щепу щелок попадает внутрь этого цилиндра, проходит через шлицевые отверстия цилиндра в кольцевую камеру, откуда отводится в ПВД. Количество щелока, остающегося внутри цилиндра, определяется гидромодулем загрузки. Между витками шнека и сетчатым цилиндром имеется зазор около 0,5 мм. Шнек при вращении очищает сито от мелкой щепы и опилок.

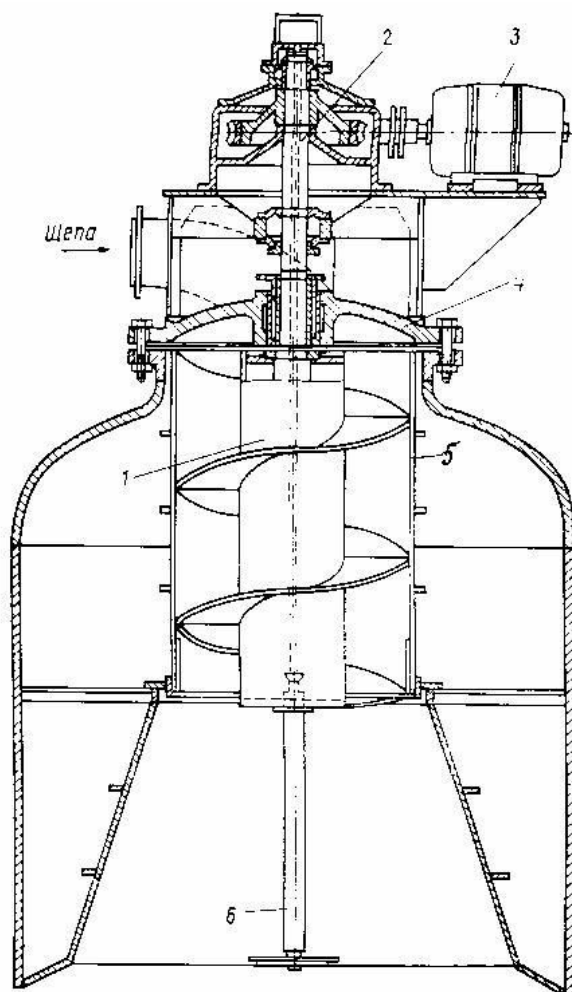


Рис. 19. Верхняя горловина варочного котла:

1 - загрузочный шнек; 2 - вал; 3 - электродвигатель; 4 - крышка; 5 - сетчатый цилиндр; 6 - штанга

В однососудном варочном котле щепа и щелок после верхнего сепаратора попадают в зону пропитки, продвигаясь сверху вниз за счет силы тяжести. Циркуляция щелока начинается с его отбора через кольцевое сито (рис 20).

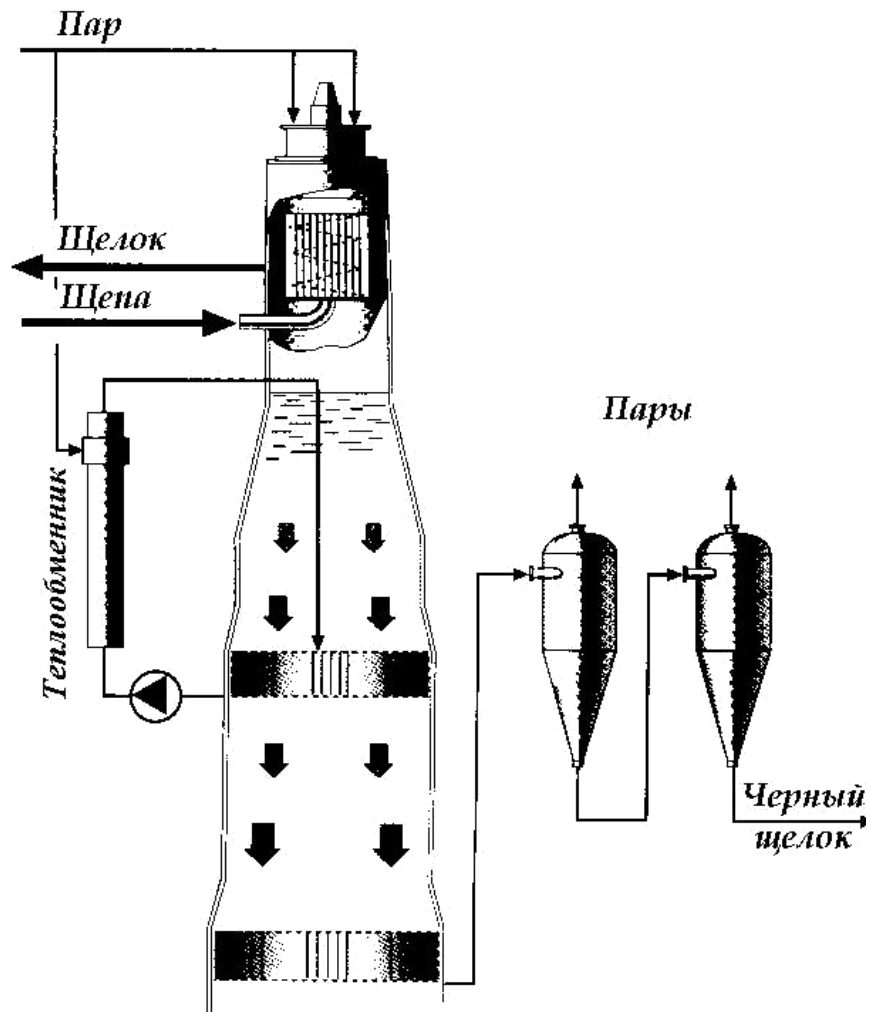


Рис. 20. Циркуляция и отбор щелока

Отобранный щелок нагревается в теплообменнике и возвращается через центральную трубу в соответствующую зону аппарата. Радиальный поток нагретого щелока выравнивает температуру и концентрацию щелочи по сечению аппарата.

Двигаясь вниз, щепа и щелок входят в зону варки, где происходит нагрев до конечной температуры (нагрев осуществляется также, как и в зоне пропитки). В варочной зоне растворяется основное количество лигнина, в щелоке увеличивается концентрация сухих веществ, и он приобретает темно-коричневую окраску. Щепа в конце варки становится мягкой, но сохраняет свою форму.

Нижняя часть аппарата является зоной горячей диффузионной промывки. Черный щелок из промывного отдела с температурой 70-80°C насосом высокого давления вводится в нижнюю часть котла (рис. 21).

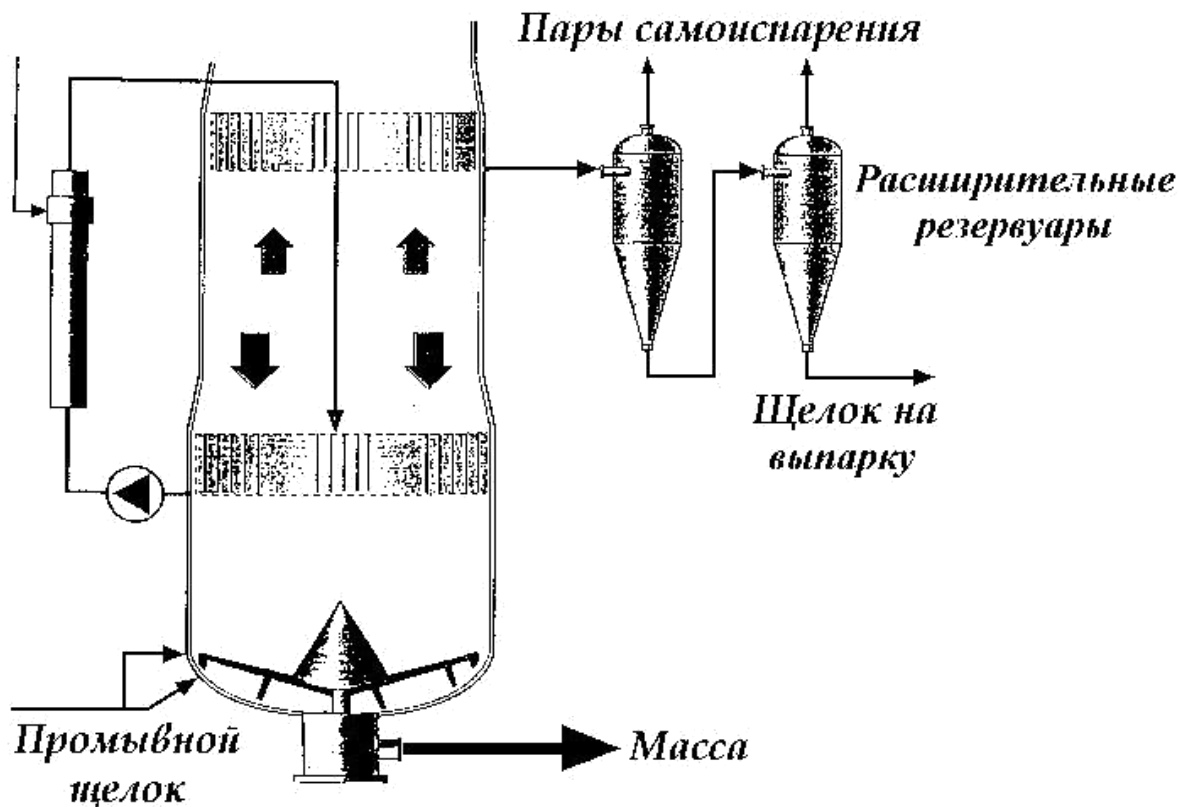


Рис. 21. Промывка, отбор черного щелока и выдувка

Поток промывного щелока в котле движется снизу-вверх навстречу (противотоком) проваренной щепе и вытесняет крепкий отработанный щелок, который отбирается в зону циркуляции, нагревается примерно до 130 °С и снова возвращается в промывную зону через центральную трубу. Крепкий черный щелок на регенерацию отбирается в средней части котла и расширяется до атмосферного давления в двух или трех расширительных резервуарах. Сваренная целлюлоза с помощью донного шабера поступает в выдувную линию и далее при температуре 80-90°С и концентрации 10-12 % – в выдувной резервуар. Пары самоиспарения из расширительных резервуаров используются для пропарки щепы.

Горячая диффузионная промывка под давлением при температуре около 130°С эквивалентна трем ступеням промывки целлюлозы на вакуум-фильтрах. Использование паров вскипания после расширительных резервуаров для пропарки щепы дает экономию тепловой энергии. Качество целлюлозы, вырабатываемой в установках непрерывного действия Камюр, такое же, как у целлюлозы, получаемой в периодических котлах.

Совершенствование установок непрерывной варки Камюр

На рис. 22 представлена схема варочной установки с горячей диффузионной промывкой массы, разработанная во 2-й половине XX столетия.

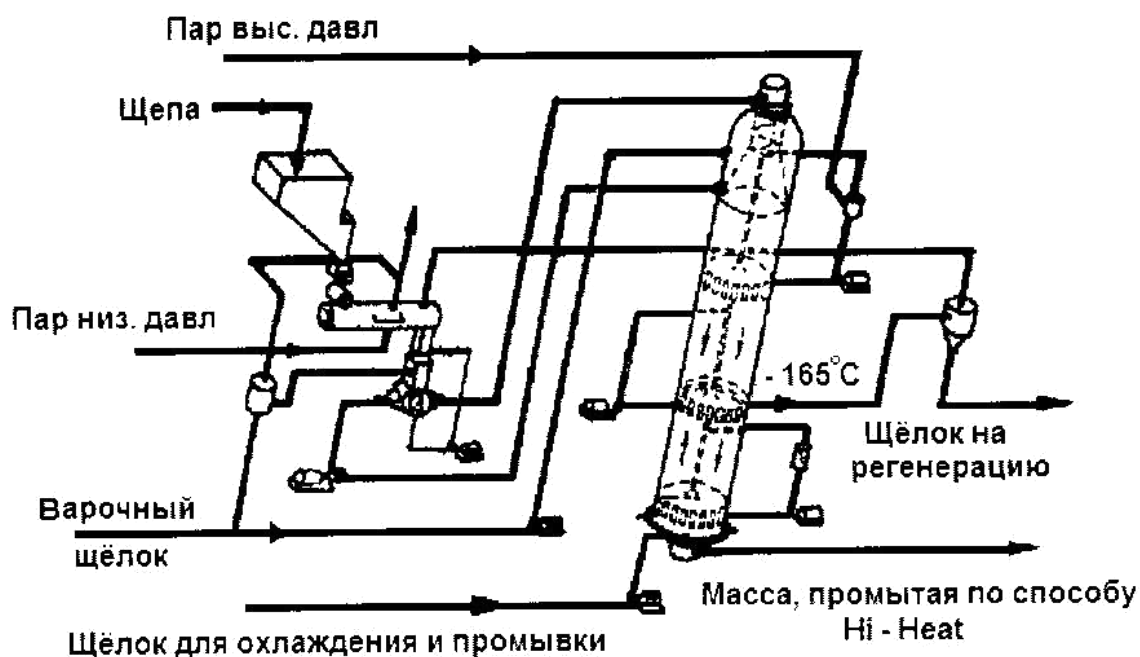


Рис. 22. Схема установки непрерывного действия для обычной (прямоточной) варки

Щепа и щелок в зоне варки передвигаются в одном направлении (прямотоком). Весь белый щелок подается в верхнюю часть котла. При получении белимой целлюлозы хвойная древесина варится до числа Каппа 30, древесина лиственных пород до числа Каппа 20. В 1984 г. на заводе Варкауус в Финляндии был пущен в эксплуатацию котёл для модифицированной варки (МСС) (рис. 23). В данном технологическом оборудовании возможно получать более мягкую целлюлозу, отбелка которой требует значительно меньших расходов отбеливающих реагентов.

При модифицированной варке для эффективного растворения лигнина его концентрацию в черном щелоке снижают за счет отбора черного щелока и замены свежим белым щелоком. Котел для модифицированной варки имеет зону прямоточной и зону противоточной варки, причем отбор крепкого щелока из котла производится перед противоточной варочной зоной. Подача белого щелока осуществляется отдельно на пропитку и противоточную варку. Таким образом, модифицированная варка начинается при более низком расходе активной щелочи, чем обычная варка. В зоне противоточной варки вводится оставшаяся часть белого щелока, и поток щелока, укрепленный белым щелоком, движется вверх, навстречу массе. Углубление делигнификации происходит благодаря отбору части черного щелока с высоким содержанием лигнина (это снижает концентрацию растворенного лигнина) и за счет ускорения делигнификации в результате введения свежего белого щелока. Число Каппа хвойной целлюлозы составляет 23-25, лиственной 16-18.

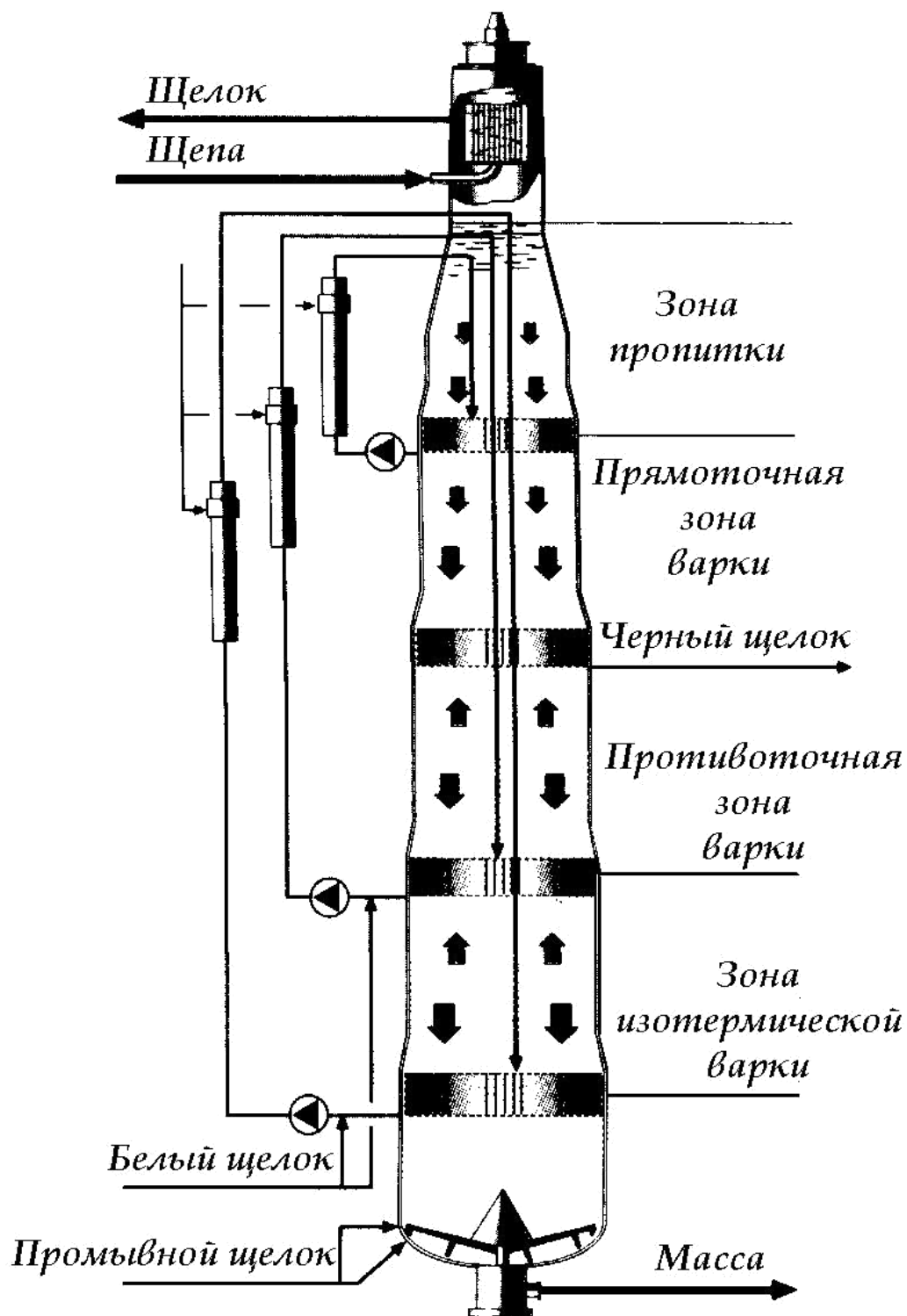


Рис. 23. Схема варочного котла для модифицированной варки

В дальнейшем модифицированную варку пытались усовершенствовать за счет подачи небольшого количества белого щелока в зону диффузионной промывки. Этот способ получил название продлённой модифицированной

варки (ЕМСС). При невысокой температуре в зоне диффузионной промывки (130-135 °С) невозможно добиться эффективного растворения лигнина и существенно снизить число Каппа.

Изотермическая варка

В этом варианте модифицированной варки вся зона диффузионной промывки используется и для растворения лигнина. В нижнюю циркуляцию добавляют некоторое количество белого щелока, а температура во всех зонах аппарата поддерживается одинаковой (160°С для хвойной и 150 °С для лиственной древесины). Таким образом температура снижается по сравнению с обычной варкой примерно на 10°С, а продолжительность варки возрастает, благодаря тому, что варка (т. е. растворение лигнина) продолжается и в зоне диффузионной промывки массы. В результате снижения температуры варки уменьшается разрушение углеводов, и делигнификация идет без ухудшения прочности целлюлозы. Число Каппа хвойной целлюлозы снижается до 18-20, лиственной до 12-15.

Изотермическая варка имеет следующие преимущества перед обычной:

- 1) за счет делигнификации при низкой температуре обеспечивается лучшая селективность — выход, вязкость и прочность целлюлозы при равном содержании лигнина более высокие;
- 2) количество отходов сортирования (сучков и непровара) в массе снижается в 4 раза (с 2 % до 0,5 %);
- 3) при отбелке целлюлозы значительно сокращается расход отбеливающих реагентов, что позволяет полностью отказаться от ступени хлорирования и перейти к ЕСF отбелке (без применения молекулярного хлора).

Изотермическая варка с пропиткой горячим черным щелоком

Пропитка щепы белым щелоком в отдельном пропиточном аппарате долгое время применяется в установках Камюр и позволяет улучшить равномерность провара. На рис. 24 представлена схема изотермической варки с пропиткой щепы горячим черным щелоком.

Горячий черный щелок из нижнего расширительного резервуара поступает вместе с белым щелоком на пропитку в верхнюю часть пропиточного аппарата, двигаясь прямооток со щепой. В нижнюю часть пропиточного аппарата вводятся другая часть черного щелока (отбираемого после котла из верхнего расширительного резервуара) и белый щелок, которые в нижней части пропиточного аппарата двигаются противотоком к щепе. Из средней части аппарата часть укрепленного черного щелока отбирается на регенерацию. Продолжительность пропитки увеличена и составляет 40 мин при температуре около 130 °С.

Во время нахождения в пропиточном аппарате древесина насыщается ионами HS^- , концентрация которых в черном щелоке выше, чем в белом.

Это делает лигнин более реакционно способным и придает углеводам устойчивость к щелочной деструкции.

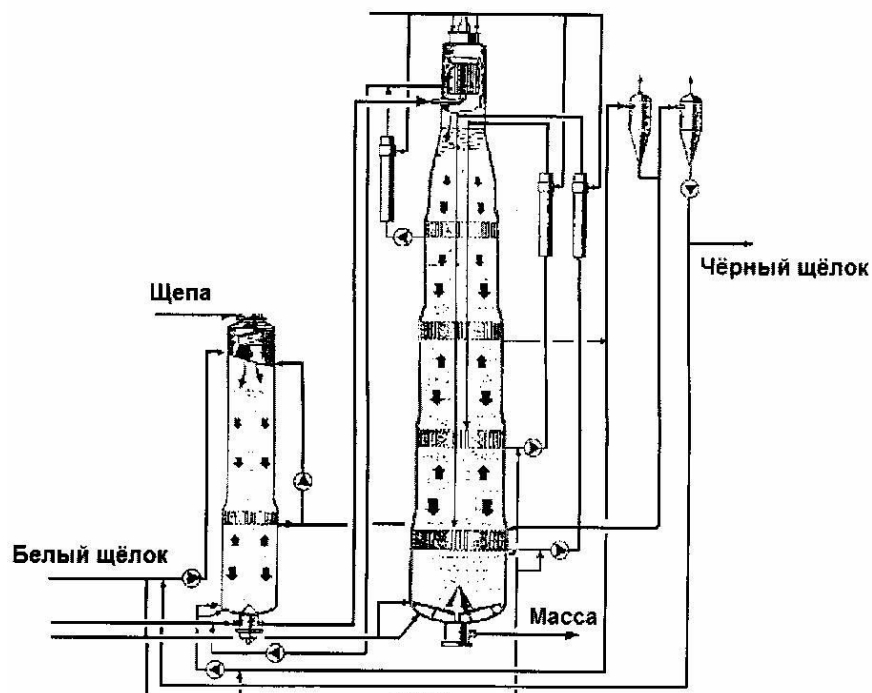


Рис. 24. Схема изотермической варки с пропиткой щепы горячим черным щелоком

Тепло чёрного щелока, поступающего на пропитку, передается щепе до того, как она попадет в верхнюю часть котла. В результате сокращается расход пара на варку, возрастает содержание сухих веществ в черном щелоке на регенерацию. Прочность целлюлозы на раздирание увеличивается, а способность к отбелке не меняется по сравнению с изотермической варкой.

В последние 10-15 лет описанные выше методы варки применяются для получения целлюлозы средней жёсткости (значение числа Каппа 20 и 30 для лиственной и хвойной целлюлозы, соответственно). В этом случае преимуществами усовершенствованной технологии будут улучшение прочностных характеристик и повышение выхода целлюлозы (на 2-3 %).

Технология непрерывной варки LO-SOLIDS

Технология LO-SOLIDS является одной из разновидностей модифицированной варки. Основное внимание в ней уделяется минимизации концентрации растворённых в щелоке веществ на стадиях объёмной и остаточной делигнификации. Многочисленные лабораторные исследования показали, что снижение вязкости и прочности целлюлозы происходит из-за побочных реакций углеводов с находящимися в щелоке растворёнными веществами. Кроме того, высокое содержание растворённых веществ вызывает ухудшение белимости целлюлозы и увеличение расхода активной щёлочи на варку.

В технологии LO-SOLIDS стремятся поддерживать равномерный профиль концентрации активной щёлочи по высоте котла и проводить варку при минимально возможной температуре. В нескольких зонах аппарата (обычно в двух) производится отбор чёрного щёлока с высоким содержанием растворённых веществ и замещение его промывным фильтратом с добавкой свежего белого щёлока. Таким образом, происходят снижение концентрации растворённых веществ и выравнивание концентрации активной щёлочи по высоте котла на стадиях объёмной и остаточной делигнификации.

На рис. 25 представлена схема варочного котла, работающего по технологии LO-SOLIDS, показаны точки ввода промывного фильтрата и белого щёлока, а также точки отбора чёрного щёлока по высоте котла. Варочная установка работает без отдельного пропиточного аппарата. В верхней части котла при прямотоке щепы и щёлока проводится пропитка щепы. Затем при помощи коллектора сит верхнего отбора из котла отбирается пропиточный щелок и замещается смесью предварительно нагретых промывного фильтрата и белого щёлока. Эта зона называется зоной противоточного нагрева-замещения. В результате отбора пропиточного щёлока и замены его нагретой смесью промывного фильтрата и белого щёлока происходит значительное снижение концентрации растворённых веществ на стадии объёмной делигнификации, что приводит к увеличению её скорости и селективности.

После противоточной зоны нагрева-замещения следует зона прямоточной варки, по завершению которой производится нижний отбор крепкого чёрного щёлока и корректировка концентрации активной щёлочи путём добавки смеси промывного фильтрата и белого щёлока. В нижней зоне аппарата осуществляется горячая диффузионная противоточная промывка, но благодаря введению в зону белого щёлока, она одновременно является зоной варки (так как в ней продолжается растворение лигнина).

Продлённое время варки (за счёт зоны диффузионной промывки) позволяет снизить температуру варки на 10-15 °С, что способствует повышению селективности делигнификации, а значит, увеличению выхода и прочности целлюлозы.

На рис. 26 представлены данные заводских испытаний метода LO-SOLIDS.

Видно, что по сравнению с варкой ЕМСС (продленная модифицированная сульфатная варка) обеспечивается более низкий уровень растворённых органических веществ в щелоках на стадиях объёмной и остаточной делигнификации.

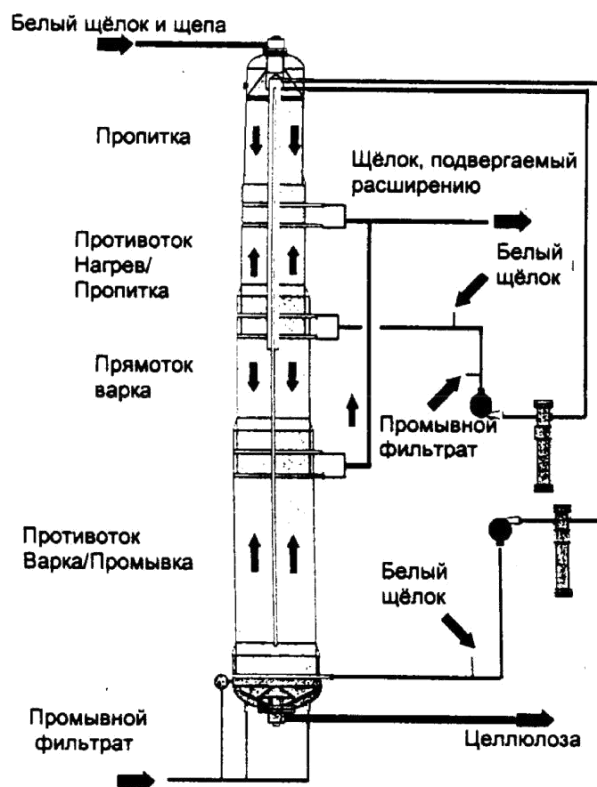


Рис. 25. Схема варки LO-SOLIDS с двумя стадиями отбора щелока и подачи промывного фильтрата

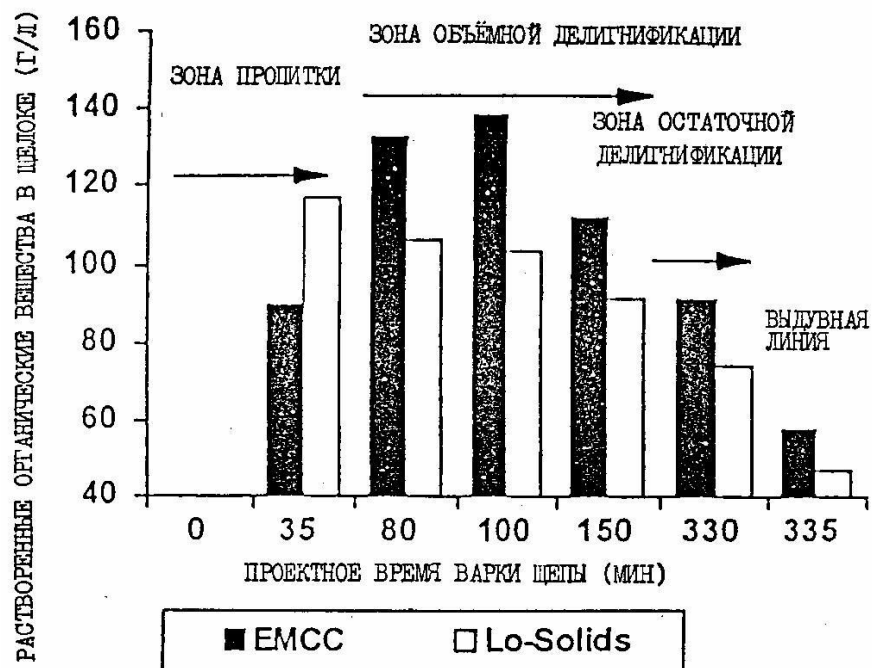


Рис. 26. Концентрационно-временные профили растворенных органических веществ для варок EMCC и LO-SOLIDS

Метод LO-SOLIDS успешно применяется при реконструкции установок непрерывного действия различного типа. В 1993 - 2010 гг. около 50 установок, расположенных в США и Канаде, были переведены на новый метод варки, причем были выявлены следующие преимущества:

- 1) увеличение прочности целлюлозы на раздирание (на 10 -15 %);
- 2) снижение числа Каппа целлюлозы на 3-5 единиц без увеличения расхода щелочи;
- 3) улучшение белимости целлюлозы и увеличение вязкости беленой целлюлозы;
- 4) снижение расхода отбеливающих реагентов;
- 5) улучшение отбора щелока и промывки массы в котле.

Отличительной особенностью технологии LO-SOLIDS является использование однососудного гидравлического варочного котла. Все варианты модифицированной варки Metso проводятся в двухсосудной установке с отдельным пропиточным аппаратом, поэтому при реконструкции старых установок необходимо их дооборудование, что дороже, чем применение технологии LO-SOLIDS. В 2004 - 2010 гг. на технологию LO-SOLIDS были переведены реконструированные установки на Сегежском ЦБК, Усть-Илимском и Сыктывкарском ЛПК.

Кроме усовершенствования самого варочного котла, большие изменения внесены в систему подачи щепы. Так, в закрытом бункере для щепы Diamondback проводится две ступени пропарки. Эффективность такой пропарки настолько велика, что позволяет отказаться от пропарочной камеры. Щепа после бункера Diamondback вместе со щелоком подаётся в варочный котёл тремя низкоскоростными насосами, каждый из которых последовательно увеличивает давление на 0,3 МПа (рис. 27). Новая система загрузки варочного котла называется TurboFeed. Её применение позволяет отказаться от питателей низкого и высокого давления, пропарочной камеры, снизить капитальные затраты.

Технология LO-SOLIDS имеет несколько вариантов, предназначенных для переработки лиственных и хвойных пород древесины.

Многие предприятия, перешедшие на варку LO-SOLIDS, работающие на древесине лиственных пород, отмечают снижение удельного расхода древесины от двух до десяти процентов в результате увеличения выхода целлюлозы.

Таким образом, сульфатный способ сохраняет свое доминирующее положение и продолжает совершенствоваться в направлении улучшения качества продукции, сокращения выбросов, создания энерго- и ресурсосберегающих технологий производства целлюлоз различного назначения.

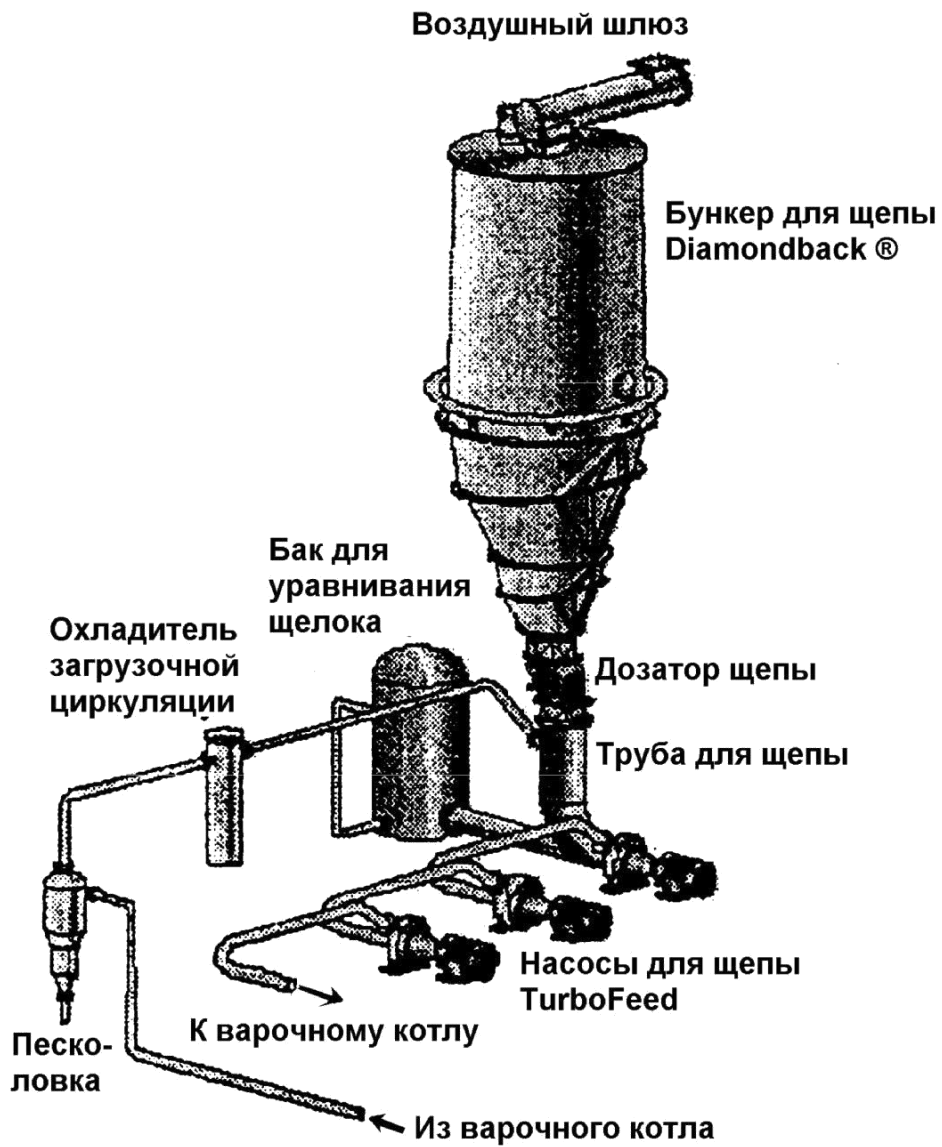


Рис. 27. Новая система подачи щепы TurboFeed

6.6. Расчёт материального и теплового балансов непрерывной сульфатной варки

Для проведения расчётов материальных и тепловых балансов непрерывной сульфатной варки необходимо:

- выбрать технологическую схему варочного цеха;
- подобрать температурный график варки и указать на схеме температуры и продолжительности отдельных операций;
- разработать исходные данные для расчёта.

Исходные данные обычно выбирают на основании научных исследований процесса варки сульфатной целлюлозы, а также, обобщая данные научной литературы и производственный опыт.

Ниже представлен необходимый для технологических расчётов перечень исходных данных.

1. ГОСТ или ТУ на целлюлозу.
2. Удельный расход активной щелочи, % от массы абс. сух. древесины (R_A) или в кг/т целлюлозы, ед. Na_2O .
3. Выход целлюлозы из древесины, B , % от древесины.
4. Влажность щепы, W' , %.
5. Порода дерева.
6. Плотность древесины, ρ_D , г/см³.
7. Коэффициент для определения насыпной массы щепы (коэффициент объемного заполнения), q_1 , $q_1 = 0,35 \dots 0,42$.
8. Состав белого щелока (степень сульфидности, степень каустизации, степень восстановления).
9. Концентрация белого щелока, $C_{БЩ}$, г/л активной щелочи, ед. Na_2O .
10. Плотность слабого оборотного черного щелока, направляемого на варку целлюлозы для установления гидромодуля варки (Приложение 1), ρ_1 чщ, г/см³.
11. Плотность белого щелока, ρ_2 , г/см³, по концентрации из Приложения 2
12. Гидромодуль варки, G .
13. Средняя температура варки в зимний и летний периоды, $t_{ЗИМ}$, $t_{ЛЕТ}$, °С.

14. Температура пропаривания щепы, °С.

15. Температура в зонах аппарата, °С.

16. Параметры технологического пара (температура, °С; давление, МПа; энтальпия, кДж/кг) в приложении 3.

После выбора, обоснования и согласования с руководителем проекта исходных данных производят расчеты.

1. Определение количества абсолютно сухой целлюлозы (Ц) в 1 т воздушно-сухой целлюлозы при расчетной влажности по ГОСТ, равной 12 %:

$$Ц = 1 \cdot \frac{100 - 12}{100} = 0,88 \text{ т/т или } 880 \text{ кг/т.}$$

2. Расход абсолютно сухой древесины (Д) на варку 1 т воздушно-сухой целлюлозы зависит от выхода целлюлозы (В). Подставляем в формулу требуемый выход целлюлозы в % и определяем расход древесины (в примере В = 48 %)

$$Д = Ц \cdot \frac{100}{В} = 0,88 \cdot \frac{100}{48} = 1,833 \text{ т/т.}$$

Насыпная масса щепы (q) зависит от плотности древесины (ρ_d) и коэффициента заполнения объема (q_1)

$$q = \rho_d \cdot q_1 = 0,4 \cdot 0,35 = 0,14 \text{ т/м}^3,$$

где ρ_d - плотность древесины, в нашем примере $\rho_d = 0,4 \text{ г/см}^3$;

q_1 - коэффициент заполнения, в нашем примере принят равным 0,35.

Объем щепы определяем, исходя из расхода древесины и насыпной массы щепы:

$$V_{щ} = \frac{Д}{q} = \frac{1,833}{0,14} = 13,09 \text{ м}^3/\text{т.}$$

Объем древесины на варку целлюлозы зависит от расхода древесины и ее плотности.

$$V_o = \frac{D}{\rho_o} = \frac{1,833}{0,4} = 4,58 \text{ м}^3/\text{т}.$$

3. Определение количества воды, поступающей со щепой на варку $W_{щ}$. Обычно влагосодержание щепы составляет в расчетах от 30 до 40 %. В нашем примере оно принято равным 40 % ($W' = 40 \%$), тогда

$$W_{щ} = \frac{D \cdot W'}{100 - W'} = \frac{1,833 \cdot 40}{100 - 40} = 1,22 \text{ т/т}.$$

4. Расход активной щелочи на варку 1 т воздушно-сухой целлюлозы определяют по нормам технологического проектирования целлюлозно-бумажных предприятий. Эта величина зависит от марки вырабатываемой целлюлозы и выражается в кг Na_2O на 1 т воздушно-сухой целлюлозы или в % от массы абсолютно сухой древесины.

В примере расход активной щелочи R_A принят равным 17 % от массы абсолютно сухой древесины. Расход активной щелочи (А) составит:

$$A = D \cdot 1000 \cdot \frac{R_A}{100} = 1,833 \cdot 1000 \cdot \frac{17}{100} = 311,6 \text{ кг/т в ед. } Na_2O.$$

5. Количество минеральных солей, поступающих с белым щелоком на варку, зависит от состава белого щелока ($NaOH + Na_2S + Na_2CO_3 + Na_2SO_4 +$ другие соли натрия), от степени сульфидности, степени каустизации и степени восстановления, а также от концентрации активной щелочи в белом щелоке.

Количество минеральных солей в белом щелоке определяется расчетом, показанным в табл. 5, в зависимости от принятых для данного примера расчета степени сульфидности (30 %), каустизации (85 %), восстановления (94 %) и концентрации белого щелока ($C_{бщ} = 105 \text{ г/л в ед. } Na_2O$).

Из расчета концентрация общей щелочи (см. табл. 5) в белом щелоке ($C_{об}$) составляет 119,98 г/л в ед. Na_2O .

Определение коэффициента активности белого щелока из соотношения концентраций:

$$\frac{C_{БЩ}}{C_{ОБ}} = \frac{105}{119,98} = 0,875.$$

Найденный коэффициент активности позволяет рассчитать общую щелочь в белом щелоке в единицах Na_2O .

Общая щелочь (A_o) составит:

$$A_o = \frac{A}{0,875} = \frac{311,6}{0,875} = 356 \text{ кг/т в ед. Na}_2\text{O}.$$

Коэффициент перевода общей щелочи в собственные единицы соединений, входящих в белый щелок, определяют из соотношения концентраций общей щелочи в собственных единицах (C_{CE}) и концентрации общей щелочи $C_{ОБ}$ в ед. Na_2O .

$$\frac{C_{CE}}{C_{ОБ}} = \frac{161,24}{119,98} = 1,34.$$

Следовательно, расход щелочи в собственных единицах массы (A_c) на 1 т воздушно-сухой целлюлозы составит

$$A_c = A_o \cdot 1,34 = 356 \cdot 1,34 = 478 \text{ кг/т}.$$

6. Расход белого щелока на варку в объемных единицах зависит от расхода щелочи на варку и от концентрации активной щелочи. В нашем примере расход щелочи $A = 311,6$ кг/т, а концентрация активной щелочи белого щелока $C_{БЩ} = 105$ г/л, объём белого щелока составит:

$$V_{B_1} = \frac{A \cdot 1000}{C_{БЩ}} = \frac{311,6 \cdot 1000}{105} = 2967 \text{ л/т или } 2,967 \text{ м}^3/\text{т}.$$

7. Объемный расход щелока зависит от концентрации и температуры белого щелока

$$V_{B_2} = V_{B_1} \cdot \frac{1,150}{1,148} = 2,967 \cdot \frac{1,150}{1,148} = 2,972 \text{ м}^3/\text{т},$$

Таблица 5

Расчет количества минеральных солей* в белом щелоке для перевода щелочи из единиц Na_2O

в собственные единицы массы

Соединение	Коэффициент перевода в Na_2O	Коэффициент перевода Na_2O в данное соединение	Состав белого щелока при $C_{\text{ЩЦ}} = 105$ г/л ед.	
			в единицах Na_2O общая щелочь, г/л	в собственных единицах общая щелочь, г/л
NaOH	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{2\text{NaOH}} = \frac{62}{80} = 0,777$	$\frac{2\text{NaOH}}{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{80}{62} = 1,29$	$\frac{\check{N}_{\text{ЩЦ}} (100 - 30)}{100} = 105 \frac{70}{100} = 73,5$	$73,5 \frac{80}{62} = 94,84$
Na_2CO_3	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{62}{106} = 0,587$	$\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{106}{62} = 1,71$	$73,5 \frac{0,15}{0,85} = 12,97$	$12,97 \frac{106}{62} = 22,17$
Na_2S	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{S}} = \frac{62}{78} = 0,795$	$\frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{78}{62} = 1,258$	$105 \frac{30}{100} = 31,5$	$31,5 \frac{78}{62} = 39,63$
Na_2SO_4	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{62}{142} = 0,437$	$\frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{142}{62} = 2,29$	$31,5 \frac{0,06}{0,94} = 2,01$	$2,01 \frac{142}{62} = 4,6$
			$C_{\text{ОБ}} = 119,98$	$C_{\text{СФ}} = 161,24$

Молекулярная масса, г: $\text{NaOH} - 40$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 106$; $\text{Na}_2\text{S} - 78$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 142$.

где 1,150 – плотность белого щелока при 20°C, г/см³;

1,148 – плотность белого щелока при 80°C, г/см³ (плотность в зависимости от концентрации общей щелочи приведена в приложении 2).

8. Масса белого щелока, расходуемого на варку, в весовых единицах, составит

$$P_1 = V_{B_2} \cdot 1,148 = 2,972 \cdot 1,148 = 3,41 \text{ т/т.}$$

9. Общее количество жидкости $\mathcal{Ж}$, поступающей в варочный котел, равно при гидромодуле варки $\Gamma = 3$ и $\mathcal{Д} = 1,833$ т/т:

$$\mathcal{Ж} = \Gamma \cdot \mathcal{Д} = 3 \cdot 1,833 = 5,499 \text{ м}^3/\text{т.}$$

Масса жидкости в процессе варки ($P_{\mathcal{Ж}}$) зависит от плотности варочной жидкости. В примере расчета плотность раствора $\rho_{ВЩ} = 1100$ кг/м³ или 1,1 т/м³; плотность раствора зависит от условий варки, она может колебаться от 1050 до 1150 кг/м³ (для лиственных пород 1050...1070 кг/м³)

$$P_{\mathcal{Ж}} = \mathcal{Ж} \cdot \rho_{ВЩ} = 5,499 \cdot 1,1 = 6,05 \text{ м}^3/\text{т.}$$

10. Максимальный расход свежего пара на пропарку и подогрев щепы на 1 т воздушно-сухой целлюлозы составляет $\mathcal{Д}_1$ и $\mathcal{Д}_2$.

Ниже приведен расчет расхода пара на пропарку в пусковой период работы при использовании бункера типа «Diamondback» Пропарка проводится при атмосферном давлении и при температуре 100 °С.

Исходные данные для расчета расхода пара на пропарку щепы в бункере:

$\mathcal{Д}$ – расход древесины на варку 1 т воздушно-сухой целлюлозы, 1833 кг/т.

$C_{\mathcal{Д}}$ – теплоемкость древесины, $C_{\mathcal{Д}} = 1,34$ кДж/(кг·°С);

$t_{ПР}$ – температура пропарки щепы, °С, $t_{ПР} = 100$ °С;

$t_{ЗИМ}$ – температура в зимний период, °С, $t_{ЗИМ} = -10$ °С;

$t_{ЛЕТ}$ – температура в летний период, °С, $t_{ЛЕТ} = 15$ °С;

$W_{Щ}$ – количество воды в щепе, 1220 кг/т;

$C_{В}$ – теплоемкость воды, кДж/кг·°С, $C_{В} = 4,19$ кДж/(кг·°С);

335 – количество тепла на расплавление 1 кг льда, кДж/кг;

P – примерное количество паров, отводимых из бункера пропарки в терпентинный конденсатор, (в примере 50 кг/т);

i – энтальпия пара, подаваемого на пропарку щепы в бункере при давлении пара 0,25...0,4 МПа, кДж/кг;

i_l – энтальпия пара в бункере пропарки и отводимого в терпентинный конденсатор, кДж/кг.

Расход пара на пропарку щепы в бункере.

В зимний период при температуре щепы $t_{ЗИМ}$, °С:

- на прогрев древесины:

$$D_D = \frac{D \cdot C_D \cdot [t_{ПР} - t_{ЗИМ}]}{i - t_{ПР} \cdot C_B};$$

$$D_D = \frac{1833 \cdot 1,34 \cdot [100 - (-10)]}{2739,8 - 100 \cdot 4,19} = 116,4 \text{ кг/т};$$

- на нагрев воды, содержащейся в щепе:

$$D_B = \frac{W_{Щ} \cdot C_B \cdot [t_{ПР} - t_{ЗИМ}]}{i - t_{ПР} \cdot C_B};$$

$$D_B = \frac{1200 \cdot 4,19 \cdot [100 - (-10)]}{2739,8 - 100 \cdot 4,19} = 242,4 \text{ кг/т}$$

- на плавление льда:

$$D_{ЛЕД} = \frac{335 \cdot W_{Щ}}{i - t_{ПР} \cdot C_B};$$

$$D_{ЛЕД} = \frac{335 \cdot 1220}{2739,8 - 100 \cdot 4,19} = 176,1 \text{ кг/т}.$$

Общий расход пара:

$$D_1 = D_D + D_B + D_{ЛЕД} + 1 \cdot П \cdot \frac{i_1 - t_{ПР} \cdot C_B}{i - t_{ПР} \cdot C_B}, \text{ кг/т};$$

$$D_1 = 116,4 + 242,4 + 176,1 + 1 \cdot 50 \cdot \frac{2705 - 100 \cdot 4,19}{2739,8 - 100 \cdot 4,19} = 584,4 \text{ кг/т}.$$

В летний период при температуре щепы $t_{ЛЕТ}$, °С:

- на прогрев древесины:

$$D_D = \frac{D \cdot C_D \cdot [t_{ПР} - t_{ЛЕТ}]}{i - t_{ПР} \cdot C_B};$$

$$D_D = \frac{1833 \cdot 1,34 \cdot [100 - 15]}{2739,8 - 100 \cdot 4,19} = 90,0 \text{ кг/т};$$

- на нагрев воды, содержащейся в щепе:

$$D_B = \frac{W_{Щ} \cdot C_B \cdot [t_{ПР} - t_{ЛЕТ}]}{i - t_{ПР} \cdot C_B};$$

$$D_B = \frac{1220 \cdot 4,19 \cdot [100 - 15]}{2739,8 - 100 \cdot 4,19} = 187,3 \text{ кг/т}.$$

Общий расход пара:

$$D_2 = D_D + D_B + 1 \cdot П \cdot \frac{(i_1 - t_{ПР} \cdot C_B)}{i - t_{ПР} \cdot C_B}, \text{ кг/т};$$

$$D_2 = 90,0 + 187,3 + 1 \cdot 50 \cdot \frac{2705 - 100 \cdot 4,19}{2739,8 - 100 \cdot 4,19} = 324,5 \text{ кг/т}.$$

11. Количество конденсата, образующегося в бункере при пропарке щепы:

а) в зимний период

$$W_{K_{ЗИМ}} = D_1 - 50 = 584,4 - 50 = 534,4 \text{ кг/т},$$

где 50 – количество отбираемых парогазов (эта величина уточняется по материалам фирмы-изготовителя);

б) в летний период

$$W_{K_{ЛЕТ}} = D_2 - 50 = 324,5 - 50 = 274,5 \text{ кг/т.}$$

12. Количество черного щелока, расходуемого на варку целлюлозы, P_2 :

а) в зимний период

$$P_{2_{ЗИМ}} = P_{Ж} - P_1 - W_{Щ} - W_{K_{ЗИМ}} = 6,05 - 3,41 - 1,22 - 0,534 = 0,886 \text{ т/т,}$$

б) в летний период

$$P_{2_{ЛЕТ}} = P_{Ж} - P_1 - W_{Щ} - W_{K_{ЛЕТ}} = 6,05 - 3,41 - 1,22 - 0,2745 = 1,1455 \text{ т/т.}$$

13. Количество белого и черного щелоков, поступающих в варочный котел:

а) в зимний период

$$P_{3_{ЗИМ}} = P_1 + P_{2_{ЗИМ}} = 3,41 + 0,886 = 4,296 \text{ т/т,}$$

б) в летний период

$$P_{3_{ЛЕТ}} = P_1 + P_{2_{ЛЕТ}} = 3,41 + 1,1455 = 4,5555 \text{ т/т.}$$

14. Количество щелока, вытесняемого щепой в питательную трубу:

$$V_{ВЫТ} = \frac{D \cdot q_1}{q} = \frac{1,833 \cdot 0,35}{0,14} = 4,58 \text{ м}^3/\text{т.}$$

Масса вытесненного щелока при плотности $\gamma_B = 1111,66 \text{ кг/т}$ для данного примера составит:

$$P_4 = V_{ВЫТ} \cdot \gamma_B = 4,58 \cdot 1111,66 = 5091,4 \text{ кг/т.}$$

15. Количество щелока, подаваемого насосом высокого давления в загрузочное устройство варочного котла в летний период:

$$P_{ЗАГР} = P_{3ЛЕТ} + P_4 = 4554,2 + 5091,4 = 9646,6 \text{ кг/т.}$$

Объем щелока составит:

$$V_{ЗАГР} = \frac{P_{ЗАГР}}{\gamma_B} = \frac{9646,6}{1111,66} = 8,68 \text{ м}^3/\text{т.}$$

16. Количество щелока, циркулирующего в системе TurboFeed–уравнительный бак, при средней концентрации в нем щепы около 5 %:

$$P_5 = \frac{D \cdot (100 - 5)}{5} = \frac{1833 \cdot 95}{5} = 34827 \text{ кг/т.}$$

Объем щелока при плотности $\gamma_B = 1111,66$ кг/т составит:

$$V_5 = \frac{P_5}{\gamma_B} = \frac{34827}{1111,66} = 31,33 \text{ м}^3/\text{т.}$$

17. Количество щелока в системе «линия загрузки TurboFeed – загрузочное устройство варочного котла» при средней концентрации щепы в щелоке около 3 %:

$$P_6 = \frac{D \cdot (100 - 3)}{3} = \frac{1833 \cdot 97}{3} = 59267 \text{ кг/т.}$$

Объем щелока для данного примера при плотности $\gamma_B = 1111,66$ кг/т составит:

$$V_6 = \frac{P_6}{\gamma_B} = \frac{59267}{1111,66} = 53,31 \text{ м}^3/\text{т.}$$

18. Количество щелока от линии загрузки TurboFeed в загрузочное устройство варочного котла:

$$P_7 = P_6 - P_4 = 59267 - 5091,4 = 54175,6 \text{ кг/т.}$$

Объем щелока при плотности $\gamma_B = 1111,66$ кг/т составит:

$$V_7 = \frac{P_7}{\gamma_B} = \frac{54175,6}{1111,66} = 48,74 \text{ м}^3/\text{т}.$$

19. Количество щелока, циркулирующего через теплообменники, зависит от кратности циркуляции. В среднем кратность циркуляции при непрерывной варке целлюлозы составляет 5,5...6,5 в час. Следовательно, в час насос должен обеспечить:

$$P_{8\text{ЧАС}} = \frac{P_{Ж} \cdot 6,5 \cdot Q_{СУТ}}{24}, \text{ т/ч},$$

где $Q_{СУТ}$ – суточная производительность варочной установки по целлюлозе, т/сут.

На 1 т целлюлозы количество щелока на нагрев в теплообменники:

$$P_8 = P_{Ж} \cdot 6,5 = 6,05 \cdot 6,5 = 39,325 \text{ т/т или } 39325 \text{ кг/т}.$$

Объем щелока при плотности $\gamma_B = 1111,66 \text{ кг/т}$ составит:

$$V_8 = \frac{P_8}{\gamma_B} = \frac{36325}{1111,66} = 35,375 \text{ м}^3/\text{т}.$$

20. Количество растворенной древесины в процессе варки целлюлозы составит D_p или $G'_{орг}$, кг/т:

$$D_p = G'_{орг} = D - Ц = 1833 - 880 = 953 \text{ кг/т},$$

где D - расход древесины на варку 1 т воздушно-сухой целлюлозы, кг/т;

$Ц$ - содержание абсолютно сухой целлюлозы по ГОСТу в 1 т воздушно-сухой целлюлозы, кг/т ($Ц = 880 \text{ кг/т}$).

21. Количество черного щелока, выходящего в зону диффузионной промывки, к концу варки увеличится на количество растворенной древесины и составит V_o , т.е. объем черного щелока в результате варки.

Количество растворенной древесины составит D_p или $G'_{орг}$, кг/т. Для определения объема, занимаемого растворенной древесиной, необходимо

использовать в расчетах среднюю плотность древесного вещества $\rho_{др}$ ($\rho_{др} = 1520 - 1540$ кг/т). Тогда объем растворенной древесины ($V_{РД}$) составит

$$V_{РД} = \frac{D_p}{\rho_{др}} = \frac{953}{1520} = 0,627 \text{ м}^3/\text{т}.$$

Объем черного щелока (V_O) составит сумму объема жидкости в начале варки ($\mathcal{Ж}$) и объема растворенной древесины ($V_{РД}$):

$$V_O = \mathcal{Ж} + V_{РД} = 5,499 + 0,627 = 6,126 \text{ м}^3/\text{т}.$$

Полученный объем черного щелока V_O необходим для расчета жидкостного баланса, баланса сухих веществ при промывке целлюлозы, для определения степени отбора сухих веществ черного щелока при промывке целлюлозы (эффективности промывки η).

Масса черного щелока в результате варки составит

$$P_9 = P_{\mathcal{Ж}} + D_p = P_{\mathcal{Ж}} + G'_{орз} = 6,05 + \frac{953}{1000} = 7,003 \text{ т/т}.$$

22. Количество сухих веществ в черном щелоке (G_O , кг/т) в конце варки целлюлозы состоит из растворенной древесины (D_p или $G'_{орз}$), затраченной на варку щелочи, выраженной в собственных единицах массы (A_C), и сухих веществ (g) оборотного черного щелока, направляемого на варку с белым щелоком, например, в летнее время ($P_{2_{ЛЕТ}}$).

$$G_O = G'_{орз} + A_C + g, \text{ кг/т},$$

где $G'_{орз}$ - количество сухих веществ, перешедших в раствор из древесины в процессе варки, кг/т;

A_C - количество общей щелочи или минеральных солей в собственных единицах массы с белым щелоком на варку, кг/т;

g - количество сухих веществ с оборотным черным щелоком на варку, кг/т,

$$g = C_{ЧЩ} \cdot P_{2_{ЛЕТ}} \cdot \frac{1000}{100}, \text{ кг/т},$$

где $C_{чщ}$ - концентрация оборотного черного щелока, %; ($C_{чщ}$ зависит от условий варки);

$P_{2ЛЕТ}$ - расход черного щелока на варку в летний период, т/т.

Предположим, что в нашем примере $C_{чщ} = 16,12$ %, тогда количество сухих веществ при плотности щелока 1,143(см. физические свойства черного щелока в приложении 1).

$$g = 16,12 \cdot 1,143 \cdot \frac{1000}{100} = 185,3 \text{ кг/т.}$$

Теперь необходимо определить количество органических и минеральных веществ в $P_{2ЛЕТ}$. Для этого вычисляют в процентах соотношение минеральных и органических веществ.

Предположим, что в нашем примере сухие вещества черного щелока состоят из 65 % органических ($g_{орг}$) и 35 % минеральных веществ ($g_{мин}$), тогда

$$g_{орг} = g \cdot \frac{65}{100} = 185,3 \cdot \frac{65}{100} = 120,44 \text{ кг/т};$$

$$g_{мин} = g \cdot \frac{35}{100} = 185,3 \cdot \frac{35}{100} = 64,85 \text{ кг/т.}$$

Определим количество органических веществ в V_O

$$G_{орг} = G'_{орг} + g_{орг} = 953 + 120,44 = 1073,44 \text{ кг/т.}$$

Определим количество минеральных веществ в V_O

$$G_{мин} = A_C + g_{мин} = 478 + 64,85 = 542,85 \text{ кг/т.}$$

Общее количество органических и минеральных веществ:

$$G_O = G_{орг} + G_{мин} = 1073,44 + 542,85 = 1616,3 \text{ кг/т.}$$

Уточним процентное соотношение органических и минеральных веществ в черном щелоке после варки целлюлозы

$$\% G_{орг} = \frac{G_{орг} \cdot 100}{G_O} = \frac{1073,44 \cdot 100}{1616,3} = 66,4 \%;$$

$$\% G_{мин} = \frac{G_{мин} \cdot 100}{G_O} = \frac{542,85 \cdot 100}{1616,3} = 33,6 \%.$$

23. Концентрация сухих веществ в черном щелоке после варки ($C_{Oчщ}$):

$$C_{Oчщ} = \frac{G_O}{P_9} = \frac{1616,3}{7,003} = 230,8 \text{ кг/т черного щелока}.$$

В процентах концентрация сухих веществ в черном щелоке составит

$$C_{Oчщ} = \frac{230,8 \cdot 100}{1000} = 23,08 \%.$$

Промывка массы в котле оборотным черным щелоком из промывного отдела приводит к разбавлению отбираемого в циклоны черного щелока водой, внедрившейся в черный щелок при противоточной промывке горячей водой, подаваемой на последнюю ступень промывки целлюлозы. Количество внедрившейся воды называют фактором разбавления (Φ , м³/т). Фактор разбавления зависит от промывного оборудования, количества ступеней промывки целлюлозы и колеблется в пределах от 1,5 до 3,5 м³Н₂О на 1 т целлюлозы.

24. Количество отбираемого щелока в расширительный циклон №1:

$$W_K^1 = P_9 + \Phi, \text{ т/т}.$$

В примере расчета пусть $\Phi = 2,33$ т/т. При выполнении расчетов Φ необходимо уточнять, не принимая для своих расчетов $\Phi = 2,33$ т/т:

$$W_K^1 = P_9 + \Phi = 7,003 + 2,33 = 9,333 \text{ т/т}.$$

Концентрация отбираемого щелока в расширительный циклон №1:

$$C = \frac{G_O}{P_9 + \Phi} = \frac{1616,3}{7,003 + 2,33} = 173,2 \text{ кг/т или } 17,3 \text{ \%}.$$

25. Количество черного оборотного щелока, подаваемого насосом высокого давления, в низ котла, на промывку, на охлаждение и разбавление массы перед выгрузкой.

Вначале определяют:

- влагосодержание массы (зная концентрацию массы C_M ; обычно $C_M = 9 \dots 10 \text{ \%}$), т.е. количество влаги в массе на 1 т воздушно-сухой целлюлозы (P_{10}), т/т

$$P_{10} = \frac{100 - C_M}{C_M} = \frac{100 - 10}{10} = 9 \text{ т/т};$$

- количество оборотного черного щелока, подаваемого в зону промывки W_{II}^2 , равно количеству отбираемого щелока в расширительный циклон №1, W_K^1 :

$$W_{II}^2 = W_K^1 = 9,333 \text{ т/т};$$

- количество оборотного щелока на охлаждение и разбавление массы перед выгрузкой P_{10}^1 :

$$P_{10}^1 = P_{10} - P_9 = 9 - 7,003 = 1,997 \text{ т/т}.$$

26. Количество оборотного черного щелока, подаваемого в котел (W_1^2), составит сумму щелоков, подаваемых на промывку, на разбавление, охлаждение массы в низ котла

$$W_1^2 = W_{II}^2 + P_{10}^1 = 9,333 + 1,997 = 11,33 \text{ т/т}.$$

Рассчитанный материальный баланс необходимо представить в виде таблиц 6–9, в которых сравниваются данные прихода и расхода. В таблицах хорошо видна правильность или ошибочность произведенных расчетов. От правильности баланса зависят дальнейшие расчеты, основанные на расчетных данных материального баланса.

Проверка правильности расчета материального баланса

Таблица 6

Бункер пропарки DiamondBack – линия загрузки TurboFeed

Источники	Расчетные данные на 1 т в.-с.ц., кг/т
П р и х о д	
Со щепой	$D = 1833$
С водой в щепе	$W_{щ} = 1220$
С конденсатом от пропарки	$W_{кл} = 274,5$
TurboFeed – питающая труба	$P_5 = 34827$
Загрузочное устройство котла – система TurboFeed	$P_6 = 59267$
Всего	97422,5
Р а с х о д	
Со щепой	$D = 1833$
С водой в щепе и конденсатом	$W_{щ} + W_{кл} = 1220 + 274,5 = 1495,5$
Щелок, вытесненный в уравнивательный бак из насоса щепой	$P_4 = 5091,4$
Питающая труба – TurboFeed	$P_5 = 34827$
Щелок от TurboFeed в загрузочное устройство варочного котла	$P_7 = 54175,6$
Всего	97422,5

Таблица 7

Загрузочное устройство варочного котла

Источники	Расчетные данные на 1 т в.-с.ц., кг/т
П р и х о д	
Со щепой	$D = 1833$
С водой в щепе и конденсатом	$W_{Щ} + W_{КЛ} = 1220 + 274,5 = 1495,4$
Со щелоком насосом высокого давления	$P_{ЗАГР} = 9646,6$
Щелок от TurboFeed в загрузочное устройство котла	$P_7 = 54175$
Всего	67150
Р а с х о д	
Со щепой	$D = 1833$
С варочным щелоком	$P_{Ж} = 6050$
Циркулирующий в системе щелок	$P_6 = 59267$
Всего	67150

Таблица 8

Верхняя и нижняя зона варочного котла

Источники	Расчетные данные на 1 т в.-с.ц., кг/т
П р и х о д	
Со щепой	$D = 1833$
С варочным щелоком	$P_{Ж} = 6050$
Со щелоком, циркулирующим в системе подогрева	$P_8 = 39325$
Всего	47208
Р а с х о д	
С целлюлозой	$Ц = 880$

Окончание таблицы 8

Источники	Расчетные данные на 1 т в.-с.ц., кг/т
С черным щелоком	$P_9 = 7003$
Со щелоком, циркулирующим в системе подогрева	$P_8 = 39325$
Всего	47208

Таблица 9

Зона вытеснения отработанного щелока, противоточной промывки и охлаждения массы перед выгрузкой

Источники	Расчетные данные на 1 т в.-с.ц., кг/т
П р и х о д	
С целлюлозой	$\Pi = 880$
С черным щелоком	$P_9 = 7003$
Со слабым черным щелоком на вытеснение отработанного щелока в циклон №1	$W^1_{\text{к}} = W^2_{\text{к}} = 9333$
Со слабым черным щелоком на разбавление и охлаждение массы	$P'_{10} = 1997$
Всего	19213
Р а с х о д	
С целлюлозой	$\Pi = 880$
С черным щелоком	$P_9 = 7003$
Со щелоком на вытеснение в циклон №1	$W'_{\text{к}} = W^2_{\text{к}} = 9333$
Слабый черный щелок с охлажденной и разбавленной массой	$P'_{10} = 1997$
Всего	19213

Определение расхода пара на нагрев в общем виде

В общем виде расход тепла на нагрев (Q) определяют по формуле

$$Q = M \cdot C \cdot \Delta t, \text{ кДж},$$

где M – масса нагреваемого вещества, кг;

C – теплоемкость вещества, кДж/(кг · °С);

Δt - температурная разность, °С.

В общем виде расход пара (D) для нагрева в теплообменнике определяют по формуле

$$D = \frac{Q}{i - i_1}, \text{ кг},$$

где i - энтальпия греющего пара, кДж/кг,

i_1 - энтальпия жидкости (конденсата), кДж/кг.

В Приложении 3 приведены некоторые данные о свойствах водяного пара.

При использовании для нагрева острого пара расход пара определяют по формуле:

$$D = \frac{Q}{i}, \text{ кг},$$

где i – энтальпия греющего пара, кДж/кг.

Теплоемкости древесины и целлюлозы в целлюлозно-бумажной промышленности приняты равными 1,34 кДж/(кг · °С), теплоемкости воды и конденсатов приняты 4,19 кДж/(кг · °С), теплоемкости черных щелоков при известной концентрации сухих веществ возможно рассчитать по уравнению

$$C_{Щ} = (0,38 - 0,0052 \cdot B) \cdot 4,19 \text{ кДж/кг} \cdot \text{°С},$$

где B - концентрация сухих веществ в черном щелоке, %.

Средние теплоемкости варочного раствора в баке постоянного уровня, в линии загрузки, в пропиточной линии составляют приблизительно 3,98 кДж/(кг·°С), но по мере растворения древесины в процессе варки

увеличивается содержание растворенных органических веществ в черном щелоке, поэтому теплоемкость его снижается. В верхней зоне варки средняя величина теплоемкости составит около $3,77 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot^\circ\text{C})$, а в нижней зоне варки около $3,68 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot^\circ\text{C})$. В зоне диффузионной промывки массы в котле и в зоне разгрузке массы при разбавлении обратным, более слабым, черным щелоком теплоемкость снова увеличивается за счет увеличения содержания воды в черном щелоке и может составлять от $3,8$ до $3,95 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot^\circ\text{C})$.

Указанные выше теплоемкости можно использовать в расчетах теплового баланса варки.

Для расчета теплового баланса варки необходимо:

- обозначить температуры по всему потоку варочного цеха;
- обозначить температуры по зонам варочного аппарата;
- четко определить параметры используемого пара (температуру, энтальпию) в приложении 3;
- выписать необходимые теплоемкости для древесины, целлюлозы, щелоков (теплоемкости щелоков можно рассчитать по приведенной выше формуле или принять указанные).

В расчете теплового баланса варки целлюлозы имеются некоторые особенности, заключающиеся в том, что необходимо определять температуры щелоков после подогрева в теплообменниках; температуру щелока, отбираемого в циклон-испаритель.

Расчет баланса тепла строят таким образом:

- 1) определяют приход тепла и расход тепла, включая в расчет и искомую температуру;
- 2) по разности между расходом и приходом тепла определяют необходимое количество тепла для нагрева содержимого в котле;
- 3) определяют искомую температуру, решая равенство относительно искомой температуры.

Далее показан пример расчета теплового баланса по предлагаемой методике и по результатам материального баланса варки на основании температурного режима, выбранного в исходных данных для расчета

материального баланса непрерывной сульфатной варки целлюлозы (табл. 10 – 18).

Методика расчёта теплового баланса непрерывной модернизированной сульфатной варки целлюлозы

Метод основан на ранее произведенных расчетах в учебном пособии А.И. Новиковой.[5]

Таблица 10

Тепловой баланс TurboFeed

Источники	Расчетные данные на 1 т в.-с.ц., кДж/т
П р и х о д	
Со щепой ($t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$; $C_D = 1,34\text{ кДж}/(\text{кг}\cdot^{\circ}\text{C})$)	$E = D \cdot C_D \cdot t = 1833 \cdot 1,34 \cdot 100 = 245622$
С водой в щепе ($t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$; $C_B = 4,19\text{ кДж}/(\text{кг}\cdot^{\circ}\text{C})$)	$E_1 = W_{Щ} \cdot C_B \cdot t = 1220 \cdot 4,19 \cdot 100 = 511180$
С конденсатом из бункера пропарки ($t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$; $C_B = 4,19\text{ кДж}/(\text{кг}\cdot^{\circ}\text{C})$)	$E_2 = W_{К-ЛЕТ} \cdot C_B \cdot t = 275,4 \cdot 4,19 \cdot 100 = 115392,6$
С циркулирующим щелоком в системе TurboFeed – уравнильный бак и питающая труба ($t_1 = ?\text{ }^{\circ}\text{C}$; $C_{Щ} = 3,98\text{ кДж}/(\text{кг}\cdot^{\circ}\text{C})$)	$E_3 = P_5 \cdot C_{Щ} \cdot t_1 = 34827 \cdot 3,98 \cdot t_1 = 138611 \cdot t_1$
С циркулирующим щелоком в системе TurboFeed – загрузочное устройство ($t_{ЗАГР} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_{Щ} = 3,98\text{ кДж}/(\text{кг}\cdot^{\circ}\text{C})$)	$E_4 = P_6 \cdot C_{Щ} \cdot t_{ЗАГР} = 59267 \cdot 3,98 \cdot 100 = 23588266$
Всего	$24460461 + 138611 \cdot t_1$

Окончание таблицы 10

Источники	Расчетные данные на 1 т в.-с.ц., кДж/т
Р а с х о д	
Со щепой ($t_1 = ? \text{ }^\circ\text{C}$; $C_D = 1,34 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot^\circ\text{C})$)	$E_5 = D \cdot C_D \cdot t_1 = 1833 \cdot 1,34 \cdot t_1 = 2456 \cdot t_1$
С водой и конденсатом ($t_1 = ? \text{ }^\circ\text{C}$)	$E_6 = (W_{\text{Щ}} + W_{\text{К-ЛЕТ}}) \cdot C_B \cdot t_1 = (1220 + 275,4) \cdot 4,19 \cdot t_1 = 6266 \cdot t_1$
Со щелоком, вытесненным щепой в уравнильный бак ($t_1 = ? \text{ }^\circ\text{C}$)	$E_7 = P_4 \cdot C_{\text{Щ}} \cdot t_1 = 5091,4 \cdot 3,98 \cdot t_1 = 20263,77 \cdot t_1$
С циркулирующим щелоком в системе TurboFeed – уравнильный бак и питающая труба ($t_1 = ? \text{ }^\circ\text{C}$)	$E_8 = P_5 \cdot C_{\text{Щ}} \cdot t_1 = 34827 \cdot 3,98 \cdot t_1 = 138611 \cdot t_1$
Со щелоком загрузочное устройство – TurboFeed ($t_1 = ? \text{ }^\circ\text{C}$)	$E_9 = P_7 \cdot C_{\text{Щ}} \cdot t_1 = 54175 \cdot 3,98 \cdot t_1 = 215616,5 \cdot t_1$
Всего	$383213,27 \cdot t_1$

Температуру щепы и щелока в системе TurboFeed определяем из равенства прихода и расхода тепла

$$24460461 + 138611 \cdot t_1 = 383213,27 \cdot t_1, t_1 = 100 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Таблица 11

Тепловой баланс загрузочного устройства варочного котла

Источники	Расчетные данные на 1 т в.-с.ц., кДж/т
П р и х о д	
Со щепой ($t_1 = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_D = 1,34 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot^\circ\text{C})$)	$A = D \cdot C_D \cdot t_1 = 1833 \cdot 1,34 \cdot 100 = 245622$

Источники	Расчетные данные на 1 т в.-с.ц., кДж/т
С водой и конденсатом из бункера пропарки ($t_1 = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_B = 4,19 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{ }^\circ\text{C)}$)	$A_1 = (W_{\text{Щ}} + W_{\text{К-ЛЕТ}}) \cdot C_B \cdot t_1 = (1220 + 275,4) \cdot 4,19 \cdot 100 = 626572,6$
Со щелоком насосом высокого давления ($t_1 = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{Щ}} = 3,98 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{ }^\circ\text{C)}$)	$A_2 = P_{\text{ЗАГР}} \cdot C_{\text{Щ}} \cdot t_1 = 9646,6 \cdot 3,98 \cdot 100 = 3839347$
Со щелоком от TurboFeed в загрузочное устройство ($t_1 = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{Щ}} = 3,98 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{ }^\circ\text{C)}$)	$A_3 = P_7 \cdot C_{\text{Щ}} \cdot t_1 = 54175 \cdot 3,98 \cdot 100 = 21561650$
Всего	26273191
Р а с х о д	
Со щепой	$A_4 = D \cdot C_D \cdot t_2 = 1833 \cdot 1,34 \cdot t_2 = 2456 \cdot t_2$
С варочным щелоком (варочная жидкость)	$A_5 = P_{\text{Ж}} \cdot C_{\text{Щ}} \cdot t_2 = 6050 \cdot 3,98 \cdot t_2 = 24079 \cdot t_2$
С циркулирующим щелоком в системе TurboFeed – загрузочное устройство	$A_6 = P_6 \cdot C_{\text{Щ}} \cdot t_2 = 59267 \cdot 3,98 \cdot t_2 = 235882,66 \cdot t_2$
Всего	$262417,66 \cdot t_2$

Из равенства прихода и расхода тепла определяем температуру в загрузочном устройстве

$$26273191 = 262417,66 \cdot t_2, t_2 = 100,1 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Таблица 12

Тепловой баланс верхней зоны варки в варочном котле

Источники	Расчетные данные на 1 т в.-с.ц., кДж/т
П р и х о д	
Со щепой ($t_2 = 100,1 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_D = 1,34 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{ }^\circ\text{C)}$)	$B = D \cdot C_D \cdot t_2 = 1833 \cdot 1,34 \cdot 100,1 = 245867,6$
С варочным щелоком (варочная жидкость)	$B_1 = P_Ж \cdot C_{Щ} \cdot t_2 = 6050 \cdot 3,98 \cdot 100,1 = 2410308$
С циркулирующим через теплообменники щелоком ($t_3 = ? \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{1Щ} = 3,87 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{ }^\circ\text{C)}$)	$B_2 = P_8 \cdot C_{1Щ} \cdot t_3 = 39325 \cdot 3,87 \cdot t_3 = 152187,75 \cdot t_3$
Всего	$2656175,6 + 152187,75 \cdot t_3$
Р а с х о д	
Со щепой ($t_{\text{ВЕРХ}} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$)	$B_3 = D \cdot C_D \cdot t_{\text{ВЕРХ}} = 1833 \cdot 1,34 \cdot 150 = 368433$
Со щелоком ($t_{\text{ВЕРХ}} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{Щ}^1 = 3,87 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{ }^\circ\text{C)}$)	$B_4 = P_Ж \cdot C_{Щ}^1 \cdot t_{\text{ВЕРХ}} = 6050 \cdot 3,87 \cdot 150 = 3512025$
С циркулирующим щелоком на теплообмен ($t_{\text{ВЕРХ}} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$)	$B_5 = P_8 \cdot C_{Щ}^1 \cdot t_{\text{ВЕРХ}} = 39325 \cdot 3,87 \cdot 150 = 22828162$
Всего	26708620

Из равенства прихода и расхода тепла определяем температуру циркулирующего подогретого щелока

$$2656175,6 + 152187,75 \cdot t_3 = 26708620, \quad t_3 = 158,04 \text{ }^\circ\text{C}.$$

**Определение расхода пара, потребляемого
в теплообменниках для подогрева варочного раствора**

Количество тепла, поступающего в верхнюю зону варки с циркулирующим щелоком:

$$Q_1 = P_8 \cdot C_{Щ}^1 \cdot t_3 = 39325 \cdot 3,87 \cdot 158,04 = 24051752 \text{ кДж/т.}$$

Количество тепла с циркулирующим через теплообменники щелоком:

$$Q_2 = P_8 \cdot C_{Щ}^1 \cdot t_{ВЕРХ} = 39325 \cdot 3,87 \cdot 150 = 22828162 \text{ кДж/т.}$$

Количество тепла, сообщаемое циркулирующему щелоку верхней зоны варки:

$$Q_3 = Q_1 - Q_2 = 24051752 - 22828162 = 1223590 \text{ кДж/т.}$$

Расход пара, поступающего в теплообменники:

$$D_3 = \frac{Q_3}{i - i_1} = \frac{1223590}{2780 - 150 \cdot 4,19} = 568,7 \text{ кг/т.}$$

где i – энтальпия греющего пара (i при давлении 1,1 МПа составляет 2780 кДж/кг),

i_1 – энтальпия конденсата ($i_1 = t_{ВЕРХ} \cdot C_B = 150 \cdot 4,19$).

Таблица 13

Тепловой баланс нижней зоны варки

Источники	Расчетные данные на 1 т в.-с.ц., кДж/т
П р и х о д	
Со щепой ($t_3 = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_D = 1,34 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{ }^\circ\text{C)}$)	$G = D \cdot C_D \cdot t_3 = 1833 \cdot 1,34 \cdot 150 = 368433$

Источники	Расчетные данные на 1 т в.-с.ц., кДж/т
С варочным щелоком (варочная жидкость) ($t_3 = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{щ}}^1 = 3,87 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{ }^\circ\text{C)}$)	$G_1 = P_{\text{ж}} \cdot C_{\text{щ}}^1 \cdot t_3 = 6050 \cdot 3,87 \cdot 150 = 3512025$
С циркулирующим щелоком из подогревателя ($t_4 = ? \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{щ}}^2 = 3,8 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{ }^\circ\text{C)}$)	$G_2 = P_8 \cdot C_{\text{щ}}^2 \cdot t_4 = 39325 \cdot 3,8 \cdot t_4 = 149435 \cdot t_4$
Всего	$3880458 + 149435 \cdot t_4$
Р а с х о д	
Со щепой ($t_{\text{НИЖ}} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$)	$G_3 = D \cdot C_{\text{д}} \cdot t_{\text{НИЖ}} = 1833 \cdot 1,34 \cdot 160 = 392995$
Со щелоком ($t_{\text{НИЖ}} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{щ}}^2 = 3,8 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{ }^\circ\text{C)}$)	$G_4 = P_{\text{ж}} \cdot C_{\text{щ}}^2 \cdot t_{\text{НИЖ}} = 6050 \cdot 3,8 \cdot 160 = 3678400$
С циркулирующим на подогрев щелоком ($t_{\text{НИЖ}} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$)	$G_5 = P_8 \cdot C_{\text{щ}}^2 \cdot t_{\text{НИЖ}} = 39325 \cdot 3,8 \cdot 160 = 23909600$
Всего	27980995

Из равенства прихода и расхода тепла определяем температуру циркулирующего подогретого щелока

$$3880458 + 149435 \cdot t_4 = 27980995; \quad t_4 = 161,27 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Расход тепла на подогрев щелока в нижней зоне варки при температуре t_4 составляет:

$$Q_4 = P_8 \cdot C_{\text{щ}}^2 \cdot t_4 = 39325 \cdot 3,8 \cdot 161,27 = 24099382 \text{ кДж/т}.$$

Количество тепла, пришедшего со щелоком в подогреватель:

$$Q_5 = P_8 \cdot C_{\text{щ}}^2 \cdot t_{\text{НИЖ}} = 39325 \cdot 3,8 \cdot 160 = 23909600 \text{ кДж/т}.$$

Количество тепла, сообщаемое циркулирующему щелоку в нижней зоне варки:

$$Q_6 = Q_4 - Q_5 = 24099382 - 23909600 = 189782 \text{ кДж/т}.$$

Расход пара, поступающего в теплообменники:

$$D_4 = \frac{Q_6}{i - i_1} = \frac{189782}{2780 - 160 \cdot 4,19} = 89,96 \text{ кг/т.}$$

Таблица 14

Тепловой баланс вытеснения щелока в циклон №1
в разгрузочной зоне варочного котла

Источники	Расчетные данные на 1 т в.-с.ц., кДж/т
1	2
П р и х о д	
С целлюлозой ($t_{\text{НИЖ}} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{Ц}} = 1,34 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{ }^\circ\text{C)}$)	$M = \text{Ц} \cdot C_{\text{Ц}} \cdot t_{\text{НИЖ}} = 880 \cdot 1,34 \cdot 160 = 188672$
Со щелоком ($t_{\text{НИЖ}} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{Щ}}^3 = 3,69 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{ }^\circ\text{C)}$)	$M_1 = P_9 \cdot C_{\text{Щ}}^3 \cdot t_{\text{НИЖ}} = 7003 \cdot 3,69 \cdot 160 = 4134571$
Со слабым черным щелоком из промывного отдела ($t_{\text{СЛ}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{СЛЩ}} = 3,98 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{ }^\circ\text{C)}$)	$M_2 = W_1^2 \cdot C_{\text{СЛЩ}} \cdot t_{\text{СЛ}} = 11330 \cdot 3,98 \cdot 75 = 3382005$
Всего	7705248
Р а с х о д	
С целлюлозой ($t_{\text{М}} = 90 \text{ }^\circ\text{C}$)	$M_3 = \text{Ц} \cdot C_{\text{Ц}} \cdot t_{\text{М}} = 880 \cdot 1,34 \cdot 90 = 106128$
Со щелоком ($t_{\text{М}} = 90 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{ЩМ}} = 3,8 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{ }^\circ\text{C)}$)	$M_4 = P_{10} \cdot C_{\text{ЩМ}} \cdot t_{\text{М}} = 9000 \cdot 3,8 \cdot 90 = 3078000$
Со щелоком в циклон №1 ($t_5 = ?$ $^\circ\text{C}$; $C_{\text{Щ}}^3 = 3,77 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{ }^\circ\text{C)}$)	$M_5 = W_{\text{К}}^1 \cdot C_{\text{Щ}}^3 \cdot t_5 = 9333 \cdot 3,77 \cdot t_5 = 35185,4 \cdot t_5$
Всего	$3184128 + 35185,4 \cdot t_5$

Температура щелока, вытесненного в циклон №1:

$$7705248 = 3184128 + 35185,4 \cdot t_5; \quad t_5 = 128,49 \text{ }^\circ\text{C.}$$

Итоги теплового баланса варки целлюлозы при использовании свежего пара для пропарки щепы в бункере.

1) В зимний период:

$$D_{\text{ЗИМ}} = D_1 + D_3 + D_4 = 584 + 568,7 + 89,96 = 1242,66 \text{ кг/т.}$$

С учетом теплотерь теплоотдачей котла в рабочее помещение варочного цеха или в окружающую среду расход пара увеличится на 1...3 % в зависимости от времени года и региона.

Расход пара зимой составит на 3 % больше, т.е.

$$D_{\text{ЗИМ}} = 1242,66 \cdot 1,03 = 1279,87 \text{ кг/т.}$$

2) В летний период:

$$D_{\text{ЛЕТ}} = D_2 + D_3 + D_4 = 326,4 + 568,7 + 89,96 = 985,06 \text{ кг/т,}$$

а с учетом теплотерь расход пара возрастет приблизительно на 2 % и составит:

$$D_{\text{ЛЕТ}} = 985,06 \cdot 1,02 = 1004,7 \text{ кг/т.}$$

Определение количества паров вскипания в циклоне №1, если щелок, вытесненный в циклон, охлаждается до 105 °С ($t_{\text{Ц}}^1$):

$$D_5 = \frac{W_K^1 \cdot C_{\text{Щ}}^3 \cdot (t_5 - t_{\text{Ц}}^1)}{i_{\text{Ц}}^1} = \frac{9333 \cdot 3,77 \cdot (128,49 - 105)}{2244} = 368,3 \text{ кг/т,}$$

где $i_{\text{Ц}}^1$ – теплота парообразования в циклоне №1 при 105 °С.

Количество черного щелока, выходящего из циклона №1 в циклон №2:

$$P_{11} = W_K^1 - D_5 = 9333 - 368,3 = 8964,7 \text{ кг/т.}$$

Определение количества паров вскипания в циклоне №2 при снижении температуры до 100 °С ($t_{\text{Ц}}^2$):

$$D_6 = \frac{P_{11} \cdot C_{\text{Щ}}^3 \cdot (t_{\text{Ц}}^2 - 100)}{i_{\text{Ц}}^2} = \frac{8964,7 \cdot 3,77 \cdot (105 - 100)}{2258} = 74,8 \text{ кг/т,}$$

где $i_{\text{Ц}}^2$ – теплота парообразования при 100 °С.

Количество черного щелока, выходящего из циклона №2 в систему регенерации и в оборот на варку целлюлозы (используемый щелок):

$$P_{12} = P_{11} - D_6 = 8964,7 - 74,8 = 8889,9 \text{ кг/т.}$$

Определение расхода пара на варку целлюлозы при использовании паров вскипания черного щелока из циклона №1 для пропарки щепы в бункере типа Diamondback представлено в табл. 15, 17, а материальный баланс в табл. 16, 18. Расчеты выполнены для зимнего и летнего периода работы варочного цеха.

Таблица 15

Тепловой баланс пропарки щепы в бункере в зимний период

Источники	Расчетные данные на 1 т в.-с.ц., кДж/т
П р и х о д	
Со щепой ($t_{\text{ЗИМ}} = -10 \text{ }^\circ\text{C}$; $C_{\text{Д}} = 1,34 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{ }^\circ\text{C)}$)	$Y = D \cdot C_{\text{Д}} \cdot t_{\text{ЗИМ}} = 1833 \cdot 1,34 \cdot (-10) = -24562,2$
С водой в щепе ($t_{\text{ЗИМ}} = -10 \text{ }^\circ\text{C}$; $C_{\text{ЛЕД}} = 2,1 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{ }^\circ\text{C)}$)	$Y_1 = W_{\text{Щ}} \cdot C_{\text{ЛЕД}} \cdot t_{\text{ЗИМ}} = 1220 \cdot 2,1 \cdot (-10) = -25620$
С парами вскипания из циклона №1 ($i_5 = 2244 \text{ кДж/кг}$)	$Y_2 = D_5 \cdot i_5 = 368,3 \cdot 2244 = 826465$
Со свежим паром давлением 0,35 МПа ($i_{\text{П}} = 2732 \text{ кДж/кг}$, $D_7 = ?$)	$Y_3 = D_7 \cdot i_{\text{П}} = D_7 \cdot 2732 = 2732 \cdot D_7$
Всего	$776283 + 2732 \cdot D_7$
Р а с х о д	
Со щепой ($t_{\text{ПР}} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$)	$Y_4 = D \cdot C_{\text{Д}} \cdot t_{\text{ПР}} = 1833 \cdot 1,34 \cdot 100 = 245622$
С водой в щепе ($t_{\text{ПР}} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$; $\Sigma t = 100 + 10 \cdot \text{ }^\circ\text{C} = 110 \cdot \text{ }^\circ\text{C}$)	$Y_5 = W_{\text{Щ}} \cdot C_{\text{В}} \cdot \Sigma t = 1220 \cdot 4,19 \cdot 110 = 562298$

Источники	Расчетные данные на 1 т в.-с.ц., кДж/т
С паровоздушной смесью в терпентинный конденсатор уходит паров вскипания около 50 кг/т целлюлозы при энтальпии $i_5 = 2244$ кДж/кг	$Y_6 = 50 \cdot i_5 = 50 \cdot 2244 = 112200$
С конденсатом в зимний период ($t_{\text{ПР}} = 100$ °С)	$Y_7 = W_{\text{КЗИМ}} \cdot C_{\text{В}} \cdot t_{\text{ПР}} = 534 \cdot 4,19 \cdot 100 = 223746$
С конденсатом свежего пара ($D_7 = ?$; $t_{\text{ПР}} = 100$ °С)	$Y_8 = D_7 \cdot C_{\text{В}} \cdot t_{\text{ПР}} = D_7 \cdot 4,19 \cdot 100 = 419 \cdot D_7$
Всего	$1143866 + 419 \cdot D_7$

Определим расход свежего пара на пропарку щепы в бункере в зимний период D_7 .

$$776283 + 2732 \cdot D_7 = 1143866 + 419 \cdot D_7; \quad D_7 = 158,92 \text{ кг/т.}$$

Таблица 16

Материальный баланс бункера пропарки щепы в зимний период

Источники	Расчетные данные на 1 т в.-с.ц., кг/т
П р и х о д	
Со щепой	$D = 1833$
С водой в щепе	$W_{\text{Щ}} = 1220$
С парами вскипания из циклона №1	$D_5 = 368,3$
Со свежим паром	$D_7 = 158,92$
Всего	3580,22
Р а с х о д	
Со щепой	$D = 1833$

Окончание таблицы 16

Источники	Расчетные данные на 1 т в.-с.ц., кг/т
С водой в щепе	$W_{\text{Щ}} = 1220$
С паром и паровоздушной смесью в терпентинный конденсатор	$D_5 + D_7 - W_{\text{КЗИМ}} = 368,3 + 158,92 - 534 = -6,78$
С конденсатом, образовавшимся в зимний период	$W_{\text{КЗИМ}} = 534$
Всего	3580,22

Таблица 17

Тепловой баланс пропарки щепы в бункере в летний период при использовании паров вскипания из циклона №1

Источники	Расчетные данные на 1 т в.-с.ц., кДж/т
П р и х о д	
Со щепой ($t_{\text{ЛЕТ}} = 15 \text{ }^\circ\text{C}$)	$X = D \cdot C_{\text{Д}} \cdot t_{\text{ЛЕТ}} = 1833 \cdot 1,34 \cdot 15 = 36843,3$
С водой в щепе	$X_1 = W_{\text{Щ}} \cdot C_{\text{В}} \cdot t_{\text{ЛЕТ}} = 1220 \cdot 4,19 \cdot 15 = 76677$
С парами вскипания	$X_2 = D_5 \cdot i_5 = 368,3 \cdot 2244 = 826465,2$
Со свежим паром давлением 0,35 МПа, $D_8 = ?$	$X_3 = D_8 \cdot i_{\text{П}} = D_8 \cdot 2732 = 2732 \cdot D_8$
Всего	$939985,5 + 2732 \cdot D_8$
Р а с х о д	
Со щепой ($t_{\text{ПР}} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$)	$X_1 = D \cdot C_{\text{Д}} \cdot t_{\text{ПР}} = 1833 \cdot 1,34 \cdot 100 = 245622$
С водой в щепе ($t_{\text{ПР}} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$)	$X_5 = W_{\text{Щ}} \cdot C_{\text{В}} \cdot t_{\text{ПР}} = 1220 \cdot 4,19 \cdot 100 = 511180$

Источники	Расчетные данные на 1 т в.-с.ц., кДж/т
С парами вскипания и паровоздушной смесью в терпентинный конденсатор	$X_6 = 50 \cdot i_5 = 50 \cdot 2244 = 112200$
С конденсатом в летний период	$X_7 = W_{\text{КЛ}} \cdot C_{\text{В}} \cdot t_{\text{ПР}} = 275,4 \cdot 4,19 \cdot 100 = 115392,6$
Свежего пара $D_8 = ?$	$X_8 = D_8 \cdot C_{\text{В}} \cdot t_{\text{ПР}} = D_8 \cdot 4,19 \cdot 100 = 419 \cdot D_8$
Всего	$984394,6 + 419 \cdot D_8$

Определим D_8 , т.е. расход пара на пропарку щепы в бункере в летний период:

$$939985,5 + 2732 \cdot D_8 = 984394,6 + 419 \cdot D_8; D_8 = 19,2 \text{ кг/т.}$$

Таблица 18

Материальный баланс бункера пропарки щепы в летний период

Источники	Расчетные данные на 1 т в.-с.ц., кг/т
П р и х о д	
Со щепой	$D = 1833$
С водой в щепе	$W_{\text{Щ}} = 1220$
С парами вскипания	$D_5 = 368,3$
Со свежим паром	$D_8 = 19,2$
Всего	3440,5
Р а с х о д	
Со щепой	$D = 1833$
С водой в щепе	$W_{\text{Щ}} = 1220$
С паром и паровоздушной смесью в терпентинный конденсатор	$D_5 + D_8 - W_{\text{КЛЕТ}} = 368,3 + 19,2 - 275,4 = 112,1$
С конденсатом, образовавшимся в летний период	$W_{\text{КЛЕТ}} = 275,4$
Всего	3440,5

**Итоги теплового баланса варки целлюлозы при использовании
для пропарки щепы паров вскипания черного щелока,
отбираемого в циклон №1**

1) В зимний период

$$D'_{ЗИМ} = D_7 + D_3 + D_4 = 158,92 + 568,7 + 89,96 = 817,58 \text{ кг/т.}$$

С учетом теплотерь расход пара в зимний период составит:

$$D'_{ЗИМ} = 817,58 \cdot 1,03 = 842,1 \text{ кг/т.}$$

2) В летний период

$$D'_{ЛЕТ} = D_8 + D_3 + D_4 = 19,2 + 568,7 + 89,96 = 678 \text{ кг/т.}$$

С учетом теплотерь расход пара на варку 1 т воздушно-сухой целлюлозы в летний период составит:

$$D'_{ЛЕТ} = 678 \cdot 1,02 = 692 \text{ кг/т.}$$

Пары вскипания содержат органические соединения, количество и состав которых зависит от породы древесины, от состава варочного раствора, от условий варки. Средняя величина органических веществ в парах вскипания находится в пределах 18...20 кг/т, следовательно, в сухом остатке отбираемого щелока, органическая часть уменьшится на 18...20 кг/т. Останется органических веществ

$$P_{орг} = G_{орг} - 20 = 1073,44 - 20 = 1053,44 \text{ кг/т.}$$

Определение концентрации используемого щелока (C_1 , кг/т)

$$C_1 = \frac{G_O - P_{ВС}}{P_{12}} = \frac{1616,3 - 20}{8,871} = 180 \text{ кг/т (18 \%)},$$

где $P_{ВС}$ – количество органических веществ, содержащихся в парах вскипания, кг/т воздушно-сухой целлюлозы.

Определение количества черного щелока, направляемого на выпарку ($M_{СЛ}$):

$$M_{СЛ} = P_{12} - P_{2,ЛЕТ} = 8,871 - 1,1446 = 7,726 \text{ т/т.}$$

Определение количества сухих веществ, содержащихся в массе слабого черного щелока, направляемого на выпарную станцию:

$$G = C_1 \cdot M_{СЛ} = 180 \cdot 7,726 = 1390,75 \text{ кг/т.}$$

Технологические расчёты основного оборудования варочного цеха

Расчеты выполняют на основании величин, полученных при расчете материального и теплового балансов варки целлюлозы.

1. Бункер для создания запаса щепы перед варочной установкой.

Объем бункера

$$V_{б} = \tau \cdot V_{щч}, \text{ м}^3,$$

где τ - время хранения щепы в бункере, ч (обычно $\tau = 8 \dots 24$ ч);

$V_{щч}$, - часовое потребление щепы варочной установкой, $\text{м}^3/\text{ч}$

$$V_{щч} = V_{щ} \cdot \frac{Q_{сут}}{24}, \text{ м}^3.$$

2. Бункер пропарки щепы и его объем.

$$V_{б} = \frac{V_{щч} \cdot \tau}{60}, \text{ м}^3,$$

где τ - время нахождения щепы в бункере пропарки щепы, мин ($\tau = 20$ мин.).

3. Дозатор щепы.

Требуемая емкость карманов дозатора щепы

$$V_{Д} = \frac{D \cdot Q_{сут}}{\tau \cdot q \cdot \psi \cdot n}, \text{ м}^3,$$

где D - расход абсолютно сухой древесины на варку 1 т воздушно-сухой целлюлозы, кг/т;

$Q_{сут}$ - суточная производительность варочной установки, т/сут;

τ - число минут в сутках; $\tau = 24 \cdot 60$ мин.;

q - насыпная масса щепы, $\text{кг}/\text{м}^3$;

ψ - степень заполнения карманов щепой ($\psi = 0,7 \dots 0,75$ по данным исследований);

n - число оборотов ротора дозатора, об/мин ($n = 10 \dots 20$ об/мин).

4. Уравнительный резервуар предназначен для приема вытесненного щепой щелока из питающей трубы и поддержания постоянного уровня щелока в питающей трубе. Объем уравнительного резервуара зависит от производительности варочной установки, от степени заполнения и времени запаса. Обычно запас создается на 2...3 мин.

$$V_{ур} = \frac{V_{выт} \cdot \tau \cdot Q_{сут}}{24 \cdot 60 \cdot \psi}, \text{ м}^3,$$

где $V_{выт}$ – объем щелока, вытесненного из трубы, м³/т;

τ – время запаса вытесненного щелока, мин ($\tau = 2 \dots 3$ мин);

$Q_{сут}$ - суточная производительность варочной установки, т/сут;

ψ - степень заполнения резервуара щелоком ($\psi = 0,5$);

$24 \cdot 60$ – число минут в сутках.

5. Питательная труба выбирается конструктивно и служит для транспортировки щепы из дозатора в систему TurboFeed.

6. Расчет полезной емкости варочного аппарата производят по зонам с учетом продолжительности пребывания щепы или массы в каждой зоне ($\tau_{мин}$), степени заполнения ψ , суточной производительности установки $Q_{сут}$, т/сут, расхода древесины на варку одной тонны воздушно-сухой целлюлозы D , кг/т, содержания абсолютно-сухой древесины в 1 м³, плотности древесины ρ_d , кг/м³.

Необходимо выбирать диаметры варочного аппарата, исходя из суточной производительности по варке целлюлозы, используя литературные источники, фирменные или производственные данные.

Зона подогрева или зона заварки (верхняя зона варки). В зоне заварки средний выход целлюлозы составляет около 75 %, коэффициент заполнения возрастает на 15 %, т.е. $\psi = 0,44 + 0,44 \cdot 0,15 = 0,506$ пл. м³/м³ котла.

Объем зоны заварки составит:

$$V_{\text{под}} = \frac{D \cdot 75 \cdot Q_{\text{сум}} \cdot \tau_1}{24 \cdot 60 \cdot \psi \cdot \rho_{\text{д}} \cdot 100}, \text{ м}^3,$$

где τ_1 – продолжительность заварки, мин ($\tau_1 = 60 \dots 90$ мин).

Высота верхней зоны варки:

$$H_1 = \frac{4 \cdot V_{\text{под}}}{\pi \cdot D_{\text{под}}^2}, \text{ м},$$

где $D_{\text{под}}$ – диаметр данной секции котла, м (см. оборудование для непрерывной варки целлюлозы).

Зона варки (нижняя зона варки).

Объем, занимаемый волокном целлюлозы:

$$V_{\text{ВАРЦ}} = \frac{D \cdot B \cdot Q_{\text{сум}} \cdot \tau_2}{1550 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 100}, \text{ м}^3,$$

где 1550 – плотность целлюлозы, кг/м³.

B – выход целлюлозы, %;

τ_2 – продолжительность варки, мин ($\tau_2 = 90 \dots 160$ мин).

Объем, занимаемый щелоком:

$$V_{\text{ВАРЩ}} = \frac{P_9 \cdot Q_{\text{сум}} \cdot \tau_2}{24 \cdot 60 \cdot \gamma}, \text{ м}^3,$$

где P_9 – масса щелока к концу варки, т/т;

γ – плотность щелока, $\gamma = 1,1$ т/м³ (величина переменная).

Объем зоны варки равен сумме объемов жидкости и волокна:

$$V_{\text{ВАР}} = V_{\text{ВАРЩ}} + V_{\text{ВАРЦ}} = \frac{P_9 \cdot Q_{\text{сум}} \cdot \tau_2}{24 \cdot 60 \cdot \gamma} + \frac{D \cdot B \cdot Q_{\text{сум}} \cdot \tau_2}{1550 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 100}, \text{ м}^3.$$

Высота нижней зоны варки:

$$H_2 = \frac{4 \cdot V_{\text{ВАР}}}{\pi \cdot D_{\text{ВАР}}^2}, \text{ м}.$$

где $D_{ВАР}$ – диаметр зоны варки, м (см. оборудование для непрерывной варки целлюлозы).

Зона выгрузки массы.

Объем целлюлозы:

$$V_{ВЫГР.Ц} = \frac{0,88 \cdot Q_{сум} \cdot \tau_3 \cdot 1000}{1550 \cdot 24 \cdot 60}, \text{ м}^3.$$

Объем щелока:

$$V_{ВЫГР.Щ} = \frac{W_1^2 \cdot Q_{сум} \cdot \tau_3}{24 \cdot 60 \cdot \gamma_1}, \text{ м}^3,$$

где W_1^2 – масса щелока, уходящего с целлюлозой из котла, т/т;

τ_3 – продолжительность пребывания массы в зоне выгрузки, мин (около 20 – 30 мин);

γ_1 – плотность щелока из промывного отдела (см. табл. 29).

Объем зоны выгрузки:

$$V_{ВЫГР} = \frac{880 \cdot Q_{сум} \cdot \tau_3}{1550 \cdot 24 \cdot 60} + \frac{W_1^2 \cdot Q_{сум} \cdot \tau_3}{24 \cdot 60 \cdot \gamma_1}, \text{ м}^3.$$

Высота зоны выгрузки:

$$H_3 = \frac{4 \cdot V_{ВЫГР}}{\pi \cdot D_{ВЫГР}^2}, \text{ м},$$

где $D_{ВЫГР}$ – диаметр зоны выгрузки, м (см. оборудование варочной установки).

Общий объем варочного аппарата

$$V_{КОТЛА} = V_{ПОД} + V_{ВАР} + V_{ВЫГР}, \text{ м}^3.$$

Общая высота варочного аппарата

$$H_{КОТЛА} = H_1 + H_2 + H_3, \text{ м}.$$

Центральные циркуляционные трубы, смонтированные концентрично друг друга ("труба в трубе"), проходят по вертикальной оси котла. Длины и диаметры труб приняты из расчета обеспечения подачи требуемого количества циркулирующих щелоков в соответствующие зоны. По наружной трубе - в зону подогрева (в верхнюю зону варки); по первой средней трубе - в нижнюю зону варки; по внутренней трубе предусмотрена возможность подачи щелока в нижнюю зону.

7. Расширительные циклоны (циклоны-испарители) предназначены для выделения пара из щелока, отбираемого из котла.

Верхний расширительный циклон предназначен для выделения пара низкого давления путем свободного расширения горячего щелока, вытесняемого из котла подаваемым в котел щелоком на варку и промывку целлюлозы.

Объем верхнего расширительного циклона (циклона №1) зависит от количества отбираемого щелока (W_k^1), от степени заполнения циклона щелоком ($\psi = 0,3$) и от продолжительности пребывания щелока в циклоне ($\tau = 6...8$ мин):

$$V_{ЦИКЛ_1} = \frac{W_k^1 \cdot \tau \cdot Q_{сут}}{24 \cdot 60 \cdot \psi \cdot \gamma}, \text{ м}^3,$$

где W_k^1 - количество отбираемого щелока, т/т;

γ - плотность щелока, т/м³ (табл. 29).

Объем нижнего расширительного циклона (циклон №2):

$$V_{ЦИКЛ_2} = \frac{P_{11} \cdot \tau \cdot Q_{сут}}{24 \cdot 60 \cdot \psi \cdot \gamma}, \text{ м}^3,$$

где γ - плотность черного щелока (плотность черного щелока определить по концентрации сухих веществ при соответствующей температуре, используя расчетные данные и литературу в приложении 1)

P_{11} - количество черного щелока, перепускаемое в нижний циклон, т/т.

8. Мельницы дисковые с усиленной гарнитурой устанавливают на линии выдувки массы для предварительного сепарирования непровара при

варке жесткой целлюлозы и целлюлозы высокого выхода. Выбирают по $Q_{сут}$.

9. *Выдувной резервуар* предназначен для приема и аккумуляции массы из котла перед подачей ее на промывку.

Объем выдувного резервуара зависит от производительности варочной установки $Q_{сут}$, от концентрации массы $C_{вых}$ ($C_{вых} = 8...12\%$), от продолжительности пребывания массы в выдувном резервуаре τ ($\tau = 2...4$ ч), от степени заполнения ψ резервуара массой ($\psi = 0,7$).

Объем цилиндрической части выдувного резервуара $V_{ц}$ при τ -часовом запасе массы составит

$$V_{ц} = \frac{W_1^2 \cdot Q_{сут} \cdot \tau}{24 \cdot \psi \cdot \gamma} + \frac{0,88 \cdot Q_{сут} \cdot \tau \cdot 1000}{1550 \cdot 24 \cdot \psi}, \text{ м}^3.$$

При диаметре выдувного резервуара D высота цилиндрической части

$$H_1 = \frac{4 \cdot V_{ц}}{\pi \cdot D^2}, \text{ м.}$$

Высота конической части h выдувного резервуара будет равна

$$h = \frac{D \cdot \operatorname{tg} 60^\circ}{2} = \frac{D \cdot \sqrt{3}}{2}, \text{ м,}$$

где 60° – угол нижнего конуса выдувного резервуара.

Высоту верхнего конуса обычно принимают $h_1 = 1,5 \div 2$ м, общая высота выдувного резервуара H равна:

$$H = H_1 + h + h_1, \text{ м.}$$

Общий объем резервуара

$$V_{общ} = V_{ц} + V_{н} + V_{в}, \text{ м}^3,$$

где $V_{н}$ – объем нижней конической части резервуара, м^3 ;

$V_{в}$ – объем верхней конической усеченной части резервуара, м^3 .

$$V_{общ} = \pi R^2 H_1 + \frac{1}{3} \pi R^2 h + \frac{1}{3} \pi h_1 (R^2 + R_1^2 + R_1 R), \text{ м}^3.$$

где R_1 – радиус усеченной части верхнего конуса выдувного резервуара.

Мощность двигателей и тип мешального устройства для перемешивания массы в нижней части выдувного резервуара необходимо выбирать, исходя из объема V_H и концентрации массы в нижней части резервуара после разбавления щелоком из промывного отдела.

10. Размеры *диффузора непрерывного действия*, работающего при атмосферном давлении.

Основной размер – это диаметр цилиндрической части диффузора $d_{Ц}$

$$d_{Ц} = \sqrt{\frac{4 \cdot Q_D}{\pi \cdot V_D}}, \text{ м}; \quad Q_D = \frac{Q_{сут} \cdot (100 - C)}{C \cdot 24 \cdot 60}, \text{ м}^3/\text{мин},$$

где Q_D – объемная производительность, м^3 массы/мин;

C – концентрация массы, %, обычно $C = 10$ %;

V_D – скорость массы в диффузоре ($V_D = 0,1$ м/мин при высоте сит 1 м), м/мин.

Расстояние между ситами диффузора, работающего при атмосферном давлении, составляет $\delta = 225 \div 250$ мм, поэтому число сит зависит от $d_{Ц}$.

11. *Подогреватели для циркулирующего* на подогрев *варочного раствора* можно подобрать по рассчитанному объему варочного котла ($V_{котла}$). Известно, что на 1 м^3 варочного котла необходимо иметь $0,8 - 1,0 \text{ м}^2$ поверхности теплообмена в рабочем цикле и запасную поверхность теплообмена, составляющую не менее 50 % рабочей поверхности теплообмена.

Расчёт мощности электродвигателей для привода насосов варочной установки

Для расчета мощности насосов необходимо знать напор насоса. Напор насоса зависит от давления в аппарате, от высоты подачи в аппарат, от сопротивления в трубопроводах.

Вначале необходимо рассчитать напор насоса.

Насос высокого давления для подачи варочного щелока в загрузочное устройство из уравнивающего бака.

Производительность насоса

$$П_1 = \frac{V_{загр} \cdot Q_{сут}}{24}, \text{ м}^3/\text{ч},$$

где $V_{загр}$ – объем щелока, подаваемого насосом высокого давления в загрузочное устройство, $\text{м}^3/\text{т}$, в летний и зимний период;

$Q_{сут}$ - производительность по воздушно-сухой целлюлозе, $\text{т}/\text{сут}$.

Мощность электродвигателя для привода насоса

$$N_1 = \frac{П_1 \cdot H_1 \cdot \gamma_1}{3600 \cdot 102 \cdot \eta} \cdot K_3, \text{ кВт},$$

где H_1 – напор насоса высокого давления для подачи в загрузочное устройство варочного раствора, м (от 150 до 200 м), необходимо рассчитать;

γ_1 – плотность щелока, $\gamma_1 = 1140 - 1150 \text{ кг}/\text{м}^3$;

η – общий коэффициент полезного действия насоса (0,4...0,9 - повышается с увеличением производительности насоса);

K_3 - коэффициент запаса, $K_3 = 1,15 \dots 1,20$.

Насос высокого давления для подачи черного щелока в низ варочного аппарата на промывку целлюлозы, на разбавление и охлаждение массы в разгрузочном устройстве перед выдувкой.

Производительность насоса

$$П_2 = \frac{W_1^2 \cdot Q_{сут}}{24 \cdot \gamma_2}, \text{ м}^3/\text{ч},$$

где W_1^2 - объем черного щелока, $\text{м}^3/\text{т}$.

Мощность электродвигателя для привода насоса

$$N_2 = \frac{P_2 \cdot H_2 \cdot \gamma_2}{3600 \cdot 102 \cdot \eta} \cdot K_3, \text{ кВт},$$

где H_2 – напор насоса высокого давления для подачи черного щелока в низ котла (от 150 до 200 м), м, необходимо рассчитать учитывая давление в котле, высоту котла, потери напора;

γ_2 – плотность щелока зависит от условий промывки массы, $\gamma_2 = 1040 - 1060 \text{ кг/м}^3$.

Насос обратной циркуляции щелока из загрузочного устройства.

Производительность насоса

$$P_3 = \frac{V_6 \cdot Q_{\text{сут}}}{24}, \text{ м}^3/\text{ч},$$

где V_6 - объем циркулирующего щелока, $\text{м}^3/\text{т}$.

Мощность электродвигателя для привода насоса

$$N_3 = \frac{P_3 \cdot H_3 \cdot \gamma_3}{3600 \cdot 102 \cdot \eta} \cdot K_3, \text{ кВт},$$

где H_3 - напор насоса, $H_3 = 20 \dots 25 \text{ м}$;

γ_3 – плотность зависит от условий варки, $\gamma_3 = 1080 \dots 1120 \text{ кг/м}^3$.

Необходимо предусмотреть аналогичные насосы и для варочного котла.

Насос для циркуляции щелока через подогреватели зон варки

Производительность насоса:

$$P_4 = \frac{V_8 \cdot Q_{\text{сут}}}{24}, \text{ м}^3/\text{ч},$$

где V_8 - объем циркулирующего щелока, $\text{м}^3/\text{т}$.

Мощность электродвигателя для привода насоса

$$N_4 = \frac{P_4 \cdot H_4 \cdot \gamma_4}{3600 \cdot 102 \cdot \eta} \cdot K_3, \text{ кВт},$$

где H_4 - напор насоса, $H_4 = 20 \dots 25$ м;

γ_4 – плотность зависит от условий варки, $\gamma_4 = 1080 \dots 1120$ кг/м³.

После технологических расчетов оборудование варочной установки, теплообменные аппараты и насосы выбирают по специальной литературе, каталогам и отраслевым стандартам.

Библиографический список

1. Непенин Ю. Н. Технология целлюлозы. – М.: Лесная промышленность, 1990. Т. 2. – 600 с.
2. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: учебник. - 2-е изд., испр. – СПб.: «Лань», 2010. – 624с.: – (Учебники для вузов. Специальная литература).
3. Технология целлюлозно-бумажного производства: справочные материалы / СПбЛТА. – СПб., 2002. Т. 1. Ч. 2. – 633 с.
4. Пен Р.З., Шапиро И.Л. Технология целлюлозы. Примеры технологических расчетов: учебное пособие - Красноярск: СибГТУ, 2011. – 336 с.
5. Новикова А. И. Модернизированная сульфатная варка целлюлозы: учебное пособие / СПбГТУРП. – СПб., 2006. – 124 с.
6. Мировые тенденции в производстве и применении волокнистых полуфабрикатов /Э.Л. Аким // Лучшее в технологии, оборудовании и экологии при производстве целлюлозы и других волокнистых полуфабрикатов: сб. материалов Межд. науч.-практ. конф. / СПбГТУРП. – СПб., 2010. – С.3-23.
7. Современные тенденции технологии варки сульфатной целлюлозы / Ю.С. Иванов // Достижения и проблемы варки и отбелики целлюлозы: науч.-практ. конф. / СПбГТУРП. – СПб., 2003. – С. 16-19.
8. Варка сульфатной целлюлозы: тенденции современной технологии / Ю.С. Иванов // Лучшее в технологии, оборудовании и экологии при производстве целлюлозы и других волокнистых полуфабрикатов: сб. материалов Межд. науч.-практ. конф. / СПбГТУРП. – СПб., 2010. – С.74-77.
9. Описание технологического процесса. Варка и напорный диффузор/ AndritzOy – 2018. - 53 с.

Приложения

Приложение 1

Физические свойства черного щелока

Плотность (при 15 °С), г/см ³	Содержание		
	сухого остатка		всей Na ₂ O, г/дм ³
	% от массы	г/дм ³	
1	2	3	4
1,007	1,5	15	3,5
1,014	2,8	28	6,5
1,021	4,1	42	9,7
1,028	5,4	56	12,9
1,035	6,7	70	16,1
1,042	8,0	84	19,3
1,050	9,4	99	22,8
1,058	10,8	114	26,2
1,066	12,2	130	29,9
1,074	13,7	147	33,8
1,082	15,2	165	38,0
1,090	16,7	183	42,1
1,098	18,3	202	46,5
1,106	19,9	221	50,9
1,114	21,5	240	55,2
1,123	23,1	260	59,9
1,132	24,7	280	64,5
1,141	26,3	300	69,0
1,150	27,9	322	74,0
1,159	29,6	343	79,0
1,168	31,3	365	84,1
1,177	33,0	388	89,4
1,187	34,7	412	94,9
1,197	36,4	436	100,4

Окончание Приложения 1

Плотность (при 15°C), г/см ³	2% от массы	г/дм ³	всей Na ₂ O, г/дм ³
1,207	38,2	461	106,0
1,217	40,0	486	111,9
1,227	41,8	512	117,8
1,237	43,6	539	124,0
1,248	45,5	568	130,7
1,259	47,4	598	137,5
1,270	49,4	629	144,8
1,281	51,4	660	151,9
1,292	53,5	692	159,2
1,304	55,6	725	167,0
1,316	57,7	759	174,5
1,328	59,8	794	182,5
1,340	61,9	830	191,0
1,352	64,1	867	199,0
1,365	66,3	905	208,0
1,378	68,5	944	217,0

Приложение 2

Плотность белых щелоков ($\rho_{\text{бщ}}$) для сульфатной варки целлюлозы в зависимости от концентрации общей щелочи ($C_{\text{общ}}$)

$C_{\text{общ}}$, г/л ед. Na ₂ O	$\rho_{\text{бщ}}$, г/см ³	$C_{\text{общ}}$, г/л ед. Na ₂ O	$\rho_{\text{бщ}}$, г/см ³
32,4	1,045	80,5	1,108
37,8	1,052	86,7	1,116
43,5	1,060	95,3	1,125
48,5	1,067	103,9	1,134
54,6	1,075	111,7	1,142
61,4	1,083	121,0	1,152
67,6	1,091	129,5	1,162
74,0	1,100		

Приложение 3

Термодинамические свойства воды и водяного пара
в состоянии насыщения

Давление, Р, МПа	Температура, t, °С	Энтальпия жидкости, i_1 , кДж/кг	Энтальпия сухого насыщенного пара, i , кДж/кг	Теплота парообразования, i_2 , кДж/кг
0,10	99,63	417,51	2675,7	2258,2
0,12	104,81	439,36	2683,8	2244,4
0,14	109,32	458,42	2690,8	2232,4
0,16	113,32	475,38	2696,8	2221,4
0,18	116,93	490,70	2702,1	2211,4
0 20	120,32	504,7	2706,9	2202,2
0,25	127,43	535,4	2717,2	2181,8
0,30	133,54	561,4	2725,5	2164,1
0,35	138,88	584,3	2732,5	2148,2
0,40	143,62	604,7	2738,5	2133,8
0,50	151,85	640,1	2748,5	2108,4
0,80	170,0	720,9	2768,4	2047,5
0,90	175,36	742,6	2773,0	2030,4
1,0	179,88	762,6	2777,0	2014,4
1,5	198,28	844,7	2790,4	1945,7

Учебное издание

Юрий Сергеевич Иванов
Антон Геннадьевич Кузнецов
Виктор Владимирович Новожилов

ТЕХНОЛОГИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
ПОДГОТОВКА ДРЕВЕСИНЫ
ВАРКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ

ЧАСТЬ 1

Учебное пособие

Редактор и корректор Т.А.Смирнова
Техн. редактор Л.Я.Титова

Темплан 2019 г.,поз.29

Подп. к печати. Формат 60x84/16. Бумага тип. № 1. Печать
офсетная. 7,75 уч.-изд. л.; 7,75 усл.-печ. л. Тираж 30 экз.
Изд.№29
Цена «С». Заказ

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД, 198095, Санкт-Петербург,
ул. Ивана Черных, 4.