

Р.Е. СМИРНОВ

**ПРОИЗВОДСТВО СУЛЬФИТНЫХ
ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ**

Учебное пособие

Санкт-Петербург

2010

Министерство образования и науки Российской Федерации
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Р.Е. Смирнов

ПРОИЗВОДСТВО СУЛЬФИТНЫХ
ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ

Учебное пособие

Санкт-Петербург
2010

ББК 35,77я73
С 506
УДК 676.163.02(075.8)

Смирнов Р.Е. Производство сульфитных волокнистых полуфабрикатов: учебное пособие / ГОУВПО СПбГТУРП. - СПб., 2010. - 146 с.: ил. 27.

В учебном пособии изложены теоретические основы и технологические процессы производства сульфитных волокнистых полуфабрикатов. Описаны основные типы применяемого оборудования.

Приведены сведения и технологические схемы, позволяющие добиться улучшения качества продукции и экологической обстановки.

Настоящее учебное пособие предназначено для изучения курса «Технология сульфитных полуфабрикатов» студентами специальности 240406 «Технология химической переработки древесины».

Рецензенты: член редакционной коллегии Всероссийского научно-исследовательского института ЦБП,
зав. кафедрой технологии бумаги и картона СПбГТУРП
д-р техн. наук, проф. А.С. Смолин;
д-р техн. наук,
проф. кафедры ТЦБП ЛТА, Г.А.Пазухина

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

© Смирнов Р.Е., 2010
© ГОУВПО Санкт-Петербургский
государственный технологический
университет растительных полимеров, 2010

Учебное издание

Рудольф Евгеньевич Смирнов

**ПРОИЗВОДСТВО СУЛЬФИТНЫХ
ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ**

Учебное пособие

Редактор и корректор Н.П.Новикова
Техн. редактор Л.Я.Титова

Темплан 2010 г., поз. 70

Подп. к печати 27.09.2010. Формат 60x84/16. Бумага тип. № 1.
Печать офсетная. Объем 9,5 уч.-изд. л.; 9,5 усл.-печ. л. Тираж 100 экз.
Изд. № 70. Цена «С». Заказ

Ризограф ГОУВПО Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров, 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.

Введение

Сульфитный процесс варки целлюлозы был изобретен более 100 лет назад. До середины XX в. сульфитный процесс производства целлюлозы был преобладающим. Для структуры бумажной продукции того времени и техники ее производства сульфитная целлюлоза отвечала всем необходимым требованиям. Достаточная исходная белизна, хорошие бумагообразующие свойства, способность к размолу, легкая отбеливаемость делали ее наиболее пригодной для производства всех видов бумаги: писче-печатных (газетная, типографская, тетрадная), высококачественных (фотоподложка, документная, банкнотная, чертежная), специальных (жиропрочная, санитарно-гигиеническая), а также искусственных волокон и пленок. Дешевые исходные химикаты, довольно высокий выход из древесины, возможность простого получения из отходов ценных побочных продуктов при отсутствии требований охраны окружающей среды ставили этот процесс вне конкуренции с сульфатным способом производства.

В начале 1950-х гг. происходят существенные изменения в структуре потребления различных изделий для упаковки промышленных и продовольственных товаров и, прежде всего, транспортной картонной тары и бумажных мешков, для изготовления которых необходимы особо прочные волокна. Новые виды искусственных волокон требуют особой химической чистоты и реакционной способности исходной целлюлозы. Запасы ели и пихты для химической переработки в большинстве промышленно развитых стран сокращаются, и во многих регионах преобладающими становятся ресурсы сосны и лиственной древесины. Дефицит древесного сырья приводит к необходимости интеграции производств целлюлозного с лесопильным и деревообрабатывающим. Разработаны оборудование для непрерывной варки сульфатной целлюлозы, содорегенерационные агрегаты и известеобжиговые печи большой единичной мощности, технология непрерывной башенной отбелики с использованием диоксида хлора. Изменяются способы массовой печати, возрастают скорости печатных и конвертируемых машин. Разрабатываются общенациональные и региональные нормативы на содержание загрязнений в сточных водах и газовых выбросах. Все перечисленные факторы, а также удорожание энергетических ресурсов приводят к быстрому увеличению производства высококачественной, экономичной, экологически менее опасной сульфатной целлюлозы. И если ранее объем производства сульфитной целлюлозы доходил до 15-20 % от объема мирового производства полуфабрикатов, то сегодня он (в основном за счет увеличения выпуска сульфатной целлюлозы) снизился до 4-5 %.

Сульфитные полуфабрикаты различных видов в настоящее время производят на заводах России, Швеции, Финляндии, Австрии, Чехии, США, Канады, ЮАР, Ирана, Пакистана и других стран.

Благодаря разработке новых методов сульфитной варки и регенерации отработанных сульфитных щелоков возможности развития сульфитного процесса расширяются. В практику внедрены методы варки сульфитной целлюлозы на растворимых основаниях (натриевом, магниевом), бисульфитные и нейтрально-сульфитные, а также ступенчатые методы варки целлюлозы.

Современные методы интенсификации процесса варки сульфитной целлюлозы позволяют увеличить производственную мощность завода, существенно повысить выход и качество вырабатываемой целлюлозы, снизить ее себестоимость, а также значительно расширить диапазон перерабатываемых пород древесины.

В настоящем, переработанном и дополненном, издании учебного пособия [1] рассмотрены химизм традиционной сульфитной, бисульфитной и нейтрально-сульфитной варки целлюлозы и полуцеллюлозы, ступенчатые способы варки и схемы регенерации диоксида серы и тепла. Заново написан раздел по утилизации отработанных сульфитных щелоков, включающий выпарку щелоков, сжигание и регенерацию химикатов, дополнен раздел по возможным решениям экологических проблем сульфитных способов варки.

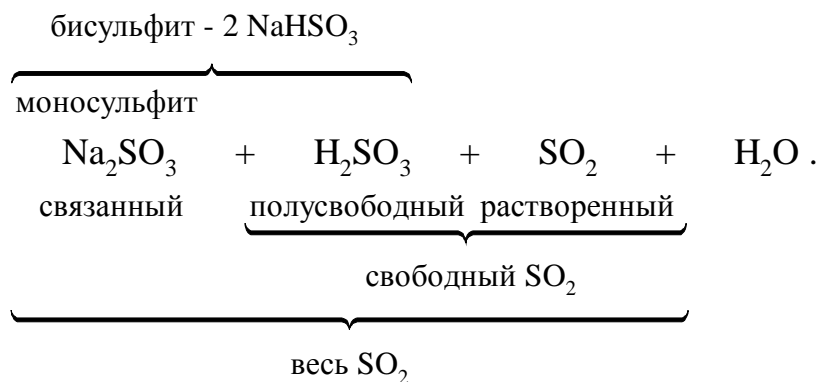
1. Современные способы промышленного получения сульфитных полуфабрикатов

Сульфитный варочный раствор характеризуется содержанием всего (общего) SO_2 , связанного SO_2 (или основания), свободного SO_2 и величиной pH.

Под связанным SO_2 понимают количество SO_2 , находящееся в моносульфите, т.е. половину SO_2 , связанного в бисульфите, а под свободным SO_2 — вторую половину SO_2 , дополнительно связанного в бисульфите, вместе с избытком гидратированного (молекулярно-растворенного) SO_2 . Весь (общий) SO_2 — суммарное количество свободного и связанного SO_2 .

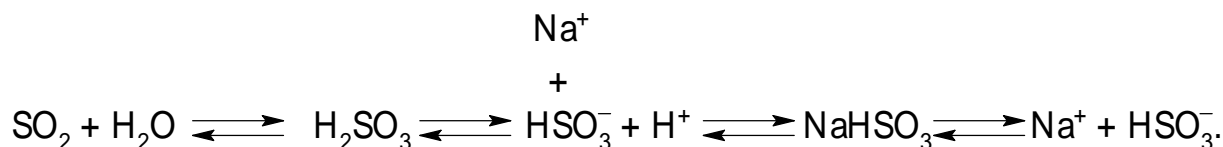
Основанием условно принято считать содержание кальция, магния, натрия или аммония, связанных с SO_2 , в пересчете на соответствующий оксид CaO , MgO , Na_2O , $(NH_4)_2O$.

Состав сульфитной кислоты для ее характеристики по вышеуказанным представлениям можно представить в следующем виде (например, на натриевом основании):



Кислоту, полученную в кислотном отделе целлюлозного завода, называют сырой, в отличие от регенерационной, представляющей смесь сырой кислоты со сдвками, удаляемыми из котла в процессе варки. Сдвдки состоят из избытка газообразного SO_2 , сопровождаемого некоторым количеством инертных газов (в основном азота), варочной жидкости, конденсата пара и летучих органических продуктов, образующихся при варке (метилловый спирт, цимол, муравьиная и уксусная кислоты, фурфурол, ацетон, углекислый газ и некоторые другие вещества).

Однако химизм основных реакций варочного процесса определяется наличием в кислоте основных ее компонентов, к числу которых относятся гидратированный SO_2 , сернистая кислота и бисульфит. Эти соединения образуют в растворе равновесную систему, которая может быть представлена следующей схемой на примере натриевого основания:



Таким образом, в растворе одновременно присутствуют молекулы сернистого ангидрида (гидратированный SO_2), недиссоциированная сернистая кислота и бисульфит, ионы основания, бисульфит-ионы и ионы водорода.

Многочисленные способы сульфитной варки можно условно разделить на 4 группы:

1. одноступенчатые варки в кислой среде при исходном рН раствора 1,4–2,8 (традиционные сульфитные варки);
2. одноступенчатые варки в слабокислой среде при исходном рН раствора 3,5–5,0 (бисульфитные варки);
3. одноступенчатые варки в нейтральной и щелочной средах при исходном рН 7–10 и 9–12 (нейтрально-сульфитные и сульфитно-щелочные варки);
4. варки, проводимые в несколько ступеней (ступенчатые варки).

Традиционный (кислый) сульфитный способ варки

К нему относятся сульфитные варки с кислотой на кальциевом, магниевом, натриевом, аммониевом* и на смешанных основаниях со значительным избытком растворенного диоксида серы (рН 1,4–2,8), например, при современных способах сульфитной варки применяют следующие варочные растворы:

При сульфитных варках, проводимых в кислой среде (рН 1,4 – 2,8):

водный раствор SO ₂ и бисульфита кальция	Ca(HSO ₃) ₂ + SO ₂ + H ₂ O;
водный раствор SO ₂ и бисульфита магния	Mg(HSO ₃) ₂ + SO ₂ + H ₂ O;
водный раствор SO ₂ и бисульфита натрия	NaHSO ₃ + SO ₂ + H ₂ O;
водный раствор SO ₂ и бисульфита аммония	NH ₄ HSO ₃ + SO ₂ + H ₂ O;

водный раствор SO₂ и смесь бисульфитов, например, кальция и натрия, магния и аммония, натрия и аммония.

Основным недостатком сульфитной варки на кальциевом основании является низкая растворимость бисульфита кальция в воде. Бисульфит кальция может находиться в растворе только в присутствии достаточного избытка свободной сернистой кислоты. При его уменьшении бисульфит кальция разлагается на нерастворимый моносульфит кальция и сернистую кислоту, что создает затруднения при пропитке щепы варочным раствором. Вследствие того, что растворенный SO₂ проникает в щепу быстрее, чем основание, а сернистая кислота при повышении температуры распадается на SO₂ и H₂O, при использовании кислоты на кальциевом основании с относительно невысокой концентрацией растворенного SO₂ во время заварки моносульфит кальция выпадает в осадок, что затрудняет пропитку щепы.

По этой причине во внутренних слоях щепы может оказаться недостаточное количество основания для нейтрализации образующихся лигносульфоновых кислот, что приводит к их конденсации, замедлению делигнификации древесины, усилению гидролиза гемицеллюлоз.

Из-за низкой растворимости солей кальция на этом основании могут быть переработаны на целлюлозу только малосмолистые древесные породы хвойных (ель, пихта) и лиственные породы. Этот весьма серьезный недостаток кальциевого основания исключается при использовании растворимых оснований.

* Из-за возможной эвтрификации водоемов, куда попадают очищенные по применяемым схемам очистки стоки целлюлозного производства, установлены очень низкие ПДК в них солевого аммония NH₄⁺ 0,5 мг/л. Поскольку достичь таких значений пока не удастся, аммониевые основания для варки целлюлозы не применяются.

Замена кальциевого основания в варочном растворе натриевым или аммониевым, не изменяя принципиальной сущности процесса варки, значительно улучшает его результаты. Так, продолжительность варки сокращается на 15–20 %, выход целлюлозы из древесины увеличивается на 4–6 %, количество непровара и отходов сортирования снижается на 50–70 %, прочностные свойства целлюлозы повышаются на 20–30 %, расход серы сокращается на 5–10 %, расход хлора на отбелку и гидроксида натрия на облагораживание уменьшается на 25–30 % [2].

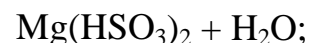
Замена части кальциевого основания растворимым улучшает результаты варки пропорционально количеству одновалентного основания.

Применение вместо кальциевого полурастворимого магниевого основания (сульфитные соли растворимы только в кислой среде до pH 5,5) менее эффективно, но все же способствует повышению выхода и качества, особенно жесткой, целлюлозы. Важнейшим преимуществом использования магниевого основания является сравнительная легкость регенерации затраченных на варку химикатов: при сжигании в котлах упаренного отработанного щелока сразу получают исходные химикаты.

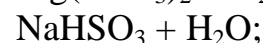
Бисульфитные варки

Для варки древесины бисульфитным способом в слабокислой среде (pH 3,5 – 5) обычно используются водные растворы бисульфита магния, натрия и аммония.

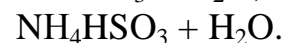
водный раствор бисульфита магния



водный раствор бисульфита натрия



водный раствор бисульфита аммония (см. стр. 6)



Расход бисульфита 16–18 % от массы древесины (9–12 % SO_2 от массы древесины) для целлюлозы и 14–16 % бисульфита от массы древесины (8–9 % SO_2 от массы древесины) для целлюлозы высокого выхода и полуцеллюлозы. При обычно применяемых модулях периодической варки (4–5) : 1 концентрация бисульфита составит, соответственно, 4,0–4,5 % (2–3 % SO_2) для целлюлозы и 3–4 % бисульфита (2–2,5 % SO_2) для полуцеллюлозы.

Бисульфитную варку можно проводить как в периодически действующих котлах, так и в непрерывно действующих варочных аппаратах Камюр и Пандия [3]. При такой варке и модуле (2–2,5) : 1 концентрации SO_2 , соответственно, составляют 4,5–6 % SO_2 для целлюлозы и 4–4,5 % SO_2 – для полуцеллюлозы.

Особенности бисульфитного способа варки заключаются в следующем:

- растворы бисульфитов на магниевом, натриевом и аммониевом основаниях имеют pH 3,5–5,0, т.е. не содержат свободного (гидратированного) SO_2 , не имеют его запаха;

- при указанных рН практически исключается возможность конденсации лигнина, поэтому процесс варки может быть проведен непрерывно;

- растворами бисульфитов древесина пропитывается медленнее, чем обычными сульфитными, поэтому для повышения равномерности провара целлюлозы желательны принудительная пропитка и уменьшение длины щепы;

- вследствие пониженной кислотности растворов бисульфита, по сравнению с традиционной сульфитной варкой, растворение лигнина замедляется, поэтому варку необходимо проводить при более высокой температуре (150-165 °С), чем при обычном сульфитном.

При бисульфитной варке образуются органические кислоты (преимущественно, уксусная), которые реагируют с бисульфитом. В результате они нейтрализуются с одновременным образованием сернистой кислоты и понижением рН раствора. Далее сернистая кислота разлагается с выделением в газовую фазу диоксида серы. Поэтому для поддержания рН раствора на постоянном уровне необходимо иметь давление в котле на 0,03-0,07 МПа выше парциального давления водяных паров, что способствует частичному сохранению SO₂ в растворе.

При бисульфитном способе варки выход целлюлозы из древесины выше, чем при обычном сульфитном. Это может быть объяснено тем, что при высоком начальном значении рН линейные молекулы глюкоманнана адсорбируются поверхностью микрофибрилл целлюлозы, что препятствует процессу их гидролиза. Таким образом, повышение содержания гемицеллюлоз обеспечивает увеличение выхода целлюлозы.

Небеленая бисульфитная целлюлоза имеет более высокие белизну и прочностные свойства, чем небеленые сульфитные целлюлозы, полученные при варке на растворимых основаниях. Бисульфитная целлюлоза отличается хорошими бумагообразующими свойствами и широко используется для различных видов бумаги и картона.

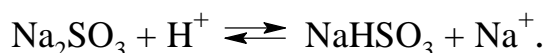
Высокая температура варки и относительно низкая кислотность раствора приводят, с одной стороны, к большому разрушению уже образовавшихся сахаров, а с другой – к значительному количеству неинвертированных сахаров, что создает значительные трудности при биохимической переработке отработанных щелоков, делая ее нецелесообразной.

При бисульфитной варке расходуется приблизительно на 15-25 % больше химикатов, чем при сульфитной. Для обеспечения рентабельности производства бисульфитной целлюлозы необходимо регенерировать химикаты из щелока. Бисульфитным способом можно перерабатывать практически все виды древесного сырья. Этот способ позволяет получать прочную целлюлозу, разделяющуюся на волокна без размола, при выходе до 63 %.

Нейтрально-сульфитные и сульфитно-щелочные варки

Нейтрально-сульфитный способ используется для выработки полуцеллюлозы из древесины лиственных пород. Считают, что этот способ получения полуцеллюлозы представляет собой сульфитную варку древесины в забуференной среде ($\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{NaHCO}_3) + \text{H}_2\text{O}$) с последовательным освобождением сернистой кислоты под воздействием органических кислот, выделяющихся из древесины. Количество карбоновых кислот, в основном уксусной, может составить до 8 % от массы древесины березы.

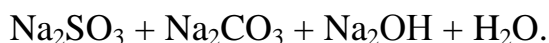
Под действием карбоновых кислот сульфит натрия превращается в бисульфит по схеме:



Сущность процесса нейтрально-сульфитной варки заключается в сульфировании и частичном растворении лигнина в виде солей лигносульфоновых кислот. Так как варочный раствор обладает определенной буферностью, его рН сохраняется достаточно высоким в течение всей варки. Благодаря большой сохранности гемицеллюлоз, выход полуфабриката из древесины увеличивается. Полученная полуцеллюлоза, обладая высоким сопротивлением плоскостному сжатию, в больших количествах используется для изготовления гофрированных слоев тарного картона.

Так как в нейтральной среде лигнин сульфировается и растворяется значительно медленнее, чем в кислой, процесс нейтрально-сульфитной варки проводят при температурах 170-190 °С.

В отличие от нейтрально-сульфитных варок, при сульфитно-щелочных с начальным рН 9-12 могут перерабатываться на целлюлозу высокого выхода и полуцеллюлозу практически все хвойные породы, в том числе и сосна. В этом случае применяют водный раствор сульфита натрия, кальцинированной соды и едкого натра (рН 13):



Ступенчатые варки

При ступенчатых варках применяются растворы, отличающиеся в первую очередь значениями рН. Ступенчатые варки позволяют наиболее широко использовать возможности сульфитного процесса. Применяя соответствующие варочные растворы, различными вариантами этого способа можно удалить из древесины нежелательные компоненты и получить из любого древесного сырья волокнистые полуфабрикаты с различными свойствами - от целлюлозы с высоким содержанием гемицеллюлоз до целлюлозы для химиче-

ской переработки.

По изменению рН варочного раствора ступенчатые варки можно разделить на две группы:

- 1) варки с понижающимся рН раствора;
- 2) варки с повышающимся рН раствора.

Первое направление предназначено для получения целлюлоз, используемых при изготовлении различных видов бумаги. При этом первая ступень представляет собой моносльфитную или сульфитную обработку, а вторая ступень - обычную сульфитную или бисульфитную варку.

Например, варки с понижающимися значениями рН растворов по ступеням:

I ступень рН 6,0 $\text{NaHSO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;

II ступень рН ≤ 1 $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

При двухступенчатой варке с понижающимся рН в ее первой ступени происходит стабилизация гемицеллюлоз (рН 6,0-9,5), что обеспечивает повышение выхода целлюлозы за счет сохранности гемицеллюлоз.

Во второй ступени при рН 1,5-4,0 происходит преимущественно делигнификация и частичное растворение гемицеллюлоз.

Второе направление предназначено главным образом для получения целлюлозы для химической переработки. I ступень двухступенчатой варки с повышающимся рН идет при рН 1,5-4,0, т.е. представляет собой обычную сульфитную или бисульфитную варку, цель которой удалить лигнин и частично гидролизовать гемицеллюлозы. Во II ступени, которая происходит при рН 9-10, производится удаление гемицеллюлоз. Этот процесс рассматривается как горячее щелочное облагораживание, происходящее в варочном котле. В результате такой варки можно получить целлюлозу для химической переработки с содержанием альфа-целлюлозы 94,0 % и более, с низким содержанием пентозанов, смолы и золы.

Пример ступенчатой варки с повышающимися значениями рН растворов по ступеням:

I ступень рН 1,5 $\text{NaHSO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;

II ступень рН 12 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

К л а с с и ф и к а ц и я п о л у ф а б р и к а т о в и о б л а с т ь и х п р и м е н е н и я

Полуфабрикаты, получаемые сульфитными способами, могут быть разделены по выходу из древесины и степени провара.

По выходу они делятся на:

- целлюлозу нормального выхода, разделяющуюся на волокна без размола под действием струи воды; диапазон ее выходов составляет от 44 до 53 %

от древесины;

- целлюлозу высокого выхода (ЦВВ) с выходом от 57 до 63 % от древесины;
- полуцеллюлозу с выходом от 65 до 83-84 % от древесины.

Два последних полуфабриката называют полуфабрикатами высокого выхода. Повышение выхода в них достигается за счет сохранения остаточного лигнина и гемицеллюлоз.

У разных исследователей это деление по выходу может несколько отличаться, но принципиальное деление на три типа полуфабрикатов сохраняется всегда.

По степени провара целлюлозы нормального выхода делятся на

- мягкие, с содержанием остаточного лигнина 1,5 % и менее;
- среднежесткие, с содержанием остаточного лигнина от 1,5 до 3,0 %;
- жесткие, с содержанием остаточного лигнина от 3,0 до 7,0-8,0 %.

У целлюлоз высокого выхода содержание остаточного лигнина может составлять от 8 до 15 %; полуцеллюлозы содержат остаточного лигнина от 15 до 22 %.

Целлюлозу, полученную традиционным сульфитным способом, применяют в беленом и небеленом виде преимущественно для производства писчих и печатных видов бумаги и некоторых технических. Кроме того, она широко используется как полуфабрикат для химической переработки.

Бисульфитную целлюлозу широко применяют для изготовления писчих и печатных видов бумаги, а полуцеллюлозу – для различных видов картона.

Нейтрально-сульфитную полуцеллюлозу в больших количествах используют для выработки гофрированных слоев картона, а также для различных видов картона.

Сульфитно-щелочную целлюлозу и ЦВВ в беленом и небеленом виде используют для выработки различных видов бумаги и картона.

Целлюлозу ступенчатых варок в зависимости от ее вида используют для выработки различных видов бумаги или для химической переработки.

1.1. Общая характеристика процесса

Целью процесса варки является выделение в неповрежденном виде волокна как структурного элемента древесной ткани.

Расходование диоксида серы и основания начинается непосредственно с начала варки (рис. 1.1.), что подтверждается уменьшением SO_2 и ионов основания в растворе и одновременным увеличением серы и золы (основания) в щепе.

Можно предположить, что химикаты проникают в щепу за счет диффузии и имеет место чисто физическое проникновение химикатов в щепу. Однако выделить из щепы большую часть серы практически невозможно не толь-

ко промывкой холодной или горячей водой, но и обработкой слабым или концентрированным растворами минеральных кислот. Поэтому приходится допустить, что щепка не только пропитывается физически, но и происходит химическая реакция сульфирования лигнина с образованием твердой нерастворимой лигносульфоновой кислоты, а затем и ее соли.

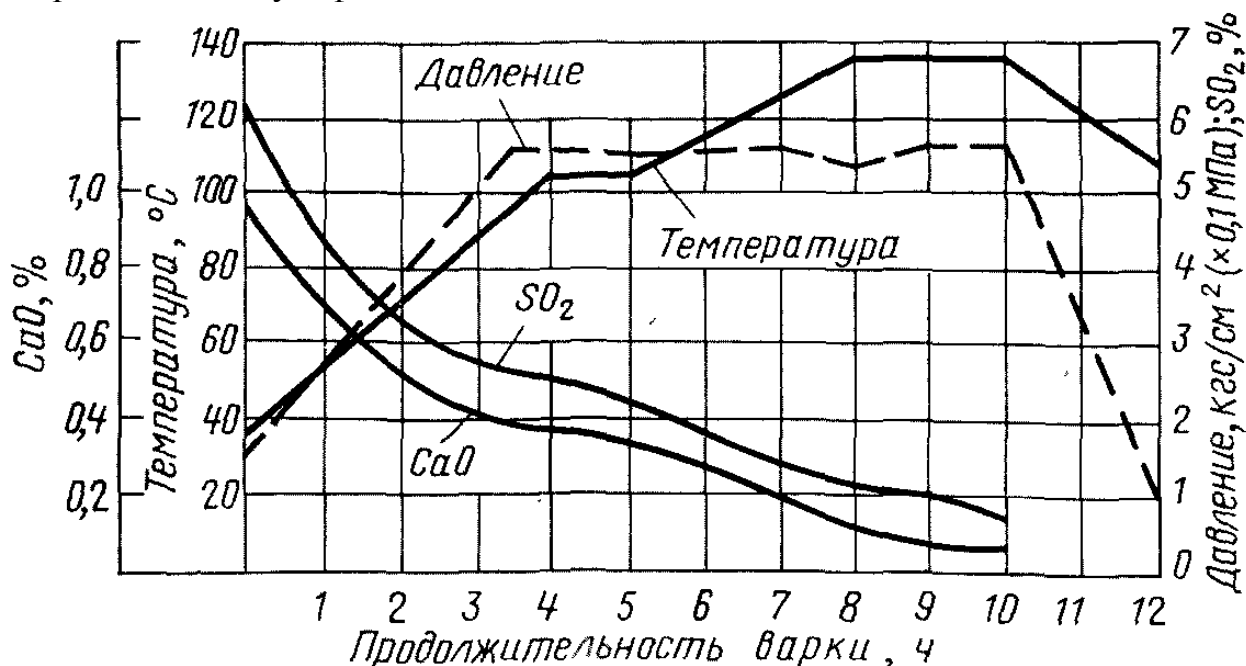


Рис. 1.1. Диаграмма варки на примере варки на кальциевом основании

Интенсивное растворение лигнина происходит во второй стадии варки с повышением температуры, одновременно усиливается образование простых сахаров (моноз) за счет гидролиза гемицеллюлоз.

Таким образом, процесс сульфитной варки может быть разделен на две стадии - заварку и варку.

Первая стадия – заварка – характеризуется чисто физическим проникновением кислоты в щепу и химической реакцией сульфирования лигнина с образованием твердой лигносульфоновой кислоты, а затем ее соли.

Вторая стадия – собственно варка – характеризуется интенсивным растворением лигнина и образованием простых сахаров в результате гидролиза гемицеллюлоз. Граница между этими стадиями находится в конце выдержки температуры на 105-110 °C. Следует отметить, что это деление относительно и условно. Условность деления на стадии состоит в том, что при использовании варочного раствора с высоким содержанием диоксида серы первая стадия может быть значительно сокращена по времени и наоборот.

Относительность деления состоит в том, что в первой стадии варки доминирует реакция сульфирования лигнина с образованием твердой лигно-

сульфоновой кислоты, но в небольшой степени имеет место его растворение (до 3-4 % от его исходного содержания) и образование простых сахаров за счет гидролиза легкогидролизуемых гемицеллюлоз (например, арабинозы).

Во второй стадии варки доминирует растворение лигнина и образование простых сахаров, но одновременно продолжается сульфирование растворенного лигнина, что увеличивает расход серы на варку.

В первой стадии варки обычно растворяется до 10-15 % вещества древесины и, согласно последним исследованиям, до 40-50 % всей смолы.

Из трех основных компонентов древесины в химических процессах варки принимают участие преимущественно лигнин и гемицеллюлозы. Целлюлоза в этих реакциях не принимает большого участия, хотя и подвергается гидролизу, что сопровождается изменением степени полимеризации, вязкости, медного числа и других показателей. В некоторых случаях возможно и растворение целлюлозы, особенно при варках целлюлозы для химической переработки.

Кроме этих основных реакций, при сульфитной варке протекают и разнообразные побочные реакции, значительно осложняющие процесс варки. К ним относятся, в частности, образование серной кислоты и других серосодержащих соединений, образование цимола, карбоновых кислот и летучих органических веществ, преимущественно альдегидов.

1.2. Пропитка щепы сульфитными варочными растворами

В первой стадии варки – при пропитке щепы – протекают физический процесс проникновения компонентов варочного раствора внутрь щепы и химические реакции сульфирования лигнина с образованием лигносульфоновой кислоты и ее соли.

В начальной стадии варки происходит поглощение (сорбция) сернистого ангидрида и основания щелочи. В результате образуется химическое соединение серы (SO_2 ; HSO_3^-) с лигнином, т.е. лигносульфоночная кислота.

Назначение пропитки щепы – привести варочный раствор в соприкосновение с компонентами древесины, подлежащими растворению, в первую очередь с лигнином, на возможно большей поверхности.

Процесс варки древесины топохимический, т.е. протекает по поверхности, доступной воздействию варочного раствора.

Для обеспечения нормального хода химических реакций необходимо ввести в щепу и равномерно в ней распределить достаточное количество диоксида серы, бисульфит-ионов HSO_3^- и катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ или NH_4^+).

Компоненты варочного раствора могут проникать в щепу тремя путями: – вместе с жидкостью, в которой они растворены, за счет капиллярного вса-

- сывания (естественная жидкостная пропитка) и разности давлений (принудительная жидкостная пропитка);
- путем диффузии их из жидкой фазы в жидкую вследствие разности концентраций снаружи и внутри щепы (диффузионная пропитка);
- за счет вытеснения воздуха из щепы, если он, конечно, не был удален предварительно.

Растворенный диоксид серы может проникать в щепу также в виде газа, выделяясь из раствора в пространства, заполненные воздухом, с последующим растворением в жидкости внутри щепы (газовая диффузия диоксида серы). Этот процесс происходит очень быстро, так как коэффициент диффузии SO₂ в газовой фазе по своей величине на четыре порядка больше, чем в жидкости.

Основной путь химикатов в щепу – диффузионная пропитка, если не учитывать принудительной пропитки.

Проникновению кислоты способствует пористое строение древесины (рис. 1.2.). Стенки клеток можно рассматривать как полупроницаемые перегородки, пронизанные частью порами, частью мельчайшими отверстиями.

Древесина хвойных пород (рис. 1.2.а) почти целиком состоит из трахеид (прозенхимные клетки). Это мертвые длинные веретенообразные клетки (рис. 1.3.) длиной от 1,5 до 5 мм (в среднем 3,0-3,5 мм). От объема древесины они составляют 90-95 % и являются водопроводящей системой древесины. Трахеиды плотно прилегают друг к другу и расположены вдоль ствола. Поэтому щепка пропитывается преимущественно в продольном направлении.

Весенние (ранние) трахеиды имеют широкие полости (люмены), тонкие стенки и являются основными водопроводящими элементами древесины. Осенние (поздние) трахеиды имеют более узкие полости, толстые стенки и обеспечивают механическую прочность ствола. У осенних трахеид отношение диаметра к длине примерно 1:100, у осенних – 1: 400.

В стенках трахеид имеются простые и окаймленные поры (рис. 1.4.).

Простая пора представляет собой отверстие, чаще всего цилиндрической формы, разделенное мембраной (оставшаяся неутолщенная часть первичной оболочки). Простые поры присущи сосновой древесине, что является ее характерной особенностью.

Окаймленная пора имеет форму направленных друг к другу двухлучевых вилок, разделенных посередине замыкающей пору пленкой (мембраной).

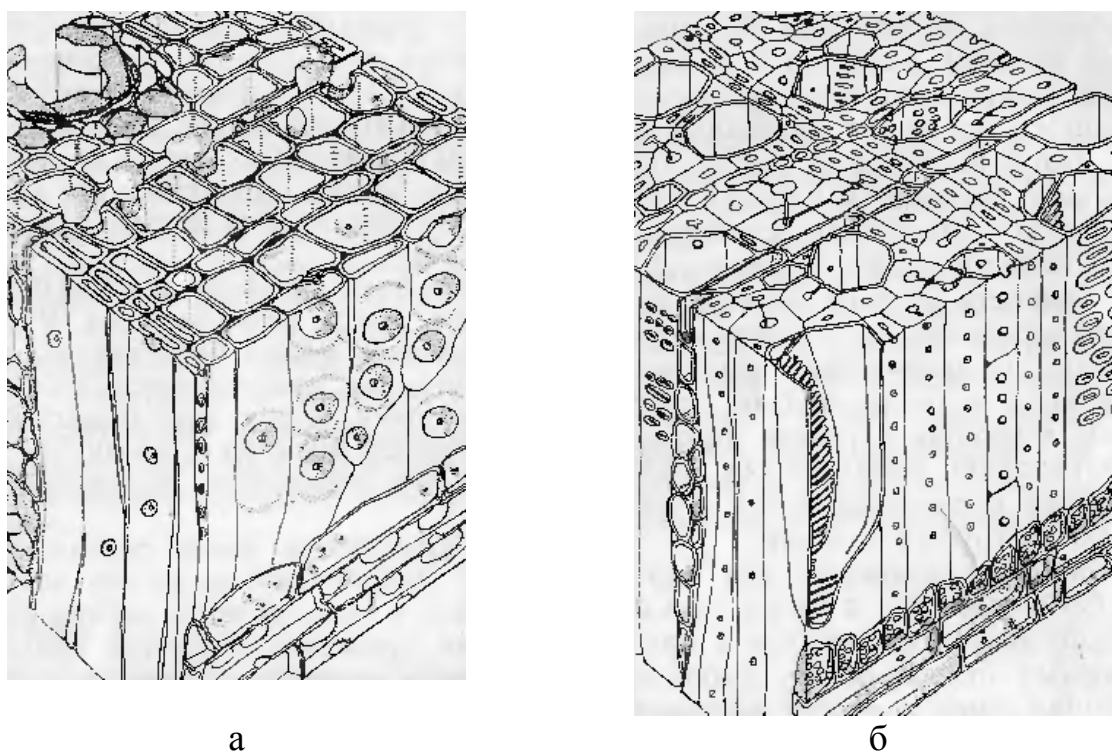


Рис. 1.2. Схематическое изображение строения хвойной (а) и лиственной (б) древесины

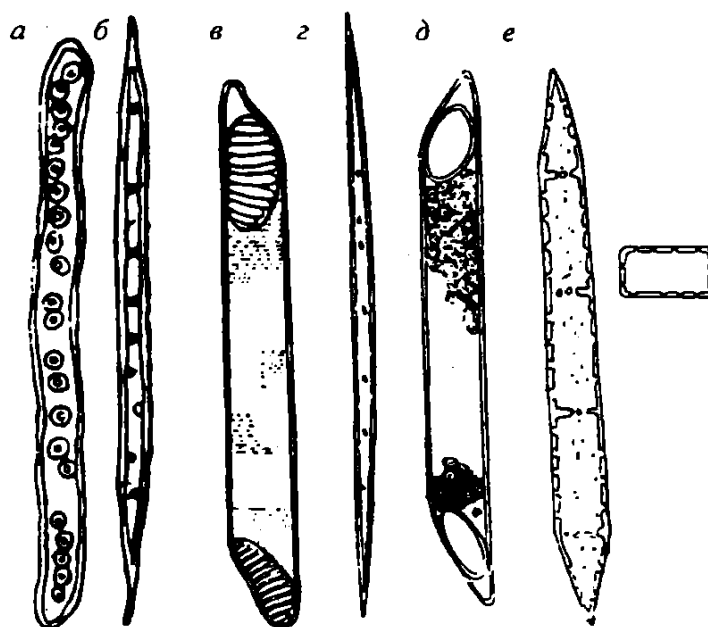


Рис. 1.3. Анатомические элементы древесины хвойных и лиственных пород: а - ранняя трахеида; б - поздняя трахеида; в - членок сосуда с множественной перфорацией; г - волокно либриформа; д - членок сосуда с простой перфорацией; е - паренхимный тяж и паренхимная клетка

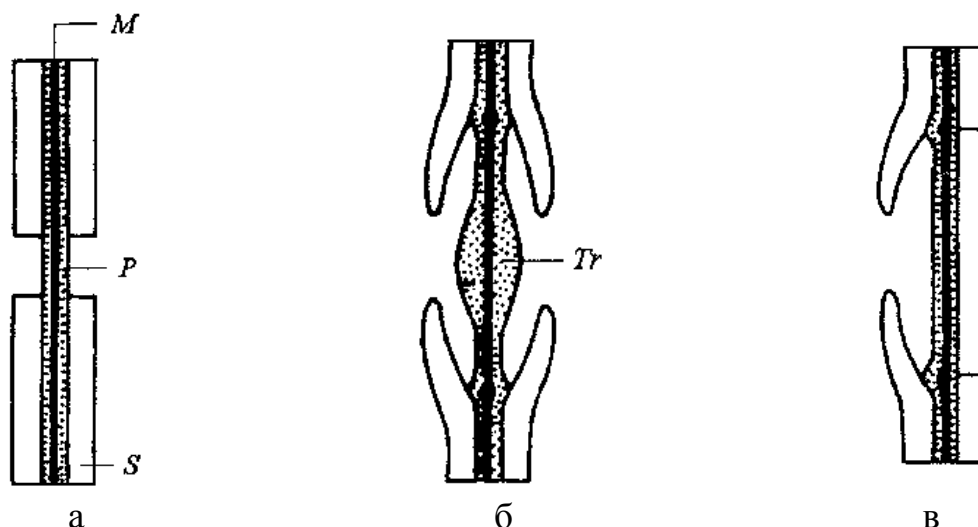


Рис. 1.4. Схемы строения простой (а), окаймленной (б) и полуокаймленной (в) пор: *M* - межклеточное вещество, *P* - первичная стенка, *S* - вторичная стенка (состоящая из нескольких слоев: S_1, S_2, S_3 или *T*), *Tr* - торус

Мембрана имеет в центре утолщение – торус, приходящийся против отверстия поры во вторичном утолщении. Наружный диаметр окаймленных пор весенних хвойных пород составляет 0,008–0,031 мм, внутренний 0,004–0,008 мм. На 1 мм длины весенней трахеиды ели насчитывается 43-64 окаймленных пор; пихты – 28-60. На одной трахеиде древесины ели число окаймленных пор составляет 177-225.

Мембрана окаймленных пор в древесине хвойных пород в периферической неутолщенной части имеет мелкие сквозные отверстия круглой или овальной формы размером 1-2 нм. При отклонении мембраны в ту или иную сторону торус закрывает отверстия поры, и проход через нее воды или варочного раствора затрудняется. Трахеиды сообщаются между собой посредством пор. Каждой поре в оболочке одной клетки соответствует пора соседней клетки, т.е. всегда существует пара пор.

Объем паренхимной ткани (живых клеток) в хвойной древесине невелик и составляет 3-5% от общего объема древесины. Кроме того, в хвойной древесине имеются сердцевинные лучи и смоляные ходы.

Древесина лиственных пород (рис. 1.2.б) имеет более сложное строение. Ее основными клетками являются мертвые клетки либриформа, широкополостные сосуды и живые паренхимные клетки.

Либриформ – главная составная часть ткани и клеток лиственных пород древесины. Клетки либриформа (рис. 1.3.) имеют толстые стенки с простыми щелевидными порами. Длина волокон либриформа от 0,7 до 1,5 мм, диаметр – от 0,02 до 0,05 мм.

Водопроводящими элементами лиственной древесины являются сосу-

ды. Они представляют собой длинные трубки, которые образуются путем сращивания находящихся друг над другом широких коротких клеток и исчезновения разделяющих их перегородок. Сосуды имеют ширину 0,02–0,05 мм. В весенней древесине содержатся более широкие сосуды, чем в осенней. Стенки сосудов имеют простые и окаймленные поры.

В березовой древесине примерное содержание либриформных волокон составляет 65 %, сосудов 25 %, паренхимных клеток 10 %, в осиновой древесине, соответственно, 55, 34 и 11 %. Длина волокон либриформа березы и осины находится в пределах 1,17-1,33 мм, сосудов – 0,81-1,01 мм. Объем пор в различных породах древесины составляет от 62 до 75 % от объема древесины.

При пропитке щепы из хвойных пород древесины под воздействием внутренних (капиллярное всасывание) или внешних (гидростатическое давление) сил варочный раствор вначале заполняет полости (люмены) трахеид на наружной поверхности щепы и затем перемещается из трахеиды в трахеиду в глубь щепы через систему пор. Проникновение варочного раствора в щепу лиственных пород начинается через сосуды и сердцевинные лучи.

Из клетки в клетку жидкость проходит через поры. Одновременно происходит диффузия химикатов из полости клетки в межклеточное вещество и в толщу клеточных стенок.

Последовательность контакта варочного раствора с элементами клетки: полость клетки (люмен) – вторичная стенка – первичная стенка – срединная пластинка – межклеточное вещество (область угла клетки).

1.3. Основные факторы пропитки

1. Размеры щепы. Кислота проникает значительно быстрее в направлении вдоль волокон (в 15-16 раз), чем в перпендикулярном к ним направлении, т.е. через боковые поверхности щепы. Таким образом, на пропитку оказывает преимущественное влияние длина щепы.

На скорость пропитки оказывает значительное влияние и толщина щепы, поэтому в последние годы разработаны сортировки для фракционирования щепы по толщине. Наиболее часто применяется щепа, имеющая размеры (приблизительно): длину 18-20 мм, ширину 16 мм, толщину 2-5 мм. Главным требованием к щепе является ее равномерность по размерам. Поверхность щепы должна быть ровной, без обмятых кромок. В щепе с обмятыми кромками закупориваются поры, в результате затрудняется ее пропитка варочным раствором.

2. Качество и порода древесины. Большое значение при пропитке щепы имеет плотность древесины или ее пористость. Плотная древесина труднее пропитывается. Как правило, лиственные породы пропитываются медленнее,

чем хвойные; ядровая часть древесины труднее, чем заболонная; свежая, с эластичными клетками легче, чем лежалая, с потерявшими упругость клетками.

3. Предварительное удаление воздуха из щепы благоприятно сказывается на полноте и скорости пропитки, так как проникновению варочной кислоты внутрь щепы препятствует заключенный в ней воздух.

4. Влажность щепы. С повышением влажности щепы уменьшается количество жидкости, которое может быть впитано щепой. Поскольку в этом случае пропитка будет определяться в основном диффузионными процессами, весьма важно иметь концентрированную кислоту. Полное насыщение щепы влагой гарантирует и полное вытеснение воздуха. При этом достигается высокая равномерность пропитки, и в целлюлозе полностью отсутствует непровар.

5. Концентрация кислоты и, особенно, содержание в ней растворенного SO_2 является весьма важным фактором пропитки. С его повышением не только возрастает скорость диффузионной пропитки и газовой диффузии SO_2 , но и увеличивается количество поглощенной щепой кислоты с находящимися в ней ионами основания. Последнее, возможно, связано с более ранним развитием химических процессов, сопровождаемых адсорбцией катионов, набуханием и улучшением проницаемости древесной ткани.

Широко известно т.н. явление отставания основания, согласно которому диоксид серы и сернистая кислота проникают в щепу быстрее, чем ионы кальция, магния, натрия или аммония. Объясняется это двумя причинами. Первая - адсорбция указанных катионов наружными поверхностями щепы. Вторая – проникновение диоксида серы в щепу в виде газа (газовая диффузия). Катионы основания, находящиеся в жидкости и движущиеся вместе с ней, при этом, естественно, проникают в щепу более медленно. В результате внутри щепы образуются твердая лигносульфовая кислота, чрезвычайно чувствительная к температурным изменениям и конденсирующаяся при повышении температуры более $115\text{ }^{\circ}\text{C}$. Именно этим объясняется необходимость при сульфитной варке выдержки при температуре $105\text{-}110\text{ }^{\circ}\text{C}$, во время которой происходит обменная реакция (реакция нейтрализации) между ионами основания и H^+ -ионами лигносульфовой кислоты, при этом последняя превращается в соль, для которой уже не опасно дальнейшее повышение температуры.

6. Вид основания. Кальциевое основание пропитывает щепу медленно и, главное, неравномерно. Наружные слои щепы жадно адсорбируют ионы кальция. Во внутренние же слои щепы ионы кальция проникают значительно медленнее, что создает дополнительные трудности в процессе варки. Вследствие этого целлюлоза проваривается неравномерно. Значительно более рав-

номерно щепы пропитывается растворимыми основаниями - магниевым и, особенно, натриевым и аммониевым. Вследствие этого и целлюлоза проваривается значительно более равномерно. Кроме того, по-видимому, одновалентные основания и магниевое пропитывают щепу быстрее, чем кальциевое.

7. Температура кислоты также является важным фактором пропитки. При повышении температуры уменьшается вязкость раствора, возрастает подвижность ионов и скорость диффузии, что ускоряет и улучшает пропитку. Практически исходную температуру кислоты желательнее иметь 70 °С. Более высокая температура может усилить гидролиз гемицеллюлоз, что не всегда желательно.

8. Чистота кислоты также имеет большое значение для пропитки. Это относится как к механическим загрязнениям, так и к ее химической чистоте. Взвешенные вещества затрудняют пропитку в результате закупорки пор щепы. Присутствие же SO₃, окислов мышьяка и селена оказывает дестабилизирующее действие на варочный раствор, нарушает нормальное течение процесса варки и может привести к неблагоприятным ее результатам.

Практически процесс сульфитной варки на отечественных предприятиях большей частью осуществляется с двумя стоянками: одна – при температуре 105-110 °С (конец заварки), и другая – при конечной температуре варки.

Помимо этого, возможны температурные режимы при непрерывном подъеме температуры от начальной до конечной со стоянкой при температурах 105-110 °С и 125 °С. Общая длительность всей первой стадии варки обычно колеблется от 3 до 5 ч. Она зависит от условий варки (качества и влажности щепы, состава кислоты, температуры и т.п.).

При традиционной двухступенчатой варке обычно стремятся к возможно более быстрому подъему температуры в период заварки (от исходной до 105-110 °С) и далее выдержке по принятому режиму на этой температуре.

Пропитка щепы бисульфитным варочным раствором, практически не содержащим растворенного SO₂ (рН раствора бисульфита 4,5, применяемых 3,5-5,0), происходит медленнее, чем обычным бисульфитным (рН около 1,5-2,0), поэтому при бисульфитной варке необходимо применять методы, интенсифицирующие принудительную пропитку щепы (пропарку, вакуумирование, гидронадавливание, рециркуляцию варочного раствора и т.п.) для обеспечения равномерности провара получаемой целлюлозы и снижения количества непровара.

В бисульфитных растворах при варке создаются наиболее благоприятные условия для сульфирования лигнина, и сводится к минимуму возможность его конденсации. На каждый анион HSO₃⁻, образующий кислую сульфогруппу в лигнине, в растворе присутствует катион основания, который

нейтрализует эту группу. В результате при варке с бисульфитными растворами с рН 5-6 нет необходимости в стоянке для завершения пропитки (завершение нейтрализации лигносульфоновой кислоты) при температуре 105-110 °С, и температура может быть повышена до конечной 150-165 °С (от исходной 90 °С) за 1,5-2,5 ч.

В случае бисульфитной варки при более низком исходном рН (3,5-4,0) в растворе, помимо бисульфит-ионов и ионов основания, содержится и некоторое количество растворенного SO₂. В результате при пропитке щепы может наблюдаться явление отставания основания, хотя и в меньшей степени, чем при сульфитной варке, которое может привести к частичной конденсации лигнина. По этой причине пропитку щепы в этой среде проводят с промежуточной стоянкой при температуре 120-125 °С в течении 30-60 мин.

Вследствие более высокого рН сульфирование лигнина в растворе бисульфита происходит медленнее, чем при обычной сульфитной варке, но ускоряется при повышении концентрации бисульфита и температуры.

Периодические бисульфитные варки желательнее проводить при пониженном гидромодуле (3,5-4,0) : 1, что позволит повысить концентрацию бисульфита в растворе и ускорить процессы пропитки щепы химикатами и сульфирование лигнина.

Пропитка щепы при нейтрально-сульфитной варке протекает медленно. Присутствие щелочного буфера (Na₂CO₃) ускоряет этот процесс. Исходный варочный раствор при нейтрально-сульфитной варке имеет рН примерно 10,1-10,2. Раствор содержит только связанный SO₂. Так как варка заканчивается при рН около 7,0, в газовой фазе отсутствует SO₂.

Температурный график имеет только одну стоянку на конечной температуре 170-190 °С. Пропитка протекает во время подъема температуры и длится 2,5-3,0 ч при периодической варке или 1,0-1,5 ч – при непрерывной (исходная температура 90 °С).

При сульфитно-щелочной варке характер температурного режима аналогичен, но конечная температура обычно составляет 160-165 °С. Исходный рН варочного раствора составляет 11-12. Пропитка длится приблизительно такое же время, как и при нейтрально-сульфитной варке при исходной температуре 90 °С), т.е. 2,5-3,0 ч.

1.4. Химизм сульфитных способов варки полуфабрикатов

Химизм сульфитных способов варки зависит от свойств компонентов древесины, с которыми реагируют варочные растворы, а также от состава варочных растворов и условий варки. Исходя из этих положений, далее рассматриваются реакции основных компонентов древесины и побочные реакции варки.

1.4.1. Реакции лигнина

Сульфирование лигнина

Сульфирование лигнина является одной из главных реакций лигнина при сульфитных способах варки целлюлозы. Она предохраняет (защищает) реакционноспособные группы от инактивации (конденсации) и повышает его лиофильные свойства. При последующем гидролизе сульфированный лигнин (соли лигносульфоновой кислоты) переходит в раствор. При этом конденсации лигнина практически не происходит.

При сульфитной варке сульфирование лигнина осуществляется главным образом бисульфит-ионами HSO_3^- и, по мнению некоторых исследователей, диоксидом серы в гидратированной форме; при бисульфитной варке – бисульфит-ионами HSO_3^- , при нейтрально-сульфитой варке – бисульфит-ионами HSO_3^- и сульфит-ионами SO_3^{2-} ; при сульфитно-щелочных варках – сульфит-ионами SO_3^{2-} .

При пропитке в щепу вначале проникает диоксид серы в виде газа; катионы основания проникают в щепу медленнее, чем диоксид серы, поэтому при сульфировании лигнина вначале образуется свободная лигносульфонозная кислота, обладающая следующими свойствами.

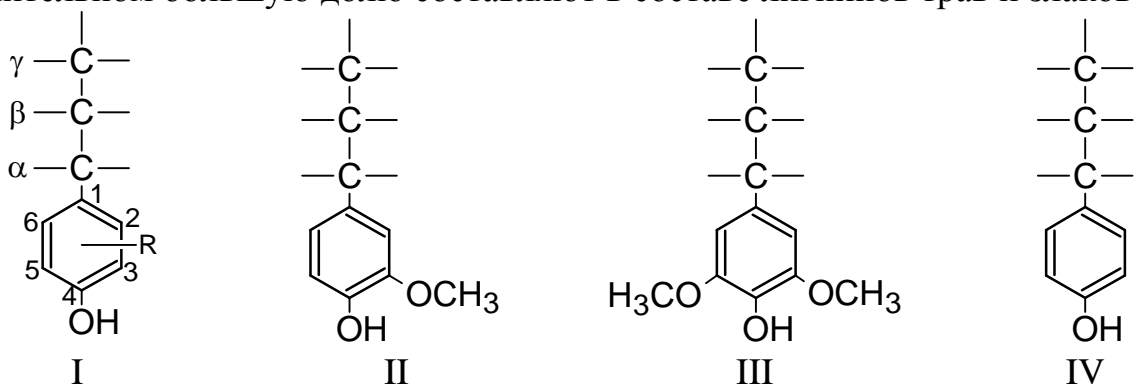
По степени диссоциации она приближается к серной кислоте. Значение $\text{pK}_a = 0,7$; имеет высокую способность к катионообмену. При температуре более 115°C теряет способность к растворению. По этой причине она должна быть нейтрализована катионами Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ или NH_4^+ при температуре не выше $105\text{--}110^\circ\text{C}$. Для соли лигносульфоновой кислоты дальнейшее повышение температуры не опасно.

Для того, чтобы получить равномерно проваренную целлюлозу, необходимо при пропитке ввести в щепу достаточное количество ионов HSO_3^- для защиты реакционноспособных групп лигнина и катионов основания для полной нейтрализации свободной лигносульфонозной кислоты. Последним и определяется завершенность процесса пропитки щепы. При этом необходимо подчеркнуть, что высокое содержание растворенного SO_2 в кислоте значительно повышает скорость сульфирования лигнина. При незавершенности этих реакций возрастает количество непровара в целлюлозе.

Лигнин представляет собой высокомолекулярное соединение с трехмерной структурой. По своему химическому строению лигнин состоит из фенилпропановых единиц $\text{C}_6\text{--C}_3$ (I). Основой структурной единицы лигнина большинство ученых считают условно 6 фенил-пропановых единиц, а молекулярную массу структурной единицы лигнина принимают 840. Эта струк-

турная единица лигнина (с молекулярной массой 840) содержит 4 метоксильных группы, 4 гидроксильных группы (из которых одна фенольная и три – алифатических) и одну карбонильную группу.

В хвойном лигнине эти единицы являются производными пирокатехина (гваяцилпропановые единицы II); лигнин лиственных пород, кроме того, содержит производные пирогаллола (сирингилпропановые единицы III); п-гидроксифенилпропановые единицы (IV) входят в небольшом количестве в состав хвойных лигнинов и в значительном меньшем – в состав лиственных, значительном бóльшую долю составляют в составе лигнинов трав и злаков.



В макромолекуле лигнина отдельные (структурные) единицы химического строения лигнина соединяются между собой, в основном, двумя типами связей: простой эфирной и углерод-углеродной. Фрагментация при делигнификации происходит в результате разрыва, главным образом, простых эфирных связей; углерод-углеродные связи, как правило, прочны и в условиях варки практически не разрушаются.

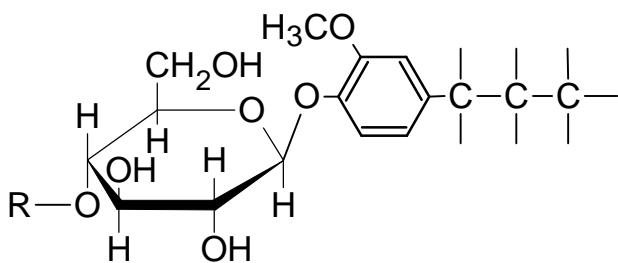
Наиболее характерные функциональные группы лигнина:

- метоксильные группы (-OCH₃), количество которых в хвойной древесине 15-17 %, в лиственной – 20-22 %;
- гидроксильные группы (-OH) – фенольные и спиртовые. Спиртовые (алифатические) гидроксилы находятся в боковой цепочке. В каждой фенилпропановой единице C₆-C₃ содержится около 0,3 моля свободных фенольных гидроксильных групп и около 0,9 моля спиртовых гидроксильных групп.

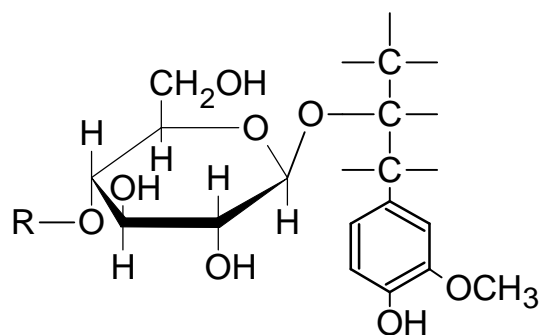
Кроме того, содержится небольшое количество карбонильных групп, альдегидных групп и карбоксильных групп.

С полисахаридами лигнин может быть связан различным образом, например:



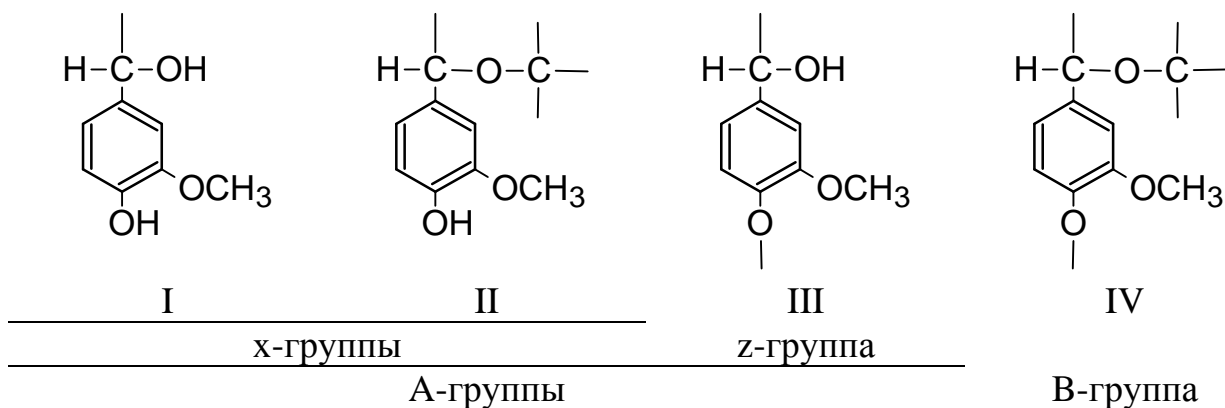


фенилглюкозидной связью,

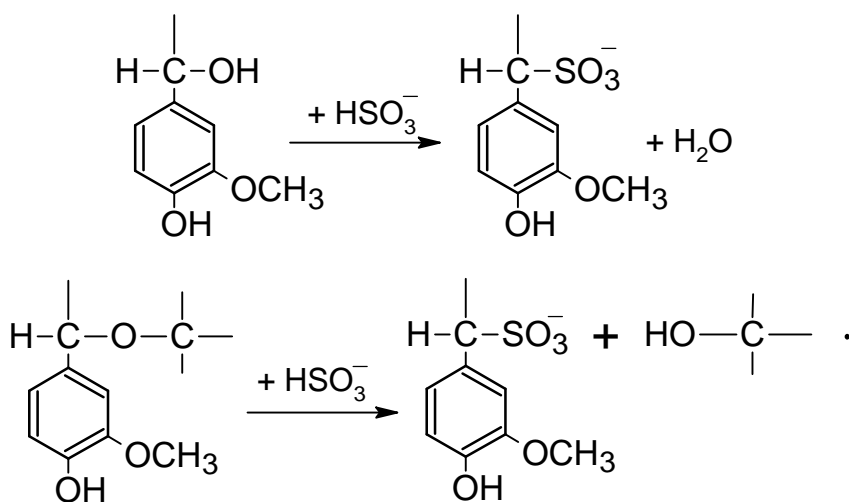


полуацетальной связью.

Природа сульфлирующих групп лигнина в настоящее время в достаточной степени выяснена. Наиболее реакционноспособные группы (α -группы) представляют собой бензилспиртовые группировки, активированные у α -углеродного атома пропановой цепочки фенольными гидроксилами в β -положении (I). Активирующее действие фенольного гидроксила настолько значительно, что оно проявляется даже, если бензилспиртовая группировка прикрыта эфирной связью (II). Гораздо слабее активируется бензилспиртовой гидроксил α -группы фенольно-эфирной группировкой (III). Активированные группы относятся к А-группам. В положении (IV) и фенольный, и бензилспиртовой гидроксилы прикрыты эфирными связями, и поэтому они не реакционноспособны (т.н. В-группа). Только после их гидролиза эта группировка превращается в реакционноспособную, по типу (I), (II) или (III):



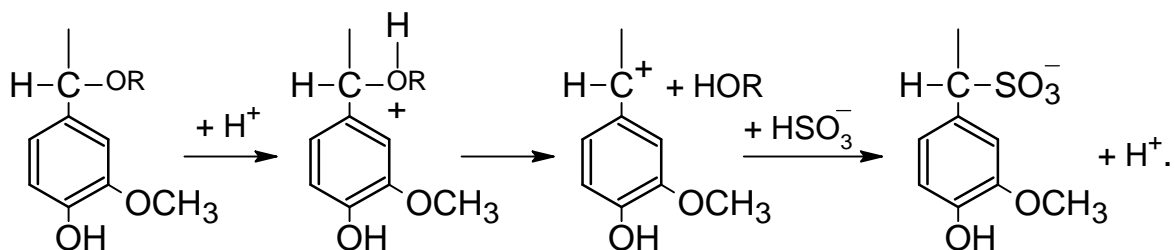
Реакцию бисульфита, ведущую к образованию твердой лигносульфоной кислоты, например в (I) и (II) положениях, можно представить следующими схемами:



Вторая схема отвечает процессу сульфирования с одновременным гидролизом эфирных связей. Такой процесс называется сульфитолизом. Он более характерен для бисульфитной варки и происходит преимущественно на второй стадии варки при растворении лигносульфоновой кислоты.

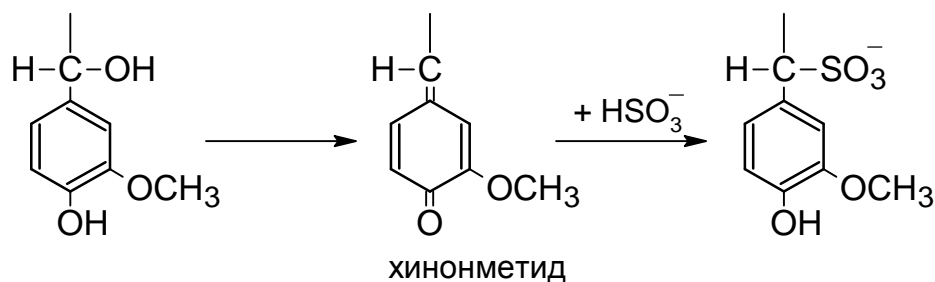
Процесс сульфирования может продолжаться и после перехода лигнина в раствор. Поэтому степень сульфирования лигносульфоновых кислот, находящихся в сульфитном щелоке, всегда выше, чем твердой лигносульфоновой кислоты в древесном остатке.

Механизм сульфирования изучен еще недостаточно. Основываясь на том, что реакционная способность бензилспиртовых и бензилэфирных групп усиливается при высокой кислотности и при наличии фенольного гидроксила в ароматическом ядре, можно считать, что реакция носит характер нуклеофильного алифатического замещения, по всей вероятности, бимолекулярного, с образованием в качестве промежуточного продукта иона карбония, согласно следующей примерной схеме (R-радикал или H):



Первичной реакцией является присоединение протона к бензилэфирному кислороду.

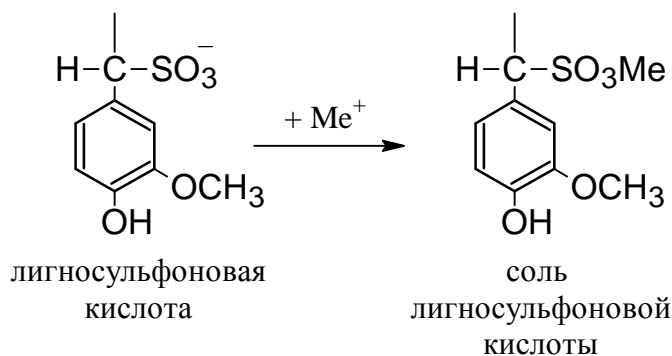
Другой возможностью для бензилспиртовых гидроксидов (положения I и II) является сульфирование лигнина через хинонметид по схеме:



Опытами на модельных соединениях установлено, что реакция через образование в качестве промежуточного продукта хинонметида происходит быстрее, чем через карбониевый ион. В обоих случаях сульфирование сохраняет характер нуклеофильного замещения, причем при pH 4–6 реакция мономолекулярна и происходит постадийно, а при больших и меньших значениях pH реакция бимолекулярна.

Имеются высказывания, что в реакции сульфирования может принимать участие растворенный (гидратированный) SO_2 .

Последующая нейтрализация образовавшейся лигносульфоновой кислоты катионом основания в период завешения первой стадии варки происходит следующим образом:



где Me^+ – ион основания.

Указанные реакции протекают в щепе в твердой фазе.

Сульфирование лигнина, помимо предотвращения реакций его конденсации, приводит к значительному усилению его гидрофильных свойств и облегчает его растворение и пептизацию. Скорость и полнота сульфирования лигнина зависят от соотношения между свободным и связанным SO_2 .

Процесс сульфирования как в первой, так и во второй стадиях варки ускоряется при повышении температуры. В условиях обычной производственной сульфитной варки начало сульфирования в твердой фазе начинается при температуре около 70°C , но возможно и при более низкой температуре, однако значительно более медленно.

Твердая лигносульфоновая кислота является сильной, с высокой степе-

нию диссоциации, кислотой, приближающейся по силе к серной. Важным ее свойством является способность к ионообмену, в результате чего она еще в твердом виде поглощает ионы основания из окружающего варочного раствора, частично превращаясь в свою соль – лигносульфонат.

Катионы основания высшей валентности при одной и той же концентрации в растворе адсорбируются лигносульфоновой кислотой в значительно большем количестве, чем низкой валентности.

При бисульфитной варке основным сульфлирующим реагентом является ион HSO_3^- . Вследствие более низкой концентрации водородных ионов сульфирование лигнина бисульфитными растворами происходит медленнее, чем при традиционной сульфитной варке, но ускоряется при повышении концентрации бисульфита и температуры. Значительно повышенный рН варочного раствора и соответственно более низкая активная кислотность приводят к замедлению в целом процесса варки. Для ее ускорения применяют повышенные температуры – 150-165 °С (170 °С). Более низкие для лиственных пород древесины, более высокие – для хвойных.

В процессе бисульфитной варки образующиеся органические кислоты (преимущественно, уксусная), а также образующаяся в результате окисления бисульфита серная кислота вступают в реакцию с бисульфитом, который их нейтрализует с образованием сернистой кислоты, понижающей рН раствора. Сернистая кислота, разлагаясь при высокой температуре, выделяет диоксид серы, переходящий в газовую фазу котла.

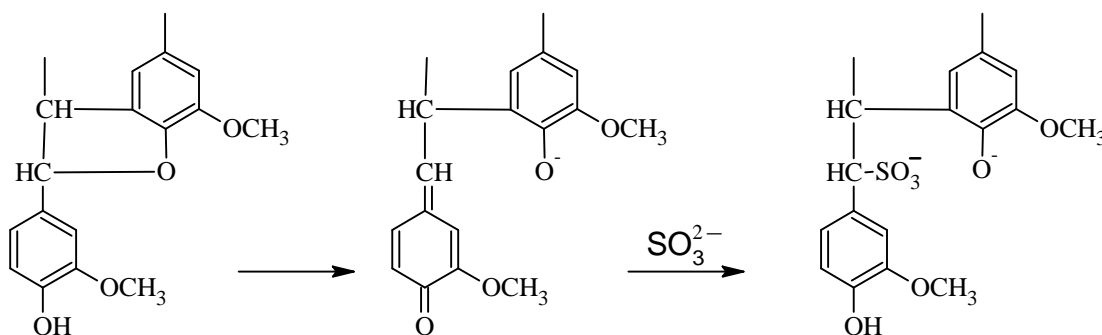
Для сохранения рН раствора в процессе варки на относительно постоянном уровне (4,0-4,5) необходимо удалять из котла образующийся SO_2 со сдувками в систему регенерации. Обычно при нормальном проведении бисульфитного процесса варки рН раствора уменьшается к концу процесса приблизительно на 1 единицу. Значение рН щелока в конце бисульфитной варки должно быть не менее 3,0, так как при меньших величинах резко увеличивается разложение варочного раствора (кислотный распад тиосульфата), что вызывает падение выхода полуфабриката, резкое ухудшение его прочностных свойств и белизны.

Процесс сульфирования лигнина при бисульфитной варке происходит по реакциям, указанным ранее для сульфитной варки. Следует отметить еще две его особенности. При сульфировании лигнина в большей степени имеет место реакция сульфитолиза; при бисульфитной варке при рН 4,0 и выше явление отставания основания, всегда присутствующее при сульфитной варке, практически не имеет места; однако при рН менее 4,0 это явление становится заметным, хотя и в менее резкой форме, чем при сульфитной варке. Это заставляет вводить при температуре 125 °С выдержку на этой температуре длительностью до 1 ч.

При нейтрально-сульфитной варке также основной реакцией, происходящей с лигнином, является сульфирование лигнина в твердой фазе с образованием лигносульфоновой кислоты. В структуру лигнина входят открытые или закрытые эфирной связью алифатические гидроксильные группы в положениях (I), (II) и (III) (см. с. 22), активируемые фенольным гидроксилем в β -положении. Эти группы сульфируются при pH от 5 до 9. Суммарная степень сульфирования этих групп для лигнина еловой древесины составляет 0,3 атома серы на одну метоксильную группу или приблизительно атом серы на 4 атома углерода (одну структурную единицу лигнина), что впоследствии обеспечивает сульфирование 20-30 % лигнина от общего его содержания и обычно достигается при нейтрально-сульфитной варке. В общем, сульфирование лигнина при нейтрально-сульфитной варке происходит медленно, и для его ускорения применяется высокая конечная температура (170–190 °С). Сульфирующим агентом при нейтрально-сульфитной варке является, по видимому, ион бисульфита, так как при pH 7, при котором обычно происходит и заканчивается процесс нейтрально-сульфитной варки, в виде бисульфита находится приблизительно половина всего SO_2 , присутствующего в растворе, однако несомненно, что и сульфит-ион SO_3^{2-} , являющийся сильным нуклеофилом, участвует в реакции сульфирования.

Конденсация лигнина в процессе нейтрально-сульфитной варки значительно менее вероятна, чем при обычной сульфитной варке, но все же отрицать такую возможность нельзя.

В условиях нейтрально-сульфитной варки сульфит участвует в расщеплении эфирных связей лигнина, приводящем к образованию лигносульфовых кислот и частичному их растворению [2]. Реакция идет через промежуточную стадию образования хинонметидных структур. При этом α -арилэфирные и β -арилэфирные связи в единицах лигнина со свободным фенольным гидроксилем расщепляются сульфитом почти полностью. Точно так же расщепляются α -арилалкильные связи в фенольных фенилкумарановых единицах.



Эта реакция является важнейшей реакцией деградации макромолекулы лигнина при нейтрально-сульфитной варке полуцеллюлозы.

Степень сульфирования лигнина лиственных пород древесины меньше, чем хвойного (0,08-0,15 атома на 1 метоксильную группу), но растворение его происходит быстрее, что, вероятно, связано с особенностями его строения и расположением в основном в срединной пластинке.

Пропитка щепы при нейтрально-сульфитной варке протекает медленнее, чем при сульфитной варке. Присутствие щелочного буфера (обычно, карбоната натрия), так же как и повышение температуры, ускоряет этот процесс. Ускоряет пропитку повышение концентрации варочного раствора. Для интенсификации пропитки применяют пропарку щепы, повышение гидравлического давления и другие методы.

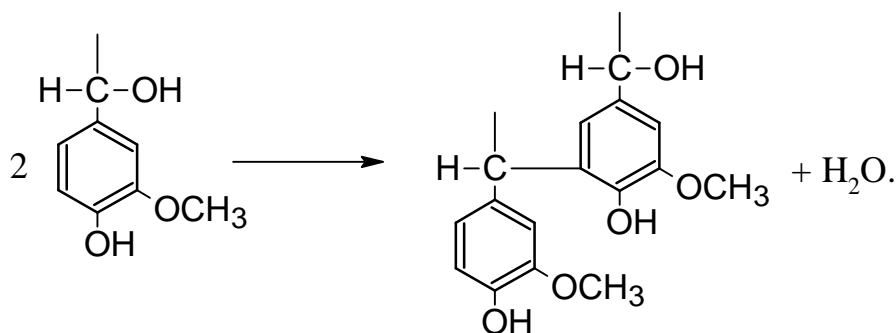
При сульфитно-щелочных варках сульфирование лигнина осуществляется сульфит-ионом SO_3^{2-} . При высоком рН варочного раствора (до 12 и более) пропитка щепы значительно облегчается более быстрым проникновением щелочи в щепу и ее набуханием. Температура варки обычно составляет 165-168 °С. Методы пропитки и варки целлюлозы и полуцеллюлозы с применением растворов щелочи описаны в литературе [1,3]. Следует отметить, что применение таких катализаторов, как антрахинон, при нейтрально-сульфитной и сульфитно-щелочной варках позволяет перерабатывать на целлюлозу и другие полуфабрикаты сильно смолистые породы хвойных, в том числе и сосну. Возможно получение при этом не только полуцеллюлоз, но и целлюлоз для отбелки.

Конденсация и инактивация лигнина

Природный лигнин склонен к изменению своих свойств под влиянием «инактивирующих» обработок при повышенных температурах. К числу таких обработок, вызывающих торможение сульфитной делигнификации, относятся, например, предварительный гидролиз древесины разбавленной серной кислотой. Высокое тормозящее действие оказывает предварительная обработка щепы при температурах выше 140 °С. Тормозить сульфитную варку могут такие реагенты, как водные растворы SO_2 , 1 %-е растворы уксусной и муравьиной кислот, растворы KI , KBr , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_3PO_4 , Na_2SO_4 , Na_2S и др. Замедляет сульфитную варку предварительная щелочная обработка 5 %-м раствором аммиака или 1 %-м раствором NaOH , даже при относительно низких температурах (ниже 100 °С). Лигнин после «инактивирующих» обработок не теряет способности сульфироваться, но растворимость его в сульфитных варочных растворах резко ухудшается. Следует сказать, что эти негативные процессы при некоторых условиях возникают при сульфитной варке. Что касается бисульфитной, нейтрально-сульфитной и сульфитно-щелочной варок,

то при нормальном их проведении конденсация лигнина маловероятна.

Большинство исследователей связывает торможение сульфитной варки после вышеуказанных обработок с химическими изменениями лигнина, способного легко вступать в реакции конденсации и полимеризации, приводящие к укрупнению его молекул, в результате чего лигнин становится нерастворимым. Д.В. Тищенко [2] полагал, что кислотная конденсация лигнина происходит главным образом с участием бензилспиртовых групп у α -углеродного атома пропановой цепочки, активированных фенольными гидроксилами, и в β -положении по типу алкилолфенолов с образованием линейных поликонденсатов:



В результате в молекуле лигнина возникают дополнительные связи, молекулярная масса его возрастает и исчезает часть бензилспиртовых гидроксидов, участвующих в реакции сульфирования. Схема Д.В. Тищенко достаточно хорошо согласуется с наблюдаемыми фактами, относящимися к сульфитной варке.

Кроме чисто химических гипотез, для объяснения кислотной конденсации лигнина некоторыми учеными (О. Маасс, М.И. Чудаков) предложена коллоидная гипотеза [2], согласно которой лигнин, находящийся в древесине в виде субмикроскопических частиц или пленок, при нагревании в кислой среде проявляет способность к агломерации с образованием более крупных частиц и соответствующим уменьшением наружной активной поверхности, доступной действию варочных реагентов.

По мнению В.М. Никитина [2], причиной инактивации лигнина является образующийся при разрушении пентоз фурфурол. Фурфурол действительно может реагировать с лигнином и лигносульфовыми кислотами. Но фурфурол образуется во второй стадии варки, когда сульфирование лигнина уже закончено. Кроме того, он образуется в небольших количествах, удаляется из котла со сдувочными газами, и его возможная роль в инактивации лигнина незначительна.

О. Маасс установил чрезвычайно важную зависимость между степенью торможения сульфитной варки и значением рН буферного раствора, приме-

ненного для предварительной обработки древесины. Наименьшим тормозящим эффектом обладают бисульфитные растворы в области рН около 4,5; по обе стороны от этого значения рН тормозящий эффект возрастает.

В условиях повышенной температуры и кислой среды сульфитной варки процесс конденсации лигнина также имеет место и может развиваться одновременно с основными реакциями сульфирования и делигнификации. В результате при достаточном развитии этого негативного процесса в древесине может образоваться малосульфированный нерастворимый лигнин, приводящий к появлению непровара в количествах, исключающих нормальное завершение варки.

Особенно важным для успешного завершения процесса варки является тот факт, что предварительно сульфированный лигнин, теряет свою способность к конденсации.

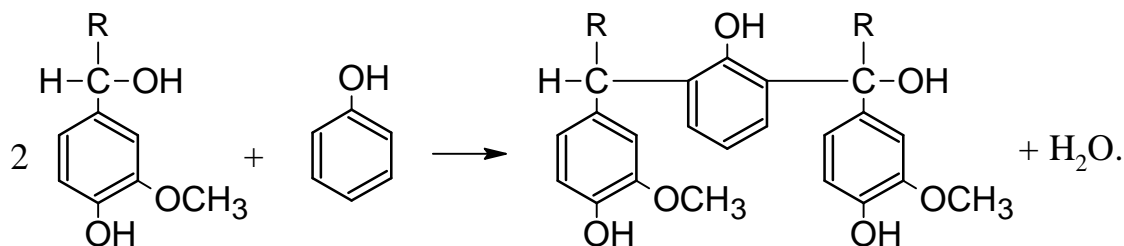
Таким образом, во время сульфитной варки параллельно протекают два конкурирующих между собой процесса – сульфирования и конденсации лигнина. Успех варки в конечном итоге зависит от того, в какой мере были обеспечены условия для преимущественного развития реакции сульфирования. Недостаточно сульфированный лигнин сохраняет способность к конденсации. Э. Хегглунд установил, что присутствующие в растворе ионы основания (металла) в сильной степени уменьшают способность лигнина к конденсации.

Сульфирование лигнина может быть успешно осуществлено при относительно умеренной кислотности и невысокой температуре (105-110 °С), тогда как развитию реакции конденсации способствует более высокие температура и кислотность.

Согласно изложенной рабочей гипотезе, весьма значительна роль связанного SO₂ (основания) в процессе сульфитной варки. Связанный SO₂ является главным источником бисульфит-ионов, надлежащая концентрация которых в растворе необходима для обеспечения полноты сульфирования, исключая опасность конденсации лигнина. Основание понижает активную кислотность в зоне реакции и задерживает развитие конденсации частично сульфированного в твердой фазе лигнина. Основание расходуется на образование соли лигносульфоновой кислоты. Присутствие основания в варочном растворе обеспечивает нейтрализацию неизбежно образующейся при варке серной кислоты. Наконец, бисульфит в растворе существенно влияет на концентрацию водородных ионов, т.е., обладая буферными свойствами, он является регулятором активной кислотности варочного раствора в процессе варки.

К явлениям конденсации относятся также реакции фенолирования лигнина, проявляющиеся при сульфитной варке древесных пород, ядровая древесина которых содержит фенолы. К ним относятся сосна, дугласова пихта, лиственница, кедр и некоторые другие.

В кислой среде и при повышенной температуре лигнин очень легко реагирует с фенолами резорцинового ряда, образуя высокомолекулярные продукты, плохо растворимые в сульфитной варочной кислоте. Фенол «сшивает» между собой структурные единицы лигнина, причем в этой реакции участвуют бензилспиртовые группы:



При нормальной сульфитной варке только около 1 % лигнина от его количества в древесине конденсируется с потерей растворимости.

Растворение лигнина

Основная цель варки – растворение лигнина – достигается в ее второй стадии. Роль сульфирования как в первой, так и во второй стадии варки сводится в основном к защите лигнина от конденсации путем блокирования реакционных групп лигнина, что ведет к повышению лиофильности его частиц и облегчает коллоидное растворение. Обязательной предпосылкой растворения соли лигносульфоновой кислоты является предварительное гидролитическое расщепление связей, соединяющих структурные единицы лигнина между собой или с гемицеллюлозами. Гидролиз этих связей под действием активной кислотности и повышенной температуры приводит к распаду лигнина на более мелкие структуры, способные переходить в раствор.

Вероятно в процессе варки имеют место как гидролиз, так и сульфитолиз, причем соотношение между этими процессами определяется составом варочной кислоты, так как скорость гидролиза зависит только от концентрации водородных ионов, а сульфитолиза, кроме того, от концентрации ионов бисульфита. По-видимому, сульфитолиз вообще проявляется в большей степени при бисульфитной варке.

Таким образом, растворение лигнина при сульфитной и бисульфитной варках принципиально одинаково.

При нейтрально-сульфитной варке растворение сульфированного лигнина при отсутствии ионов водорода в варочном растворе рассматривают как коллоидный процесс неограниченного набухания, сопровождающийся пептизацией и солюбилизацией и заключающийся переходом молекул нейтрализованных лигносульфоновых кислот в раствор. Другой возможностью является сульфитолиз лигнина (разрыв связей в его молекулах под действие бисульфит- и сульфит-ионов) с одновременно продолжающимся сульфированием.

При сульфитно-щелочной варке растворение лигнина происходит за счет ионизированных фенольных гидроксидов, а сульфирование предохраняет его активные группы от возможной конденсации. Введение в раствор значительных количеств щелочи ускоряет пропитку и растворение лигнина, т.е. в общем ускоряет процесс варки.

Некоторые исследователи (Э.И.Чупка) предполагали, что все процессы делигнификации идут по механизму свободно-радикальных реакций, т.е. молекулы лигнина под действием высоких температур варки расщепляются, образуя свободные радикалы. Однако эти работы проводились, главным образом, применительно к щелочным и частично нейтральным способам варки. Фактический материал для сульфитных способов варки в настоящее время недостаточен для подобных выводов.

Лигносульфоновые кислоты в сульфитном щелоке очень неоднородны. Методами фракционного осаждения и гель-хроматографии они могут быть разделены на большое число фракций, отличающихся между собой, прежде всего, молекулярной массой – от 300 до 30000 и выше. Как правило, низкомолекулярные фракции более глубоко сульфированы, т.е. содержат больше серы, но меньше углерода и метоксидов.

Лигнин, остающийся в технической целлюлозе после сульфитной варки, обычно имеет небольшую степень сульфирования, отвечающую соотношению $0,25-0,3 S/OSN_3$, и в значительной степени конденсирован.

1.4.2. Реакции гемицеллюлоз

Под гемицеллюлозами древесины понимают нецеллюлозные полисахариды, макромолекулы которых включают в себя звенья арабинозы, ксилозы, галактозы, маннозы и глюкозы, 4-О-метил-глюкуроновой кислоты. В хвойной древесине содержится примерно 25-27 % гемицеллюлоз, из этого количества до 12 % пентозанов и 14-15 % гексозанов. В древесине лиственных пород содержится до 30 % гемицеллюлоз (иногда более); из этого количества 26-28 % составляют пентозаны, остальные 4 % – гексозаны. Данные приведены по отношению к исходной древесине.

Основной реакцией гемицеллюлоз древесины в моносахариды при сульфитной варке является гидролиз. Механизм реакции состоит в присоединении протона к ацетальному кислороду и гетеролитическом расщеплении связи с образованием карбониевого иона, который затем реагирует с водой и дает протон и новую альдегидную группу на конце цепи. Скорость процесса определяется гетеролизом. Галактозидные и ксилозидные связи расщепляются примерно в 5 раз, а маннозидные в 3 раза быстрее, чем глюкозидные, что является одной из причин относительной устойчивости целлюлозы против кислотного гидролиза при варке.

Переход в раствор легкогидролизуемых гемицеллюлоз при варке начинается одновременно или несколько ранее делигнификации и продолжается затем приблизительно с одинаковой скоростью, как и удаление лигнина. Последующее извлечение трудногидролизуемых гемицеллюлоз, наоборот, происходит относительно медленно, отставая по скорости от процесса делигнификации. В сухом остатке (целлюлозе) остаются обычно трудногидролизуемые маннан и ксилан.

В начальной стадии варки пентозаны начинают растворяться раньше, чем гексозаны. При сульфитной варке еловой древесины первым простым сахаром, который обнаруживается в щелоче еще до достижения температуры 100 °С, является арабиноза; далее при 110 °С – галактоза; 115-125 °С – манноза и в конце варки при 130 °С и выше – глюкоза. Можно предположить, что глюкоза появляется в результате гидролиза трудногидролизуемого глюкана или деструкции целлюлозы.

Так как образование простых сахаров является следствием гидролиза гемицеллюлоз под действием варочного раствора, то определяющими факторами при этом, как и для всякой реакции гидролиза, являются температура, концентрация ионов водорода (рН раствора) и продолжительность. Следует учитывать при этом, что главная цель варки – получение целлюлозы. Оптимальные условия получения конкретной целлюлозы большей частью не совпадают с оптимальными условиями получения сахаров, к тому же отдельные представители моносахаридов требуют для достижения своего оптимума различных условий.

Основными компонентами простых сахаров в щелоче при варке ели являются: из сбраживаемых - манноза (около 50 %); из несбраживаемых – ксилоза (около 25 %). Примерный состав углеводной части сульфитного щелока при варке еловой холоцеллюлозы: выход целлюлозы отвечает приблизительно марке «С» (средняя целлюлоза). Условия варки: состав кислоты 5 % всего SO₂ и 1 % СаО; температура варки – 135°С; длительность – 8 ч:

1. Ксилоза – 26,6 %	пентозаны – несбраживаемые сахара – 33,0 %
2. Арабиноза – 1,6 %	
3. Метилпентозаны – 2,3 %	
4. Уроновые кислоты – 2,5 %	
5. Манноза – 51,7 %	гексозы – сбраживаемые сахара – 66,3 %
6. Галактоза - 8,0%	
7. Глюкоза - 6,6%	
Итого - 99,3 %	соотношение гексозы : пентозы ~ 2:1
Не обнаружено - 0,7%	

Выход сахаров по отношению к теоретическому составляет 60-65 %. Если же подсчитать отдельно выход гексоз и пентоз, то оказывается, что выход гексоз значительно выше, чем пентоз. Выход гексоз составляет около 80 %, а пентоз – только около 40 %. Это говорит о том, что гексозы в кислой среде значительно устойчивее пентоз.

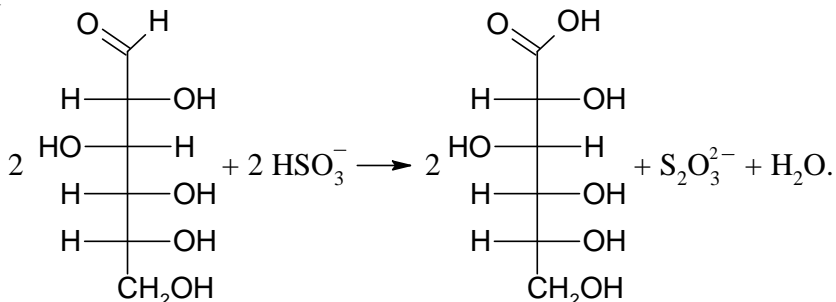
Таким образом, в процессе варки теряется 35-40 % сахаров.

Основные причины потерь сахаров следующие:

1. Неинвертируемые сахара. Так как условия получения целлюлозы и образования сахаров не совпадают, то в конце варки жесткой целлюлозы в щелоче остается 10–15 % растворенных полисахаридов, 90 % из которых составляют гексозные полисахариды. При варке средней и мягкой целлюлозы их количество будет соответственно уменьшаться и при варке мягкой целлюлозы в отдельных случаях может быть равно нулю.

2. В процессе варки сульфурются не только лигнин, но и углеводы с образованием прочных углеводсульфоновых кислот, которые обычно относят к прочносвязанной сере, т.е. к лигносульфоновым кислотам, так как разделить их очень трудно. По последним данным, их количество может составить до 15 % от сахаров щелока, увеличиваясь при углублении степени проварки целлюлозы.

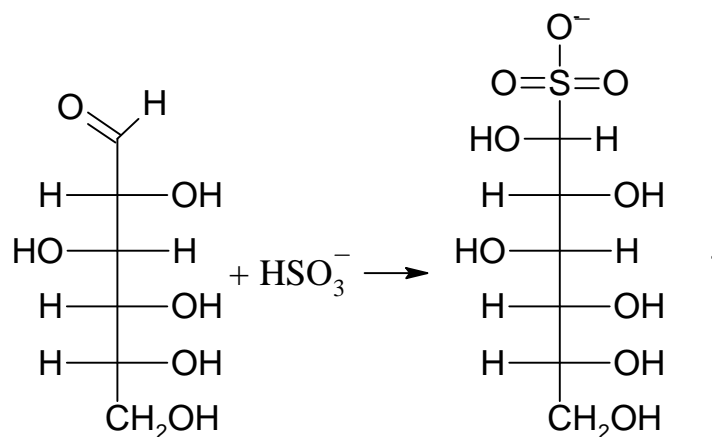
3. Образование альдоновых кислот. Образовавшиеся простые сахара, являясь оксиальдегидами, окисляются до соответствующих альдоновых кислот бисульфит-ионами.



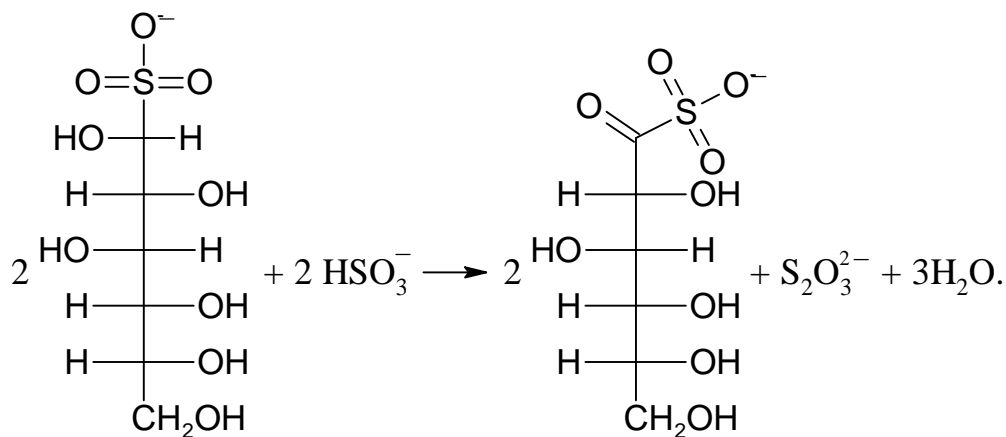
Это разрушение происходит параллельно с образованием новых сахаров за счет гидролиза гемицеллюлоз. Скорость этой реакции возрастает с повышением концентрации гидросульфит-ионов и сахаров. Повышение концентрации основания в кислоте ведет к увеличению разрушения сахаров в щелоче.

По Хеггунду [2], механизм разрушения сахаров (на примере глюкозы) представляет окислительно-восстановительный процесс, протекающий в три стадии:

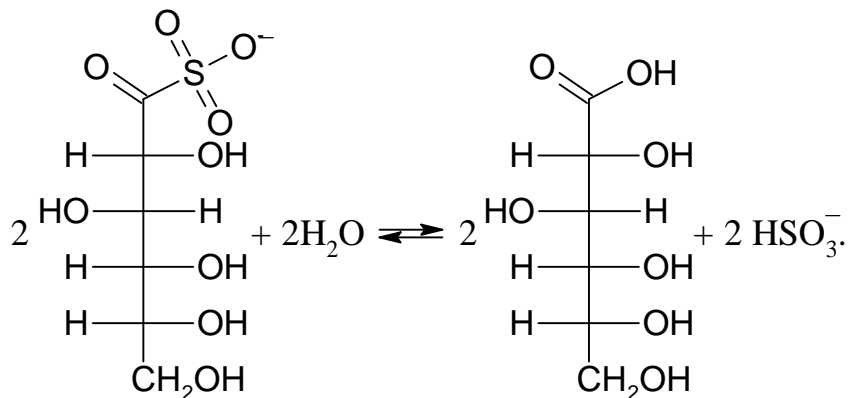
1. Вначале образуется альдегид-бисульфитное соединение сахара с непрочносвязанной серой (легкоотщепляемый SO_2):



2. Образовавшееся соединение под дальнейшим воздействием HSO_3^- -ионов отдает водород, превращаясь в неустойчивое кето-сульфоное соединение. Водород воспринимается бисульфит-ионом с образованием тиосульфата:



3. Неустойчивое кето-сульфоное соединение гидролизуется с образованием альдоновой кислоты:



Таким образом, конечными продуктами реакции являются альдоновая кислота и ион тиосульфата.

В щелоках сульфитных и бисульфитных варок идентифицированы манноновая, галактоновая, ксилоновая и арабоновая кислоты, количество которых составляет 10-12 % от сахаров щелока, увеличиваясь при углублении степени провара целлюлозы.

Образование альдегид-бисульфитных соединений сахаров в процессе варки, как промежуточных соединений, установлено, и это может рассматриваться как подтверждение приведенной выше схемы механизма разрушения сахаров при варке. Однако нужно иметь в виду, что окисление сахаров до альдоновых кислот является не единственным видом их разрушения. Легкоотщепляемый SO_2 в виде H_2SO_3 или HSO_3^- может присоединяться к альдегидным группам не только сахаров, но и других образующихся при варке органических веществ – формальдегида, метилглиоксаля, фурфурола и др., а также к лигносульфоновой кислоте. Указанная кислота блокирует свободные альдегидные группы и тем самым предотвращает потемнение целлюлозы и щелока вплоть до окончания варки.

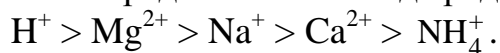
В табл. 1.1. представлены практические выходы сахаров и их концентрации при сульфитной варке еловой древесины в зависимости от жесткости целлюлозы при гидромодуле 5:1.

Таблица 1.1

Выходы сахаров и их концентрации в щелоке

Марка целлюлозы	Сахара	
	выход, % от массы древесины	концентрация в щелоке, %
Жесткая	11,5–12,5	2,3–2,5
Средней жесткости	12,5–13,5	2,5–2,7
Мягкая	13,5–14,5 (15,0)	2,7–2,9 (3,0)

По степени каталитической активности на разрушение сахаров катионы могут быть представлены в виде ряда:



При бисульфитной варке гидролиз полисахаридов протекает менее интенсивно, чем при традиционной сульфитной варке, и в щелоке, кроме простых сахаров, содержится значительная часть олиго- и полисахаридов. Еще менее интенсивно протекает гидролиз полисахаридов при нейтрально-сульфитной варке, в щелоках от которой практически не обнаружены простые сахара, а перешедшие в раствор полисахариды гемицеллюлоз находятся в полимерной форме. По этой причине выход целлюлозы равной степени провара при бисульфитной варке возрастает примерно на 2,0-2,5 %.

Скорость гидролиза растворенных полисахаридов гемицеллюлоз при бисульфитной варке в течение большей части времени варки ниже скорости

перехода их в раствор. Ранее всего в начальной стадии варки в щелоче обнаруживается арабиноза. Однако в конце варки арабинозы не обнаружено, вследствие ее разрушения в процессе варки. Далее появляется в щелоче ксилоза, содержание которой возрастает до определенного максимума, а затем снижается вследствие разрушения. Значительному разрушению подвергается также галактоза. Суммарное количество растворенных углеводов составляет примерно 20 % от древесины ели, содержание же моносахаридов в щелоче не превышает 25 % от этого количества, что при модуле 5 : 1 составляет концентрацию около 1 %. Остальная часть растворенных гемицеллюлоз приходится на олиго- и полисахаридные продукты их превращений. Содержание нередуцирующих продуктов деструкции углеводов в конечном щелоче составляет примерно 50 % от общего количества перешедших в раствор гемицеллюлоз. При нейтрально-сульфитной варке древесины березы в раствор переходит до 30–50 % гемицеллюлоз от исходного количества. В щелоче практически все углеводы находятся в полимерной форме. Обнаружение небольших количеств простых сахаров, по-видимому, связано с недостаточной буферной емкостью варочного раствора.

По данным Ю.Г. Бутко и соавторов [1], при бисульфитной варке количество образующихся альдоновых кислот более, чем в 2 раза превышает их содержание в щелоче обычной сульфитной варки. В процессе бисульфитной варки может иметь место взаимодействие ионов бисульфита с полисахаридами гемицеллюлоз, находящимися как в растворе, так и в древесном остатке, с образованием альдоново-кислых групп на концах молекул гемицеллюлоз. Подтверждением этого могут служить данные о наличии таких групп в гемицеллюлозах, выделенных из бисульфитных щелоков и бисульфитной целлюлозы.

При изучении щелоков нейтрально-сульфитной варки в них обнаружены такие продукты разрушения углеводов, как молочная, гликоновая и муравьиная кислоты. Количество сахариновых кислот увеличивается с повышением рН варочного раствора.

При проведении сульфитно-щелочной варки основной реакцией углеводов, по-видимому, является деструкция по схеме «пилинг».

Таким образом, полисахариды подвергаются в основном двум типам реакции деструкции:

- ступенчатое отщепление («отслаивание») от конца углеводной цепи мономерных остатков, содержащих восстанавливающие альдегидные группы (реакция «пилинг»);
- расщепление гликозидных связей в результате щелочного гидролиза.

Установлено образование углевод-сульфоновых кислот при бисульфитной и нейтрально-сульфитной варках.

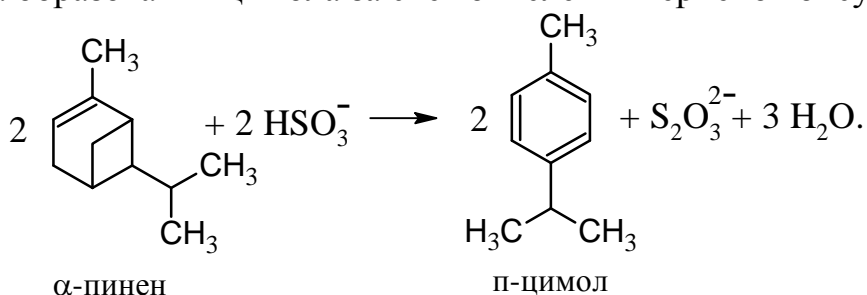
1.4.3. Побочные реакции

Побочные реакции при сульфитных способах варки изучены в значительно меньшей степени, чем основные процессы варки. Поэтому обычно они определяются теми продуктами, которые обнаруживаются в конечном щелоке и в сдувочных газах. Руководствуясь этим принципом, кратко излагаются эти реакции.

При традиционной сульфитной варке образуются следующие вещества.

Цимол ($C_{10}H_{14}$) – бесцветная жидкость; температура кипения 175-177 °С; удельная масса – 0,86; легко отгоняется с водными парами. Он образуется при варке из терпентинной части смолистых веществ древесины хвойных пород.

Схема образования цимола за счет окисления терпенов бисульфитом:



Реакция идет только в присутствии щелочи. Вместе с цимолом образуется борнеол. Смесь цимола с борнеолом, фурфуролом, увлеченными смоляными и жирными кислотами удаляется из котла со сдувками и накапливается в виде маслянистого слоя, так называемого сырого цимола или сульфитного масла на поверхности кислоты в регенерационных цистернах. Присутствие цимола в кислоте способствует развитию реакций самоокисления сернистой кислоты и ее солей. Цимол может являться одной из причин образования вредной смолистости, вызывающей затруднения в сеточной части бумагоделательных машин. Образование цимола составляет 5-7 кг/т в.с. целлюлозы. Так как цимол вреден для варки целлюлозы и при производстве бумаги, он должен быть выделен из сдувочных газов до попадания в регенерационные цистерны. Хотя цимол не растворим в кислоте, он образует в ней стойкую труднорасщепляемую эмульсию. Поэтому на сдувочных линиях устанавливают теплообменники и циклон для отделения цимолсодержащей жидкой фазы от газовой части.

Вместе с тем из цимола можно получить ценные для народного хозяйства продукты: тимол, имеющий сильные дезинфицирующие свойства; ментол, карвакрол – основы для зубных паст и эликсиров. Как хороший растворитель, цимол используется для производства лаков и растворения красок. Наконец, окислением цимола получают терефталевую кислоту, которая является важным сырьем для производства синтетического волокна. В дальней-

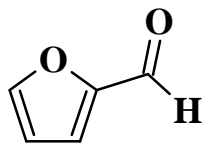
шем из терефталевой кислоты получают диметилтерефталат при одновременной с окислением или последовательной этерификацией терефталевой кислоты. При взаимодействии диметилтерефталата и этиленгликоля при высокой температуре в вакууме образуется твердая высокомолекулярная полиэтилентерефталевая смола. Из расплава этой смолы формируют волокно, которое в дальнейшем вытягивают и отбеливают и получают терилен, или лавсан. На текстильных фабриках его перерабатывают в ткани и изделия.

Метиловый спирт – CH_3OH . При варке за счет отщепления метоксильных групп от лигнина и гемицеллюлоз, а также уроновых кислот, образуется метиловый спирт в количестве до 7 кг/т в. с. целлюлозы.

Уксусная кислота – CH_3COOH – образуется в ранней стадии варки за счет отщепления ацетильных групп от гемицеллюлоз древесины. Несколько позднее к ней присоединяется муравьиная кислота, которая образуется в результате отщепления формильных групп от гемицеллюлоз древесины. Сумма этих кислот составляет 2–3 г на 100 г древесины или от 40 до 50 кг на 1 т в. с. целлюлозы. Уксусной кислоты образуется значительно больше, чем муравьиной. При варке лиственной древесины уксусной кислоты может образоваться до 5 % от исходной древесины.

Количество углекислого газа его зависит от степени провара целлюлозы, увеличиваясь с ее углублением, оно составляет около 1,5 % от растворившейся части древесины. Обычно он обнаруживается во второй стадии варки. По-видимому, он образуется в результате разрушения муравьиной кислоты и некоторых карбоновых кислот.

Фурфурол



Продукт разрушения пентоз. Концентрация его в щелоче 0,2-0,6 г/л или 0,1-0,3 % от массы а. с. древесины при обычно применяемом модуле 5 : 1.

Серная кислота и другие соединения серы (тиосульфат, полиитионаты) являются продуктами окисления бисульфита и сернистой кислоты; это неизбежные и нежелательные реакции, связанные с повышенным расходом серы на варку и иногда ухудшением качества целлюлозы.

Активную роль в процессе самоокисления играют ионы тиосульфата, являющегося первой ступенью разложения бисульфита. С углублением степени провара количество серосодержащих соединений увеличивается. Если принять общую серу в конечном щелоче за 100 %, то количество тиосульфата колеблется от 1,5 до 3,5 %; полиитионатов – от 8,0 до 10,0 % (в пересчете на тетратионат); сульфатной серы – от 4,5 до 6,5 %. Таким образом, примерно 15-20 % общего расхода серы идет на побочные реакции при нормально про-

веденной сульфитной варке (в целлюлозе остается всего от 0,5 до 1 % всей серы, введенной на варку). Процессы самоокисления очень сильно возрастают при каталитическом воздействии селена и его окислов. Согласно данным Н.Н.Непенина [2], содержание селена 0,65 мг/л достаточно, чтобы нацело испортить варку, а его присутствие в количестве 0,1 мг/л вызывает потемнение целлюлозы. К контактным добавкам относятся также органические вещества, содержащиеся в сдудках, элементарная сера, цимол, мышьяк и др.

При чрезмерном повышении образования серной кислоты может оказаться недостаточно бисульфита (основания) на ее нейтрализацию, что вызовет резкое повышение кислотности щелока. В своем крайнем выражении это может привести к так называемой «черной» варке – потемнению щелока и плохо проваренной щепе с выраженным темным центром или к получению целлюлозы в виде темных хрупких волокон, не способных к связеобразованию. В основе «черной» варки лежат явления конденсации лигнина. При этом альдегид-бисульфитные соединения (легкоотщепляемый SO_2) исчезают как из щелока, так и из массы, что свидетельствует об освобождении карбонильных групп и связано с потемнением целлюлозы и щелока.

При варке бисульфитной целлюлозы с выходом 60 % из древесины ели на магниевом основании в газовой фазе были обнаружены следующие продукты (% от абс. сухой древесины): формальдегид – 0,04; ацетон – 2,3; метиловый спирт – 0,15; фурфурол – 0,21; цимол – 0,38 [2]. Остальные компоненты газовой фазы не определялись.

В этом случае количество органических веществ, образующихся из древесины ели, составило 3,1 % массы древесины или около 45,5 кг / т в. с. целлюлозы, в том числе ацетона 34 кг / т, цимола 5,6, формальдегида 0,5, фурфурола 3,1, метилового спирта 2,3 кг / т в. с. целлюлозы.

Разложение варочных растворов при бисульфитной варке на тиосульфат, полиитионаты и серную кислоту в среднем в 3–5 раз больше, чем при сульфитной. Образование тиосульфата при бисульфитной варке в 10-17 раз больше, чем при сульфитной варке; тетраионата – в 5 раз; серной кислоты – в 2-4 раза.

Резкое усиление разложения раствора при бисульфитной варке, по сравнению с сульфитной, объясняется значительно более высокой концентрацией бисульфит-ионов в первом случае (аналогично усиливается разложение раствора при сульфитной варке при повышении концентрации связанного SO_2 в кислоте). Из этого следует практический вывод, что в обоих случаях нужно устанавливать в варочном растворе минимально необходимую для данного вида полуфабриката концентрацию связанного SO_2 и бисульфита.

Побочные реакции при нейтрально-сульфитной и сульфитно-щелочной варках мало исследованы.

Установлено, что кислотной дегидратации полисахаридов с образованием фурфурола и оксиметилфурфурола не происходит. Из углеводов может образовываться сульфосахариновая кислота. Среди продуктов превращения углеводов в щелоче содержатся молочная, гликолевая и муравьиная кислоты.

В нейтральных и щелочных варках происходит деацетилирование гемицеллюлоз с образованием уксусной кислоты, особенно значительное при варке лиственных пород древесины. Деацетилирование глюконооксиана и глюкоманна приводит к их стабилизации, что повышает выход полуфабриката.

Разложение нейтрально-сульфитного раствора в процессе варки происходит медленно и равномерно, т. е. имеет монотонный характер. В качестве продуктов разложения установлены тиосульфат- и сульфат-ионы. Присутствие полиитионатов и элементарной серы ни в одном случае установлено не было. Можно отметить, что при нейтрально-сульфитной варке наблюдается высокая стабильность варочных растворов. Высокая устойчивость и низкая реакционная способность тиосульфата в слабо щелочной и нейтральной средах объясняют стабильность нейтрально-сульфитных растворов в процессе варки. В среднем, сумма продуктов разложения при бисульфитной варке примерно в 3 раза выше, чем при нейтрально-сульфитной.

Из трех сульфитных способов получения полуфабрикатов наиболее низкий уровень разложения имеет место при нейтрально-сульфитной варке, далее следует сульфитная варка и максимальный уровень разложения установлен для бисульфитного способа.

1.4.4. Изменение химического состава еловой древесины в процессе варки сульфитной целлюлозы

Для установления изменений химического состава еловой древесины на различных этапах сульфитной варки была использована кислота, содержащая 7,0 % всего SO_2 и 0,9 % Na_2O ; гидромодуль 5 : 1; при этом были получены жесткая, средней жесткости и мягкая целлюлозы. В исходной древесине содержание целлюлозы (в пересчете на глюкозу) составило 49,0 %, лигнина 28,5 %, смол и жиров – 2,14 %, а содержание гемицеллюлоз – галактана, маннана, арабинана и ксилана (в пересчете на моносахариды) – 20,75 %. Среди гемицеллюлоз на первом месте находится маннан (12,10 %, считая от массы исходной древесины по моносахариду), затем ксилан (6,23 %), далее галактан (1,68 %) и арабинан (0,74 %). Контролировались следующие точки в процессе сульфитной варки – во время подъема температуры до 110 °С, стоянки при 110°С, подъема температуры до 140 °С и варки при 140 °С в течение 45 мин; 1,5 ч и 2 ч 15 мин (табл. 1.2).

Во время подъема температуры до 110 °С в раствор переходит 4,5 % вещества древесины. Остаток древесины содержит 61,0 % полисахаридов, 27,5 % лигнина, 1,63 % смол и жиров.

Содержание целлюлозы остается практически неизменным. Из гемицеллюлоз в раствор почти полностью переходит арабан, другие полисахариды претерпевают меньшие изменения (маннана растворяется лишь 14 %, галактана – 7,1 % к их первоначальному количеству), содержание же ксилозы в целом не изменяется.

Во время пропитки щепы (стоянка при 110 °С в течение 2 ч) выход сухого остатка снижается на 12,0 %. В этот период наиболее интенсивно растворяется галактан, его содержание в остатке уменьшается еще на 1,05 % по отношению к первоначальному количеству.

Отмечается и растворение маннана, количество которого в сухом остатке снижается с 10,40 % до 8,70 % в пересчете на маннозу. Содержание ксилана практически не изменяется. На этом этапе растворяется лишь 4,3 % лигнина от его первоначального содержания. В раствор переходит примерно 33 % от первоначального содержания смол и жиров, определяемых при экстракции спирто-бензольной смесью.

Повышение температуры до 140 °С в течение 1 ч 30 мин приводит к снижению сухого остатка на 26,6 %. В этот период происходит интенсивное растворение 64,2 % лигнина и углеводов и около 40 % смол и жиров. Из полисахаридов на данном этапе полностью удаляется галактан. Одновременно происходит интенсивный гидролиз и растворение маннана и ксилана, содержание которых в сухом остатке уменьшается на 34,6 и 64,7 % к первоначальному содержанию.

Варка при конечной температуре приводит не только к растворению маннана и ксилана, но и деструкции глюкана. Если в процессе заварки содержание глюкана практически не изменялось, то при варке на 140 °С его содержание уменьшилось в течение 1 ч 30 мин на 5,9 %, а в течение 2 ч 15 мин – на 6,7 % по отношению к первоначальному количеству. В этот период происходит гидролиз не только гемицеллюлоз, но и клетчатки. В это же время варки смолы и жиры растворяются примерно на 80 %. Делигнификация на этом этапе приближается к завершению, и содержание лигнина составляет лишь 1,41 % от исходной древесины (или 0,44 % от содержания лигнина в исходной древесине).

Таблица 1.2

Изменение химического состава еловой древесины во время сульфитной варки,
% к исходной древесине

Химический состав древесины	Исходная древесина	Подъем темпера- туры до 110 °С	Стоянка при 110 °С	Подъем темпера- туры до 140 °С	Продолжительность варки при 140 °С		
					45 мин	1 ч 30 мин	2 ч 15 мин
Выход сухого остатка	100,0	95,5	83,5	56,9	55,7	49,5	47,6
Галактоза	1,68	1,56	0,51	следы	-	-	-
Глюкоза	49,00	49,75	49,50	49,50	51,90	46,10	45,70
Манноза	12,10	10,40	8,70	4,51	3,90	2,92	2,58
Ксилоза	6,23	6,25	6,35	2,32	2,33	1,96	2,28
Арабиноза	0,74	следы	-	-	-	-	-
Всего моносахаридов	69,75	67,60	65,06	56,33	58,13	50,98	50,56
Всего полисахаридов	62,75	61,00	58,50	50,60	52,25	45,90	45,60
Содержание РВ после инверсии (определено эбулостатически)	79,40	78,60	68,10	60,30	64,10	59,90	56,60
Негидролизуемый остаток (лигнин)	28,50	27,50	23,20	5,01	3,26	1,41	0,44
Спирто-бензольный экстракт	2,14	1,63	1,39	0,54	0,43	0,39	0,44

Из приведенных данных видно, что наиболее интенсивное растворение лигнина, гемицеллюлоз, смол и жиров при сульфитной варке происходит в период подъема температуры до конечной. При получении жесткой целлюлозы в этот период растворяется 26,6 % сухого остатка, 18,3 % лигнина и 0,85 % экстрактивных веществ, считая от исходной древесины, или примерно 60 % твердого остатка, 70 % лигнина и 50 % экстрактивных веществ, считая от количества растворившихся компонентов древесины за весь период варки.

1.5. Техника сульфитной варки целлюлозы и полуцеллюлозы

Традиционную сульфитную варку проводят, как правило, в котлах периодического действия.

Установка для периодической варки целлюлозы состоит из варочного котла, теплообменника, бака-конденсатоотводчика, циркуляционного насоса, системы трубопроводов, запорной арматуры; снабжена контрольно-измерительными приборами и автоматическими устройствами.

Стационарный варочный котел состоит из следующих основных узлов: корпуса, крышки, верхней и нижней горловины, сдувочного сита, циркуляционного сита, сита нижней горловины, вымывных сопел, парового уплотнителя и коллектора для промывки котла.

На некоторых предприятиях еще сохранились котлы старой конструкции, клепаные, с корпусом из котельной стали. Вследствие сильного корродирующего действия варочной кислоты, внутренняя поверхность такого котла защищена кислотоупорной облицовкой, обычно состоящей из слоя бетона, покрытого специальными плитками. Эксплуатация таких котлов осложнена необходимостью периодического восстановления целостности обмуровки, которая со временем разрушается. Гораздо более надежны котлы современной конструкции -- сварные, для изготовления которых используется кислотоупорная хромоникелевая сталь, содержащая небольшие количества молибдена и титана. Такие котлы могут быть как биметаллические с внутренним слоем из кислотоупорной стали, так и изготовленные из одного кислотоупорного металла (монометаллические).

Объем варочных котлов на действующих заводах колеблется в пределах от 70 до 340 м³. В последнее время формы и размеры котлов типизированы в пределах объемов от 160 до 400 м³.

Наиболее часто устанавливаемый на предприятиях варочный котел объемом 320 м³ (рис. 1.5) имеет следующую техническую характеристику: внутренний диаметр 6,0 м, высота между фланцами 17,0 м, расчетное давление 1,25 МПа, расчетная температура 180 °С, масса с арматурой 127 т.

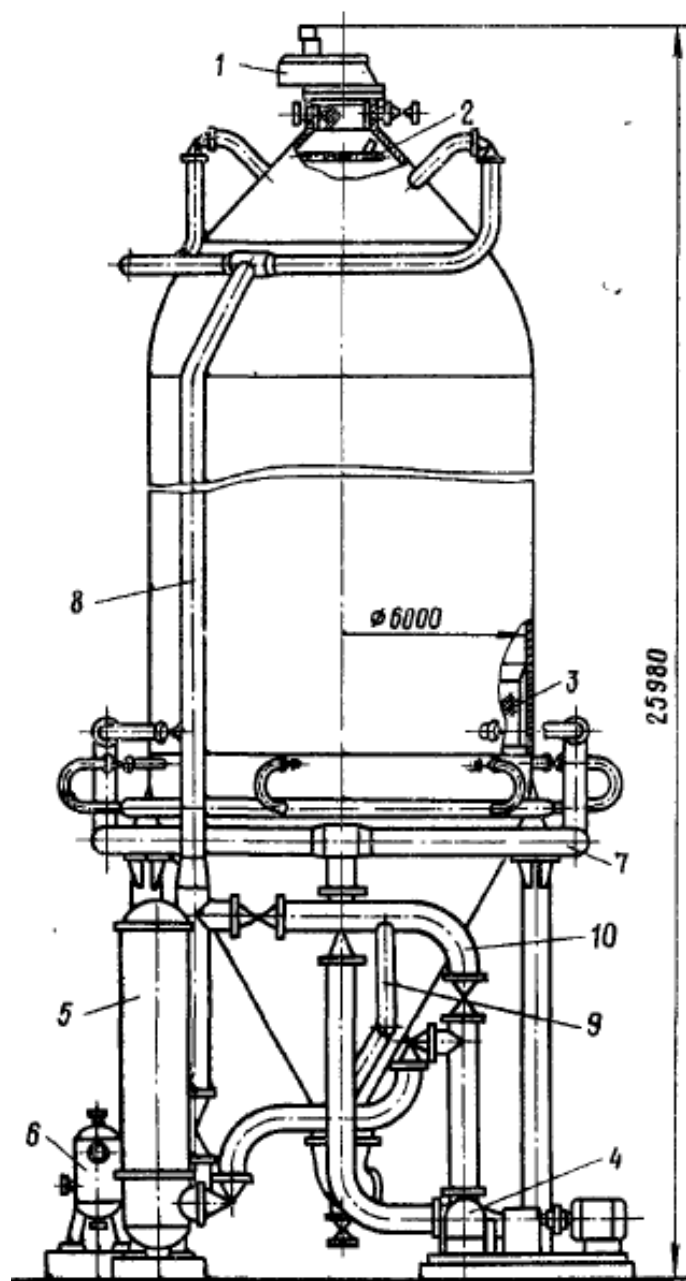


Рис. 1.5. Биметаллический варочный котел вместимостью 320 м³ с установкой для принудительной циркуляции:

1 – автоматическая крышка; 2 – паровой уплотнитель щепы; 3 – заборная циркуляционная сетка; 4 – циркуляционный насос; 5 – кожухотрубчатый подогреватель; 6 – конденсатоотводчик; 7 – заборный полукольцевой трубопровод; 8 – подача нагретой кислоты в верхний конус; 9 – подвод кислоты в нижний конус; 10 – обводной трубопровод

Первой операцией варки целлюлозы является загрузка котла щепой. На Выборгском ЦБК для уменьшения содержания смолы в целлюлозе проводят так называемое «старение щепы» перед варкой. Отсортированную щепу транспортером подают в закрытый склад щепы, где через реверсивный ленточный транспортер она поступает в один из двух силосов емкостью по 4500 м³. В силосах щепу нагревают горячим воздухом до 60 °С в течение 3 суток и далее, по мере надобности, подают в варочный цех. Расход пара в системе обогрева щепы летом 2 т/ч, зимой 6 т/ч. Щепа подается в котел через воронку, которая устанавливается в котле, или телескопическую трубу, вводимую в горловину котла. Для увеличения количества загружаемой в котел щепы, т. е. увеличения выхода целлюлозы из котла, обязательно используется искусственное уплотнение щепы в котле. Обычно оно производится с помощью парового уплотнителя, установленного в верхней горловине котла. На отечественных предприятиях распространен уплотнитель с направляющей трубой типа Свенсона. Он состоит из направляющей трубы, в нижней части которой расположена паровая камера с ввинченными в нее равномерно по окружности под углом 22-28° до 30 небольших паровых сопел. Под действием струй пара, выходящего из сопел с большой скоростью, падающая через уплотнитель щепка получает дополнительную кинетическую энергию, что способствует ее уплотнению и равномерному распределению по горизонтальному сечению котла. Благодаря уплотнению, количество загружаемой в котел щепы увеличивается на 25-30 % и достигает 0,45 плотных кубометров древесины на 1 м³ объема котла. В зависимости от объема котла время его загрузки щепой составляет от 0,5 ч до 1 ч 10 мин.

С помощью парового уплотнителя проводят следующую операцию – пропарку щепы. После окончания загрузки котла щепой и закрытия крышки в котел вновь через паровой уплотнитель дается пар. Образующаяся в котле паровоздушная смесь отводится через нижний штуцер котла с помощью вентилятора или парового эжектора. Пропарка проводится до тех пор, пока температура в котле не поднимется до 100 °С. В это время происходит вскипание воды в щепе, в результате чего поры древесины освобождаются от воздуха, препятствующего проникновению кислоты внутрь щепы. При последующей закачке в котел варочного раствора из регенерации обычно с температурой 70 °С водяной пар в щепе конденсируется, и в ней возникает вакуум. В результате улучшается пропитка щепы кислотой, что, в свою очередь, приводит к уменьшению непровара и сора в целлюлозе. Кроме того, при пропарке удаляется часть летучих смолистых веществ древесины (терпены), соответственно, снижается содержание смолы в целлюлозе. Продолжительность пропарки обычно составляет 30-45 мин.

Наполнение котла кислотой производят с помощью специального кислотного насоса. Кислота, содержащая обычно 5-10 % SO_2 и 0,7-1,2 % связанного SO_2 , подается из регенерационной цистерны высокого давления или расходной. Одновременно в котел поступает и перепускная жидкость из другого котла, в котором к этому времени была завершена пропитка щепы. Перепуск осуществляется по специальной линии за счет разности давления в котлах. Если вместо перепуска на предприятии принята оттяжка в отдельную регенерационную емкость, то соответствующее количество оттянутой жидкости подается из отдела регенерации в котел, заполняемый кислотой, с помощью насоса. Котел заполняется кислотой полностью, пока жидкость не начнет поступать в сдувочную линию у горловины котла.

На Выборгском ЦБК после заполнения котла кислотой проводится пропитка щепы под давлением, для чего включается специальный насос высокого давления и за 1-5 приемов производится повышение давления в котле до 0,7 МПа, выдерживание 30 с при этом давлении с последующим быстрым сбросом давления до 0,2 МПа. Операция занимает 5-10 мин. При этом обеспечивается исчерпывающая пропитка щепы кислотой.

В остальных случаях после заполнения котла штуцер на сдувочной линии закрывают и проводят короткое гидронадавливание кислоты в котел до давления 0,3-0,5 МПа с помощью кислотного насоса. Часть кислоты после этого сбрасывается по линии в систему регенерации, и котел считается готовым для проведения заварки. Вся операция заполнения котла кислотой занимает 20-30 мин.

Далее начинается процесс заварки, включающий в себя пропитку щепы. Ранее подача пара в котел осуществлялась непосредственно через специальный нижний штуцер, так казываемый прямой обогрев котла. Более современным является непрямой обогрев котла, когда пар нагревает щелок через стенку теплообменника. Установками для непрямого обогрева котла снабжены все биметаллические котлы. Непрямой обогрев котла улучшает качество целлюлозы за счет уменьшения конденсации лигнина, поддержания более высокого соотношения «химикаты : древесина», повышает однородность целлюлозы. Заварку проводят в течение 1,5-3 ч, при этом температура в котле повышается до 105-110 °С. После достижения этой температуры подачу пара обычно прекращают, и котел выдерживается в течение 1-3 ч. Эта операция называется «стоянка» (или «пропитка») при 105-110 °С. При этом завершаются процессы сульфирования лигнина и нейтрализации образующейся лигносульфоновой кислоты основанием, которое защищает лигнин от инактивации при последующем повышении температуры. Процесс пропитки сопровождается естественным утяжелением щепы, за счет чего уровень щепы в котле понижается. Часть жидкости под щепой, содержащая неизрасходованные хими-

каты, может быть удалена из котла без ущерба для качества целлюлозы. При этой операции, называемой перепуском, обычно удаляется от 20 до 40 % от всего объема жидкости в котле.

Варки с перепуском щелока из котла в котел дают значительный организационный и экономический эффект: уменьшаются расходы на варку химикатов и пара, повышается плотность щелока, улучшается и ускоряется пропитка и в целом улучшается качество целлюлозы. В котле, из которого сделан перепуск, значительно быстрее проходит следующая операция - подъем температуры до конечной. Конечная (максимальная) температура варки определяется возможностями производства (крепость и состав кислоты, марка целлюлозы, производительность, конструкция котла и т.д.) и обычно на предприятиях отрасли находится в пределах от 130 до 148 °С. Продолжительность подъема температуры составляет от 1,5 до 2 ч.

Интенсивное растворение лигнина происходит при подъеме температуры до конечной и при стоянке на конечной температуре. Эта операция проводится в течение 0,5-2 ч в зависимости от температуры и марки целлюлозы.

В процессе заварки и варки давление в котле поддерживается автоматически на максимальном уровне, допустимом для данной конструкции котла, обычно в пределах 0,6-1,0 МПа. На конечной стоянке принудительная циркуляция щелока в котле отключается.

Конец варки обычно определяется по составу щелока (весь SO_2 , связанный SO_2), цвету, сравниваемому с эталоном или щелоком предыдущих варок. В настоящее время, благодаря внедрению средств автоматизации, в процессе сульфитной варки ее окончание можно определять достаточно точно и с помощью ЭВМ по ее продолжительности и окислительно-восстановительному потенциалу варочного раствора.

После завершения процесса варки производится сдвух газа в систему регенерации SO_2 и тепла. Продолжительность сдвух зависит от объема котла и способа его опорожнения, крепости варочной кислоты, температуры варки, системы регенерации и составляет обычно от 1 до 1,5 ч.

При проведении сдвух и после достижения давления в котле 0,2-0,25 МПа начинают отбирать крепкий щелок из нижнего конуса котла. Затем в котел подается обратный щелок под давлением 0,4-0,5 МПа для вытеснения из массы крепкого щелока. После окончания сдвух, отбора щелока и снятия вакуума сваренная масса откачивается из котла насосом в вымывной резервуар или ссезу. Продолжительность выгрузки котла 10-15 мин.

Опораживание котла осуществляется одним из двух способов - выдувкой или вымывкой массы. При выдувке давление в котле снижается за счет проведения газовой сдвух до 0,2-0,25 МПа, после чего и производится

опоражнивание котла от массы и щелока в сцежу. Операция занимает обычно 10-15 мин.

При опоражнивании котла вымывкой давление в котле снижают до атмосферного, отбирая при этом из котла крепкий отработанный щелок. Отбор крепкого щелока проводят, вытесняя его слабым щелоком. Затем массу откачивают из котла насосом.

Несмотря на то, что при вымывке оборот котла увеличивается на 1ч 30 мин - 1ч 40 мин по сравнению с выдувкой, повсеместно осуществляется перевод котлов на вымывку. Это объясняется, в первую очередь, необходимостью уменьшения выбросов SO_2 в атмосферу, которые при выдувке недостаточно надежно контролируются. Кроме того, при выдувке массы из котла за счет резкого перепада давления происходит нарушение целостности волокна и непровара, в результате чего заметно снижаются физико-механические показатели целлюлозы и увеличивается ее сорность. При вымывке массы подобного явления не происходит.

1.6. Техника бисульфитной варки целлюлозы и полуцеллюлозы

Бисульфитная варка относится к прогрессивным способам производства сульфитной целлюлозы и полуцеллюлозы. Она позволяет повысить выход целлюлозы из древесины на 2-5 % и более, а также ее прочность, белизну, уменьшить сорность. Бисульфитным способом варки эффективно перерабатываются лиственные и высокосмолистые породы древесины. При бисульфитной варке не происходит конденсации лигнина. Большим достоинством бисульфитного способа варки является отсутствие в варочном растворе свободного SO_2 , обычно загрязняющего атмосферу вокруг производства сульфитной целлюлозы. Полуфабрикаты, получаемые бисульфитной варкой, используются в композиции широкого ассортимента бумаги, в том числе писчих, печатных, упаковочных, газетной и др.

К недостаткам бисульфитного способа следует отнести более высокий удельный расход пара и химикатов, по сравнению с обычной сульфитной варкой, сложности при биохимической переработке отработанного щелока. Однако использование установок для сжигания и регенерации химикатов из отработанного бисульфитного щелока делает этот способ экономически выгодным, что и объясняет его довольно широкое распространение в мировой практике целлюлозного производства.

Бисульфитную варку целлюлозы и полуцеллюлозы проводят как периодическим, так и непрерывным способами.

Для варки по периодическому методу используются варочные котлы такой же конструкции, как и для обычной сульфитной варки. Операции котла при проведении обеих типов варок также аналогичны, хотя параметры про-

цессов различны. Бисульфитную варку проводят при более высокой конечной температуре (150-165 °С), что связано с более высоким рН варочного раствора (4,0-4,5) и, соответственно, замедлением процесса делигнификации древесины. По той же причине промежуточная стоянка при проведении бисульфитной варки необязательна, хотя для улучшения пропитки щепы варочным раствором иногда проводится (температура 110-125 °С, длительность 0,5-1,0 ч). Быстрее осуществляется и подъем температуры в котле. «Сухие» сдувки из котла в период подъема температуры, как правило, не проводятся, так как сернистый газ из бисульфитного раствора практически не выделяется.

К концу нормально проведенной варки рН варочного раствора понижается примерно на 1 за счет образующихся органических кислот, и из раствора выделяется небольшое количество газообразного SO₂, который направляют в систему регенерации.

Оптимальными условиями бисульфитной варки являются следующие:

рН варочного раствора 4,0-4,5;

содержание всего SO₂ при варке целлюлозы - 5-8 %

при варке полуцеллюлозы – 3,5-4,0 %

(концентрации SO₂ зависят от модуля варки);

температура варки:

при получении целлюлозы и полуцеллюлозы из хвойных пород древесины

на натриевом и магниевом основании – 160-165 °С;

на аммониевом основании – 155-160 °С;

при получении целлюлозы из лиственной древесины – 150-160 °С.

Рекомендуемый режим периодической бисульфитной варки еловой целлюлозы на магниевом основании:

подъем температуры до 120 °С - 1ч;

стоянка при 120 °С - 1ч;

подъем температуры до 165 °С – 1ч;

стоянка при 165 °С – 1,5 ч.

Состав варочного раствора: содержание всего SO₂ – 4 %, MgO – 1,25 %, рН – 4,0-4,2, гидромодуль варки 4,5:1.

Общий выход массы составляет при этом до 60 %. Жесткость целлюлозы 57 п.е.

На зарубежных предприятиях используют непрерывную бисульфитную варку в аппарате типа Камюр [2]. Схема варочного процесса представлена на рис. 1.6. Варка в аппаратах этого типа ведется при избыточном гидравлическом давлении, превышающем давление насыщенного пара, отвечающее максимальной температуре варки. Парогазовое пространство в котле практически отсутствует, и в различных точках котла можно поддерживать различные температуры.

Перед поступлением в варочный котел щепа проходит через пропарочную цистерну, где подвергается короткой (3-4 мин) пропарке. Смешанная с варочной кислотой щепа через ротационный питатель высокого давления, снабженный циркуляционным насосом, подается к верхней горловине котла. Для варки применяется бисульфитная кислота с содержанием 6-7 % всего SO_2 , имеющая рН 3,7-4,0. В верхней части котла происходит пропитка щепы кислотой в течение 45 мин при температуре 110-115 °С.

Опускаясь к средней части котла, щепа попадает в зону нагрева, обслуживаемую двумя циркуляционными установками с трубчатыми подогревателями для щелока, где температура поднимается до 170 °С. Зону варки при 170 °С щепа проходит за 2 ч. В нижней части котла расположена зона противоточной двухступенчатой промывки, которую масса проходит за 1 ч. Из нижней горловины котла полупромытая масса под гидравлическим давлением в 1,4-1,5 МПа (14-15 кгс/см²) и при температуре ниже 100 °С выдувается в резервуар, вместимость которого составляет 70 % от объема котла. Холодная выдувка способствует сохранению высоких прочностных свойств целлюлозы. Из выдувного резервуара масса подается на окончательную промывку на два последовательно работающих вакуум-филтра; щелок от вакуум-филтров подается в нижнюю зону котла. На такой установке на заводе «Спрус-Фолс» (Канада) вырабатывается бисульфитная целлюлоза с выходом 60-64 % из хвойных древесных пород, которая используется в композиции газетной и офсетной бумаги. Белизна целлюлозы на 6 % выше, чем у жесткой сульфитной целлюлозы.

В ЦНИИБе предложена модифицированная бисульфитная варка (рН 2,1 - 2,9) на магниевом основании, которая была осуществлена и усовершенствована на Красноярском (ныне Енисейском) ЦБК [3].

Рекомендуемый режим варки:

состав кислоты на заварку: всего SO_2 3,6...3,8 %, рН 2,8...3,2;

максимальная температура варки 156...158 °С;

максимальное давление в котле 0,65...0,68 Мпа;

график варки, мин:

гидронадавливание при давлении 5,0 ати со сбросом давления до 2,5 ати – 15,

подъем температуры до 120 °С – 90,

стоянка на 120 °С – 60,

подъем температуры до максимальной – 90,

варка при максимальной температуре - 180...210.

Рекомендуемая жесткость целлюлозы:

на мягком потоке 95 ед Б (число Каппа 30),

на жестком потоке 120 ед Б (число Каппа 45).

Обозначения к рис. 1.6:

1 - насос варочной кислоты; 2 - холодильник; 3 - бак постоянного уровня; 4 - сепаратор; 5 - бункер для щепы; 6 - дозатор щепы; 7 - питатель низкого давления; 8 - пропарочная цистерна; 9 - питательная камера; 10 - питатель высокого давления; 11 - насос верхней циркуляции; 12 - насос для возврата кислоты; 13 - верхняя горловина; 14 - экстракционный насос; 15 - циркуляционный насос верхней варочной зоны; 16 и 17 - подогреватели варочных зон; 18 - подогреватель оборотного щелока; 19 - испаритель; 20 - циркуляционный насос нижней варочной зоны; 21 - приемник конденсата; 22 - насос крепкого щелока; 23 - насос высокого давления для варочной кислоты; 24 - насос нижней циркуляции; 25 - варочный котел; 26 - разгрузочное устройство; 27 - регулятор выдувки; 28 - насос высокого давления для слабого щелока

Внедрение этого режима варки позволяет:

- сократить продолжительность варки на 1 ч;
- улучшить способность целлюлозы к отбелке и уменьшить расход хлоропродуктов на отбелку до 80 кг/т;
- повысить механические свойства целлюлозы по сопротивлению излому на 15...20 %;
- сократить расход химикатов на варку (кг/т): серы – на 8, оксида магния – на 4.

Пониженный pH варочного раствора следует получать в системе регенерации варочного цеха, а в кислотном цехе достаточно снизить pH кислоты на 0,5 единицы.

Бисульфитную варку целлюлозы и полуцеллюлозы непрерывным способом на зарубежных предприятиях обычно проводят в аппаратах типа Камюр, но применяются и другие аппараты (Esco, Pandia, Metso, Kvaerner, Andritz и др.) [2].

1.7. Техника нейтрально-сульфитной варки полуцеллюлозы

Нейтрально-сульфитный способ варки используется для переработки листовых пород древесины с получением полуцеллюлозы с выходом 65-84 % от древесины. Полуфабрикаты используются для выработки средних слоев гофрированного тарного картона, а также в производстве оберточной бумаги, толевого, шумоизоляционного и других видов картона. Если полуфабрикат предлагается для отбелки, выход полуцеллюлозы снижают до 60-70 %. Варку ведут с моносльфитным забуференным карбонатом натрия раствором на натриевом основании, хотя возможна варка и на аммониевом основании, при pH 8-10. Количество сульфита, задаваемого на варку, по отношению к абсолютно сухой древесине колеблется от 7-14 % в случае получения полу-

целлюлозы для гофрированного слоя картона и в пределах 15-20 % при варке пригодной для отбелики целлюлозы высокого выхода. Варочный раствор содержит 2,5-4 % карбоната или бикарбоната натрия в качестве буфера. Благодаря этому рН в процессе и в конце варки не опускается ниже 7, что способствует стабилизации гемицеллюлоз и повышению выхода полуцеллюлозы.

Варку нейтрально-сульфитной полуцеллюлозы проводят как периодическим, так, преимущественно, и непрерывным способами.

Для варки по периодическому способу еще используются небольшие стационарные и вращающиеся котлы. Стационарные вертикальные котлы, опоражниваемые выдувкой, имеют объем от 40 до 200 м³, с прямым и непрямым обогревом. На некоторых зарубежных, главным образом, американских предприятиях варку нейтрально-сульфитной полуцеллюлозы проводят во вращающихся шаровых котлах объемом 40-60 м³. Конечная температура варки на различных заводах колеблется от 160 до 180 °С. Рабочее давление, соответственно, составляет от 0,65 до 1,25 МПа. Продолжительность варки при конечной температуре в зависимости от вида полуфабриката и величины конечной температуры колеблется от 0,2 до 6 ч. По окончании варки давление в котле снижают и массу выдувают в закрытую ссезу или выдувной резервуар.

На отечественных предприятиях варку нейтрально-сульфитной полуцеллюлозы проводят, как правило, непрерывным способом в аппаратах типа Пандия. Он представляет собой батарею из нескольких (2-8) расположенных друг над другом горизонтальных труб из кислотоупорной стали или биметалла диаметром от 600 до 1300 мм и длиной от 6 до 12 м. Внутри каждой трубы находится шнековый транспортер для перемещения щепы. Продолжительность пребывания щепы в аппарате составляет от 15 до 45 мин, температура варки от 170 до 190 °С. Варка ведется прямым обогревом. Щепа через воронку поступает в шнековый питатель. За счет уменьшения диаметра шнека по мере продвижения щепы в питателе происходит образование из нее плотной пробки. В результате из щепы отжимается лишняя жидкость. Далее пробка из щепы через насадку выходит в диффузор - полый, расширяющийся к низу конус. Здесь щепа разрыхляется и падает в верхнюю варочную трубу установки. Варочный щелок подается насосом в варочный аппарат в месте выхода пробки из питателя. Пар подается в первую, иногда во вторую и третью варочные трубы через несколько штуцеров, расположенных вдоль труб в верхней их части. В современных конструкциях масса из варочного аппарата выводится с помощью разгрузочного устройства, соединенного с выдувным резервуаром. Начальный жидкостный модуль варки в шнековых аппаратах составляет (2-2,5):1, а концентрация выдуваемой массы - 20-25 %. Производительность шеститрубной установки с трубами диаметром 1050 мм и длиной 8 м при выработке полуцеллюлозы из лиственной древесины с выходом 75 %

составляет 170 т/сут. Варка березовой щепы продолжается 30 мин при температуре 180 °С и давлении 0,9 МПа.

Схема потока нейтрально-сульфитной полуцеллюлозы, предназначенной для выработки гофрированного слоя картона, представлена на рис. 1.7.

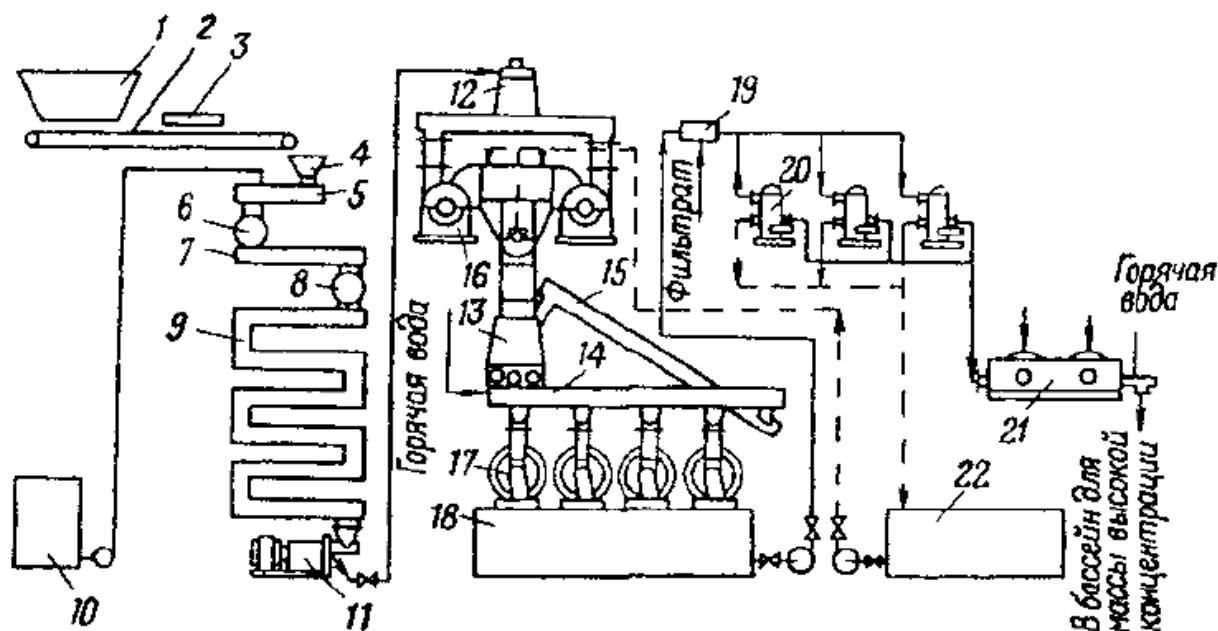


Рис. 1.7. Технологическая схема потока нейтрально-сульфитной полуцеллюлозы:

1 - бункер для щепы; 2 - транспортер; 3 - весы; 4 - загрузочная воронка с дозатором; 5 - пропарочная труба; 6 - питатель низкого давления; 7 - пропиточная труба; 8 - питатель высокого давления; 9 - варочные трубы; 10 - бак для варочного раствора; 11 - мельница горячего размола; 12 - выдувной резервуар; 13 - промежуточный бункер; 14 - распределительный шнек; 15 - возвратный транспортер; 16 - пресс; 17 - дисковые мельницы; 18 - массный бассейн; 19 - коллектор разбавления; 20 - сортировки селективайер; 21 - вакуум-фильтр; 22 - бассейн для отходов

Варка полуцеллюлозы осуществляется в аппарате типа Пандия. В аппарате имеется восемь труб, из них по одной пропарочной и пропиточной и шесть варочных. Загрузка щепы в пропарочную трубу производится роторным дозатором. При выходе из пропарочной трубы щепа орошается варочным щелоком и подается в пропиточную трубу роторным питателем низкого давления.

В пропиточной трубе щепа и щелок перемешиваются при давлении 0,3 МПа и температуре 143 °С. Пропитанная щепа и щелок подаются в варочную трубу роторным питателем высокого давления. Варка производится в течение 10...30 мин под давлением 0,8...1,0 МПа и температуре 175...180 °С. За-

данные давление и температура поддерживаются путем подачи в варочные трубы пара высокого давления.

Варочный аппарат оборудован централизованной системой смазки и системой подачи уплотняющей и охлаждающей воды. Во избежание попадания металлических включений при загрузке щепы на транспортерах установлены два мощных магнитных сепаратора.

По окончании варки из последней варочной трубы полуцеллюлоза поступает в дефибратор, где разделяется на мелкие пучки волокон и при концентрации 18 % выдувается через вентиль в выдувной резервуар.

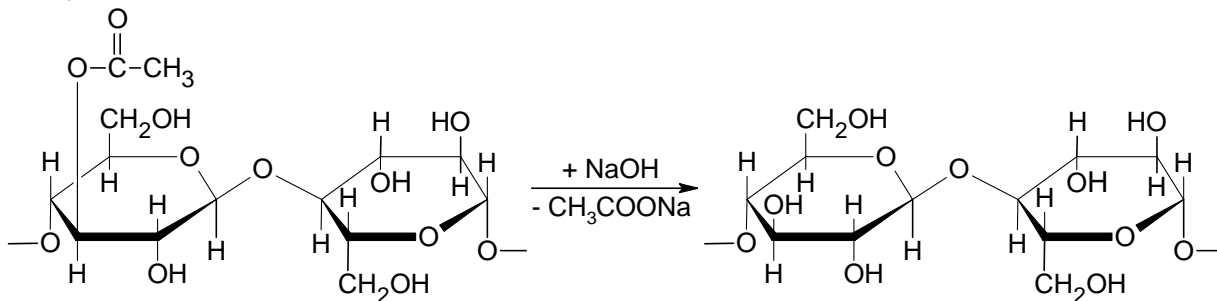
1.8. Ступенчатые способы варки

Значительно расширяют возможности сульфитного способа получения целлюлозы ступенчатые способы варки. Они позволяют получать целлюлозу практически с любыми свойствами и выходом, значительно расширить ассортимент сырья для производства сульфитной целлюлозы, уменьшить вредные промышленные выбросы. Изменяя соответствующим образом условия ступеней (рН раствора, концентрацию, температуру и т.д.) можно обеспечить превалирование того или иного процесса, имеющего место при сульфитной варке, и получить продукт от холоцеллюлозы до целлюлозы высокой чистоты для химической переработки. Существующие варианты ступенчатых варок можно разделить на две группы: варки с понижающимися значениями рН растворов по ступеням и варки с повышающимися значениями рН.

1.8.1. Ступенчатые способы варки с понижающимися значениями рН варочного раствора

Эта группа варок применяется в производстве целлюлозы для различных видов бумаги. Целлюлоза характеризуется повышенным выходом, легко размалывается, отличается высокой прочностью и легко отбеливается.

Повышение выхода целлюлозы при двухступенчатых варках происходит за счет сохранения глюкоманнана в хвойной древесине и глюкуроноксилана – в лиственной. Предполагается, что обработка древесины нейтрально-сульфитными или щелочными растворами приводит к деацетилированию гемацеллюлоз.



В результате этого ранее неупорядоченные молекулы, например, маннана, уплотняются, кристаллизуются, что делает его устойчивым к кислотному гидролизу во второй ступени, при снижении рН среды. Возможна также сорбция линейных молекул глюкоманнана поверхностью целлюлозных волокон и даже установление химической связи между гемицеллюлозами и целлюлозой.

По отношению к лиственной древесине высказывается следующая гипотеза. Ксилан осаждается на волокне в кристаллическом виде. Кристаллизация и осаждение способствуют удалению боковых цепей ксилана, т.е. ацетильных групп и остатков глюкуроновой кислоты.

При сравнении ИК-спектров образцов целлюлозы и целлюлозы с сорбированным ксиланом был сделан вывод об образовании водородных мостиков между переосажденным полисахаридом и целлюлозными волокнами. После образования водородных мостиков происходит перестройка и уплотнение адсорбированного слоя, цепи гемицеллюлоз прочно связываются между собой и с целлюлозой. Таким образом, стабилизации гемицеллюлоз должно предшествовать отщепление ацетильных групп (деацетилирование) у хвойной древесины – от глюкоманнана, у лиственной – от глюкуронооксиана. Это облегчает ассоциацию молекул гемицеллюлоз и, следовательно, повышает их устойчивость к химическим воздействиям (гидролизу).

Эффект стабилизации гемицеллюлоз зависит, главным образом, от повышения рН, температуры и длительности процесса.

Первые режимы этого вида двухступенчатых варок были установлены шведской фирмой Стура.

1-й вариант - Стура-6 (варка сосны); натриевое основание.

- 1-я ступень: состав варочного раствора - весь SO_2 5 %; рН раствора 6,5; гидромодуль 3:1. Температурный режим: подъем до 110 °С – 2 ч, варка при 110 °С – 2 ч; после первой ступени отбирается варочный щелок до гидромодуля 2:1.

- 2-я ступень: добавлением воды гидромодуль увеличивается до 3:1, затем инжигируется SO_2 в количестве 23 % от массы древесины; рН 1,5-2,0; подъем температуры от 110 °С до 135 °С – 1ч 35 мин; продолжительность варки при максимальной температуре 1 ч 20 мин – 4 ч 20 мин.

2-й вариант - Стура-8. Режим аналогичен Стура-6, но величина рН 1-й ступени 8,0.

3-й вариант - Стура-Биллеруд.

- 1-я ступень аналогична Стура-8.

- 2-я ступень: гидромодуль 3:1; инжигируется SO_2 в количестве 10 % от массы древесины; рН 4,0. Температурный режим: подъем от 110 °С до 165 °С –

1 ч 45 мин; длительность варки при максимальной температуре 1 ч 20 мин – 2 ч 20 мин.

Характерной особенностью указанных методов варки является возможность разделения целлюлозы на волокна при сепарировании, сохраняющаяся при увеличении выхода полуфабриката до 70 % от массы древесины, что очень важно для выработки различных видов бумаги (резкое сокращение расхода энергии на процесс размола). Целлюлозы эти очень быстро размалываются; для достижения максимальной прочности достаточно 8-14 мин размола, что значительно меньше, чем для сульфитной и, особенно, сульфатной целлюлозы.

Возможно использование не только натриевого, но и более дешевого магниевого основания (при pH не более 5,5), что экономически более выгодно. Возможно также использование аммониевого основания, но в этом случае максимальная температура во 2-й ступени варки не должна превышать 125-130 °С.

В настоящее время в мировой практике целлюлозного производства используются несколько двухступенчатых способов варки с понижающимися значениями pH по ступеням.

На предприятиях Швеции и Канады применяют модифицированную двухступенчатую варку Стура, разработанную в Швеции.

1-я ступень варки: варочный раствор на натриевом основании, весь SO₂ 3,2 %; pH 6,1; гидромодуль 5:1. Температурный режим: подъем температуры до 146-148 °С – 1 ч 45 мин; стоянка при 146-148 °С – 1 ч. После первой ступени варки из котла отбирается 60 % от введенного в котел раствора до гидромодуля 2,5:1. Отобранный раствор используют для первой ступени последующей варки в смеси со свежеприготовленным.

2-я ступень: в котел добавляют 7 %-й водный раствор SO₂ и жидкий SO₂ до гидромодуля 3:1. Температуру устанавливают на уровне 130-132 °С. При этой температуре проводят вторую ступень варки в течение 4-5 ч. Выход целлюлозы из еловой древесины после варки составляет 60 %, после отбели 94 %. Целлюлоза используется при производстве массовых видов бумаги, в том числе пергамента.

На одном из канадских заводов подобным способом перерабатывают смесь лиственных и хвойных пород в соотношении 1:1.

Научными организациями и вузами нашей страны подготовлено несколько вариантов двухступенчатых способов варки. Для достижения максимального эффекта стабилизации глюкоманнана при одновременной интенсификации процесса в ЛТИ ЦБП (ныне СПб ГТУРП) разработан режим двухступенчатой варки [1].

Следует отметить, что основным недостатком ступенчатых варок на натриевом основании методом Стура является относительно большая продолжительность 1-й ступени варки и высокий расход химикатов.

Учитывая, что эффект стабилизации глюкоманнана определяется повышением pH и температуры, в ЛТИ ЦБП (СПб ГТУРП) исследовали двухступенчатую варку с осуществлением 1-й ступени при высоких температурах 150-170 °С и относительно высоких pH варочного раствора 9,3-10,9 на натриевом основании из древесины ели. Таким образом, варка в 1-й ступени проводилась в более «жестких» условиях.

В результате установлено, что стабилизация глюкоманнана в этих условиях проведения 1-й ступени варки также имеет место и несколько возрастает с повышением температуры и величины pH варочного раствора.

Причина повышенной устойчивости глюкоманнана во 2-й ступени варки связана с физико-химическими изменениями, приводящими к адсорбции его фрагментов на поверхности целлюлозных микрофибрилл. Однако такая ассоциация непрочна и сохраняется только благодаря защитному действию лигнина. Диапазон выходов 74-78 % следует считать оптимальным в этом случае. Полученные данные дают основания различать два вида стабилизированного глюкоманнана: прочностабильный и непрочностабильный. Из всего количества стабилизированного глюкоманнана от 10 до 40 % глюкоманнана стабилизируется прочно.

Таким образом, для 1-й ступени были установлены оптимальные pH 9,5 и температура 150 °С. Это позволило провести всю 1-ю ступень варки за 2,0-2,5 ч. Оптимальный режим 2-й ступени: pH 3,7-4,0 и температура 160 °С. Длительность 2 ч. Собственно двухступенчатая варка длилась 4,0-4,5 ч.

Двухступенчатый способ варки, разработанный в ВНПОбумпроме, используется на ряде предприятий. Отличительной особенностью его является использование во второй ступени варки слабых водных растворов SO₂.

1-я ступень варки: варочный раствор на натриевом или аммониевом основании, содержащий около 3 % SO₂; pH 6,0; гидромодуль 6:1. Температурный режим: подъем температуры до 150-155 °С – 1 ч 50 мин; стоянка при 150-155 °С – 1 ч. По окончании первой ступени варки из котла отбирается примерно 70 % от введенного первоначально раствора, и гидромодуль становится 2,5:1. Отработанный раствор после первой ступени варки используется для первой ступени последующей варки с добавлением необходимого количества свежеприготовленного концентрированного раствора.

2-я ступень: в котел закачивается водный раствор SO₂ с концентрацией 3-4 % до гидромодуля 4:1. Температурный режим: подъем температуры до 140 °С – 1 ч 30 мин; стоянка при 140 °С – 0 ч 30 мин - 1 ч 00 мин.

Сравнительные данные по показателям целлюлозы марки Ж-3, полученной одноступенчатой варкой и двухступенчатой, внедренной на Слокском ЦБЗ в 1987 г, представлены в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Показатели целлюлозы Ж-3, полученной одноступенчатым и двухступенчатым способами варки на Слокском ЦБЗ

Показатели целлюлозы	Количество ступеней варки	
	одна	две
1. Оборот котла, ч	9,5	10,5
2. Выход целлюлозы из древесины, %	50,0	54,0
3. Количество отходов сортирования, %	8,0	4,0
4. Разрывная длина, м	7000	9000
5. Сопротивление излому, ч. дв. пер.	1500	1800
6. Сопротивление продавливанию, кПа	360	400
7. Сопротивление раздиранию, сН	60	70
8. Белизна, %	58	70
9. Сорность, число сор./м ²	700	350
10. РВ в щелоке, %	2,8	2,0

Двухступенчатый способ варки обеспечивает существенные экономические и экологические преимущества по сравнению с обычным одноступенчатым. Выход целлюлозы из древесины одинаковой жесткости увеличивается на 3-5 %, в 2 раза сокращается количество отходов сортирования, снижается сорность целлюлозы, возрастают ее прочность и белизна.

Существенно уменьшается загрязнение окружающей среды, так как газы от первой ступени варки практически не содержат SO₂, а в кислотном цехе, благодаря повышению рН поглотительного раствора до 6 и более, снижаются выбросы SO₂ в атмосферу. Количество растворенных органических веществ уменьшается за счет повышения выхода приблизительно на 20 %, что облегчает работу очистных сооружений.

Щелок от двухступенчатой варки содержит меньшее количество РВ за счет снижения количества сбраживаемых сахаров, что сказывается на уменьшении выработки спирта на 50 %. Выход кормовых дрожжей не меняется. При производстве и использовании лигносульфонатов от двухступенчатой варки затруднений не отмечалось.

Переработка на бумагу целлюлозы, полученной двухступенчатой варкой, не вызвала затруднений. Замена обычной сульфитной целлюлозы в композиции бумаги на целлюлозу, полученную ступенчатым способом, снижает сорность бумаги, повышает ее белизну и механическую прочность. Из цел-

люлозы был выработан обычный ассортимент бумаги: перфокарточной, для карточек, обложечной, прокладочной для линолеума, для обоев, для упаковки продуктов на автоматах и др.

На кафедре целлюлозно-бумажного производства ЛТА разработан новый двухступенчатый способ варки целлюлозы для бумаги [7].

1-я ступень варки: обработка щепы в котле раствором Na_2CO_3 концентрацией 25 г/л при температуре 60 °С в течение 2 ч. По окончании обработки отбирается весь свободно стекающий раствор, который используется после доукрепления на первой ступени последующей варки.

2-я ступень варки: в котел закачивается сульфитная кислота, содержащая 6,0 % всего SO_2 и 0,6 % Na_2O . Далее следует подъем температуры до 145 °С и стоянка при этой температуре. Общая продолжительность обеих операций составляет 3 ч.

Полученная целлюлоза отличается повышенным выходом из древесины и прочностью. Этим способом можно успешно перерабатывать и лиственные породы древесины [3].

1.8.2. Сульфит-фосфорнокислый способ варки

На кафедре технологии целлюлозы Санкт-Петербургского университета растительных полимеров разработан новый двухступенчатый сульфит-фосфорнокислый способ варки целлюлозы [5]. Этот способ является более совершенным, чем используемые в настоящее время на предприятиях и представленные выше двухступенчатые варки.

В новом способе варки используемый обычно для второй ступени сульфитный раствор заменен на слабую (0,5-1 %) ортофосфорную кислоту. Такая замена приводит к резкому уменьшению и даже исключению выбросов SO_2 в атмосферу, что значительно снижает остроту экологической проблемы, стоящей перед сульфит-целлюлозным производством. Отработанный щелок после второй ступени варки рекомендуется в качестве сельскохозяйственного органоминерального удобрения, обогащенного фосфором.

На кафедре также разработаны режимы варок целлюлозы по новому сульфит-фосфорнокислому способу для хвойных и лиственных пород древесины. Приводим примерный режим варки.

1-я ступень варки: варочный раствор на натриевом, аммониевом или магниевом основании, содержащий 3 % SO_2 ; рН 5,5-6,0; гидромодуль 6:1. Температурный режим: подъем температуры до 155-160 °С – 2 ч; стоянка при 155-160 °С – 1 ч. После окончания первой ступени варки из котла отбирается 70 % от введенного первоначально раствора, и гидромодуль становится 2,5:1. Отработанный раствор после первой ступени варки используется для первой

ступени последующей варки с добавлением необходимого количества свежего раствора расчетной концентрации.

2-я ступень: в котел закачивается водный раствор ортофосфорной кислоты с концентрацией 0,5 % H_3PO_4 до гидромодуля 4:1. Температурный режим: подъем температуры до 150 °С – 2 ч; стоянка при 150 °С – 1-1,5 ч.

Щелок после второй ступени используется для биохимической переработки. Некоторые результаты варок целлюлозы при использовании различных пород древесины представлены в табл. 1.4.

Таблица 1.4

Характеристика целлюлозы, полученной сульфит-фосфорнокислой варкой из различных пород древесины

Порода древесины, используемая для варки	Показатели целлюлозы			
	выход целлюлозы, %	число Каппа	разрывная длина, м	сопротивление излому, ч. дв. пер.
Ель	58,4	29	9900	1900
Береза	53,9	28,5	8200	1600
Осина	55,5	30,0	7600	1300

Хотя целлюлоза из лиственной древесины уступает по прочности целлюлозе из еловой древесины, но соответствует маркам сульфитной целлюлозы Ж-3 и Ж-4 и может быть использована для получения широкого соответствующего ассортимента бумаги.

Для качественной оценки характеристик полученного волокнистого полуфабриката использовались так называемые целлюлозы сравнения, полученные в лабораторных условиях традиционными - сульфитным и двухступенчатым бисульфит-сульфитным (ВНПОбумпрома) способами варки. При этом для проведения варки по способу ВНПОбумпрома при сульфировании использовался тот же варочный раствор, что и на первой ступени сульфит-фосфорнокислого способа варки. Все три полученные целлюлозы имели примерно одинаковую степень делигнификации и исследовались по единой схеме, результаты сравнения их основных характеристик представлены в табл. 1.5, 1.6.

Сравнение количественных характеристик полученных целлюлоз (табл. 1.5) показывает, что сульфит-фосфорнокислая целлюлоза заметно отличается от двух других, — имеет наибольшие показатели выхода и белизны при наименьшем количестве непровара и при этом сохраняет довольно высокие показатели механической прочности.

Таблица 1.5

Выход и показатели качества целлюлоз (60 °ШР),
полученных тремя различными способами

Анализируемые показатели	Целлюлоза		
	Обычная сульфитная	Бисульфит- сульфитная	Сульфит- фосфорнокислая
Общий выход, %	48,2	51,1	55,0
Выход сортированной целлюлозы, %	46,2	46,1	54,0
Число Каппа	22,1	22,7	24,0
Белизна, %	62,5	61,5	63,5
Разрывная длина, км	10,4	9,8	8,5
Сопротивление излому, число двойных перегибов	1920	1590	1250
Сопротивление продавливанию, кПа	490	455	370
Сопротивление раздиранию, мН	750	720	810

Табл. 1.6. в которой представлен состав основных ингредиентов полученных целлюлоз, показывает, за счет чего различаются выходы и свойства сравниваемых целлюлоз. Сравнение их химического состава позволяет сделать вывод, что практически весь прирост выхода целлюлозы при новом способе варки является следствием повышенной стабилизации глюкоманнана.

Таблица 1.6

Химический состав исходной древесины (ель) и целлюлоз сравнения

Исследуемые образцы	Основные ингредиенты, %					
	Лигнин	Араби- ноза	Ксилоза	Ман- ноза	Галак- тоза	Глю- коза
Ель обыкновенная	27,14	1,06	3,56	10,15	2,69	49,75
Древесные остатки после сульфирования (рН 6,0; 165°С; 2 ч)	18,53	0,93	4,04	10,97	-	55,70
Целлюлозы:						
Сульфит-фосфорнокислая	4,08	-	2,46	9,64	-	71,75
Бисульфит-сульфитная	3,86	-	2,44	5,31	-	74,51
Обычная сульфитная	3,76	-	1,47	2,43	-	78,35

Также следует отметить, что H_3PO_4 гораздо меньше разрушает и саму клетчатку. Это позволяет предположить, что H_3PO_4 , по сравнению с H_2SO_3 , обладает большей избирательностью делигнификации.

По ГОСТ 6501-82, сульфит-фосфорнокислую целлюлозу с такими показателями можно отнести к маркам Ж-4 и Ж-5.

Учитывая, что такая целлюлоза способствует созданию прочного, но жесткого листа, ее можно использовать в композиции с древесной массой или другими видами волокнистых полуфабрикатов взамен сульфитной, например, в композиции газетной, пачечной, обойной, цветной писчей, обложечной, мундштучной, различных видов упаковочной и других видов бумаги.

Проведена качественная оценка лигнина варочного раствора, отобранного со второй ступени сульфит-фосфорнокислого способа варки. Исследование проводилось путем сравнения электронных спектров поглощения, снятых в ультрафиолетовой части спектра (180-400 нм) с отработанных растворов трех варок сравнения, рис. 1.8.

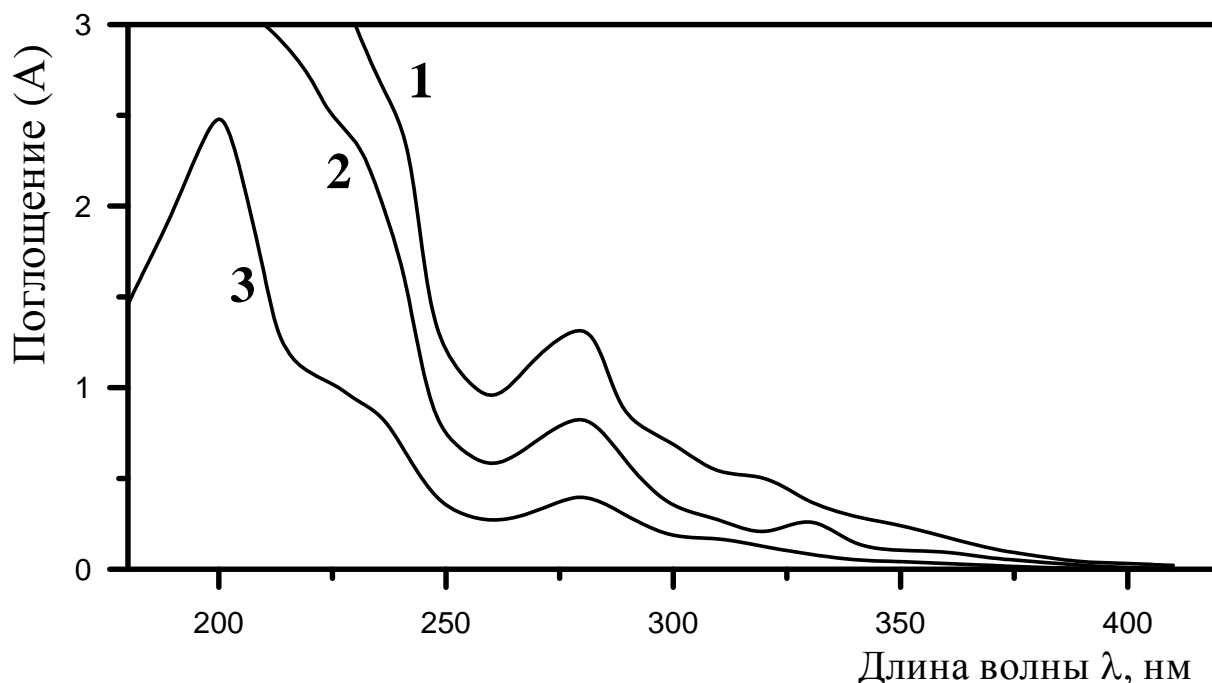


Рис. 1.8. Спектры поглощения отработанных растворов после варки.

Варки: 1 – обычная сульфитная; 2 – бисульфит-сульфитная; 3 – сульфит-фосфорнокислая.

Анализ полученных электронных спектров показал, что варочный раствор, отобранный со второй ступени сульфит-фосфорнокислого способа варки, по сравнению с двумя другими, полученными с использованием H_2SO_3 , характеризуется минимальным количеством продуктов распада углеводной части древесины и содержит максимально деструктурированный лигнин.

1.8.3. Ступенчатые способы варки с повышающимися значениями рН варочного раствора

Эта группа ступенчатых варок предназначена для получения целлюлозы для химической переработки или для бумаг, требующих для своего производства целлюлозы высокой степени химической чистоты. В этих режимах варки вторая ступень рассматривается как горячее щелочное облагораживание. Ступенчатые варки, отличаясь высокой избирательностью растворения лигнина, почти не разрушают клетчатку, что способствует получению целлюлозы с более высоким выходом и химической чистотой.

Принцип ступенчатой варки целлюлоз для химической переработки заключается в предварительном относительно мягком кислотном гидролизе гемицеллюлоз, происходящим одновременно с сульфированием и растворением лигнина в первой ступени варки при рН 1,5; и щелочной варке с щелочными солями, слабыми щелочами или гидроксидом натрия во второй, представляющей по существу горячее облагораживание.

В настоящее время практическое применение из ступенчатых варок с повышающимися значениями рН нашел сульфитно-карбонатный метод варки (Сивола), разработанный в Финляндии [7]. Этот метод варки применяется при получении целлюлозы для химической переработки, а также для высококачественных видов бумаги.

В отличие от традиционного горячего облагораживания целлюлозы, прошедшей ступень хлорирования, фильтрат от горячего облагораживания в случае ступенчатой варки может без опасения коррозии оборудования быть подвергнут выпарке и сжиганию, что резко уменьшает выбросы отбелного цеха и расход химикатов на производство.

1-я ступень: сульфитная варка на натриевом основании при рН 1,5 с кислотой, содержащей 6-6,5 % всего SO_2 и 0,8-0,9 % Na_2O , конечная температура 135 °С. Продолжительность первой ступени 6-7 ч. После первой ступени часть щелока оттягивается до модуля 2:1.

2-я ступень: в котел инжeksiруется карбонат натрия до рН 9-10, температура 170 °С, продолжительность 1-1,5 ч.

При варке сосновой древесины сульфитную ступень заменяют двухступенчатой бисульфит-сульфитной варкой, вводя на вторую ступень жидкий SO_2 ; получается трехступенчатый бисульфит-сульфитно-содовый процесс.

На кафедре целлюлозно-бумажного производства ЛТА разработана сульфит-сульфатная варка для получения высокооблагороженной целлюлозы для химической переработки [2].

В Финляндии применяется и трехступенчатая варка [3].

2. Регенерация диоксида серы и тепла

Для интенсификации варочного процесса в котел вводится значительно больше SO_2 , чем требуется на химические реакции варки. Избыточный SO_2 должен быть максимально уловлен и поглощен сернистой кислотой. В системе регенерации в результате абсорбции SO_2 сырая кислота укрепляется и превращается в регенерационную кислоту, применяемую для варки целлюлозы. Кроме SO_2 , регенерируется тепло водяного пара. Следовательно, отдел регенерации является связующим звеном между кислотным и варочным цехами. От правильной организации работы отдела регенерации зависит работа сульфитцеллюлозного завода в целом.

При хорошо налаженной системе регенерации должно быть регенерировано не менее 65 % всего SO_2 , поступающего в варочный котел. Таким образом, в котел поступает в 3 раза больше SO_2 , чем необходимо для химических реакций варки. Наибольшее количество тепла несут «оттяжка» и перепускной щелок, который непосредственно и не поступает в систему регенерации, а также конечная сдувка, особенно ее вторая часть, содержащая большое количество водяных паров. При средних степенях перепуска щелока утилизация тепла составляет 30-40 %, что соответствует нагреву варочного раствора на 40-50 %.

Схемы отделов регенерации SO_2 и тепла на сульфитцеллюлозных заводах весьма разнообразны. Однако они могут быть классифицированы в зависимости от того, как поглощаются сдувки – до и после охлаждения (Н.Н.Непенин [2]). Эта классификация включает все схемы регенерации SO_2 и тепла, которые могут быть разделены на три группы: холодная регенерация, горячая (тепловая) регенерация и комбинированная регенерация.

При холодной регенерации SO_2 парогазовые сдувки охлаждаются, чаще в спиральных теплообменниках, а после охлаждения поглощаются сырой кислотой, как правило, при атмосферном давлении; фактором, определяющим полноту поглощения SO_2 , является степень охлаждения газа. В чистом виде такая система регенерации на современных предприятиях не применяется, хотя любая современная схема предусматривает холодную регенерацию для улавливания непоглощенного SO_2 .

Сущность горячей, или тепловой, регенерации SO_2 состоит в том, что парогазовые сдувки без охлаждения поглощаются кислотой в регенерационных цистернах при повышенном давлении. Фактором, определяющим полноту поглощения SO_2 , является рабочее давление в регенерационных цистернах; чем оно выше, тем больше степень поглощения SO_2 . Рабочее давление в регенерационных цистернах редко превышает 0,6...0,7 МПа, при таком давлении и температуре 80 °С регенерационная кислота имеет состав: 10 % всего SO_2 и

1 % основания. Схемы тепловой регенерации современны и отвечают настоящему уровню техники целлюлозно-бумажного производства. Недостатком таких схем является накапливание в регенерационных цистернах инертных газов, что ухудшает условия поглощения SO_2 .

При комбинированной, или холодно-горячей, регенерации SO_2 парогазовые сдувки охлаждаются в теплообменнике и затем поглощаются сырой кислотой. Полученная регенерационная кислота используется в качестве охлаждающей жидкости в теплообменнике для парогазовых сдувок и при этом нагревается. Нагретая регенерационная кислота хранится в цистерне при повышенном давлении. Такая схема в настоящее время широко распространена.

Конструктивные различия в схемы регенерационных установок вносит способ опораживания котла – вымывка или выдувка. При вымывке для регенерации SO_2 может быть применен любой тип регенерационной установки, но преимущественно – комбинированный. При выдувке схема регенерации SO_2 значительно усложняется необходимостью улавливания SO_2 и тепла выдувочных паров вскипания. Для их улавливания монтируется отдельная установка, состоящая из конденсатора смешения, бака-аккумулятора горячего конденсата паров вскипания, холодильника для SO_2 и абсорбера.

2.1. Состав сдувочных газов при сульфитной варке

Газовое пространство котла во время варки заполнено парогазовой смесью, состоящей из сернистого газа, водяного пара, азота, появляющегося в начальный период варки за счет воздуха, вытесняемого из щепы (кислород быстро расходуется на реакции окисления), углекислого газа и летучих органических соединений, образующихся в процессе варки: цимола, фурфурола, уксусной и муравьиной кислот, формальдегида, метилового и этилового спирта, ацетона и других продуктов.

Общее давление в газовой фазе котла складывается из суммы парциальных давлений составляющих компонентов. Таким образом, общее давление в котле в конечной стадии варка составит:

$$P_{\text{общ}} = P_{SO_2} + P_W + P_{N_2} + P_{\text{орг}} + P_{CO_2},$$

где $P_{\text{общ}}$ – общее давление в газовой фазе котла;

P_{SO_2} - парциальная составляющая SO_2 ;

P_W - парциальная составляющая паров воды;

P_{N_2} - парциальная составляющая азота;

$P_{\text{орг}}$ - парциальная составляющая летучих органических соединений;

P_{CO_2} - парциальная составляющая углекислого газа.

При предварительном удалении воздуха из котла парциальная составляющая азота (P_{N_2}) отсутствует; $P_{орг}$ и P_{CO_2} обычно объединяют вместе индексом $P_{орг}$. Таким образом:

$$P_{общ} = P_{SO_2} + P_W + P_{орг}.$$

$P_{орг}$ обычно считают равным $\leq 0,1 \times P_{общ}$. Таким образом:

$$P_{SO_2} + P_W \geq 90 \% \text{ от } P_{общ}.$$

Схема распределения парциальных давлений компонентов парогазовой смеси в газовой зоне котла представлена на рис. 2.1.

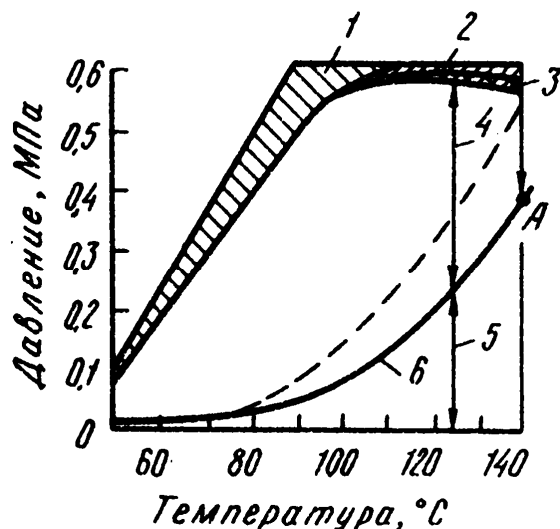


Рис.2.1. Диаграмма распределения парциальных давлений компонентов парогазовой смеси в газовой фазе котла:

1 – азот; 2 – летучие органические соединения; 3 – углекислый газ; 4 – диоксид серы; 5 – водяной пар; 6 – кривая давления насыщенного водяного пара. Пунктирная линия – кривая общего давления во время конечной газовой сдувки

В процессе отбора газа из котла в систему регенерации конечную сдувку, как правило, делят на две части - высокого и низкого давления. Сдувка высокого давления, т.н. сухая сдувка, ведется при пониженном давлении до пересечения с кривой давления насыщенных паров воды, т.е. до давления 0,4-0,45 МПа, и содержит основное количество диоксида серы – до 80 % и более. Вторая часть конечной сдувки – сдувка низкого давления до атмосферного давления при вымывке массы и до 0,20-0,25 МПа при выдувке, несет большое количество паров воды до 80 %. Эти сдувки содержат основное количество цимолы, и они должны быть охлаждены для его отделения. Количественное распределение газов в отдельных сдувках приведено в табл. 2.1 [2]. Абсолютное количество CO_2 , пересчитанное на единицу разрушенной части древесины, составляет около 1,5 %.

В сдувочном конденсате при варке сульфитной целлюлозы средней жесткости найдены следующие органические соединения (в процентах от массы абсолютно сухой древесины): углекислого газа – 0,75; ацетона – 0,33; метилового спирта – 0,48; фурфурола и цимолы – 0,20; уксусной кислоты – 0,21; муравьиной кислоты – 0,016, что в сумме составляет примерно 4 % от

массы древесины. В отработанных сульфитных щелоках газохроматографическим методом идентифицировано 10 летучих соединений: ацетальдегид, ацетон, метанол, этанол, метилглиоксаль, муравьиную кислоту, уксусную кислоту, фурфурол, цимол, оксиметилфурфурол.

Таблица 2.1

Состав газовой части сдувок

№ сдувки	Температура, °С	Давление, кгс/см ²	Процентный состав газов по объему		
			азот	сернистый	углекислый
Варка № 1 (Содержание SO ₂ в кислоте 4,352 %)					
1	135-135	5,8-5,0	28,3	71,7	-
2	141-141	5,8-4,5	6,3	84,0	9,7
3	146-142	5,8-4,5	1,1	87,0	11,9
4	137-100	3,7-0,0	0,6	88,9	10,6
Варка № 2 (Содержание SO ₂ в кислоте 2,932 %)					
1	146-145	5,8-4,5	35,0	53,3	11,7
2	151-149	5,9-4,5	13,7	42,7	36,9
3	155-102	5,7-0,0	0,8	86,4	12,8
Варка № 3 (Содержание SO ₂ в кислоте 2,90 %)					
1	150-146	5,8-4,5	16,0	80,1	3,1
2	153-149	5,7-4,4	9,0	67,0	24,0
3	157-148	5,8-4,5	4,3	73,0	22,4
4	154-101	5,5-0,0	0,1	82,8	16,1

Летучие соединения отработанного сульфитного щелока образуются в процессе варки из экстрактивных веществ, углеводов, клетчатки и лигнина древесины в результате их разложения; пара-цимол в сульфитном щелоке образуется из α-пинена путем перегруппировок под действием варочной кислоты и окисления ионов бисульфита.

Цимол образуется главным образом в конце варки, поэтому наиболее богаты цимолом конечные сдувки, с которыми удаляется много пара. Щелок перед стоянкой на конечной температуре почти не содержит цимола, а при конечной температуре и полном снижении давления выделяется большое количество цимола, которое распределяется следующим образом:

Перепад давления, МПа	0,6 – 0,25	0,25 – 0,1	0,1 – 0
Собрано при сдувках цимола, %	16,5	73,7	9,8

Приведенные цифры показывают, что со сдувками низкого давления до температуры 70-80 °С конденсат практически не содержит цимола. Конденсация паров цимола происходит при температуре не выше 30...40 °С.

Соединения нетерпенового характера образуются из гемицеллюлоз при их гидролизе. Уксусная и муравьиная кислоты, вероятно, образуются в результате отщепления ацетильных и формильных групп от углеводов древесины, а также путем кислотной дегградации углеводной фракции. Метиловый спирт может образоваться при гидролизе О-метильных групп, принадлежащих лигнину, а также гексуроновой кислоте, образующейся при гидролизе гемицеллюлоз. Фурфурол образуется в результате кислотной дегградации пентозных сахаров, оксиметилфурфурол – в результате разрушения гексозных сахаров. Метилглиоксаль образуется из триозных и, частично, гексозных сахаров. Таким образом, при сульфитной варке целлюлозы, кроме SO_2 , водяного пара и CO_2 , в парогазовой фазе присутствует сложная смесь различных летучих органических веществ.

В щелоке в конце варки всегда содержится некоторое количество остаточного SO_2 и летучих органических соединений. Особенно велико содержание SO_2 в случае варки целлюлозы с крепкой кислотой при давлении 1-1,2 МПа, так как сдувки в процессе варки при таком рабочем давлении могут отсутствовать. Содержание всего SO_2 в конечном щелоке в этом случае может достичь 2 – 3 % и более.

Состав газа при сдувке и отборе щелока обычно представляют таким же, как и при конечной сдувке, когда давление падает ниже 0,2 МПа.

2.2. Способы регенерации диоксида серы и тепла при варке сульфитной и бисульфитной целлюлозы

На современных сульфитцеллюлозных заводах для регенерации SO_2 и тепла используются преимущественно комбинированные схемы регенерации в две или три ступени.

На рис 2.2 представлена схема регенерации при опоражнении котла вымывкой. Кислотный бак 7 в этой схеме является, по сути дела, цистерной низкого давления. Таким образом, в системе предусмотрено три ступени поглощения SO_2 . В зависимости от рабочего давления в регенерационных цистернах кислота может содержать до 8-10 % всего SO_2 при 1 % CaO или другого эквивалентного этому количеству CaO основания. Температура кислоты при использовании только тепла сдувок может достигать 70 °С.

Как видно, сдувки низкого давления охлаждаются в теплообменнике, как правило, спирального типа, что позволяет отводить цимолосодержащий конденсат. При отстаивании этого конденсата в отстойнике отделяется цимол и выводится из системы. Сдувки высокого давления поглощаются без охлаждения по потоку: эдуктор 2 – цистерна высокого давления 11.

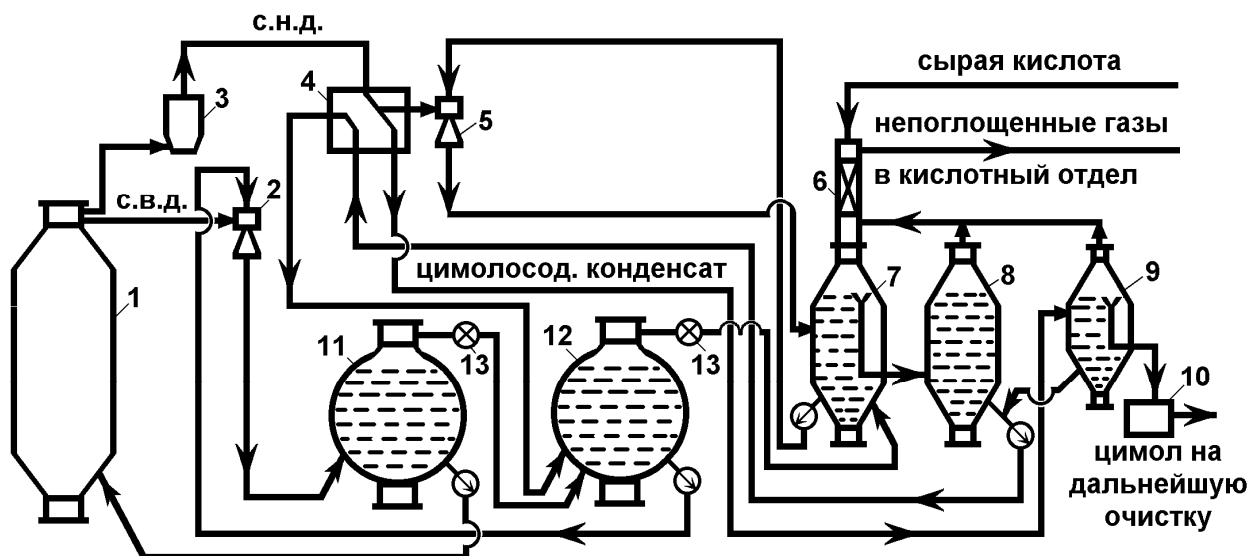


Рис. 2.2. Комбинированная схема регенерации SO_2 и тепла (при опоражнении котла вымывкой):

1 - варочный котел; 2 - эдуктор высокого давления; 3 - фильтр для улавливания волокна; 4 - теплообменник; 5 - эдуктор низкого давления; 6 - поглотительная колонка; 7 и 8 - кислотные баки; 9 - цимолоотстойник; 10 - сборник цимолы; 11 и 12 - регенерационные цистерны; 13 - клапаны давления

Для совершенствования такой схемы регенерации в кислотных баках следует хранить только сырую кислоту, укрепляемую непоглощенными газами. Одну из регенерационных цистерн необходимо выделить для ступени сдувок низкого давления, и отдельную регенерационную цистерну – в качестве расходной для варочной кислоты. Наличие двух регенерационных цистерн высокого давления позволяет поддерживать стабильный состав кислоты.

Варка целлюлозы с бисульфитом натрия или магния ведется при исходном значении pH варочного раствора 4-5, т. е. варочный раствор только содержит связанный и полусвязанный SO_2 в отношении 1:1. В газовой фазе котла в процессе варки почти нет SO_2 , а находятся лишь пары воды и продукты распада древесины – летучие альдегиды и CO_2 . К концу варки pH бисульфитного щелока понижается приблизительно на единицу. Объясняется это тем, что некоторое количество основания расходуется на нейтрализацию образующихся при варке серной, уксусной и муравьиной кислот. По этой причине в газовой фазе котла при достижении конечной температуры появляется некоторое количество SO_2 , обычно не более 20-30 кг/т, в зависимости от вида получаемой целлюлозы, состава варочного раствора и расхода бисульфита.

С экономической точки зрения, в котел при бисульфитной варке никогда не вводят такого большого избытка серы, какой вводится при обычной сульфитной варке. Ускорение процесса достигается в основном за счет по-

вышения конечной температуры варки до 160-165 °С вместо 135-148 °С при сульфитной варке. Избыток бисульфита составляет не более 15-20 % от необходимого его расхода на варку. Несмотря на высокую конечную температуру варки, давление в котле при периодической бисульфитной варке не превышает 7-8,5 кгс/см², и, в отличие от сульфитной, практически соответствует температуре насыщенного водяного пара.

На рис.2.3. приведена схема использования SO₂ и тепла конечной газовой сдувки и паров вскипания при периодической бисульфитной варке. При налаженной работе отдела кислота может быть нагрета за счет тепла, выделяющегося при конечной сдувке до 90 °С. Утилизация SO₂ может составлять 15-20 кг/т целлюлозы. Газовая сдувка после охлаждения в теплообменнике 11 поглощается бисульфитным раствором в эдукторе 10 и поступает в расходную цистерну варочного раствора 3. Пары вскипания при выдувке в ссезу конденсируются, конденсат поступает в бак-аккумулятор 5. Горячим конденсатом варочный раствор дополнительно подогревается перед закачкой в котел. Цимол после отстаивания конденсата выводится из системы.

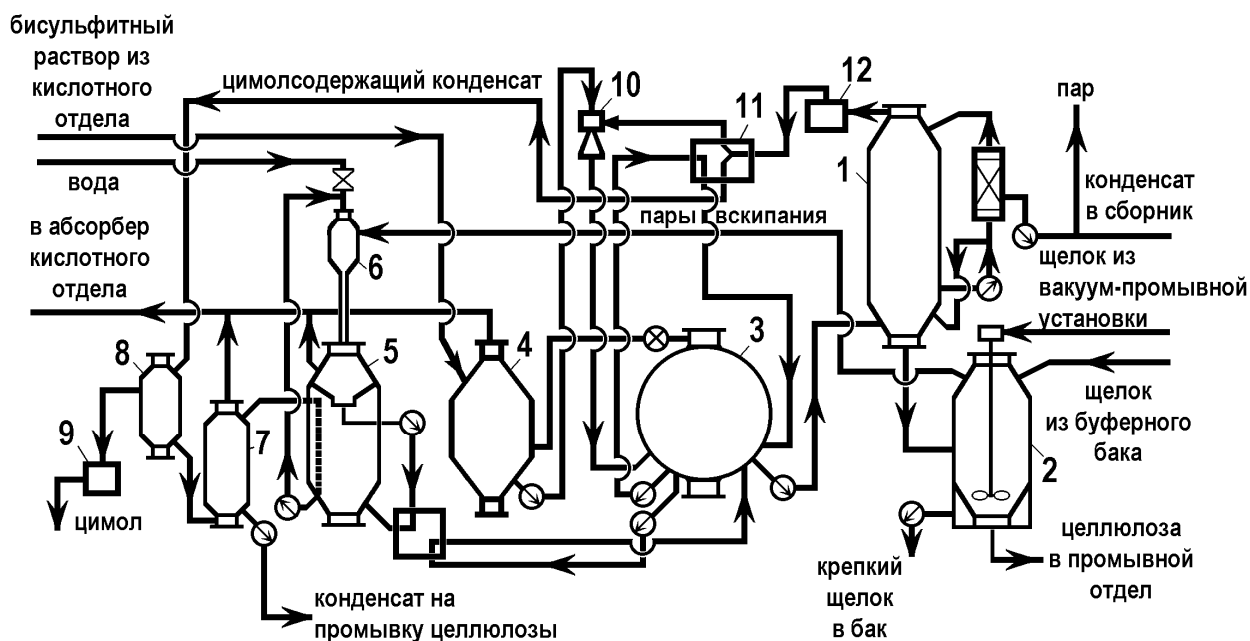


Рис. 2.3. Технологическая схема использования тепла и SO₂ конечной газовой сдувки и паров вскипания при бисульфитном способе варки целлюлозы:

1 - варочный котел; 2 - закрытая ссеза для выдувки; 3 - цистерна варочной кислоты; 4 - кислотный бак; 5 - бак-аккумулятор конденсата паров вскипания; 6 - конденсатор смешения; 7 - бак конденсата; 8 - цимолоотстойник; 9 - сборник цимола; 10 - эдуктор; 11 - теплообменник; 12 - фильтр для улавливания волокна

3. Утилизация отработанных сульфитных щелоков

3.1. Общая характеристика сульфитного щелока

Сульфитным щелоком принято называть отработанный раствор после варки целлюлозы сульфитным способом. В нем содержится около 50 % исходной древесины различных органических соединений, перешедших в раствор в процессе варки, в виде лигносульфонатов и их производных, продуктов гидролиза и дальнейших химических превращений гемицеллюлоз, водорастворимых, экстрактивных и других соединений. Кроме перечисленных органических компонентов, в щелоке находятся также в значительном количестве неизрасходованная на варку сернистая кислота и целый ряд других неорганических серосодержащих соединений, образовавшихся в результате различных окислительно-восстановительных ее превращений, остатки основания и другие неорганические вещества.

Количество получаемого сульфитного щелока и концентрация в нем растворенных веществ зависят от степени отбора щелока и фактора его разбавления; способа варки, вида исходного растительного сырья и состава варочного раствора; степени уплотнения щепы в котле, провара целлюлозы и выхода ее из древесины; гидромодуля варки, степени использования перепускного щелока и др. Оно обычно колеблется в пределах 6-8 м³/т в.с.ц.

Концентрация растворенных веществ в отработанном сульфитном щелоке после варки еловой древесины примерно следующая, г/л:

сухой остаток	95... 145
лигносульфонаты	60... 80
моносахариды	20 ... 30
карбонильные соединения несахаров	1,2... 1,8
альдоновые и углеводсульфоновые кислоты	25... 35
уксусная кислота	3... 4
метанол	0,3 ... 0,4
серосодержащие неорганические соединения серы (в ед. SO ₂):	
сернистая кислота	0,6... 1
моносльфиты и бисульфиты	3... 8
сульфаты, тиосульфаты и политионаты	2... 4.

Зольность сухого остатка щелока зависит от вида применяемого основания и для целлюлозы нормального выхода составляет (%): для кальциевого - 15, натриевого - 20, магниевого - 10, аммониевого - 2,5.

Примерный групповой состав основных органических веществ сульфитного щелока, получаемого при различных вариантах сульфитной варки хвойных и лиственных пород древесины, приведен в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Групповой состав органических компонентов сульфитного щелока, %

Компоненты	Сульфитная варка		Бисульфитная варка		Нейтрально-сульфитная варка
	хвойных	лиственных	хвойных	лиственных	лиственных
Лигносульфонаты	55-60	30-37	65-66	55-56	45-49
Углеводы (по РВ)	28-32	38-42	16-17	17-19	12-14
Органические кислоты	11-12	23-26	16-18	24-25	36-38
Экстрактивные вещества и другие компоненты	1	2	1	2	3

Лигносульфонаты - соли лигносульфоновых кислот, образующиеся в результате сульфирования лигнина. Они имеют довольно сложный химический состав с молекулярной массой в пределах от 2 до 100 тыс. Макромолекулы лигносульфонатов состоят из фенилпропановых звеньев, соединенных между собой в трехмерную структуру, они содержат сильнополярные сульфоксильные группы, способные к диссоциации. На одну метоксильную группу фенилпропанового звена лигнина в лигносульфонатах приходится около 0,5...1 $-SO_3H$ групп.

Лигносульфонаты обладают целым рядом уникальных коллоидно-химических свойств, что позволяет успешно использовать их во многих отраслях промышленности в качестве различных активных добавок, а также как исходное сырье для получения из них весьма ценных продуктов, используемых или самостоятельно, или для дальнейшего синтеза новых соединений на их основе. Высокие поверхностно-активные и диспергирующие свойства лигносульфонатов широко используются при производстве цемента, изготовлении бетонных конструкций и гипсовых стеновых плит, при бурении нефтяных и газовых скважин, при флотации различных руд, в текстильной промышленности и т.д.

Клеящие и вяжущие свойства лигносульфонатов используются в литейном производстве для изготовления различных стержневых и формовочных смесей; для брикетирования комбикормов, угольной и рудной мелочи, чугунной стружки; в производстве картона, древесноволокнистых плит, теплоизоляционных материалов, линолеума, керамических, фарфоро-фаянсовых и абразивных изделий; в дорожном строительстве и в других отраслях промышленности.

Лигносульфонаты используются также для получения катионитов, различных комплексообразователей, нашедших применение в различных отраслях промышленности и в сельском хозяйстве. Путем окислительной деструкции лигносульфонатов из них можно получить субстрат для биосинтеза протеинов, а методом химической модификации – целый ряд простых продуктов, таких как ванилин и его производные, дубители, полиэфирсы, полиуретаны, различные ингибиторы и др.

Углеводы сульфитного щелока состоят в основном из следующих простых сахаров: маннозы, ксилозы, галактозы, глюкозы, арабинозы и рамнозы. В них содержится также незначительное количество олиго-сахаридов – промежуточных продуктов гидролиза гемицеллюлоз.

Примерный углеводный состав сульфитного щелока, получаемый при различных вариантах сульфитной варки разных пород древесины и дополнительной инверсии (гидролиза) олигосахаридов, приведен в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Состав простых сахаров щелока, % к сумме

Сахара	Кислая сульфитная варка		Бисульфитная варка	Нейтрально-сульфитная варка
	хвойных	лиственных	хвойных	лиственных
Манноза	48	3	50	2
Ксилоза	22	80	19	82
Галактоза	10	2	11	5
Глюкоза	9	10	15	4
Арабиноза	6	3	3	5
Рамноза	5	2	2	2

Количество гексозных сахаров в щелоке после варки еловой древесины может изменяться от 60 до 80 % общего их содержания в щелоке в зависимости от степени провара целлюлозы, состава варочного раствора и температуры варки.

В отработанных щелоках после бисульфитных варок целлюлозы высокого выхода углеводы находятся в основном в виде олигомеров, причем при варке ели средняя степень их полимеризации равна 2, а при варке лиственных пород – доходит до 5...6 и даже до 10. В щелоке от нейтрально-сульфитных варок основным представителем углеводов является глюкуроноксилан со средней степенью полимеризации около 100.

Все простые сахара, содержащиеся в сульфитном щелоке, являются соединениями, которые путем сравнительно несложной биохимической технологии могут превращаться в другие легко утилизируемые и ценные продукты:

из гексозных сахаров щелока можно получить этиловый спирт, угольную кислоту и белковые кормовые дрожжи, а из пентозных сахаров (несбраживаемых) – в основном только дрожжи. Вызывает большой интерес утилизация отработанного щелока от двухступенчатого сульфитно-фосфорнокислого способа варки [6].

Изучение возможности биохимической переработки использованных варочных растворов, отбираемых со второй - фосфорнокислой ступени двухступенчатой варки, показало, что отличительной особенностью подготовки данных растворов является исключение стадий десульфитации, окисления и добавки питательных солей фосфора. Это значительно упрощает технологическую схему подготовки отработанных варочных растворов и исключает еще один источник загрязнения воздушного бассейна сернистыми соединениями. Снижение расходов на тепловую и электрическую энергию, химикаты и эксплуатацию оборудования, позволяет значительно улучшить экономические показатели биохимической переработки.

Показана также возможность полной утилизации органических и минеральных веществ, содержащихся в растворе, отбираемом после второй ступени нового сульфит-фосфорнокислого способа варки, в качестве нового высокоэффективного сельскохозяйственного органоминерального удобрения длительного действия.

Предлагаемая схема утилизации отработанных варочных растворов в качестве нового удобрения позволяет добиться значительного социального, экологического и, в конечном итоге, экономического эффекта.

Построенные в России сульфитно-целлюлозные предприятия, как правило, имели цеха по переработке отработанного сульфитного щелока с получением из него этилового спирта, кормовых дрожжей, а из лигнина – лигносульфонатов. Но с начала 1990-х годов ситуация с утилизацией щелоков в России изменилась. Из-за значительного повышения стоимости топлива, что сказалось на удорожании энергоемких побочных продуктов и их невысокого качества повсеместно стали закрываться производства на комбинатах этилового спирта и кормовых дрожжей. Нависла угроза сокращения производства технических лигносульфонатов, что из-за обострения экологических проблем, неизбежно привело бы к снижению выпуска целлюлозно-бумажной продукции. Положение начало улучшаться, когда на ряде предприятий стали выпускать лигносульфонаты в порошкообразном состоянии, что способствовало увеличению спроса на них, стали проявлять интерес к увеличению доли жидких лигносульфонатов некоторые зарубежные фирмы. Для улучшения качества лигносульфонатов, например, для пластификации цемента, оказалось необходимым уменьшить содержание РВ, что удалось достичь при эксплуатации законсервированных было цехов по производству кормовых дрожжей.

Тем не менее, кардинальным решением экологической и экономической проблем утилизации отработанных сульфитных щелоков следует считать упаривание и сжигание их в специальных котлах с получением пара и последующей регенерацией затраченных на варку и содержащихся в отработанных сульфитных щелоках химикатов

3.2. Выпарка отработанного сульфитного щелока

Выпаривание сульфитно-дрожжевой бражки в настоящее время осуществляют в основном в установках, включающих батарею из 5...6 рабочих и 1...2 резервных вакуум-выпарных аппаратов различного типа. В процессе выпаривания бражки могут проходить процессы, приводящие к термополимеризации лигносульфонатов и снижению их текучести при перекачке. Поэтому в процессе выпаривания бражки необходимо строго соблюдать температурный режим в выпарных аппаратах и применять свежий пар давлением не более 0,25...0,35 МПа.

На рис. 3.1. представлена технологическая схема выпарной станции предприятия MWPI (Иран), состоящая из 6 корпусов (один резервный), где выпарка сульфитного щелока производится методом падающей пленки. Схема выпарного аппарата изображена на рис. 3.2.

В процессе упаривания сульфитно-дрожжевой бражки и сульфитного щелока, а также сульфитно-спиртовой барды возможно образование минеральной и органической накипи, отлагающейся на стенках кипятильных трубок или каналов и циркуляционных труб выпарного аппарата.

Независимо от природы основания варочной кислоты в сульфитном щелоке всегда присутствует сульфат кальция, так как в древесной золе в среднем содержится 0,15 % CaO от массы древесины. При гидромодуле варки 5:1 только в результате связывания этого количества ионов кальция с образующейся при варке серной кислотой концентрация сульфата кальция в щелоке достигнет 0,7 г/л.

Растворимость сульфата кальция понижается с повышением температуры, причем при температуре свыше 130 °С относительно растворимая модификация - полугидрат $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ переходит в практически нерастворимую при этой температуре модификацию – ангидрит CaSO_4 .

Наиболее действенным приемом предотвращения отложения минеральной накипи является введение в сульфитно-дрожжевую бражку или барду в виде водной суспензии свежеприготовленных кристаллов сульфата кальция в дозировке 150-200 г/м³. В этом случае выделяющиеся при упаривании раствора кристаллы гипса или ангидрита осаждаются не на стенках трубок, а на затравочных кристаллах и выводятся в виде взвеси.

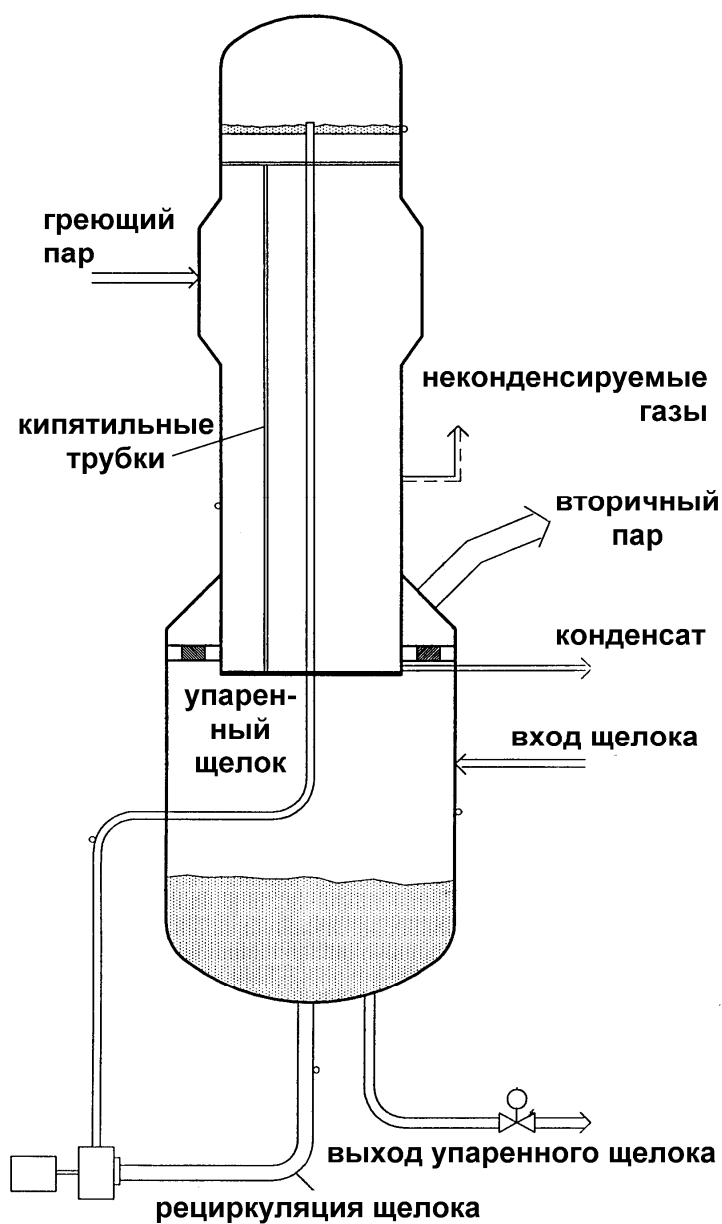


Рис. 3.2. Выпарной аппарат, работающий по принципу падающей пленки

В связи с этим ограничивают температуру кипения в выпарной батарее при прямоточном питании $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, а при противоточном питании, когда в корпусе с наибольшей температурой находится наиболее концентрированный раствор, целесообразно снизить предельную температуру кипения до $120\text{-}125\text{ }^{\circ}\text{C}$. Греющий пар увлажняют, допуская перегрев не более $20\text{-}30\text{ }^{\circ}\text{C}$ сверх температуры насыщения при данном давлении.

3.3. Зависимость количества осадка в выпарных аппаратах от продолжительности работы чистого аппарата

В цехе регенерации на заводе MWPI (Иран) с марта по август 2001 г. российскими экспертами из ВНИИБ и СПбГТУРП вместе с сотрудниками фирмы Kvaerner Pulping (инженер оперативного обслуживания СРК Juha Miettunen) было проведено исследование по образованию осадков в трубках аппаратов в зависимости от продолжительности работ после остановов станции и промывки аппаратов [4]. В ходе исследования определялось количество осадка, образующегося в трубках выпарных аппаратов, уменьшающего теплопередачу от греющего пара в межтрубном пространстве к выпариваемому в трубках щелоку и снижающего эффективность выпарки.

Образование осадка (снижение теплопередачи) оценивалось косвенным образом по разности температур между паром и щелоком.

В основу работы была положена эмпирическая формула фирмы Kvaerner:

$$F(S)_i = \frac{A \times K_i}{TDR_i},$$

где $F(S)_i$ - осадочный фактор (scale factor), обозначающий величину, обратно пропорциональную условному количеству осадка в трубках аппарата;

A - текущий расход свежего пара на выпарку;

K_i - константа аппарата;

TDR_i - разность температур между паром и щелоком в корпусе аппарата.

Для каждого аппарата формула выглядит следующим образом:

IA: $F(S) = A * 3,0 / 501 TDR_{810}$;

IB: $F(S) = A * 3,0 / 501 TDR_{820}$;

II: $F(S) = A * 4,2 / 501 TDR_{830}$;

III: $F(S) = A * 4,2 / 501 TDR_{840}$;

IV: $F(S) = A * 3,3 / 501 TDR_{850}$;

V: $F(S) = A * 3,0 / 501 TDR_{860}$.

Для сбора данных в программном обеспечении DCS были созданы тренды, фиксирующие расход свежего пара и разности температур (TDR) для каждого аппарата с периодом 24 мин. Данные фиксировались с периодом 2 ч и обсчитывались по вышеприведенным формулам. Результаты для аппарата IA представлены в виде графика (рис. 3.3). Вид графиков для аппарата IB – аналогичный.

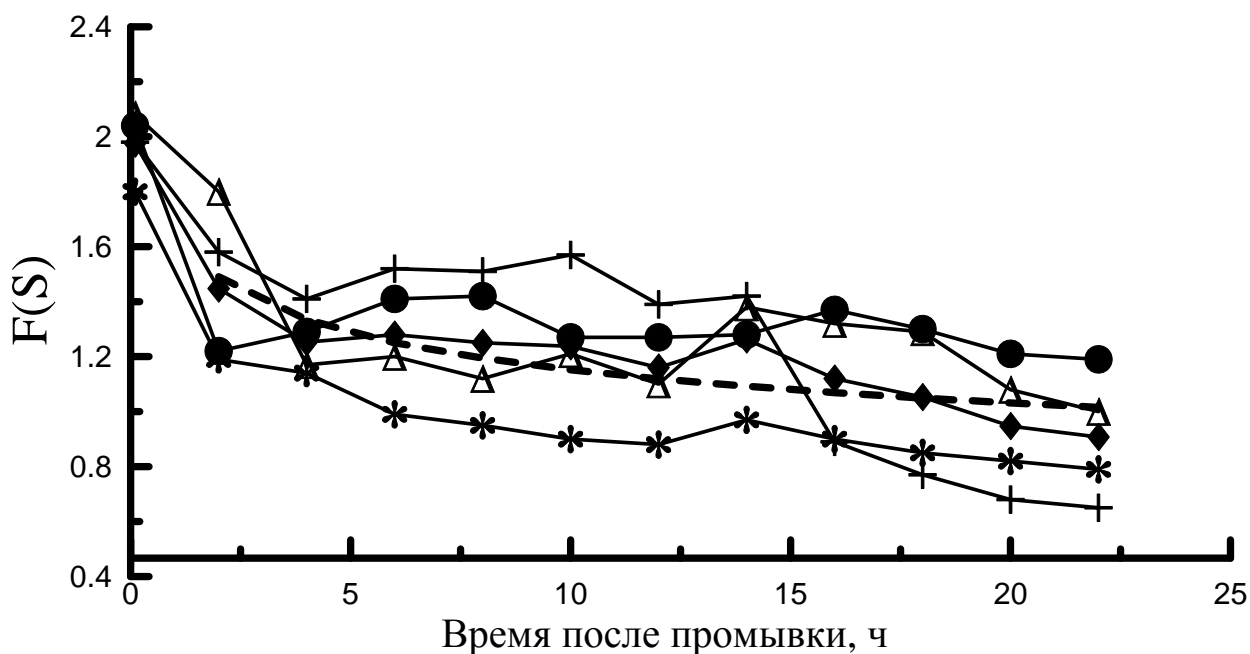


Рис. 3.3. Графики изменения количества осадка в первом аппарате после каждого пуска в работу:

* , +, Δ, ◆ - данные для различных периодов; - - - усредненные данные.

Как видно (рис. 3.3), после каждой промывки аппарата происходит довольно быстрое зарастание осадком. Уже через 12-14 ч работы фактор $F(S)$ уменьшается примерно в 2 раза и, соответственно уменьшается эффективность работы этих аппаратов. Следует отметить также и некоторые отличия в работе аппаратов между собой. Аппарат IB промывается лучше и поэтому имеет более высокое начальное значение $F(S)$ 2,1-2,6 против 1,8-2,1 для аппарата IA. Однако у аппарата IB забивание трубок осадком (снижение фактора $F(S)$) идет быстрее. После 12-14 ч работы фактор $F(S)$ у обоих аппаратов становится примерно одинаковым, достигая средней величины 1,1. Дальнейшее снижение эффективности $F(S)$ происходит более медленно, и нормальная работа аппаратов IA и IB возможна только при невысокой производительности или повышении расхода свежего пара.

Для поддержания эффективной работы выпарной станции следует проводить попеременную промывку аппаратов IA и IB кислым конденсатом через 12 ч работы, то есть 1-2 раза в сутки, с учетом времени на переключение аппаратов (3 ч). Такую частоту промывки можно обеспечить только при включении в состав программного обеспечения DCS специально разработанной программы автоматического управления циклом промывки по заданному графику, как это делается на передовых предприятиях отрасли, в том числе, и в России.

Для остальных выпарных аппаратов (2-5) определенной зависимости образования осадка в выпарных трубках от времени при продолжительной

работе не выявлено. Это, вероятно, связано с тем, что в этих аппаратах одновременно с образованием осадка идет процесс вымывания осадка из выпарных трубок циркуляционным щелоком; вымытый при этом осадок скапливается на распределительных досках аппаратов, забивая их. Аппараты периодически останавливаются для соответствующей прочистки. Промывка аппаратов 2-5 кислым конденсатом как способствует растворению осадка, так и облегчает его вымывание при работе. Вместе с тем, процесс образования осадка в трубках этих аппаратов превалирует над его вымыванием.

После механической очистки водой под высоким давлением аппаратов 2, 3 и 4 во время планово-предупредительного ремонта их эффективность возросла, на что указывает более высокое значение $F(S)$, которое оставалось таким довольно длительное время. Механическая очистка не дала явного увеличения эффективности 5-го выпарного аппарата. Это связано с невысокой тенденцией образования осадка в этом аппарате, так как он работает при относительно низких температурах щелока и пара и более низкой концентрации щелока.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

- 1) с помощью эмпирических зависимостей фирмы Kvaerner можно примерно оценить эффективность работы каждого выпарного аппарата;
- 2) наиболее быстрое снижение эффективности работы отмечено для аппаратов, работающих с наибольшей нагрузкой, IA и IB; через 12-14 ч работы она снижается вдвое (для поддержания высокой производительности этих аппаратов необходимо производить их промывку 1-2 раза в сутки, что требует специального программного обеспечения);
- 3) эффективность работы остальных аппаратов поддерживается на приемлемом уровне и обеспечивается соблюдением разработанного российскими специалистами графика промывки этих аппаратов кислым конденсатом;
- 4) на скорость образования осадка влияет очень высокое содержание мелкого волокна в отработанном щелоке иранского целлюлозного завода, которое превышает проектную норму в 5-8 раз.

Для сжигания отработанного сульфитного щелока в СРК без подсветки (добавления топочного мазута) его концентрация должна быть не ниже 65 %. Для достижения такой концентрации щелок после выпарной станции пропускают через циклонный испаритель (рис. 3.4).

3.4. Сжигание щелоков на натриевом основании

Сжигание упаренных сульфитных, бисульфитных моносульфитных щелоков на натриевом основании происходит в регенерационных котлоагрегатах такого же устройства, как и агрегаты для сжигания щелоков сульфат-целлюлозного производства. Раствор, получающийся при растворении выте-

кающего из топки плава, по аналогии с сульфатным производством называется зеленым щелоком.

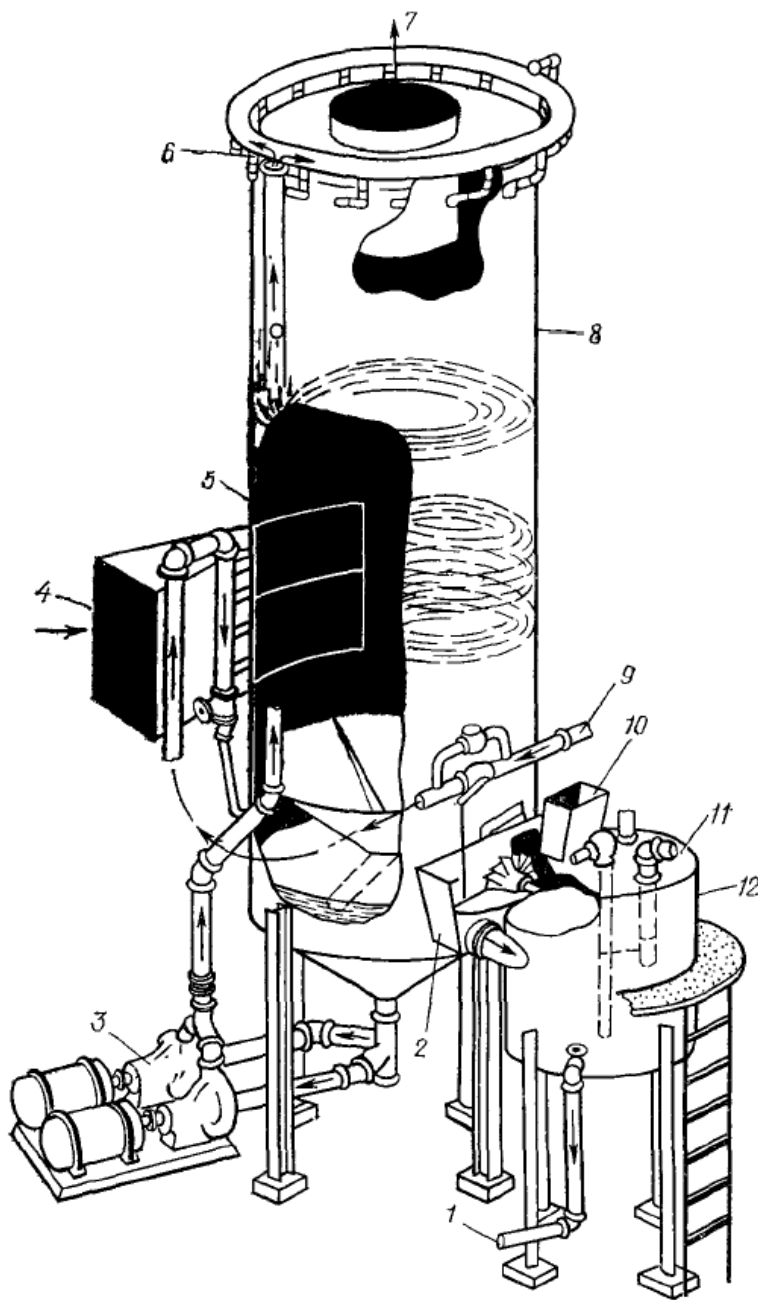


Рис. 3.4. Циклонный испаритель и смеситель щелока с уносом:

1 - подача щелока к форсункам; 2- переливной ящик; 3- циркуляционный насос; 4 - вход газов; 5 - нижний ряд sprысков; 6 - верхний ряд sprысков; 7 - выход газов в трубу; 8 - корпус испарителя; 9 - подача сгущенного щелока; 10 - подача уноса; 11 - черный щелок после смывки золы из зольников; 12 - смеситель щелока с уносом

Теплота сгорания органического вещества натриевых сульфитных и бисульфитных щелоков от варки целлюлозы такая же, как магниевых и каль-

циевых (около 21 000 кДж/кг), а моносulфитных и бисульфитных от варки полуцеллюлозы – несколько меньше (17000- 19000 кДж/кг) вследствие относительно меньшего содержания лигнина. В табл. 3.3 приведены данные, полученные в лаборатории кафедры целлюлозно-бумажного производства ЛТА.

Таблица 3.3

Состав и теплота сгорания сульфитных щелоков

Щелок	Сульфитный	Бисульфитный (полуцеллюлоза)	Моносulфитный (полуцеллюлоза)
Состав сухого остатка щелока, %			
Зола	25,0	38,7	51,3
Органический остаток	75,0	61,3	48,7
Общая Na ₂ O	14,2	4,6	2,1
Na ₂ SO ₄	1,9	3,7	7,1
С	39,7	33,7	27,9
Н	5,3	3,5	3,7
Теплота сгорания, кДж/кг			
Сухого остатка	15550	10550	9400
Органического вещества	20750	17200	19300

Термографический анализ сухого вещества щелоков (рис. 3.5) показывает последовательность стадий при их сжигании. Понижение тепловыделения (эндоэффект) в начальный период сжигания связано с испарением остатков воды из порошков; одновременно начинается термическое разложение и окисление органических веществ. Максимум экзоэффекта (выделения тепла) соответствует интенсивному окислению и воспламенению летучих и приходится на температуру 220-270 °С. По мере повышения температуры затраты тепла на газовыделение начинают преобладать над окислительными процессами, в результате чего появляется второй эндоэффект на термограмме, максимум которого соответствует температурам от 570 °С (сульфитный щелок) до 760 °С (моносulфитный щелок). Затем начинается выгорание кокса, и появляется резко выраженный экзоэффект при температурах от 730 °С (бисульфитный щелок) до 880 °С (сульфитный щелок). После этого наблюдается спад кривых вследствие плавления карбонатной и сульфатной золы и частичного восстановления сульфата в сульфид, так как это эндотермическая реакция. Вторичный экзоэффект на термограмме бисульфитного щелока при температуре 980 °С (рис. 3.5) можно объяснить остаточным догоранием кокса. Далее процесс затухает.

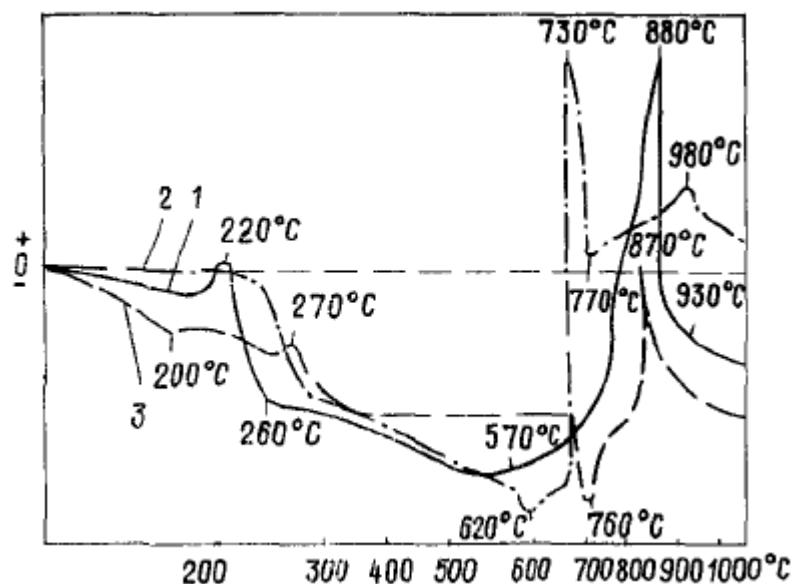


Рис. 3.5. Термограмма процесса сжигания щелоков на натриевом основании: 1 - сульфитный щелок; 2 – бисульфитный; 3 - моносльфитный щелок

В составе жидкого щелочного плава, получаемого в результате сжигания натриевых щелоков в восстановительной среде, обнаруживаются главным образом карбонат и сульфид натрия. Содержание сульфида (Na_2S) обычно колеблется в пределах от 50 до 70 %, что значительно выше, чем в сульфатцеллюлозном производстве.

По сравнению с сжиганием сульфатных щелоков сжигание сульфитных, бисульфитных и моносльфитных щелоков в регенерационных агрегатах имеет некоторые особенности. Например, зола, уловленная в скрубберах или электрофильтрах, плохо смешивается со сгущенным щелоком, если концентрация его превышает 55 %. Поэтому смесительные бачки необходимо оборудовать устройством для интенсивного перемешивания. Трубопроводы для сгущения щелока довольно быстро забиваются осадками и требуют периодической промывки кислым конденсатом. Подачу первичного воздуха нужно регулировать очень тщательно. Нормальным условиям горения в восстановительной зоне соответствует коэффициент избытка воздуха 0,7...0,8. При большем избытке воздуха возрастает содержание в плаве сульфата и тиосульфата. Содержание SO_2 в газах, как и при сжигании магниевых щелоков, достигает 1,5 %.

Если SO_2 из дымовых газов улавливается и используется в системе регенерации химикатов, перед абсорбером устанавливают скруббер для промывки газов от хлоридов. Каскадные и циклонные испарители для дополнительного упаривания сгущенного щелока могут устанавливаться без ограни-

чений, так как выделения сероводорода в них (как при выпарке сульфатного щелока) не происходит.

Сульфитные и моносульфитные щелоки часто сжигают совместно с сульфатными щелоками (если предприятия расположены на одной площадке). При этом процесс сжигания происходит без осложнений при условии соблюдения рН смеси не менее 9,5-10 во избежание выпадения в осадок лигносульфонатов.

Тепловой КПД регенерационных котлоагрегатов для сжигания натриевых щелоков на 5-10 % ниже, чем магнийрегенерационных, за счет дополнительных затрат тепла на плавление плава и восстановление сульфата.

Перед подачей в топку СРК щелок дополнительно упаривается на циклонных испарителях до 65 %. Схема аппарата приведена на рис. 3.6.

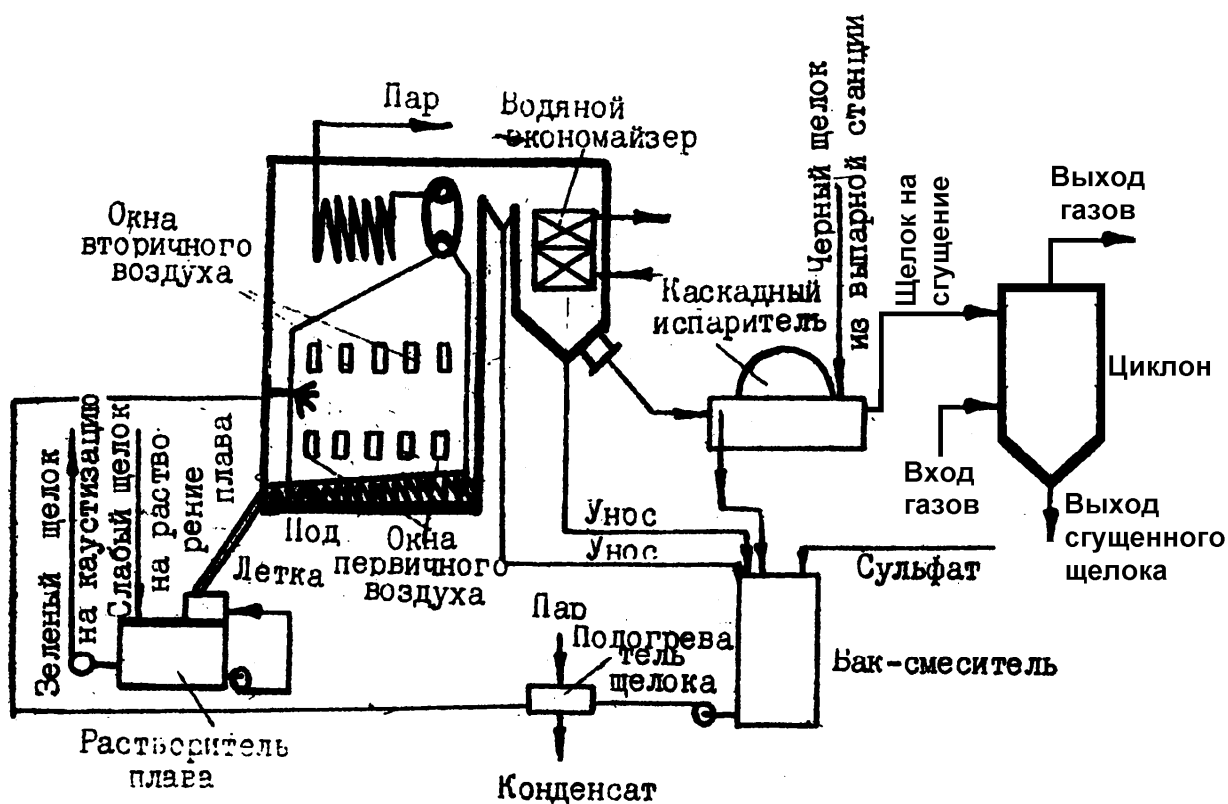
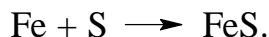


Рис. 3.6. Технологическая схема СРК для сжигания сульфитного отработанного щелока.

При сжигании щелоков в СРК (рис 3.7) большое влияние на ход процесса коррозии котлов оказывает соотношение серы и натрия в щелоках. В черных щелоках от сульфатной варки соотношение серы и натрия составляет около 0,35, в сульфитных – около 1,5. При сжигании сульфитных щелоков и даже смешанных с большой долей сульфитных щелоков невозможно связать всю серу с плавом.

Поверхность труб нагрева в условиях сжигания черных щелоков защищена слоем окислов железа Fe_3O_4 . В присутствии несвязанной серы на трубах СРК в восстановительной зоне вместо окиси железа образуется слой сульфида железа Fe_xS_y . Несмотря на плотную механическую структуру, он не может предотвратить проникновение коррозии, которая идет по реакции:



На ее скорость влияют: температура, плотность и толщина слоя сульфида, а также концентрация газообразных сернистых соединений. Температура слоя сульфида зависит от температуры поверхности труб, количество газообразных сернистых соединений определяется количеством не связанной с плавом серы. В восстановительной зоне это, в основном, сероводород.

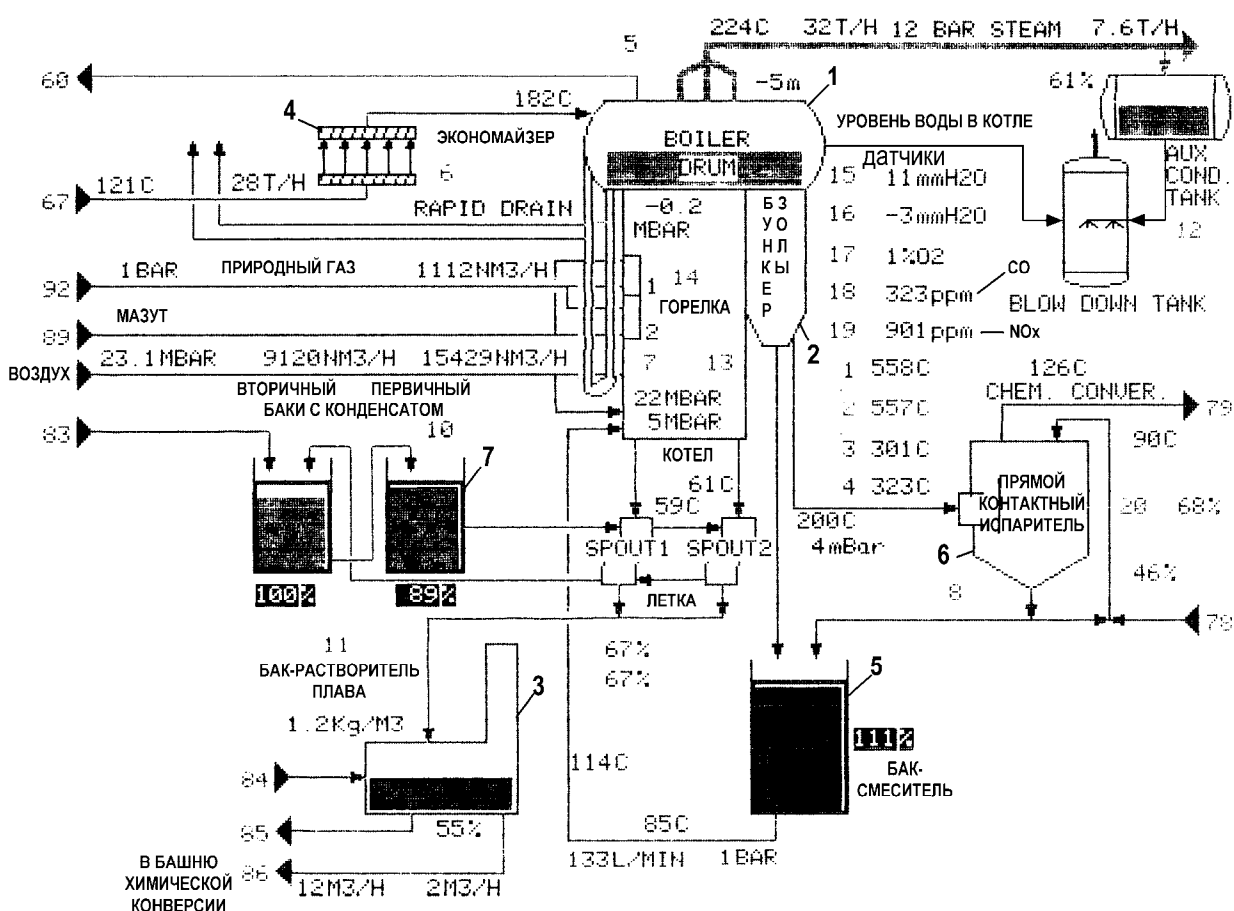


Рис. 3.7. Технологическая схема СРК с датчиками контроля и управления при сжигании отработанного сульфитного щелока.

1-барaban; 2 – сборник уноса; 3 – растворитель плава; 4 – экономайзер; 5 – бак-смеситель; 6 – циклонный испаритель; 7 – бак конденсата; 8 – летка. Датчики: уровень воды в барабане; содержание в дымовых газах O_2 , CO , NO_x ; значение температуры по потоку.

3.4.1. Материальный баланс содорегенерационного котла

Производительность варочного цеха по волокну 182,6 т в.с.ц./сут. Щелок поступает в содорегенерационный котел с концентрацией 63 % и содержит 1200 кг сухого остатка на 1 т воздушно-сухой целлюлозы.

Состав сухого остатка примем следующий (табл. 3.4).

Таблица 3.4

Состав сухого остатка

Компонент	%	кг / т в. с. ц.
Органическая часть		
Углерод С	35	420
Водород Н	4	48
Кислород О	36	432
Сера органическая S	9	108
Итого органических веществ	84	1008
Минеральная часть		
Органически связанный NaOH	13,2	158,4
Na ₂ SO ₄	2,8	33,6
Итого минеральных веществ	16	192
Всего	100	1200

Содержание всей Na₂O в отработанном щелоке:

$$158,4 \times \frac{62}{2 \times 40} + 33,6 \times \frac{62}{142} = 137,43 \text{ кг};$$

содержание всей серы в щелоке:

$$33,6 \times \frac{32}{142} + 108 = 7,57 + 108 = 115,57 \text{ кг}.$$

Далее допустим, что агрегат должен вырабатывать на 1 т целлюлозы 200 кг плава следующего состава (табл. 3.5).

Таблица 3.5

Состав плава

Вещество	Молекулярная масса	%	кг / т в. с. ц.
Na ₂ CO ₃	106	52	104
Na ₂ S	78	46,25	92,5
Na ₂ SO ₄	142	1,75	3,5
Всего	-	100	200

Содержание всей Na_2O в плаве:

$$104 \times \frac{62}{106} + 92,5 \times \frac{62}{78} + 3,5 \times \frac{62}{142} = 135,88 \text{ кг.}$$

Содержание всей серы в плаве:

$$92,5 \times \frac{32}{78} + 4,5 \times \frac{32}{142} = 38,74 \text{ кг.}$$

Степень восстановления сульфата до Na_2S в плаве:

$$\frac{46,25}{46,25 + 1,75 \times \left(\frac{78}{142} \right)} \times 100 = 97,96 \text{ \%}.$$

Вынос щелочи из топки примем $n = 12,0 \text{ \%}$ от общего количества Na_2O , поступающего в топку:

$$137,43 \times 0,12 = 16,49 \text{ кг.}$$

Из этого количества 20 % оседает в зольниках ($16,49 \times 0,20 = 3,30 \text{ кг}$), 70 % улавливается в циклонном испарителе ($16,49 \times 0,7 = 11,54 \text{ кг}$), т.е. всего улавливается 90 % уноса ($16,49 \times 0,9 = 14,84 \text{ кг}$). Таким образом, из СРК в конверсионную башню с дымовыми газами поступает:

$$16,49 - 14,84 = 1,65 \text{ кг } \text{Na}_2\text{O}.$$

Проверим баланс Na_2O .

Приходит со щелоком 137,43 кг Na_2O ; уходит с плавом и безвозвратными потерями:

$$135,88 + 1,65 = 137,53 \text{ кг.}$$

Следовательно, необходимо будет компенсировать эти потери.

Примем, что из 3,30 кг Na_2O , улавливаемых в зольниках, 1,10 кг получатся в виде соды, а остальные 2,20 кг – в виде сульфата. В собственных единицах получим:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \quad 1,10 \times \frac{106}{62} = 1,88 \text{ кг}; \quad \text{Na}_2\text{SO}_4 \quad 2,20 \times \frac{142}{62} = 5,03 \text{ кг.}$$

$$\text{Итого:} \quad 6,91 \text{ кг.}$$

Из 11,54 кг Na_2O , улавливаемых в циклонном испарителе, пусть 2,40 кг находятся в виде соды и 9,14 кг в виде сульфата:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \quad 2,40 \times \frac{106}{62} = 4,10 \text{ кг};$$

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 \quad 9,14 \times \frac{142}{62} = 20,94 \text{ кг.}$$

$$\text{Итого:} \quad 25,05 \text{ кг.}$$

Наконец, из 1,65 кг Na₂O, уходящих из СРК, 0,10 кг переходят в содовый раствор и 1,55 кг теряются в виде сульфата:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \quad 0,10 \times \frac{106}{62} = 0,17 \text{ кг};$$

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 \quad 1,55 \times \frac{142}{62} = 3,55 \text{ кг.}$$

$$\text{Итого:} \quad 3,72 \text{ кг.}$$

Теперь имеются все необходимые данные для расчета полного материального баланса агрегата.

Упаренный отработанный сульфитный щелок, содержащий 1200 кг сухого остатка и $1200 \times \frac{37}{63} = 704,76$ кг воды, предварительно смешивается в смесительном баке и циклонном испарителе с золой и уловленным уносом. На выходе из смесительного бака в щелоке будет содержаться минеральных веществ:

$$192 + 1,88 + 5,03 + 4,10 + 20,94 = 223,96 \text{ кг,}$$

а сухого остатка:

$$1008 + 223,96 = 1231,96 \text{ кг.}$$

Содержание минеральных веществ в сухом остатке повысится до:

$$\left(\frac{223,96}{1231,96} \right) \times 100 = 18,18 \%,$$

а концентрация сухого остатка в смеси составит:

$$\frac{12371,96}{1231,96 + 704,76} \times 100 = 63,61 \%.$$

При расчете принимаем следующие допущения о происходящих в топке агрегата реакциях:

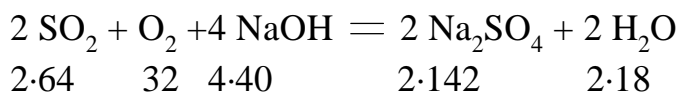
а) регенерация серы, т.е. переход ее из щелока в плав происходит в результате частичного окисления SO₂ в SO₃, который реагирует с органически связанным натрием с образованием Na₂SO₄;

б) из общего количества сгорающего углерода 3 % сгорают до CO;

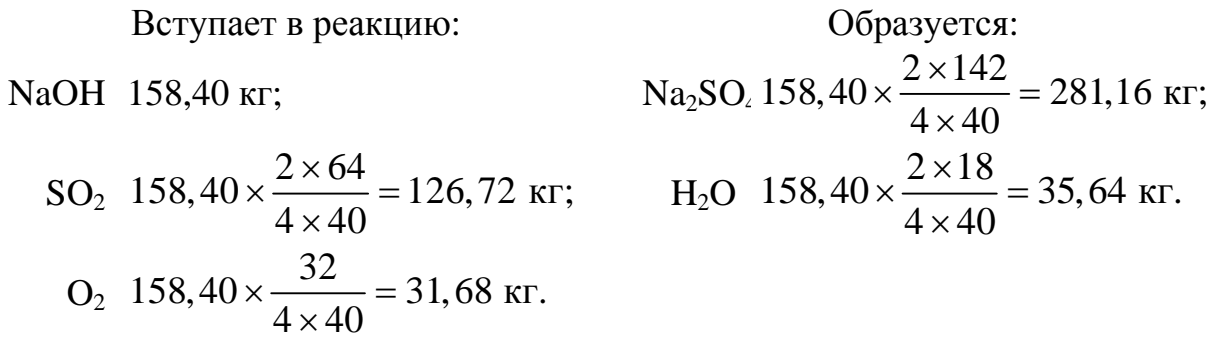
в) органически связанный NaOH нацело карбонизируется.

В соответствии с этим производим расчет по химическим реакциям.

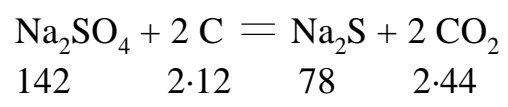
1. Реакция регенерации серы:



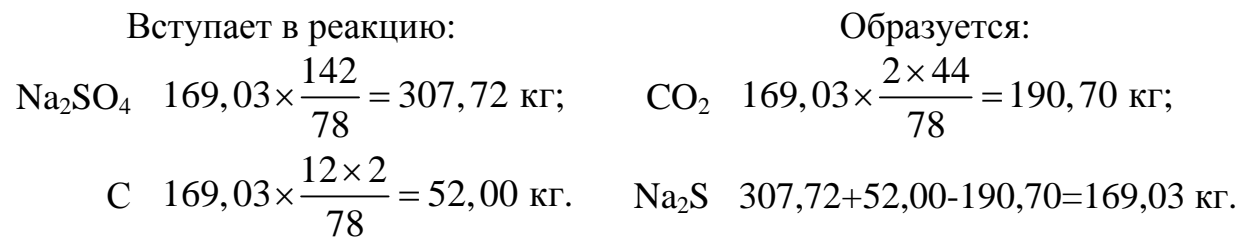
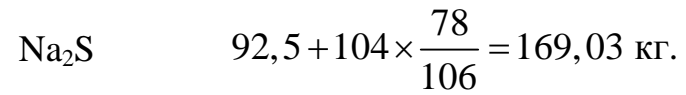
$$2 \cdot 64 \quad 32 \quad 4 \cdot 40 \quad 2 \cdot 142 \quad 2 \cdot 18$$



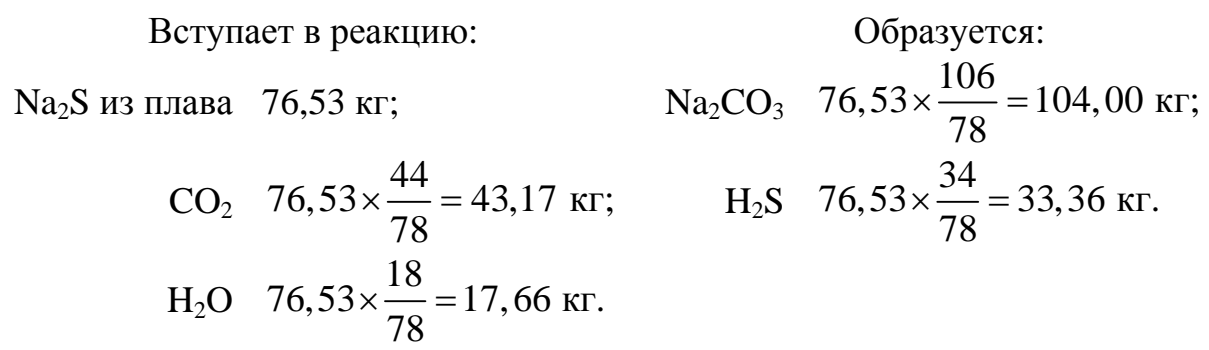
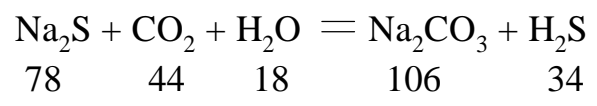
2. Реакция восстановления сульфата натрия:



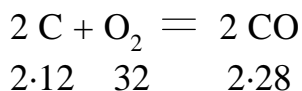
В плаве должно образоваться



3. Реакция карбонизации сульфида натрия:



4. Реакция сгорания углерода до CO:



За вычетом углерода, участвующего в реакции восстановления, всего сгорает углерода:

$$420 - 52,00 = 367,99 \text{ кг.}$$

$$\text{Из них сгорает до CO: } 367,99 \times 0,03 = 11,04 \text{ кг.}$$

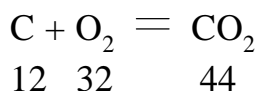
Вступает в реакцию:

$$\text{O}_2 \quad 11,04 \times \frac{32}{24} = 14,72 \text{ кг.}$$

Образуется:

$$\text{CO} \quad 11,04 \times \frac{56}{24} = 25,76 \text{ кг.}$$

5. Реакция сгорания углерода до CO₂:



$$\text{Сгорает углерода до CO}_2: \quad 367,99 - 11,04 = 356,95 \text{ кг.}$$

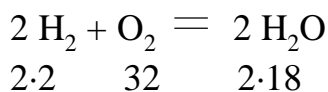
Вступает в реакцию:

$$\text{O}_2 \quad 356,95 \times \frac{32}{12} = 951,87 \text{ кг.}$$

Образуется:

$$\text{CO}_2 \quad 356,95 \times \frac{44}{12} = 1308,82 \text{ кг.}$$

6. Реакция сгорания водорода:



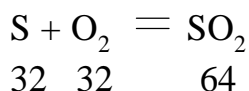
Вступает в реакцию:

$$\text{H}_2 \text{ (из сухого вещества щелока)} \quad 48,00 \text{ кг; } \quad \text{H}_2\text{O} \quad 48,00 \times \frac{36}{4} = 432,00 \text{ кг.}$$

$$\text{O}_2 \quad 48,00 \times \frac{32}{4} = 384,00 \text{ кг.}$$

Образуется:

7. Реакция сгорания органической серы:



Вступает в реакцию:

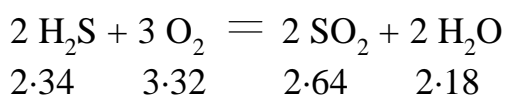
$$S \quad 108,00 \text{ кг};$$

$$O_2 \quad 108,00 \times \frac{32}{32} = 108,00 \text{ кг}.$$

Образуется:

$$SO_2 \quad 108,00 \times \frac{64}{32} = 216,00 \text{ кг}.$$

8. Реакция сгорания сероводорода:



Принимаем, что сгорает половина H_2S , образовавшегося по реакции (3).

Вступает в реакцию:

$$\text{H}_2\text{S} \quad 33,36 \times 0,5 = 16,68 \text{ кг};$$

$$O_2 \quad 16,68 \times \frac{3 \times 32}{2 \times 34} = 23,55 \text{ кг}.$$

Образуется:

$$SO_2 \quad 16,68 \times \frac{2 \times 64}{2 \times 34} = 31,40 \text{ кг};$$

$$H_2O \quad 16,68 \times \frac{2 \times 18}{2 \times 34} = 8,83 \text{ кг}.$$

Реакция (1) должна восполнить недостаток в сульфате натрия, который участвует в реакции восстановления.

С черным щелоком приходит 33,60 кг Na_2SO_4 .

Уходит Na_2SO_4 с плавом, теряется с безвозвратным уносом и восстанавливается до Na_2S :

$$3,5 + 3,55 + 307,72 = 314,77 \text{ кг}.$$

Недостаток Na_2SO_4 , который должен образоваться за счет регенерации серы:

$$314,77 - 33,60 = 281,17 \text{ кг}$$

Проверим уравнение (1) по Na_2SO_4 .

Вступает в реакцию:

$$SO_2 \quad 281,17 \times \frac{64}{142} = 126,72 \text{ кг};$$

$$O_2 \quad 281,17 \times \frac{32}{142} = 31,68 \text{ кг};$$

$$NaOH \quad 281,17 \times \frac{80}{142} = 158,40 \text{ кг}.$$

Образуется:

$$H_2O \quad 281,17 \times \frac{18}{142} = 35,64 \text{ кг}.$$

Для проверки сделанных стехиометрических расчетов по натриевым соединениям подытожим баланс Na_2CO_3 .

Получается Na_2CO_3 по реакции карбонизации (3) 104,00 кг.

Уходит Na_2CO_3 с плавом, теряется с безвозвратным уносом:
 $0,17 + 104,00 = 104,17$ кг.

Следовательно, необходимо компенсировать потерю 0,17 кг.

Проверим также баланс серы.

Со щелоком приходит серы: 115,57 кг.

Теряется серы и уносом и газами в виде:

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 \quad 3,55 \times \frac{32}{142} = 0,80 \text{ кг};$$

$$\text{H}_2\text{S} \quad (33,36 - 16,68) \times \frac{32}{34} = 15,70 \text{ кг};$$

$$\text{SO}_2 \quad (216,00 + 31,40 - 126,72) \times \frac{32}{64} = 60,34 \text{ кг}.$$

$$\text{Итого теряется} \quad 76,84 \text{ кг}$$

Общий расход серы с плавом и потерями:

$$38,74 + 76,84 = 115,58 \text{ кг}.$$

Таким образом, и баланс серы подтверждает, что материальные расчеты сделаны правильно.

Общий расход кислорода на реакции (1), (4), (5), (6), (7), (8):

$$31,68 + 14,72 + 951,88 + 384,00 + 108,00 + 23,55 = 1513,82 \text{ кг}.$$

Теоретический расход кислорода за вычетом кислорода, содержащегося в сухом остатке щелока:

$$1513,82 - 432,00 = 1081,82 \text{ кг}.$$

Теоретический расход воздуха:

$$1081,82 \times \frac{100}{23} = 4703,55 \text{ кг}, \text{ или } \frac{4703,55}{1200} = 3,92 \text{ кг/кг сухого остатка}.$$

Принимаем коэффициент избытка воздуха $\alpha = 1,2$.

Фактический расход воздуха:

$$4703,55 \times 1,2 = 5644,26 \text{ кг},$$

из них кислорода $5644,26 \times 0,23 = 1298,18$ кг;

$$\text{азота } 5644,26 \times 0,77 = 4346,08 \text{ кг}.$$

Содержание водяных паров в воздухе условно не учитываем. Имея все эти данные, составим сводную таблицу материального баланса (табл. 3.6), из которой выясняется состав газов, уходящих из топки (по разности).

Для пересчета массового состава газов на объемный состав воспользуемся плотностью компонентов при нормальных условиях (0 °С и атмосферном давлении), кг/м³. Н₂О (водяной пар) – 0,80; Н₂С – 1,52; СО – 1,25; СО₂ – 1,98; SO₂ – 2,93; N₂ – 1,25; O₂ – 1,43.

Полученный массовый и объемный составы сухих и влажных газов указаны в табл. 3.7.

Таблица 3.7

Массовый и объемный (при н.у.) состав сухих и влажных газов

Компоненты	Состав влажных газов				Состав сухих газов			
	массовый		объемный		массовый		объемный	
	кг / т в.с.ц.	%	м ³ /т в.с.ц.	%	кг / т в.с.ц.	%	м ³ /т в.с.ц.	%
H ₂ O	1163,6	15,84	1454,5	24,69	—	—	—	—
H ₂ S	16,7	0,23	11,0	0,19	16,6	0,27	11,0	0,25
CO	25,8	0,35	20,6	0,35	25,8	0,42	20,6	0,46
CO ₂	1456,3	19,83	735,5	12,49	1456,3	23,56	735,5	16,59
SO ₂	120,7	1,64	41,2	0,70	120,7	1,95	41,2	0,93
N ₂	4346,1	59,17	3476,9	59,02	4346,1	70,31	3476,9	78,38
O ₂	216,0	2,94	151,0	2,56	216,0	3,49	151,0	3,41
Итого	7345,2	100	5890,8	100	6181,6	100	4436,3	100

При площади пода топки 4,4×5=22 м² съём сплава, в кг всего Na₂O, составит:

$$\frac{135,88 \times 182,6}{24 \times 4,4 \times 5} = 46,99 \text{ кг}/(\text{м}^2 \times \text{ч}).$$

Производительность агрегата по сухому веществу щелока:

$$\frac{1200 \times 182,6}{1000} = 219,12 \text{ т/сут}$$

При высоте топки 16,9 м объем топочного пространства составляет:

$$22 \times 16,9 = 371,8 \text{ м}^3.$$

В 1 м³ топочного пространства сжигается сухого вещества:

$$\frac{219,12 \times 1000}{24 \times 371,8} = 24,56 \text{ кг/ч}.$$

Материальный баланс

Приход						
	С	Н	О	S	NaOH	Na ₂ S
С упаренным щелоком	420	48	432	108	158,4	—
С золой	—	—	—	—	—	—
С возвращаемым уносом	—	—	—	—	—	—
С воздухом	—	—	1298,2	—	—	—
Образовалось						
$2SO_2+O_2+4NaOH=2Na_2SO_4+2H_2O$	—	—	—	—	—	—
$Na_2SO_4+2C=Na_2S+2CO_2$	—	—	—	—	—	169,0
$Na_2S+CO_2+H_2O=Na_2CO_3+H_2S$	—	—	—	—	—	—
$2C+O_2=2CO$	—	—	—	—	—	—
$C+O_2=CO_2$	—	—	—	—	—	—
$2H_2+O_2=2H_2O$	—	—	—	—	—	—
$S+O_2=SO_2$	—	—	—	—	—	—
$2H_2S+3O_2=2SO_2+2H_2O$	—	—	—	—	—	—
Итого	420	48	1730,2	108	158,4	169,0
Расход						
С плавом	—	—	—	—	—	92,5
С золой	—	—	—	—	—	—
С возвращаемым уносом	—	—	—	—	—	—
С безвозвратным уносом	—	—	—	—	—	—
Вступило						
$2SO_2+O_2+4NaOH=2Na_2SO_4+2H_2O$	—	—	31,7	—	158,4	—
$Na_2SO_4+2C=Na_2S+2CO_2$	52,0	—	—	—	—	—
$Na_2S+CO_2+H_2O=Na_2CO_3+H_2S$	—	—	—	—	—	76,5
$2C+O_2=2CO$	11,0	—	14,7	—	—	—
$C+O_2=CO_2$	357,0	—	952,3	—	—	—
$2H_2+O_2=2H_2O$	—	48	384,0	—	—	—
$S+O_2=SO_2$	—	—	108,0	108	—	—
$2H_2S+3O_2=2SO_2+2H_2O$	—	—	23,5	—	—	—
С газами (по разности)	—	—	216,0	—	—	—
Итого	420	48	1730,2	108	158,4	169,0

Таблица 3.6

содорегенерационного котла, кг/т в. с. ц.

Компоненты								Всего
Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄	H ₂ O	H ₂ S	CO	CO ₂	SO ₂	N ₂	
—	33,6	704,8	—	—	—	—	—	1904,8
1,9	5,0	—	—	—	—	—	—	6,9
4,1	20,9	—	—	—	—	—	—	25,0
—	—	—	—	—	—	—	4346,1	5644,3
по реакции								
—	281,2	35,6	—	—	—	—	—	316,8
—	—	—	—	—	190,7	—	—	359,7
104,0	—	—	33,4	—	—	—	—	137,4
—	—	—	—	25,8	—	—	—	25,8
—	—	—	—	—	1308,8	—	—	1308,8
—	—	432,0	—	—	—	—	—	432,0
—	—	—	—	—	—	216,0	—	216,0
—	—	8,8	—	—	—	31,4	—	40,2
110,0	340,7	1181,2	33,4	25,8	1499,5	247,4	4346,1	10417,7
в реакции								
104,0	3,5	—	—	—	—	—	—	200,0
1,9	5,0	—	—	—	—	—	—	6,9
4,1	20,9	—	—	—	—	—	—	25,0
0,2	3,5	—	—	—	—	—	—	3,7
в реакции								
—	—	—	—	—	—	126,7	—	316,8
—	307,7	—	—	—	—	—	—	359,7
—	—	17,7	—	—	43,2	—	—	137,4
—	—	—	—	—	—	—	—	25,7
—	—	—	—	—	—	—	—	1309,3
—	—	—	—	—	—	—	—	432,0
—	—	—	—	—	—	—	—	216,0
—	—	—	16,7	—	—	—	—	40,2
—	—	1163,6	16,7	25,8	1456,3	120,7	4346,1	7345,1
110,2	340,7	1181,2	33,4	25,8	1499,5	247,4	4346,1	10417,8

3.4.2. Тепловой баланс содорегенерационного котла

Пользуясь данными материального баланса, рассчитаем тепловой баланс СРК. Дополнительные исходные данные примем следующие:

Наружная поверхность стенок топки и пода, м ²	230
Наружная поверхность кладки парового котла, м ²	285
Теплоемкость, кДж/(кг·°С):	
упаренного сульфитного щелока	2,55
сухого воздуха	1,01
плава	1,13
перегретых водяных паров	1,93
сухих дымовых газов	0,96
Теплота плавления, кДж/(кг·°С):	
карбоната натрия	358
сульфида натрия	62
сульфата натрия	258
Температура, °С:	
смеси упаренного сульфитного щелока с золой и возвращаемым уносом	114
воздуха после воздухоподогревателя	130
плава, вытекающего из топки	850
газов после экономайзера	150
питательной воды	100
стенки топки (снаружи)	80
кладки топки (снаружи)	75
воздуха в помещении	20

Расчет теплового баланса ведется на 1 т воздушно-сухой целлюлозы.

Подсчитаем приход тепла.

1. Физическое тепло упаренного щелока:

$$Q_1 = (1200 + 704,76) \times 2,55 \times 114 = 553714 \text{ кДж.}$$

2. Физическое тепло подогретого сухого воздуха

$$Q_2 = 4436,2 \times 1,01 \times 130 = 582473 \text{ кДж.}$$

3. Тепло сгорания сухого вещества упаренного щелока. Примем теплотворную способность сухого вещества упаренного щелока равной 16000кДж/кг. На 1 т воздушно-сухой целлюлозы получим:

$$Q_3 = 16000 \times 1200 = 19200000 \text{ кДж.}$$

Общий приход тепла:

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 553714 + 582473 + 19200000 = 20336187 \text{ кДж.}$$

Теперь определим расходные статьи теплового баланса.

4. Расход тепла на испарение воды из щелока и перегрев водяных паров:

$$Q_4 = 1163,6 \times (2263 + (150 - 100) \times 1,93) = 2745447 \text{ кДж.}$$

5. Физическое тепло плава:

$$Q_5 = 200 \times 1,13 \times 850 = 192100 \text{ кДж.}$$

6. Тепло плавления минеральных солей:

$$Q_6 = 104 \times 358 + 92,5 \times 62 + 3,5 \times 258 = 43870 \text{ кДж.}$$

7. Тепло восстановления сульфата. Теоретическая теплота восстановления химически чистого Na_2SO_4 равна 7140 кДж/кг. Расчет надо вести на количество сульфата, из которого по реакции восстановления в плаве образовалось 169,0 кг Na_2S :

$$Q_7 = 169,0 \times \frac{142}{78} \times 7140 = 2197107 \text{ кДж.}$$

8. Потери от неполноты сгорания. На каждый 1 кг углерода, сгоревший до СО (см. табл. 3.6), теряется 23600 кДж тепла. Получим:

$$Q_8 = 23600 \times 11,04 = 260538 \text{ кДж.}$$

9. Потери тепла теплоотдачей наружными стенками топки и парового котла. Коэффициент теплоотдачи наружными стенками топки и котла окружающему воздуху помещения принимаем равным 17 Вт/(м²·°С). Тогда потери тепла за 1 ч составят:

$$Q_9 = 17 \times [230 \times (80 - 20) + 285 \times (75 - 20)] = 501075 \text{ Вт,}$$

или

$$501075 \times \frac{3600}{1000} = 1803870 \text{ кДж/ч.}$$

При производительности агрегата 182,6 т по целлюлозе в сутки, в пересчете на 1 т целлюлозы потери тепла получим:

$$Q_9 = \frac{1803870 \times 24}{182,6} = 237091 \text{ кДж.}$$

10. Тепло, уносимое с сухими газами в трубу:

$$Q_{10} = 6181,5 \times 0,96 \times 150 = 890140 \text{ кДж.}$$

11. Тепло, поглощаемое паровым котлом, экраном и экономайзером, и используемое для получения пара Q_{11} , найдем по разности:

$$\begin{aligned} Q' &= Q_4 + Q_5 + Q_6 + Q_7 + Q_8 + Q_9 + Q_{10} = \\ &= 2745447 + 192100 + 43870 + 2197107 + 260537 + 237091 + 890140 = 6566295 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

$$Q_{11} = Q - Q' = 20336188 - 6566295 = 13769893 \text{ кДж.}$$

Принимаем параметры пара: давление 3,9 МПа, температура перегрева 400 °С. Энтальпия такого пара равна 3216,3 кДж/кг. При температуре питательной воды 100 °С количество получаемого пара составит:

$$\frac{13769893}{(3216,3 - 100 \times 4,19)} = 4923 \text{ кг/т в.с.ц.,}$$

или

$$\frac{4923 \times 182,6}{24 \times 1000} = 37,5 \text{ т/ч.}$$

Сводка теплового баланса приведена в табл. 3.8. По данным расчета, тепловые КПД котлоагрегата составят:

теплотехнический КПД

$$\eta = \frac{13769893}{19200000} \times 100 = 71,7 \%,$$

технологический КПД

$$\eta_{\text{тех}} = \frac{2745447 + 192100 + 43870 + 2197107 + 13769893}{19200000} \times 100 = 98,7 \%,$$

Однако, в величины этих КПД необходимо ввести поправки на подогрев подаваемого сульфитного щелока и подогрев воздуха в воздухоподогревателе. Примем, что упаренный щелок подогревается при подаче в топку от 104 до 114 °С, а сухой воздух – от 20 до 130 °С.

Соответствующие расходы тепла составят:

$$Q'_0 = 1904,8 \times 2,55 \times (114 - 104) = 48571 \text{ кДж;}$$

$$Q''_0 = 4436,2 \times 1,01 \times (130 - 20) = 492862 \text{ кДж.}$$

Общий расход тепла на подогрев щелока и воздуха:

$$Q_0 = Q'_0 + Q''_0 = 48571 + 492862 = 541433 \text{ кДж.}$$

На эту величину уменьшится количество тепла, получаемого в виде энергетического пара с котлоагрегата, которое составит:

$$Q_{11} = 13769893 - 541433 = 13228460 \text{ кДж.}$$

Действительный съём пара на 1 т целлюлозы получим:

$$\frac{13228460}{(3216,3 - 100 \times 4,19)} = 4729 \text{ кг/т в.с.ц.,}$$

или

$$\frac{4729 \times 182,6}{24 \times 1000} = 36,0 \text{ т/ч.}$$

Действительные КПД котлоагрегата составят:
теплотехнический КПД

$$\eta = \frac{13228460}{19200000} \times 100 = 68,9 \%,$$

технологический КПД

$$\eta_{\text{тех}} = \frac{2745447 + 192100 + 43870 + 2197107 + 13228460}{19200000} \times 100 = 95,9 \%,$$

Таблица 3.8.

Тепловой баланс содорегенерационного котла

№ п/п	Статьи прихода/расхода	кДж/т в.с.ц.	%
Приход тепла			
1	Физическое тепло упаренного щелока	553714	2,7
2	Физическое тепло сухого воздуха	582473	2,9
3	Тепло сгорания сухого вещества упаренного щелока	19200000	94,4
Итого приход тепла		20336188	100
Расход тепла			
4	Испарение воды из щелока и перегрев водяных паров	2745447	13,5
5	Физическое тепло плава	192100	0,9
6	Тепло плавления плава	43870	0,2
7	Тепло восстановления сульфата	2197107	10,8
8	Потери от неполноты сгорания	260537	1,3
9	Потери тепла теплоотдачей	237091	1,2
10	Физическое тепло сухих дымовых газов	890140	4,4
11	Получение пара в тепловом котле	13769893	67,7
Итого расход тепла		20336188	100

При объеме топки $V = 4,4 \times 5 \times 16,9 = 372 \text{ м}^3$ теплонапряженность топочного пространства (по высшей теплотворной способности щелока) равна:

$$\frac{19200000 \times 182,6}{372 \times 24 \times 1000} = 392,9 \frac{\text{МДж}}{\text{м}^3 \cdot \text{ч}}.$$

Теплонапряженность, отнесенная к 1 м^2 поперечного сечения топки:

$$\frac{19200000 \times 182,6}{22 \times 24 \times 1000} = 6640 \frac{\text{МДж}}{\text{м}^2 \cdot \text{ч}}.$$

3.5. Современная установка для регенерации химикатов из отработанных сульфитных щелоков

На иранском предприятии MWPI в конце 1990-х гг. введена в эксплуатацию новая установка для регенерации химикатов из отработанных сульфитных щелоков. Завод перерабатывает листовенную древесину и производит из нее ХТММ для газетной и печатной бумаги и нейтрально-сульфитную полуцеллюлозу для производства бумаги для гофрирования. Отработанные сульфитные щелока с полуфабрикатных производств смешиваются и отправляются в отдел регенерации химикатов. Вначале щелок подвергается выпарке на 5-корпусной выпарной станции, работающей по принципу противотока. При выпарке в каждом корпусе используется метод падающей пленки. После выпарной станции щелок подвергается дополнительному сгущению в циклонном испарителе и с концентрацией 64 % подается в содорегенерационный котел Тампелла на сжигание. Плав из котла поступает в растворитель плава. Получающийся зеленый щелок осветляется в отстойнике и подается на верх конверсионной башни (рис. 3.8). В башне происходит превращение зеленого щелока в сульфитный раствор.

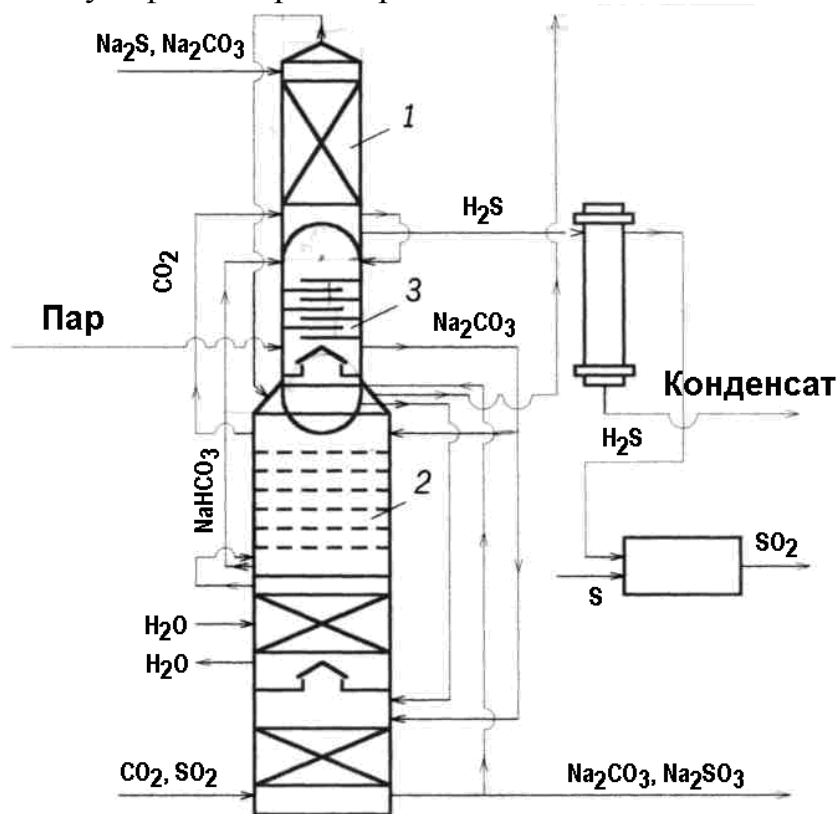
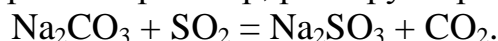


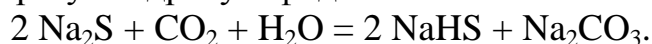
Рис. 3.8. Башня химической конверсии

В башне можно выделить 3 зоны, в которых происходят основные химические реакции. В реакциях принимают участие дымовые газы из СРК, содержащие CO_2 , SO_2 и N_2 . В нижней части башни газы освобождаются от SO_2 , который переходит в варочный раствор, реагируя с раствором соды:



Остающийся в дымовых газах CO_2 охлаждается и используется для карбонизации растворов.

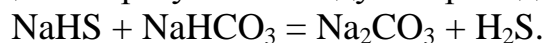
В зоне предкарбонизации конверсионной башни (1) CO_2 реагирует с зеленым щелоком, образуя гидросульфид:



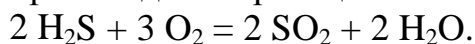
В зоне карбонизации (2) происходит взаимодействие CO_2 с раствором соды с образованием бикарбоната:



Растворы из зон (1) и (2) направляются в вакуум-десорбер (3), где взаимодействуют между собой, давая в результате соду и сероводород:



Процесс проводится под вакуумом, при нагреве острым паром. Охлаждение парогазовой смеси, выходящей из вакуум-десорбера, производится в поверхностном конденсаторе. Образующийся конденсат идет на растворение плава, а сероводород транспортируется с помощью вакуум-насоса в серную печь. Сжигание сероводорода происходит по реакции:



В этой же печи происходит и сжигание расплавленной серы, подаваемой через отдельную форсунку.

Поглощение SO_2 - доводка варочных растворов до требуемых параметров - происходит в одном поверхностном абсорбере, заполненном кольцами Рашига. Абсорбер имеет по высоте три зоны. В нем одновременно готовятся два раствора: один - для производства ХТММ с рН 7, второй - для производства нейтрально-сульфитной полуцеллюлозы с рН 9.

Баланс химикатов показал, что степень регенерации NaOH на предприятии достигает 90 %, а серы 80 %. Таким образом, имеется положительный опыт работы предприятия, выпускающего ХТММ и нейтрально-сульфитную полуцеллюлозу из лиственной древесины для производства писчей и газетной бумаги, а также бумаги для гофрирования. Новая регенерационная установка Тампелла оказалась надежной в работе и обеспечивает высокую степень регенерации химикатов, использованных на производство полуфабрикатов [4].

3.5.1. Материальный баланс конверсионной башни

Плав, вытекающий из СРК, поступает в бак-растворитель плава, где растворяется конденсатом при перемешивании. Полученный в результате зе-

ленный щелок направляется в осветлитель, где происходит осаждение шлама. Шлам из осветлителя обезвоживается на центрифуге и идет в отвал. Потери Na_2O со шламом около 1 %, что составляет

$$135,4 \times 0,01 = 1,35 \text{ кг/т в.с.ц.}$$

Таким образом, в зеленом щелоке будет содержаться Na_2O :

$$135,4 - 1,35 = 134,05 \text{ кг/т в.с.ц.}$$

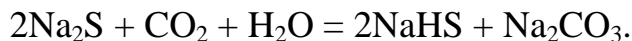
Обычно концентрация Na_2O в зеленом щелоке составляет 160 г/л. Количество щелока будет равно

$$\frac{134,05}{160} \times 1000 = 837,8 \text{ л/т в.с.ц.}$$

Концентрация Na_2S в щелоке составит:

$$\frac{92000}{837,8} = 109,8 \text{ г/л (в ед. } \text{Na}_2\text{O}).$$

В конверсионной башне зеленый щелок проходит ряд зон, где происходят реакции, в результате которых зеленый щелок превращается в сульфитный раствор. Вначале зеленый щелок попадает в зону предкарбонизации, где реагирует с углекислым газом из СРК:



В этой зоне потерь раствора не происходит, поэтому общее количество Na_2S и NaHS остается без изменения. В пересчете на Na_2O это составит:

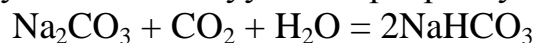
$$109,8 \times \frac{62}{78} = 87,3 \text{ г/л (в ед. } \text{Na}_2\text{O}),$$

или с учетом объема раствора 837,8 л/т в.с.ц.:

$$\frac{87,3 \times 837,8}{1000} = 73,1 \text{ кг } \text{Na}_2\text{O/т в.с.ц.}$$

Этот раствор содержит также невосстановленный Na_2SO_4 в количестве 1,7 кг Na_2O /т в.с.ц., который проходит башню без изменений.

В зоне карбонизации происходит следующая реакция между раствором карбоната натрия, получаемом в вакуум-десорбере и углекислым газом:



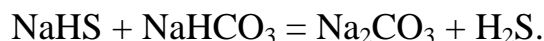
Реакция не идет до конца и раствор из зоны содержит 17,5 г/л Na_2CO_3 (в ед. Na_2O) и 52 г/л NaHCO_3 (в ед. Na_2O). Объем раствора составляет 1200 л/т в.с.ц. Количество получаемых соединений:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3: \quad 17,5 \times 1200 = 21 \text{ кг } \text{Na}_2\text{O/т в.с.ц.}$$

$$\text{NaHCO}_3: \quad 52 \times 1200 = 62,4 \text{ кг } \text{Na}_2\text{O/т в.с.ц.}$$

В следующей зоне – вакуум-десорбере имеет место реакция между растворами, полученными в предыдущих зонах (Na_2CO_3 и Na_2SO_4 в реакции не

вступают). Реакция идет в вакууме (остаточное давление 0,078 МПа) и при температуре около 60 °С:



Количество поступающих в вакуум-десорбер веществ составляет (в ед. Na₂O):

$$73,1 + 21 + 62,4 = 156,5 \text{ кг Na}_2\text{O/т в.с.ц.}$$

Такое же количество Na₂O получается в результате происходящих реакций.

Рассчитаем количество находящейся в зеленом щелоке серы. В зеленом щелоке содержится Na₂S:

$$\frac{109,8 \times 837,8}{1000} = 92 \text{ кг/т в.с.ц.}$$

В пересчете на серу:

$$92 \times \frac{32}{78} = 37,7 \text{ кг/т в.с.ц.}$$

Однако не все это количество превращается в H₂S. Небольшое количество NaHS (0,02 г / л) уходит с содовым раствором:

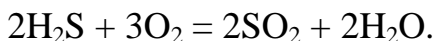
$$0,02 \times (1200 + 837,8) \times \frac{32}{56} = 23 \text{ г или } 0,023 \text{ кг S.}$$

Таким образом, из вакуум-десорбера выходит серы:

$$37,7 - 0,023 = 37,68 \text{ кг,}$$

или в виде H₂S $37,68 \times \frac{32}{34} = 35,5 \text{ кг.}$

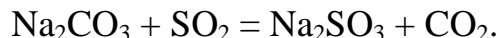
Сероводород направляется в печь на сжигание:



Полученный в вакуум-десорбере раствор соды распределяется следующим образом: часть его - 62,4 кг Na₂O/т в.с.ц. направляется на циркуляцию в зону карбонизации, остальное количество

$$156,5 - 62,4 = 94,1 \text{ кг Na}_2\text{O/т в.с.ц.}$$

идет в первый скруббер конверсионной башни, где улавливает SO₂ из дымового газа от СРК:



Количество SO₂, поступающего в первый скруббер конверсионной башни по данным материального баланса СРК (см п. 3.4.1.) составляет 120,7 кг / т в.с.ц. Примем потери SO₂ в башне 1 % от этого количества

$$120,7 \times 0,01 = 1,2 \text{ кг/т в.с.ц.}$$

Тогда содовым раствором будет абсорбировано SO₂:

$$120,7 - 1,2 = 119,5 \text{ кг/т в.с.ц.}$$

Вначале подсчитаем концентрацию раствора соды (в ед. Na_2O) и его объем, подаваемый в зону карбонизации.

Известна концентрация (в ед. Na_2O) раствора Na_2CO_3 и NaHCO_3 после вакуум-десорбера: 17,5 и 52 г/л, соответственно. Общая концентрация раствора: $17,5 + 52 = 69,5$ г/л. Количество раствора – 1200 л.

Концентрация Na_2S в зеленом щелоке 87,3 г/л (в ед. Na_2O). Количество его 837,8 л.

Таким образом, средняя концентрация раствора, вытекающего из вакуум-десорбера составит:

$$\frac{69,5 \times 1200 + 87,3 \times 837,8}{1200 + 837,8} = 76,8 \text{ г/л.}$$

Количество раствора соды, поступающего в первый скруббер конверсионной башни, составит:

$$\frac{94100}{76,8} = 1226,8 \text{ л.}$$

Подсчитаем концентрацию SO_2 в растворе, вытекающем из конверсионной башни и направляемом в абсорбер кислоты.

Концентрация SO_2 в растворе составит:

$$\frac{119,5 \times 1000}{1226,8} = 97,4 \text{ г/л.}$$

Принимаем степень регенерации химикатов: основания – 90 %, серы – 80 %.

Расход химикатов на варку составляет: 98,1 кг серы и 247,0 кг Na_2CO_3 .

Тогда для приготовления раствора бисульфита необходимо добавить свежих химикатов:

$$\text{S:} \quad 98,1 - 98,1 \times 0,8 = 16,62 \text{ кг/т в.с.ц.}$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3: \quad 247,0 - 247,0 \times 0,9 = 24,7 \text{ кг/т в.с.ц.}$$

3.6. Сжигание щелоков на магниевом основании

На большинстве зарубежных предприятий, применяющих варку на магниевом основании, сульфитные и бисульфитные щелока не подвергаются биохимической переработке, но выпарка и сжигание их производятся с регенерацией основания и серы. На некоторых предприятиях щелок, упаренный в выпарной станции, перед поступлением в топку парового котла дополнительно упаривается в циклонных испарителях за счет тепла дымовых газов.

Как топливо, магниевый сульфитный щелок равноценен кальциевому. Примерный состав сухого вещества следующий: углерод 45 %, водород 4,5 %, сера 4 %, зола 13 %, кислород и азот (по разности) 33,5%; теплота сго-

рания 17700 кДж/кг. Зольность щелока зависит от содержания связанного SO₂ в варочной кислоте и от расхода основания на варку: наибольшую зольность имеет щелок от двухступенчатой бисульфитно-моносльфитной варки (30-35%), а щелок от бисульфитной варки типа Магнефит имеет более высокую зольность (17-22 %), чем щелок сульфитной варки (9-15%).

Общее количество пара, получаемое от утилизации тепла сжигания щелоков, настолько значительно, что оно полностью покрывает потребности варки и сушки целлюлозы, а иногда и отбелки. В табл. 3.9 приведены примерные цифры для целлюлозы различного выхода. Потери органических веществ в процессе промывки целлюлозы и выпарки щелоков приняты равными 10 %, тепловой КПД котла 0,75, теплота сгорания органических веществ щелока 21000 кДж/кг, затрата тепла на получение 1 кг пара 2720 кДж.

Таблица 3.9

Характеристика сульфитных щелоков

Вид целлюлозы	Выход целлюлозы из древесины, %	На 1 т воздушно-сухой целлюлозы		
		количество органических веществ в сгущенном щелоке, кг	количество полезно используемого тепла, МДж	съем пара с котла-утилизатора, т
Полуцеллюлоза	65	426	6700	2,46
Целлюлоза высокого выхода	55	648	10350	3,74
Целлюлоза нормального выхода	48	860	13500	4,96
Вискозная целлюлоза	44	1010	15800	5,90

По данным ЦКТИ, сжигание магниевых щелоков происходит без затруднений в диапазоне концентраций сухого остатка 45-60 %. Выход летучих продуктов составляет 53-60 % от горючей массы щелока, что указывает на его высокую реакционную способность. Магниевый щелок дает тугоплавкую однородную золу, на 80-90 % состоящую из окиси магния и представляющую собой пушистую пыль с размерами частиц 5-25 мкм.

Горение в топке парового котла обычно осуществляют при температурах 1350-1400 °С. Процесс сжигания стремятся вести при минимальном избытке воздуха (1,02-1,05) во избежание образования серного ангидрида. Если соблюдать правильный режим горения, дымовые газы будут содержать только продукты полного сгорания – CO₂, SO₂, минимальное количество O₂, а

также N_2 и водяные пары. Например, в одном из опытов при избытке воздуха 1,02-1,16 в газах было обнаружено 17,7 % CO_2 , 0,6 % SO_2 и 2,4 % O_2 .

Специалисты ЦКТИ считают, что сжигание щелоков на магниевом основании может быть организовано в топке любого энергетического котла или в неэкранированной циклонной предтопке. По последнему типу устроены котлоагрегаты типа МФ-300 и МР-200 для сжигания магниевых щелоков, установленные на Красноярском и Светлогорском комбинатах.

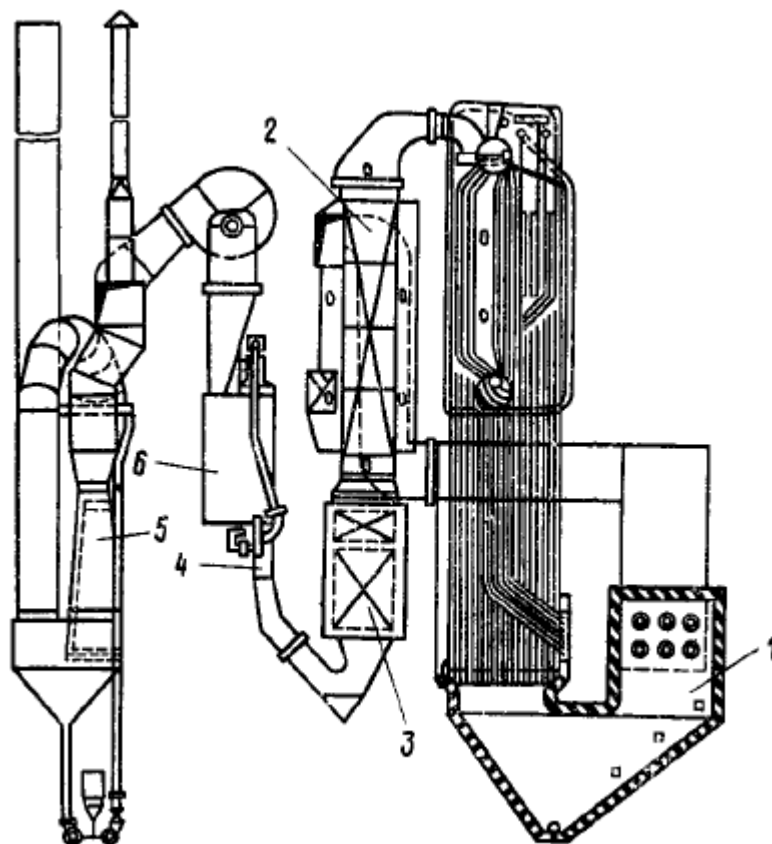


Рис. 3.9. Котельный агрегат типа БВ для сжигания щелоков на магниевом основании:

1 - топка; 2 - воздухоподогреватель, 3 - экономайзер; 4 - фильтр; 5 - скруббер Вентури; 6 – золоуловитель.

Однако на американских заводах предпочитают устанавливать для сжигания щелоков на магниевом основании специальные котельные агрегаты типа БВ (Бабкок-Вилькоккс). Агрегат БВ (рис. 3.9) представляет собой экранированный двухбарабанный паровой котел, к которому пристроена неэкранированная выносная топка с 12-14 форсунками для щелока, расположенными друг против друга на боковых стенках. Щелок, предварительно подогретый

до 130 °С, разбрызгивается паром под давлением 0,4 МПа (4 кгс/см²); паровое распыление предотвращает спекание щелока. Форсунки имеют цепной привод и поворачиваются на угол около 90° вокруг вертикальной и горизонтальной осей, разбрызгивая щелок по стенкам и поду топки. Капли щелока подсушиваются в полете, а на стенках топки быстро обугливаются; обугленный огарок падает на наклонный под и сгорает, оставляя легкую золу, уносимую газами.

Воздух для горения, подогретый в воздушном экономайзере до 350-400 °С, делится на две части: 60-80 % от общего количества составляет первичный воздух, который вдувается через ряд сопел в боковой и задней стенках топки: 20-40 % воздуха образуют вторичный воздух, который вводится выше уровня огарка на стенках. Это дает возможность создавать две зоны горения: первичную, восстановительную, зону с температурой 1300-1400 °С и вторичную, окислительную, с температурой около 1000 °С на выходе из топки. Вторичная зона охлаждается экранами.

Запыленные газы из топки поступают под паровой котел, омывают кипящие трубы и трубы пароперегревателя и через воздушный и водяной экономайзеры попадают в хвостовую часть агрегата. Котел вырабатывает пар давлением 6-6,5 МПа (60-65 кгс/см²) с температурой перегрева 450 °С, используемый в паровых турбинах; отборный пар или пар противодавления от турбин направляется на технологические цели. Температура газов перед воздухоподогревателем составляет около 500 °С, перед водяным экономайзером 400 °С, после него 150 °С.

Зола имеет насыпную плотность от 50 до 150 кг/м³; содержание угля в золе не превышает 5%. Для очистки от налипающей золы трубки котла и пароперегревателя раз в смену обдуваются паром с помощью выдвижных автоматических сажеобдувателей. Воздухоподогреватель и экономайзер промываются водой или очищаются с помощью металлической дроби.

3.6.1. Регенерация окиси магния и серы из дымовых газов

Основным продуктом, который содержится в золе от сжигания магниевых щелоков, является окись магния; это означает, что почти вся сера уходит с газами в виде SO₂. Расчет изобарно-изотермических потенциалов в интервале температур 600-1400 °С [2], показывает, что образование сульфата магния как промежуточного продукта термодинамически маловероятно. Сульфид магния, взаимодействуя с парами воды, будет переходить в окись магния. При температуре 1000 °С будет преобладать восстановление сульфата магния через газовую фазу, по реакции с СО. Равновесие реакций при 1000 °С сильно сдвинуто в сторону образования MgO и SO₂. Дальнейшее повышение температуры и переход в окислительную среду усиливают разложение сульфата

магния и способствуют получению чистой окиси магния. В газовой фазе исчезают CO , H_2S и S_2 , и увеличивается концентрация CO_2 , SO_2 и O_2 . Окисление серы до серного ангидрида незначительно, так как в окислительной зоне газы находятся в течение очень короткого времени. Термодинамические расчеты подтверждает фазовая диаграмма (рис. 3.10).

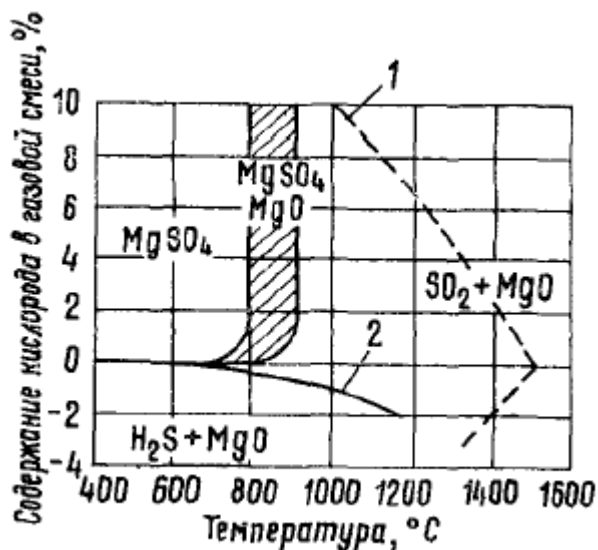


Рис. 3.10. Фазовая диаграмма процесса сжигания сульфитного щелока на магниевом основании:

1 - адиабатическое сжигание при полном сгорании; 2 - линия раздела между окислительной и восстановительной средами

На рис. 3.10 видно, что если вести сжигание щелока в окислительной среде при температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$ и ниже, будет получаться только сульфат магния. При температуре выше $900\text{ }^\circ\text{C}$ сульфат магния разлагается на окись магния и SO_2 . При сжигании в восстановительной среде в присутствии избытка углерода образуется сульфид магния, который, однако, взаимодействуя с парами воды, превращается в окись магния и сероводород. В области температур выше $1000\text{ }^\circ\text{C}$ сульфит и карбонат магния также практически полностью разлагаются до окиси магния и двуокиси серы. Однако надо иметь в виду, что при чрезмерном повышении температуры - до $1500\text{ }^\circ\text{C}$ и выше - окись магния обжигается намертво: частицы ее покрываются оплавленной коркой, и такая магнезия очень трудно гасится водой и плохо реагирует с кислотами.

Полнота превращения сульфата магния в окись магния оценивается степенью восстановления, определяемой из соотношения

$$\frac{\text{MgO}}{\text{MgO} + \text{MgSO}_4},$$

в котором количества соединений выражены в эквивалентных единицах. При сжигании щелоков в агрегатах типа БВ степень восстановления составляет 93-95 %. В виде SO_2 с газами уходит 90-95 % серы от ее содержания в щелоке.

Для улавливания MgO и SO_2 из дымовых газов применяются различные устройства в хвостовой части регенерационных котельных агрегатов: мультициклоны, насадочные башни, сухие и мокрые электрофилтры, скрубберы Вентури. Трудность абсорбции SO_2 в поглощительных аппаратах состоит в том, что концентрация его в газах не превышает 1-1,5 %.

Схема регенерации MgO и S по способу БВ представлена на рис. 3.11.

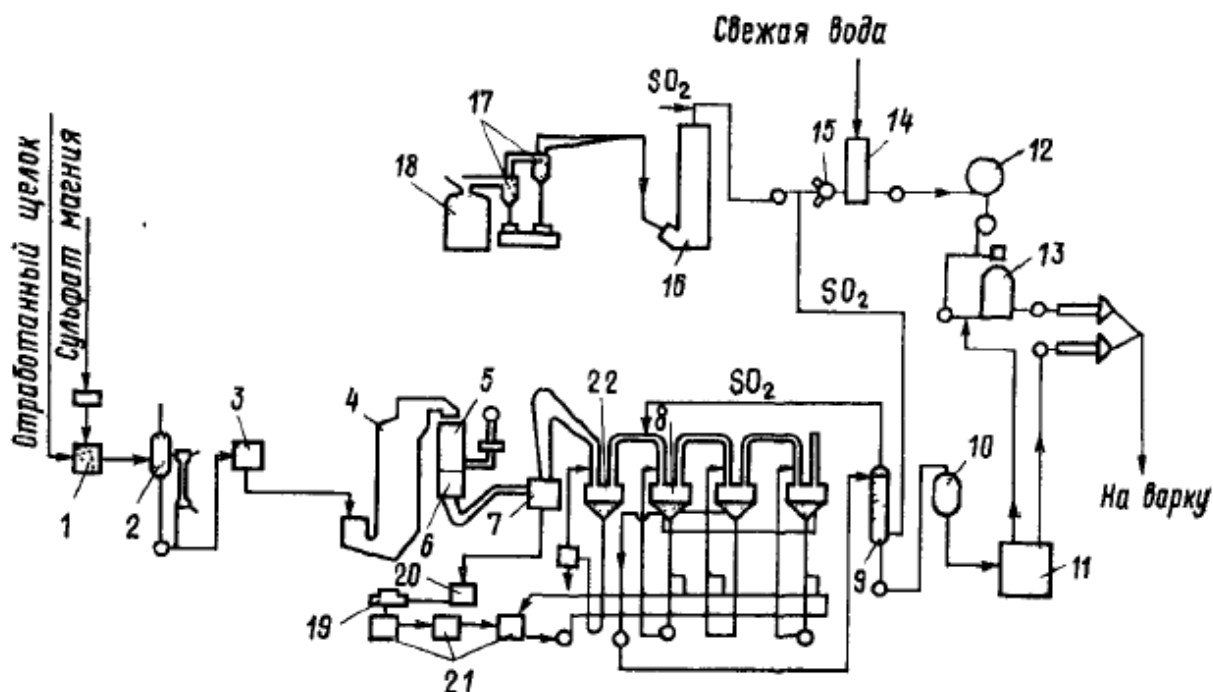


Рис. 3.11. Схема регенерации окиси магния и серы по способу БВ: 1 - сборник отработанного щелока; 2 - выпарная станция; 3 - бак упаренного щелока; 4 - регенерационный агрегат БВ; 5 - воздухоподогреватель; 6 - экономайзер; 7 - мультициклон; 8 - скрубберы Вентури; 9 - абсорбер; 10 - фильтр; 11 - сборник раствора бисульфита; 12 - сборник водного раствора SO_2 ; 13 - сборник моносльфитного раствора; 14 - абсорбер; 15 - компрессор; 16 - скруббер; 17 - циклоны; 18 - колчеданная печь с кипящим слоем; 19 - фильтр для промывки MgO ; 20 - сборник MgO ; 21 - мешалки-гасители; 22 - охлаждающий скруббер Вентури

Дымовые газы после экономайзера с температурой $160^\circ C$, содержащие около 1 % SO_2 , поступают в мультициклон. Уловленная зола вместе с золой из зольников парового котла гасится водой, полученная суспензия $Mg(OH)_2$

фильтруется через суконный фильтр для отделения балластных растворимых солей (сульфатов, хлоридов и др.). Осадок гидроокиси магния передается для завершения гашения в мешалки, где поддерживается температура около 90 °С. Готовая суспензия используется для улавливания SO₂ в батарее из четырех скрубберов Вентури, снабженных циркуляционными насосами. Первый скруббер служит для охлаждения газов водой; часть полученной кислой воды подается в третий скруббер для регулирования рН сульфит-бисульфитного раствора. Суспензия гидроокиси магния поступает в четвертый и частично третий скрубберы; таким образом, соблюдается противоток суспензии и газов. Газы, охлажденные в поглотительной системе до 60 °С, из последнего скруббера выпускаются в дымовую трубу. Сульфит-бисульфитный раствор, приготовленный из регенерированных химикатов, отбирается из второго скруббера, укрепляется в насадочном абсорбере свежим SO₂ из кислотного отдела; готовый бисульфитный раствор направляют на варку целлюлозы.

Потери магния в системе регенерации возмещаются добавкой свежего сульфата магния в щелок перед выпаркой. Сульфат магния достаточно хорошо растворяется в щелоке и не вызывает накипеобразования. На других заводах для возмещения потерь добавляют свежую окись магния в мешалки для гашения. Потери серы можно возмещать не только сжиганием серы или колчедана в кислотном отделе, но и добавлением свежей расплавленной серы в топку регенерационного агрегата вместе со сгущенным щелоком.

Степень улавливания серы в описанной поглотительной системе составляет 90-95 % от ее содержания в газах. Отработанные газы уносят в атмосферу всего 0,05-0,1% SO₂. Степень регенерации окиси магния, по отношению к ее количеству в варочной кислоте, может составлять 80-85 %, серы – 75-80 %. Расходы свежих химикатов на потоке бисульфитной целлюлозы составляют: 15-18 кг 90 %-й окиси магния и 25-30 кг серы на 1 т целлюлозы. На потоке сульфитной вискозной целлюлозы удельные расходы, естественно, меньше: 10-12 кг окиси магния и 20-24 кг серы на 1 т целлюлозы.

По американским данным, расходы окиси магния на заводах, работающих по системе регенерации БВ, колеблются от 15 до 25 кг на 1 т целлюлозы (нормального выхода), а серы – от 27 до 52 кг.

Основным затруднением в работе установок типа БВ является образование осадков в абсорберах Вентури. Осадок, накапливающийся во втором скруббере, состоит из чистого моносulfита магния, в третьем и четвертом – из смеси моносulfитов магния и кальция. Трудность заключается в том, что низкая температура и повышенный рН, благоприятствующие более полному улавливанию SO₂ из газов в скрубберах, в то же время благоприятствуют

кристаллизации моносульфита. Поэтому требуется точное регулирование рН и содержания $MgSO_3$ в скрубберном растворе.

На заводах, расположенных на Тихоокеанском побережье США и пользующихся морской водой, большое внимание обращается на отделение хлоридов, вызывающих заметную коррозию оборудования. С этой целью кислая вода из первого скруббера Вентури, содержащая некоторое количество бисульфита магния и основное количество хлоридов, уловленных в виде хлористого водорода из дымовых газов, смешивается с гидроксидом магния в так называемом осадительном реакторе, и полученная суспензия моносульфита магния разделяется на фильтре. Фильтрат, содержащий хлориды, спускается в море, а осадок моносульфита снова превращается в суспензию, направляемую в скрубберы Вентури для улавливания SO_2 .

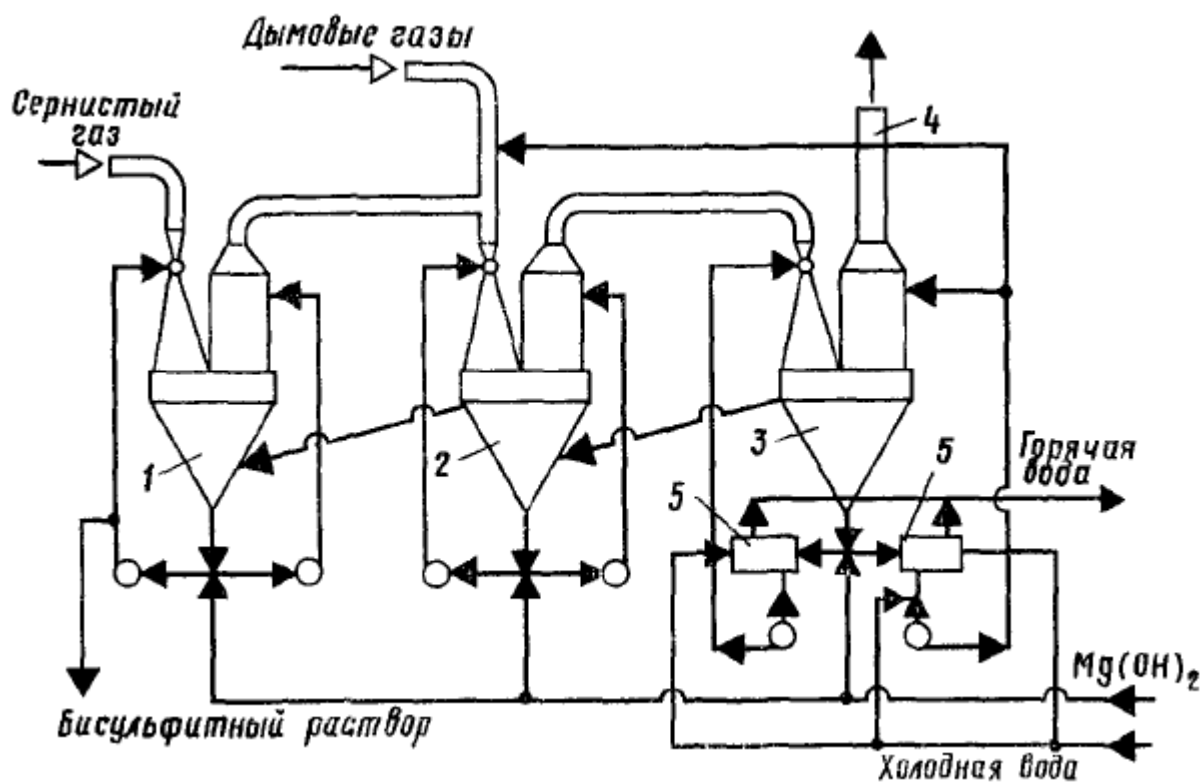


Рис. 3.12. Схема регенерации окиси магния и серы на заводе «Вейтсилуото»: 1 - укрепляющий скруббер; 2 - скруббер первой ступени; 3 - скруббер второй ступени; 4 - вытяжная труба; 5 - теплообменники

На финском заводе Вейтсилуото для улавливания окиси магния и SO_2 из дымовых газов применена более простая установка (рис. 3.12), состоящая из двух скрубберов Вентури. Предварительное улавливание золы в мультициклоне или электроfiltре здесь отсутствует. Дымовые газы с температурой $260^\circ C$ после экономайзера поступают непосредственно в первый скруббер, где одновременно происходят охлаждение газов до температуры $70^\circ C$ и

улавливание окиси магния циркулирующим раствором, ее гашение и поглощение SO_2 из газов. Скрубберы имеют по два циркуляционных насоса: один подает раствор в трубу Вентури, другой - на орошение каплеотделителя. В скруббере первой ступени поглощается около 75 % SO_2 , содержащегося в газах, в скруббере второй ступени - еще 75 % от оставшегося количества SO_2 ; общий коэффициент поглощения, таким образом, составляет 93 %. Суспензия, циркулирующая в скруббере второй ступени, охлаждается холодной водой в теплообменниках, что улучшает поглощение SO_2 . Сульфит-бисульфитный раствор из первого скруббера передается на укрепление в дополнительный скруббер Вентури меньших размеров, куда поступает свежий SO_2 из кислотного отдела. Свежая гидроокись магния (содержащая минимальное количество хлоридов) добавляется в циркуляционные системы всех скрубберов в зависимости от pH. Нормальной величиной pH считается: во втором скруббере 5,7, в первом 5,0 и в дополнительном 4,5. В сборнике первой ступени раствор содержит 4,2 % всего SO_2 , из них 3,2 % связанный; в сборнике второй ступени - 2,2 % всего SO_2 , из них 1,6 % связанный.

В табл. 3.10 показаны общие балансы окиси магния и серы с распределением потерь по заводу.

Таблица 3.10

Общие балансы MgO и S по предприятию

Распределение прихода и расхода	Окись магния, %	Сера, %
В варочной кислоте	100	100
Потери (по стадиям):		
варка целлюлозы	1	1
промывка целлюлозы	11	11
выпарка щелоков	2	2
регенерация химикатов	6	8
Итого потерь	20	22
Общая степень регенерации	80	78

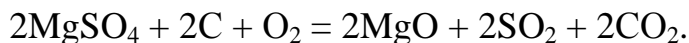
3.6.2. Материальный баланс магниерегенерационного котла (МРК)

Упаренный щелок с содержанием сухих веществ 56 % из баков насосами подается на теплообменники.

Подогретый щелок поступает в МРК. В результате процесса сжигания образуется дымовой газ и перегретый водяной пар. Солеосодержание перегретого водяного пара в пересчете на Na^+ - не более 100 мкг/кг, давление пара 4,0 МПа, температура 400 °С. Перегретый водяной пар с МРК поступает на редуционно-охладительную установку. Дымовой газ содержит сернистый ангидрид и золу, основная составная часть которой - окись магния (75-90 %).

Сернистый ангидрид и окись магния являются исходными веществами для получения бисульфитного раствора.

Основная реакция термического разложения лигносульфонатов протекает подобно реакции разложения сульфата магния в присутствии углерода и кислорода воздуха:



Помимо основной реакции образования химикатов, протекают реакции разложения и горения органической части щелока и другие побочные реакции, которые будут рассмотрены далее.

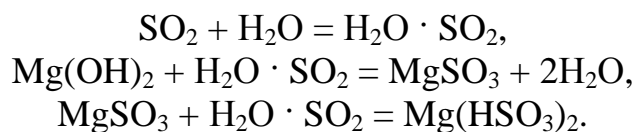
Основная очистка дымового газа от летучей золы происходит в четырех циклонах, работающих параллельно.

Дымовой газ, очищенный от золы, дымососом подается в абсорбционную установку, а зола поступает в баки разводки оксида магния. Из баков разводки суспензия оксида магния насосами подается в баки гидратации. Суспензия гидроокиси магния насосами подается в бак запаса $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Поглотительная система абсорбции состоит из четырех ступеней. В каждую ступень входят абсорбер Вентури, емкость для сбора циркулирующего раствора (суспензии) и насос, обеспечивающий орошение абсорбера Вентури. На первой ступени абсорбции предусмотрены кожухотрубчатые теплообменники для охлаждения циркулирующего раствора.

Дымовой газ последовательно проходит все ступени абсорбции. На первой ступени происходит лишь охлаждение дымового газа, а приготовление бисульфитного раствора - на трех последующих ступенях. Для поглощения SO_2 подается гидроокись магния из баков запаса. Жидкостный поток движется навстречу газовому потоку, перетекая из емкости в емкость.

В результате взаимодействия между SO_2 , содержащимся в газовой фазе, и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ или MgSO_3 , присутствующими в жидкой фазе, образуется бисульфит магния:



Готовый бисульфитный раствор отбирается с первой ступени поглотительной установки и насосами подается в баки-отстойники.

Дымовой газ, очищенный от сернистого ангидрида на поглотительной установке, проходит каплеуловитель, а затем вентилятором нагнетается в дымовую трубу и выбрасывается в атмосферу.

Пример расчета материального баланса магнийрегенерационного котла

Производительность целлюлозного завода составляет 350 т в.с.ц./сут. Щелок поступает на магнийрегенерационный котел (МРК) с концентрацией 56 %, плотностью не менее 1,32 г/см³.

Согласно материальному балансу промывки, с крепким щелочком отбирается 659,7 кг/т в.с.ц. органических веществ. Как следует из справочных данных [3], состав сухого остатка в сжигаемом щелочке составляет: 68-80 % - органических веществ и 20-32 % - минеральных веществ. Учитывая опыт работы Светлогорского ЦКК, примем, что в сухом остатке сжигаемого щелочка содержится: 75% органических веществ и 25% минеральных веществ.

Таким образом, содержание всего сухого остатка в щелочке составит:

$$659,7 \times \frac{100}{75} = 879,7 \text{ кг/т в.с.ц.}$$

Материальный баланс МРК рассчитан на 1 т в.с.ц.

Состав сухого остатка примем следующим (табл. 3.11):

Таблица 3.11

Состав сухого остатка

Компонент	%	кг / т в. с. ц.
Органическая часть		
Углерод С	32,5	285,9
Водород Н	4,8	42,7
Кислород О	30,5	268,5
Сера органическая S	5,1	44,0
Азот N	2,1	18,6
Итого органических веществ	75	659,7
Минеральная часть		
MgSO ₄	16,3	143
MgCO ₃	6,2	55
Mg(HSO ₃) ₂	2,0	17,6
MgS	0,5	4,4
Итого минеральных веществ	25	220
Всего	100	879,7

Содержание всего MgO в упаренном щелочке составит:

$$143 \times \frac{40,3}{120,3} + 55 \times \frac{40,3}{84,3} + 17,6 \times \frac{40,3}{186,3} + 4,4 \times \frac{40,3}{56,3} = 81,2 \text{ кг,}$$

где 40,3 - молекулярная масса MgO;
 120,3 - молекулярная масса MgSO₄;
 84,3 - молекулярная масса Mg CO₃;
 186,3 - молекулярная масса Mg(HSO₃)₂;
 56,3 - молекулярная масса MgS.

Содержание всей серы в упаренном щелоке составит:

$$44 + 143 \times \frac{32}{120,3} + 17,6 \times \frac{32}{186,3} + 4,4 \times \frac{32}{56,3} = 90,6 \text{ кг.}$$

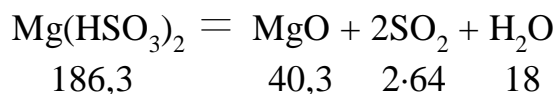
Содержание воды в упаренном щелоке:

$$879,7 \times \frac{44}{56} = 691,2 \text{ кг.}$$

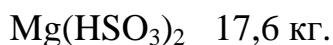
Из общего количества сгорающего углерода 3 % сгорают до CO.

Произведем расчет по химическим реакциям.

1. Реакция разложения бисульфита магния:



Вступает в реакцию:



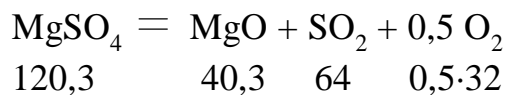
Образуется:

$$\text{SO}_2 \quad 17,6 \times \frac{2 \times 64}{186,3} = 12,1 \text{ кг;}$$

$$\text{MgO} \quad 17,6 \times \frac{40,3}{186,3} = 3,8 \text{ кг;}$$

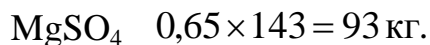
$$\text{H}_2\text{O} \quad 17,6 \times \frac{18}{186,3} = 1,7 \text{ кг.}$$

2. Реакция разложения сульфата магния:



В эту реакцию вступает примерно 65 % от общего содержания MgSO₄ в упаренном потоке.

Вступает в реакцию:



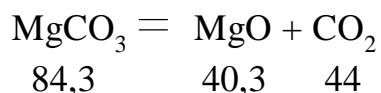
Образуется:

$$\text{MgO} \quad \frac{93 \times 40,3}{120,3} = 31,2 \text{ кг;}$$

$$\text{SO}_2 \quad \frac{93 \times 64}{120,3} = 49,4 \text{ кг;}$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad \frac{93 \times 0,5 \times 32}{120,3} = 12,4 \text{ кг.}$$

3. Реакция разложения карбоната магния



Вступает в реакцию:

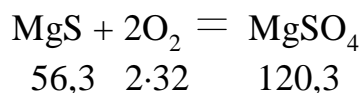
$$\text{MgCO}_3 \quad 55 \text{ кг.}$$

Образуется:

$$\text{MgO} \quad \frac{55 \times 40,3}{84,3} = 26,3 \text{ кг.}$$

$$\text{CO}_2 \quad \frac{55 \times 44}{84,3} = 28,7 \text{ кг.}$$

4. Реакция сгорания сульфида магния



В эту реакцию вступает примерно 80 % сульфида магния от его количества в упаренном щелоке.

Вступает в реакцию:

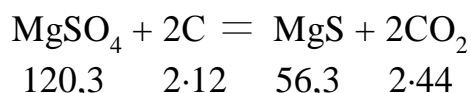
$$\text{MgS} \quad 0,8 \times 4,4 = 3,5 \text{ кг.}$$

$$\text{O}_2 \quad \frac{3,5 \times 2 \times 32}{56,3} = 4 \text{ кг.}$$

Образуется:

$$\text{MgSO}_4 \quad \frac{3,5 \times 120,3}{56,3} = 7,5 \text{ кг.}$$

5. Реакция восстановления сульфата магния



Вступает в реакцию:

$$\text{MgSO}_4 \quad 143 - (93 - 7,5) = 57,5 \text{ кг.}$$

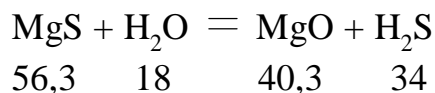
$$\text{C} \quad \frac{57,5 \times 2 \times 12}{120,3} = 11,5 \text{ кг.}$$

Образуется:

$$\text{MgS} \quad \frac{57,5 \times 56,3}{120,3} = 26,9 \text{ кг.}$$

$$\text{CO}_2 \quad \frac{57,5 \times 2 \times 44}{120,3} = 42,1 \text{ кг.}$$

6. Реакция образования оксида магния из сульфида магния



Вступает в реакцию:

$$\text{MgS} \quad 4,4 - (3,5 - 26,9) = 27,8 \text{ кг};$$

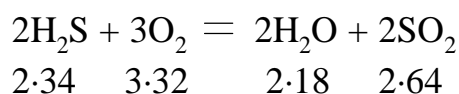
$$\text{H}_2\text{O} \quad \frac{27,8 \times 18}{56,3} = 8,9 \text{ кг}.$$

Образуется:

$$\text{MgO} \quad \frac{27,8 \times 40,3}{56,3} = 19,9 \text{ кг};$$

$$\text{H}_2\text{S} \quad \frac{27,8 \times 34}{56,3} = 16,8 \text{ кг}.$$

7. Реакция сгорания сероводорода



Вступает в реакцию:

$$\text{H}_2\text{S} \quad 16,8 \text{ кг};$$

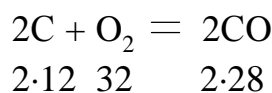
$$\text{O}_2 \quad \frac{16,8 \times 3 \times 32}{2 \times 34} = 23,7 \text{ кг}.$$

Образуется:

$$\text{H}_2\text{O} \quad \frac{16,8 \times 2 \times 18}{2 \times 34} = 8,9 \text{ кг};$$

$$\text{SO}_2 \quad \frac{16,8 \times 2 \times 64}{2 \times 34} = 31,6 \text{ кг}.$$

8. Реакция сгорания углерода до СО



За вычетом углерода, участвующего в реакции восстановления, всего сгорает углерода до СО (3 %) и СО₂ (97 %):

$$285,9 - 11,5 = 274,4 \text{ кг}.$$

Вступает в реакцию:

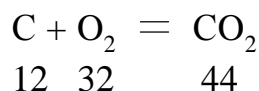
$$\text{C} \quad 274,4 \times 0,03 = 8,2 \text{ кг}.$$

$$\text{O}_2 \quad \frac{8,2 \times 32}{24} = 10,9 \text{ кг}.$$

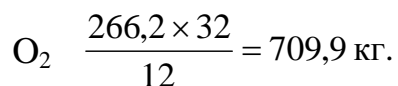
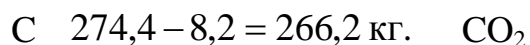
Образуется:

$$\text{CO} \quad \frac{8,2 \times 2 \times 28}{2 \times 12} = 19,1 \text{ кг}.$$

9. Реакция сгорания углерода до СО₂



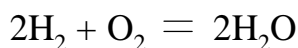
Вступает в реакцию:



Образуется:

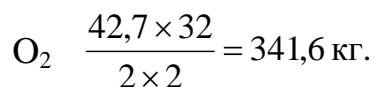
$$\frac{266,2 \times 44}{12} = 976,1 \text{ кг.}$$

10. Реакция сгорания водорода

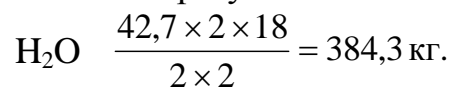


Вступает в реакцию:

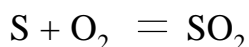
H₂ (из сухого вещества щелока) 42,7 кг;



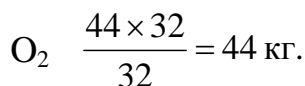
Образуется:



11. Реакция сгорания органической серы



Вступает в реакцию:



Образуется:

$$\frac{44 \times 64}{32} = 88 \text{ кг.}$$

Для проверки сделанных стехиометрических расчетов по магниевым соединениям подытожим баланс сульфата магния MgSO₄.

Приходит MgSO₄ с упаренным щелоком и получается по реакции 4:

$$143 + 7,5 = 150,5 \text{ кг.}$$

Расходуется MgSO₄ по реакциям 2 и 5:

$$93 + 57,5 = 150,5 \text{ кг.}$$

Следовательно, расчеты сделаны верно.

Проверим также баланс серы.

Приходит серы с упаренным щелоком: 90,6 кг.

Теряется серы с газами в виде SO₂:

$$\frac{(12,1 + 49,4 + 31,6 + 88) \times 32}{64} = 90,6 \text{ кг.}$$

Таким образом, и баланс серы подтверждает, что материальные расчеты сделаны правильно.

Общий расход кислорода по реакциям 4, 7, 8, 9, 10, 11:

$$4 + 23,7 + 10,9 + 709,9 + 341,6 + 44 = 1134,1 \text{ кг.}$$

Теоретический расход кислорода за вычетом O_2 , содержащегося в сухом остатке шелока:

$$1134,1 - 268,5 = 865,6 \text{ кг.}$$

Теоретический расход воздуха:

$$865,6 \times \frac{100}{23} = 3763,5 \text{ кг,}$$

или

$$\frac{3763,5}{879,7} = 4,3 \text{ кг/кг сухого остатка.}$$

Принимаем коэффициент избытка воздуха $\alpha=1,05$. Фактический расход воздуха:

$$3763,5 \times 1,05 = 3951,7 \text{ кг.}$$

Из них:

$$\text{кислорода} \quad 3951,7 \times 0,23 = 908,9 \text{ кг,}$$

$$\text{азота} \quad 3951,7 \times 0,77 = 3042,8 \text{ кг.}$$

Содержание водяных паров в воздухе условно не учитываем. Имея все эти данные, составляем сводную таблицу материального баланса (табл. 3.12), из которой выясняется состав газов, уходящих из топки (по разности).

Для пересчета массового состава газов на объемный состав воспользуемся плотностью компонентов при нормальных условиях (0°C и атмосферном давлении), кг/м^3 :

H_2O (водяной пар) - 0,8; CO - 1,25; CO_2 - 1,98; SO_2 - 2,93; N_2 - 1,25; O_2 - 1,43.

Полученные массовый и объемный составы сухих и влажных газов указаны в табл. 3.13.

Производительность агрегата по сухому веществу:

$$\frac{879,7 \times 350}{1000} = 308 \text{ т/сут.}$$

При высоте топки 16,2 м объем топочного пространства составляет (площадь пода топки: $4,5 \times 6 = 27 \text{ м}^2$):

$$27 \times 16,2 = 437,4 \text{ м}^3.$$

В 1 м^3 топочного пространства сжигается сухого вещества шелока:

$$\frac{308 \times 1000}{24 \times 437,4} = 29,3 \text{ кг/ч.}$$

Материальный баланс

Приход						
	С	Н	О	S	N ₂	MgSO ₄
С упаренным щелоком	285,9	42,7	268,5	44,0	18,6	143
С воздухом	—	—	908,9	—	3042,8	—
Образовалось						
Mg(HSO ₃) ₂ =MgO+SO ₂ +H ₂ O	—	—	—	—	—	—
MgSO ₄ =MgO+SO ₂ +0,5 O ₂	—	—	12,4	—	—	—
MgCO ₃ = MgO+ CO ₂	—	—	—	—	—	—
MgS +2 O ₂ = MgSO ₄	—	—	—	—	—	7,5
MgSO ₄ +2 C=MgS+2CO ₂	—	—	—	—	—	—
MgS +H ₂ O = MgO+ H ₂ S	—	—	—	—	—	—
2H ₂ S + 3 O ₂ = 2H ₂ O+3SO ₂	—	—	—	—	—	—
2C+ O ₂ = 2CO	—	—	—	—	—	—
C+ O ₂ = CO ₂	—	—	—	—	—	—
2H ₂ + O ₂ = 2H ₂ O	—	—	—	—	—	—
S + O ₂ =SO ₂	—	—	—	—	—	—
Итого	285,9	42,7	1189,8	44,0	3061,4	150,5
Вступило						
Расход						
Mg(HSO ₃) ₂ =MgO+SO ₂ +H ₂ O	—	—	—	—	—	—
MgSO ₄ =MgO+SO ₂ +0,5 O ₂	—	—	—	—	—	93
MgCO ₃ = MgO+ CO ₂	—	—	—	—	—	—
MgS +2 O ₂ = MgSO ₄	—	—	4	—	—	—
MgSO ₄ +2 C=MgS+2CO ₂	11,5	—	—	—	—	57,5
MgS +H ₂ O = MgO+ H ₂ S	—	—	—	—	—	—
2H ₂ S + 3 O ₂ = 2H ₂ O+3SO ₂	—	—	23,7	—	—	—
2C+ O ₂ = 2CO	8,2	—	10,9	—	—	—
C+O ₂ =CO ₂	266,2	—	709,9	—	—	—
2H ₂ +O ₂ =2H ₂ O	—	42,7	341,6	—	—	—
S+O ₂ =SO ₂	—	—	44,0	44,0	—	—
С газами (по разности)	—	—	55,7	—	3061,4	—
Итого	285,9	42,7	1189,8	44,0	3061,4	150,5

Таблица 3.12

магнийрегенерационного котла, кг/т в. с. ц.

Компоненты									Всего
MgCO ₃	Mg(HSO ₃) ₂	MgS	H ₂ S	CO	CO ₂	SO ₂	MgO	H ₂ O	
55	17,6	4,4	—	—	—	—	—	691,2	1570,9
—	—	—	—	—	—	—	—	—	3951,7
по реакции									
—	—	—	—	—	—	12,1	3,8	1,7	17,6
—	—	—	—	—	—	49,4	31,2	—	93
—	—	—	—	—	28,7	—	26,3	—	55
—	—	—	—	—	—	—	—	—	7,5
—	—	26,9	—	—	42,1	—	—	—	69
—	—	—	16,8	—	—	—	19,9	—	36,7
—	—	—	—	—	—	31,6	—	8,9	40,5
—	—	—	—	19,1	—	—	—	—	19,1
—	—	—	—	—	976,1	—	—	—	976,1
—	—	—	—	—	—	—	—	384,3	384,3
—	—	—	—	—	—	88	—	—	88
55	17,6	31,3	16,8	19,1	1046,9	181,1	81,2	1086,1	7309,4
в реакции									
—	17,6	—	—	—	—	—	—	—	17,6
—	—	—	—	—	—	—	—	—	93
55	—	—	—	—	—	—	—	—	55
—	—	3,5	—	—	—	—	—	—	7,5
—	—	—	—	—	—	—	—	—	69
—	—	27,8	—	—	—	—	—	8,9	36,7
—	—	—	16,8	—	—	—	—	—	40,5
—	—	—	—	—	—	—	—	—	19,1
—	—	—	—	—	—	—	—	—	976,1
—	—	—	—	—	—	—	—	—	384,3
—	—	—	—	—	—	—	—	—	88
—	—	—	—	19,1	1046,9	181,1	81,2	1077,2	5522,6
55	17,6	31,3	16,8	19,1	1046,9	181,1	81,2	1086,1	7309,4

На приготовление сырого раствора бисульфита магния расходуется химикатов:

$$\text{SO}_2 - 199,4 \text{ кг/т в.с.ц.}, \text{ MgO} - 90,4 \text{ кг/т в.с.ц.}$$

Согласно [3] степень регенерации серы в печи составляет примерно 88 % от ее содержания в щелоке. Тогда общая степень регенерации SO_2 и MgO по отношению к химикатам, идущим на приготовление сырого раствора бисульфита магния составит:

$$\text{SO}_2: \quad \frac{181,1 \times 0,9 \times 100}{199,4} = 81,7 \%,$$

$$\text{MgO}: \quad \frac{81,2 \times 100}{90,4} = 89,8 \%.$$

Таким образом, расход свежих химикатов существенно сократится и будет составлять:

$$\text{S:} \quad \frac{199,4 \times 32}{64} - \frac{181,1 \times 0,9 \times 32}{199,4} = 18,2 \text{ кг/т в.с.ц.},$$

$$\text{MgO:} \quad 90,4 - 81,2 = 9,2 \text{ кг/т в.с.ц.}$$

Таблица 3.13

Массовый и объемный (при н.у.) составы сухих и влажных газов

Компо- ненты	Состав влажных газов				Состав сухих газов			
	массовый		объемный		массовый		объемный	
	кг / т в.с.ц.	%	м ³ / т в.с.ц.	%	кг / т в.с.ц.	%	м ³ / т в.с.ц.	%
H ₂ O	1077,2	19,8	1346,5	30,3	-	-	-	-
CO	19,1	0,4	15,3	0,3	19,1	0,4	15,3	0,5
CO ₂	1046,9	19,2	528,7	11,9	1046,9	24,0	528,7	17,1
SO ₂	181,1	3,3	61,8	1,4	181,1	4,2	61,8	2,0
N ₂	3061,4	56,3	2449,1	55,2	3061,4	70,1	2449,1	79,2
O ₂	55,7	1,0	39,0	0,9	55,7	1,3	39,0	1,2
Итого	5441,4	100,0	4440,4	100,0	4364,2	100,0	3093,9	100,0

3.6.3. Тепловой баланс магнийрегенерационного котла

Пользуясь данными материального баланса, рассчитаем тепловой баланс МРК. Дополнительные исходные данные примем следующие:

Наружная поверхность стенок топки и пода, м ²	250
Наружная поверхность кладки парового котла, м ²	350
Теплоемкость, кДж/(кг·°С):	
упаренного щелока	2,51
сухого воздуха	1,01
перегретых водяных паров	1,93
сухих дымовых газов	0,96
Теплота плавления, кДж/(кг·°С):	
сульфата магния	263
карбоната магния	372
гидрокарбоната магния	321
сульфида магния	64
Температура, °С:	
подогретого упаренного щелока	130
воздуха после воздухоподогревателя	370
дымовых газов после экономайзера	160
питательной воды	100
стенки топки (снаружи)	250
кладки топки (снаружи)	100
воздуха в помещении	20

Расчет теплового, как и материального, баланса ведется на 1 т в.с.ц.

Приход тепла

1. Физическое тепло упаренного щелока:

$$Q_1 = 1571 \times 2,51 \times 130 = 394321 \text{ кДж.}$$

2. Физическое тепло подогретого сухого воздуха:

$$Q_2 = 3951,7 \times 1,01 \times 370 = 1476750 \text{ кДж.}$$

3. Тепло сгорания сухого вещества щелока. Примем теплотворную способность сухого вещества щелока равной 16000 кДж/кг. На 1 т в.с.ц. получим:

$$Q_3 = 16000 \times 879,7 = 14075200 \text{ кДж.}$$

Общий приход тепла:

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 394321 + 1476750 + 14075200 = 15946271 \text{ кДж.}$$

4. Расход тепла на испарение воды из щелока и перегрев водяных паров:

$$Q_4 = 1077,2 \times (2263 + (160 - 100) \times 1,93) = 2562443 \text{ кДж.}$$

5. Тепло плавления минеральных солей:

$$Q_5 = 143 \times 263 + 55 \times 372 + 17,6 \times 321 + 4,4 \times 64 = 64000 \text{ кДж.}$$

6. Тепло восстановления сульфата магния. Теоретическая теплота восстановления химически чистого MgSO_4 равна 7150 кДж/кг. Расчет надо вести на количество сульфата, из которого по реакции восстановления получилось 26,9 кг MgS :

$$Q_6 = 26,9 \times \frac{120,3}{56,3} \times 7150 = 410975 \text{ кДж.}$$

7. Потери тепла от неполноты сгорания. На каждый 1 кг углерода, сгоревший до CO , теряется 23600 кДж тепла. Получим:

$$Q_7 = 23600 \times 8,2 = 193520 \text{ кДж.}$$

8. Потери тепла теплоотдачей наружными стенками топки и парового котла. Коэффициент теплоотдачи наружными стенками топки и котла окружающему воздуху помещения принимаем равным 17 Вт/($\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{C}$). Тогда потери тепла за 1 ч составят:

$$Q_8 = 17 \times [250 \times (250 - 20) + 350 \times (100 - 20)] = 1453500 \text{ Вт,}$$

или

$$1453500 \times \frac{3600}{1000} = 5232600 \text{ кДж/ч.}$$

При производительности агрегата 350 т по в.с.ц. в сутки, в пересчете на 1 т в.с.ц. потери тепла получим:

$$Q_8 = \frac{5232600 \times 24}{350} = 358806 \text{ кДж.}$$

9. Тепло, уносимое сухими газами в трубу:

$$Q_9 = 4364,2 \times 0,96 \times 160 = 670341 \text{ кДж.}$$

10. Тепло, поглощаемое паровым котлом, экраном и экономайзером. Тепло, используемое для получения пара Q_{10} , найдем по разности. Суммарный расход тепла без этой статьи:

$$\begin{aligned} Q' &= Q_4 + Q_5 + Q_6 + Q_7 + Q_8 + Q_9 = \\ &= 2562443 + 64000 + 410975 + 193520 + \\ &+ 358806 + 670341 = 4260085 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

$$Q_{10} = Q - Q' = 15946271 - 4260085 = 11686186 \text{ кДж.}$$

Принимаем параметры пара: давление 4,0 МПа, температура перегрева 400 $^\circ\text{C}$. Энтальпия такого пара 3214,5 кДж/кг. При температуре питательной воды 100 $^\circ\text{C}$ количество получаемого пара составит:

$$\frac{11686186}{(3214,5 - 100 \times 4,19)} = 4180 \text{ кг/т в.с.ц.,}$$

или

$$\frac{4180 \times 350}{24 \times 1000} = 60,96 \text{ т/ч.}$$

Сводка теплового баланса для МРК представлена в табл. 3.14.

Таблица 3.14

Тепловой баланс МРК

№ п/п	Статьи прихода/расхода	кДж/т в.с.ц.	%
Приход тепла			
1	Физическое тепло упаренного щелока	394321	2,5
2	Физическое тепло сухого воздуха	1476750	9,2
3	Тепло сгорания сухого вещества щелока	14075200	88,3
Итого приход тепла		15946271	100,0
Расход тепла			
4	Испарение воды из щелока и перегрев водяных паров	2562443	16,1
5	Тепло плавления минеральных солей	64000	0,4
6	Тепло восстановления сульфата	410975	2,6
7	Потери от неполноты сгорания	193520	1,2
8	Потери тепла теплоотдачей	358806	2,3
9	Физическое тепло сухих дымовых газов	670341	4,2
10	Получение пара в тепловом котле	11686186	73,2
Итого расход тепла		15946271	100,0

По данным расчета, тепловые КПД МРК составят:

- теплотехнический КПД:

$$\eta = \frac{11686186}{14075200} \times 100 = 83 \%,$$

- технологический КПД

$$\eta_{\text{тех}} = \frac{2562443 + 64000 + 410975 + 11686186}{19200000} \times 100 = 99,5 \%.$$

Однако в величину этих КПД необходимо ввести поправку на подогрев щелока и воздуха в воздухоподогревателе. Примем, что упаренный щелок подогревается при подаче в топку от 80 до 130 °С, а сухой воздух - от 20 до 370 °С. Соответствующие расходы тепла составят:

$$Q'_0 = 1571 \times 2,51 \times (130 - 80) = 197161 \text{ кДж};$$

$$Q''_0 = 3951,7 \times 1,01 \times (370 - 20) = 1396926 \text{ кДж.}$$

Общий расход тепла на подогрев щелока и воздуха:

$$Q_0 = Q'_0 + Q''_0 = 197161 + 1396926 = 1594087 \text{ кДж.}$$

На эту величину уменьшится количество тепла, получаемого в виде энергетического пара с котлоагрегата, которое составит:

$$Q_{10} = 11686186 - 1594087 = 10092099 \text{ кДж.}$$

Действительный съем пара на 1 т в.с.ц. получим:

$$\frac{10092099}{(3214,5 - 100 \times 4,19)} = 3610 \text{ кг/т в.с.ц.,}$$

Действительные КПД:

- теплотехнический КПД

$$\eta = \frac{10092099}{14075200} \times 100 = 71,7 \%,$$

- технологический КПД

$$\eta_{\text{тех}} = \frac{2562443 + 64000 + 410975 + 10092099}{14075200} \times 100 = 93,3 \%.$$

При объеме топки $V = 4,5 \times 6 \times 16,2 = 437 \text{ м}^3$ теплонапряженность топочного пространства (по высшей теплотворной способности щелока) равна:

$$\frac{14075200 \times 250}{437 \times 24 \times 1000} = 336,0 \frac{\text{МДж}}{\text{м}^3\text{Ч}}.$$

Теплонапряженность, отнесенная к 1 м^2 поперечного сечения топки:

$$\frac{14075200 \times 250}{4,5 \times 6 \times 24 \times 1000} = 5430 \frac{\text{МДж}}{\text{м}^2\text{Ч}}.$$

3.7. Использование отработанных сульфит-фосфорнокислых варочных растворов

Исследование полученной целлюлозы и отработанных варочных растворов, отобранных со второй ступени сульфит-фосфорнокислого способа варки, показало, что H_3PO_4 , по сравнению с H_2SO_3 гораздо меньше разрушает углеводную часть древесины (ели).

Работа, проведенная по изучению возможности биохимической переработки отработанных варочных растворов, отбираемых со второй – фосфорнокислой ступени [5, 6], показала, что отличительной особенностью подготовки данных растворов к последующей биохимической переработке является исключение стадий десульфитации, окисления и добавки питательных солей фосфора. Это значительно упрощает технологическую схему подготовки отработанных варочных растворов и исключает еще один источник загрязнения воздушного бассейна сернистыми соединениями. Снижение расходов на тепловую и электрическую энергию, химикаты и эксплуатацию оборудования, позволяет значительно улучшить экономические показатели биохимической

переработки. В работе показана возможность полной утилизации органических и минеральных веществ, содержащихся в растворе, отбираемом со второй ступени нового сульфит-фосфорнокислого способа варки, в качестве нового высокоэффективного сельскохозяйственного органоминерального удобрения длительного действия.

Предлагаемая схема утилизации отработанных варочных растворов в качестве нового удобрения позволяет добиться значительного социального, экологического, и в конечном итоге, экономического эффекта.

3.8. Сульфирующие обработки щепы при получении механической массы

Целлюлозно-бумажная промышленность непрерывно развивается как в направлении увеличения объема производства, так и в совершенствовании структуры производимой продукции. Так к 2000 г. выработка бумаги и картона достигла 250 млн. т/год, а полуфабрикатов - 175 млн. т/год, при этом необходимо отметить структурные изменения в полуфабрикатной базе, направленные на расширение использования более дешевой древесины и увеличение применения полуфабрикатов высокого выхода.

Мощный импульс развития производства полуфабрикатов высокого выхода проявился с вводом в эксплуатацию первой установки по производству ХТММ на заводе Рокхаммер (Швеция). За 20 лет (с 1970 по 1990 гг.) мощности по производству новых видов полуфабрикатов высокого выхода увеличились в 600 раз, а в 1991 г. их выработка составила 30 млн. т/год.

В 2000 г. в мировом балансе древесного сырья ЦБП хвойная древесина составляла 65 %, а лиственная - 35 %. Потребление балансовой древесины снизилось до 40 %, круглой низкокачественной древесины, включая древесину от рубок ухода, составило 20 %, привозной технологической щепы - 40 %. В таких условиях важным становится расход древесного сырья на единицу производимого полуфабриката, например, выход полуфабриката древесины при производстве целлюлозы составляет 47-54 %, а для механической массы 89-93 %.

Не менее важным обстоятельством, которое обеспечивает развитие новых процессов производства полуфабрикатов, является возможность использования вместо ели и пихты менее дефицитных пород древесины - осины, сосны, эвкалипта.

Долгое время в мировой целлюлозно-бумажной промышленности доминировали северные породы деревьев с мягкой древесиной, особенно хвойные. Они позволяли производить высококачественную длиноволокнистую целлюлозу, которая до недавнего времени была вне конкуренции, как в производстве картона, так и бумаги. Однако технологии изменились, и все боль-

ший вес набирает древесина твердых пород, особенно эвкалипт, который оказался в новых условиях экономически более эффективным. При этом меняется и отношение к качеству бумаги: многие потребители отказываются от дорогих сортов бумаги, исходя из соображений безопасности для окружающей среды и экономии. Сейчас внедряется все больше производств, использующих более дешевую лиственную целлюлозу, хотя существующие устаревшие мощности в некоторой мере ограничивают расширение использования этих материалов.

Преимуществом производства полуфабрикатов высокого выхода перед производством целлюлозы являются более низкие удельные затраты на создание производственных мощностей, так для условий Северной Америки и России соотношение между удельной стоимостью сульфатного завода и завода белой ХТММ равно 1:0,43. С точки зрения охраны окружающей среды, преимуществом является отсутствие вредных газовых выбросов в атмосферу и значительно меньшее водопотребление.

Производство полуфабрикатов высокого выхода является очень энергоёмким, затраты на энергию в производстве ХТММ составляют около 20 % себестоимости, а удельный расход энергии при производстве писчей и печатной бумаги достигает 2500 кВт•ч/т. Однако с появлением надёжных и экономичных установок по регенерации тепла вторичного пара появилась возможность регенерирования 60-65 % затраченной энергии, что подтверждается эксплуатацией целого ряда крупных производственных потоков.

В 1990 г. было введено в эксплуатацию 9 установок общей мощностью 1,6 млн. т, из них 5 установок по производству ТММ (1,074 млн. т), 1 установка ХТММ и 3 – ДДМ. Годовое производство ТММ, ХТММ, ХММ достигло в 2000 г. объема около 40 млн. т.

Основные стадии получения различных механических масс представлены на рис. 3.13.

В процессе получения ХТММ щепка подвергается наряду с термогидролитической обработкой воздействию химических реагентов в количестве 1-6 % к массе а.с.в. при использовании хвойных пород древесины и 1-10 % - лиственных. При обработке хвойных пород древесины используется, как правило, сульфит натрия, а лиственных пород – гидроксид натрия и смесь сульфита натрия и гидроксида натрия.

Применение химических реагентов прежде всего обеспечивает снижение температуры пластификации лигнина, способствующей переводу его в вязкопластичное состояние, а также направлено на ослабление граничных слоев между волокнами при разделении без разрушения. Кроме этого, предварительная обработка химическими реагентами придает волокнам гибкость и пластичность за счет разрушения связей между срединными пластинками,

т.е. совместно с механической обработкой осуществляется внутренняя фибрилляция волокон.

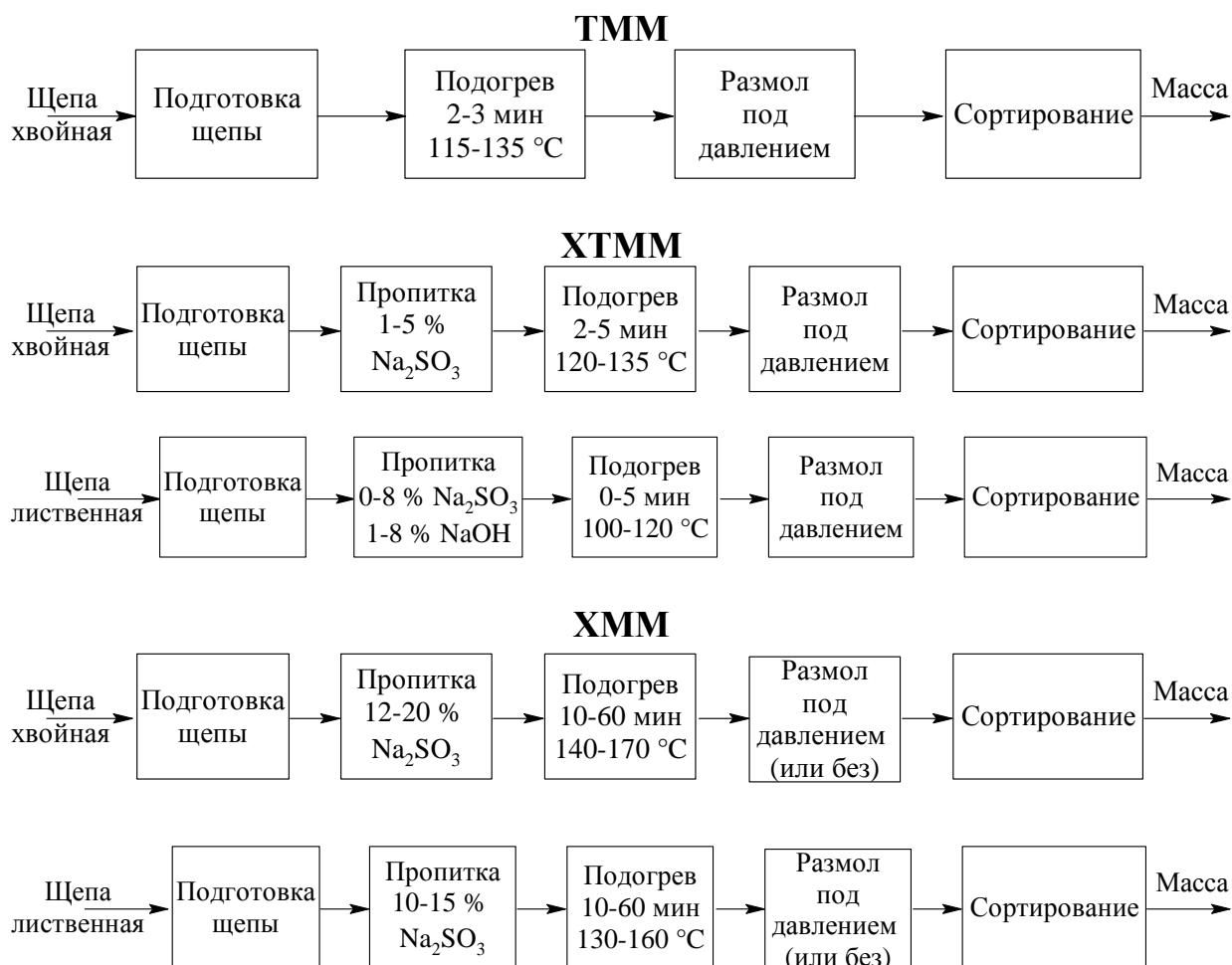


Рис. 3.13. Блок-схема производства механической массы из щепы

Химическая пластификация лигнина хвойных пород древесины сульфитом натрия при температуре 100-135 °C обуславливает сульфирование его до содержания сульфогрупп 1,3-2,0 %. При этом резко увеличиваются гидрофильность лигнина и его способность к хорошей пластификации.

При содержании сульфогрупп до 1,3 % к массе а.с.в. за счет пластификации срединной пластинки обеспечиваются полное разделение волокон и повышенное содержание длинной грубой фракции. При содержании сульфогрупп 1,3-2,0 % повышаются гибкость и пластичность длиноволокнистой фракции, что приводит к увеличению межволоконных связей вследствие размягчения клеточных стенок без значительного увеличения удельной поверхности волокон.

Применение химических реагентов при получении XTMM приводит к растворению 3-5 % компонентов древесины, что способствует набуханию во-

локон, существенно влияющему на изменение физических свойств и характера полуфабриката. В результате повышается содержание длиноволокнистых эластичных волокон с хорошо развитой поверхностью, обеспечивающей их тесное переплетение в процессе формования бумажного полотна.

При использовании лиственной древесины необходима более жесткая обработка химическими реагентами, которая сопровождается снижением выхода. В этом случае используются гидроксид натрия или смесь гидроксида натрия и сульфита натрия с пропиткой при температуре 90-120 °С.

Обработка NaOH вызывает набухание волокна, обусловленное образованием карбонильных групп, связанных с щелочным гидролизом эфирных и лактонных групп, и деацетилирование гемицеллюлозной фракции древесины. Обработка Na₂SO₃ снижает температуру пластификации лигнина и, соответственно, способность его к конденсации, а также способствует стабилизации белизны за счет восстановления и реверсии хромофорных групп компонентов древесины.

Химическая пластификация лиственной древесины позволяет размягчать её до такой степени, что происходит постепенное удаление первичной стенки и слоя S₁, подобно тому, как это происходит с волокнами хвойной древесины. В результате ХТММ из лиственной древесины приобретает прочностные свойства более высокие, чем ТММ из хвойной древесины.

Такая различная предварительная химическая обработка лиственной и хвойной древесины обусловлена отличиями химического состава и морфологии пород. Так, хвойная древесина содержит лигнина 27-30 %, а лиственная 16-21 %. Кроме того, суммарное содержание целлюлозы и гемицеллюлозы в хвойной древесине меньше, чем в лиственной. Значительно отличается в хвойной и лиственной древесине состав гемицеллюлоз.

Очень важным обстоятельством, влияющим на вид химиката для обработки, является распределение лигнина в древесине. В хвойных породах 73 % лигнина содержится в срединной пластинке и 16 % в стенке клетки. В лиственной древесине это соотношение носит обратный характер. Такое распределение лигнина ограничивает набухание клетки хвойных пород в щелочи. В связи с этим при обработке хвойной древесины используется сульфит или бисульфит натрия, а в случае лиственной древесины - гидроксид натрия.

3.9. Производство бленой химико-термомеханической массы

Технологическая схема производства представлена на рис. 3.14.

Основным древесным сырьем для производства ХТММ является лиственная древесина (осина) и хвойная древесина (ель).

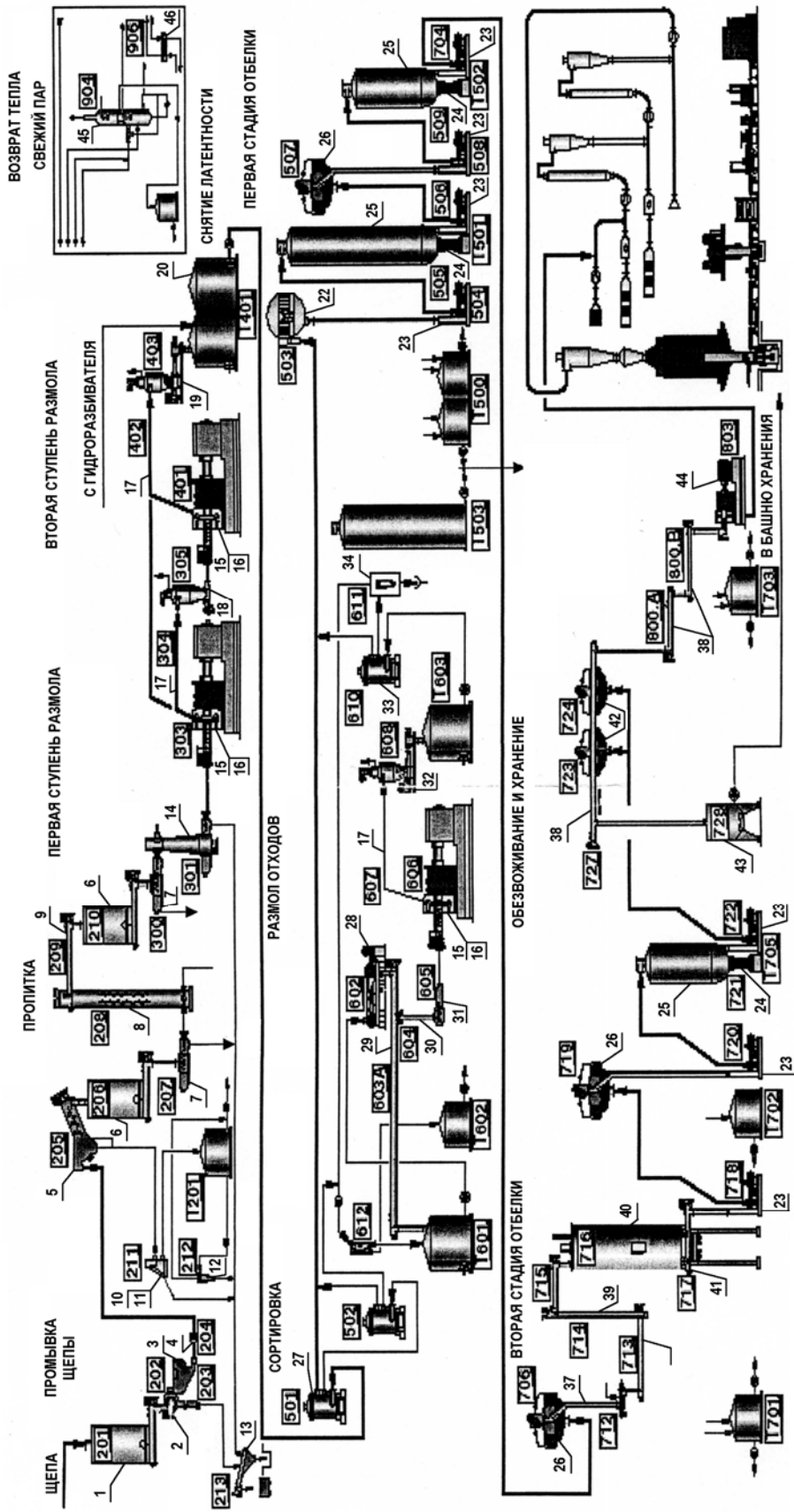


Рис. 3.14. Линия по производству химико-термомеханической массы из волокнистых материалов

ХТММ из осиновой и хвойной древесины используется в композиции различных видов бумаги и картона для частичной замены целлюлозы. ХТММ - это волокнистый полуфабрикат высокого выхода (85 % и выше), производимый путем совместной химической и термогидролитической обработки щепы с последующим размолем в одну-две ступени под давлением.

Современная технология производства ХТММ включает: подготовку древесного сырья, пропитку щепы химическими реагентами для набухания и размягчения древесных волокон, механическую переработку - размол в одну-две ступени под давлением, сортирование, очистку, отбелку массы, переработку отходов сортирования, сушку БХТММ и упаковку при необходимости в кипы товарного полуфабриката.

Предусматривается производство трех сортов бленной ХТММ: продукт «А» - А250/85, продукт «В» - А400/70 из осиновой древесины с белизной соответственно 85 % и 70 %, продукт «С» - S 400/74 из хвойной древесины с белизной 74 % (А – осина, S – ель; 250, 400 – степень помола по Канадскому стандарту).

Продукты «А» и «В» используются в композиции писче-печатных видов бумаг. Продукт «С» используется в композиции картона.

БХТММ выпускается в кипах массой по 250 кг.

Режим работы предприятия: непрерывный, три смены по 8 часов, 355 суток в году.

Среднесуточная производительность - 563 т в.с.в./сут.

Максимальная расчетная производительность - 539 т в.с.в./сут.

Выработка БХТММ из осиновой и хвойной древесины производится на одном технологическом потоке попеременно:

- продукт «А» вырабатывается - 238 дней в год;
- продукт «В» вырабатывается - 43 дня в год;
- продукт «С» вырабатывается - 74 дня в год.

Процесс производства БХТММ включает следующие основные технологические операции: прием щепы, промывку щепы, предварительную пропарку щепы, пропарку и пропитку щепы химикатами, пропарку щепы перед размолем, размол щепы на дисковых рафинерах в две ступени под давлением, сортирование массы, отбелку массы перекисью водорода в две ступени, узел переработки отходов, включая размол, сортирование и очистку отходов на вихревых конических очистителях, узел приема и подачи в производство химикатов для пропитки и отбелки, узел теплорекуперации пара, образующегося при размоле щепы с последующим использованием в технологическом процессе производства БХТММ (сушка, пропарка).

3.10.1. Промывка и пропитка щепы

Отсортированная щепа со склада щепы транспортером подается в бункер предварительной пропарки щепы (1). В этом бункере щепа прогревается при атмосферном давлении паром низкого давления до температуры 50 °С. Затем по системе шнеков щепа попадает в сепаратор отходов (2), где промывается горячей оборотной водой температурой 60-70 °С. Тяжелые посторонние включения, такие как песок, камни и кусочки металлов, которыми может быть загрязнена поступающая в бункер щепа, отделенные в скребковом сепараторе, направляются в шнек-пресс отходов (13) и далее вывозятся.

Щепа после сепаратора поступает в сборник промытой щепы (3) и далее специальным насосом подается в обезвоживающий шнек (5), в котором происходит отделение от щепы вместе с водой мелких посторонних включений и загрязнений (песок, опилки и др.).

Промывная вода после обезвоживающего шнека направляется на очистку на дуговых сортировках (11). Очищенная вода поступает в очиститель промывочной воды вместимостью 100 м³. Отходы в виде минеральных загрязнений (песок) и органических включений (опилки) поступают на сгуститель отходов (12).

Промытая и обезвоженная щепа поступает в бункер пропарки щепы (6) и прогревается паром низкого давления до температуры 90-100 °С. Затем щепа подается в уплотняющий шнековый питатель (7), где обезвоживается до сухости 60 %. Далее щепа подается в нижнюю часть вертикального импрегнатора (8), куда также поступает пропиточный раствор температурой 30-35 °С, содержащий 10-15 кг/т гидроксида натрия и 15 кг/т сульфита натрия. Это «химическая» стадия производства беленой химико-термо-механической массы. Основным реагентом в пропиточном растворе является сульфит натрия. Как уже отмечалось, применение химических реагентов способствует переводу лигнина его в вязкопластическое состояние, а также ослаблению связей между волокнами, что создает предпосылки их разделения без разрушения в процессе размола.

Сжатие щепы в винтовом питателе способствует удалению из нее остатков воздуха, избытка влаги и части экстрактивных веществ. Последующая частичная релаксация объема древесины обеспечивает быструю и достаточно полную пропитку раствором реагента. Уменьшение содержания экстрактивных веществ снижает белизну на 3,7 %, повышение содержания смолы в щепе снижает белизну на 4,7 %.

Используемый здесь агрегат пропитки щепы - это труба с двумя вращающимися шнеками (при атмосферном давлении), которые подают щепу вверх к химикатам предварительной обработки. Химикаты предварительной

обработки управляются методом поддержания установленного уровня жидкости в агрегате пропитки щепы (рис. 3.15).

После химической обработки щепы из агрегата пропитки подается в реактивный бункер посредством шнекового конвейера. Щепы выдерживается при температуре 70 °С в течение 30-45 мин, что позволяет гидроксиду натрия способствовать процессу набухания волокон щепы. Это, в свою очередь, снижает энергозатраты на размол (кВт·ч/т) примерно на 10-15 %. Сульфит натрия предотвращает щелочное потемнение щепы и может рассматриваться как легкое отбеливающее вещество. Если не использовать сульфит натрия, то из-за пониженной белизны волокна потребуется больший расход химикатов при отбелке перекисью водорода.

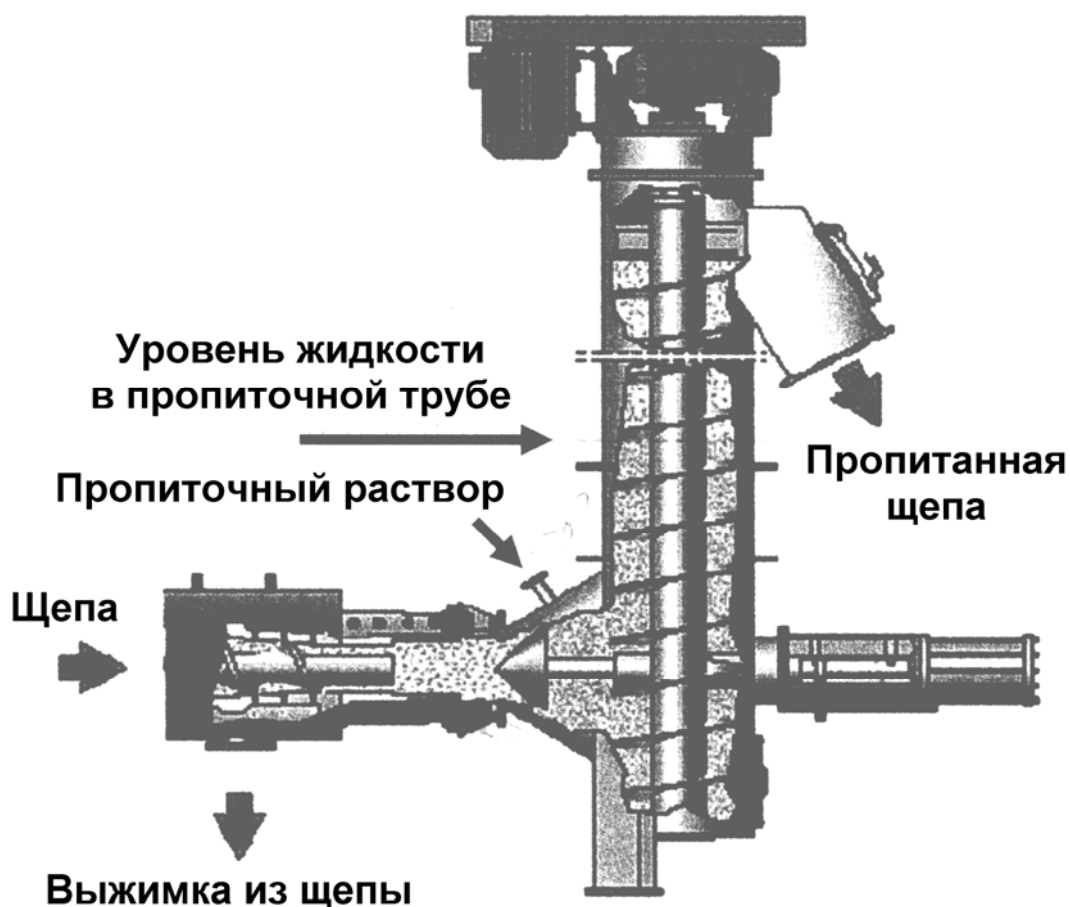


Рис. 3.15. Типовая схема агрегата пропитки щепы

Методы предварительной обработки щепы могут быть определены как экономичные, поскольку снижается общее потребление химикатов, необходимых для отбелки до установленного уровня белизны.

Далее щепа поступает в шнековый механизм подачи, где подвергается сжатию с коэффициентом 4:1 с целью выдавливания лишних химикатов предварительной обработки и растворенных компоненты из структуры щепы.

Этот сток, объемом менее 7 %, вносит почти четверть веществ, экстрагируемых органическими растворителями, и около 60 % натрия и серы. Щепа после отжима подается в агрегат предварительного нагрева – это устройство под давлением, обеспечивающее подачу тепла в технологический процесс ХТММ. Время выдержки составляет примерно 2 мин при давлении 138 кПа. Пар, вырабатываемый на первичной мельнице, обеспечивает давление в агрегате предварительного нагрева щепы (рис. 3.16).



Рис. 3.16. Нижняя часть агрегата предварительного нагрева Metso в сборке и шнековое устройство подачи

Подогретая щепа сжимается при сбросе из предварительного нагревателя. Образующиеся здесь стоки, общим объемом около 16 %, вносят 40 % веществ, экстрагируемых органическими растворителями, 75 % натрия и 83 % серы.

3.10.2. Размол щепы

«Механическая» часть технологического процесса ХТММ сосредоточена в первичных и вторичных рафинерах (мельницах) основной линии размола. По мере того, как щепа/волокно проходит между вращающимися дисками рафинера, прилагается определенное количество энергии. В технологическом процессе ХТММ ОАО «Светогорск» на первой и второй ступенях размола применяются рафинеры (мельницы) Metso CD-82. Каждый рафинер приводится в движение двигателем 22 МВт, 1500 об/мин. Для размола отходов применяется рафинер Metso CD-82, приводимый двигателем 15 МВт, 1500 об/мин. Для предотвращения возгорания щепы/волокна, во все рафинеры впрыскивается вода. Стандартное количество пара, вырабатываемого рафинерами при работе, - 1 т на МВт энергии, прилагаемой к щепе/волокну. В данном технологическом процессе ХТММ применяется функция повторного использования всего вырабатываемого рафинерами пара. Вырабатываемый

рафинерами пар будет нагревать свежую очищенную воду, используемую в технологическом процессе.

Перед размолом пропитанная щепка проходит пропарочную камеру (6). Пропарка щепки производится паром низкого давления. Разгрузочный шнек (7) пропарочной камеры обеспечивает подачу щепки на уплотняющий шнековый питатель, где происходит удаление воды. Далее щепка направляется в подогреватель (14) и затем на шнековый питатель дискового рафинера первой ступени размола. Мощность рафинера первой ступени составляет 22 МВт.

Процесс размола щепки на первой ступени осуществляется при концентрации щепки 55 %. Масса от рафинера первой ступени за счет избыточного давления паровоздушной смеси, образующейся в процессе размола щепки, выдувается по линии (17) в напорный циклон (18), в котором происходит разделение массы и паровоздушной смеси. Отделенный пар отводится в систему теплорекуперации. В процессе размола щепки поддерживается определенное давление в системе подачи щепки и в зоне размола дискового рафинера. Из циклона масса поступает на дисковый рафинер второй ступени размола (15, 16). Мощность рафинера второй ступени составляет 22 МВт.

Масса после второй ступени размола выдувается в циклон второй ступени (19), где отделяется паровоздушная смесь от массы. Паровоздушная смесь поступает в систему теплорекуперации, а волокнистая масса шнековым конвейером-разгрузателем выгружается из циклона, разбавляется оборотной водой до концентрации 3,5-4,5 % и далее направляется в бассейн латентности с перемешивающим устройством. В бассейне латентности масса интенсивно перемешивается для снижения скручиваемости волокон после выхода из рафинера. После бассейна латентности масса разбавляется и насосом подается на сортирование (27).

3.10.3. Сортирование, сгущение и аккумулялирование небеленой ХТММ

Сортирование массы осуществляется на щелевых напорных сортировках в две ступени (27).

Первая ступень сортирования массы осуществляется на двух напорных щелевых сортировках FS-370, размер отверстий сита 0,15 мм. Концентрация массы на входе 1,4 %. Отходы от сортировок первой ступени направляются на сортировку второй ступени типа FS-560.

Хорошая масса от первой и второй ступени сортирования направляется на дисковый фильтр (22). Отходы сортирования второй ступени поступают на дальнейшую переработку в рафинер отходов (28). Масса на дисковом фильтре сгущается до концентрации 12-14 %.

Стущенная масса поступает в напорную трубу насоса средней концентрации типа CMD-2015 и далее направляется в бассейн-аккумулятор небеленой ХТММ вместимостью 1500 м³ с концентрацией 10 % (29).

Фильтрат от дискового фильтра поступает в бассейн мутного и светлого фильтрата. Мутный фильтрат насосом направляется в бассейн-аккумулятор вместимостью 1500 м³. Мутный фильтрат возвращается в технологический поток на роспуск бракованных кип в гидроразбивателе, на систему аэрофонтанной сушки, к насосам средней концентрации дискового фильтра и др. Светлый фильтрат подается на разбавление массы к рафинерам. Избыток светлого фильтрата подается в систему теплорекуперации, где охлаждается в теплообменнике и далее подается на внутрицеховую очистку избыточной оборотной воды.

3.10.4. Отбелка ХТММ

Отбелка массы производится в две ступени. Первая ступень отбелки (МС) при средней концентрации 10-12 %, вторая ступень отбелки (НС) - при концентрации 30 %.

Небеленая ХТММ из бассейна-аккумулятора через специальное устройство выгрузки насосом средней концентрации подается на двухбарабанный обезвоживающий пресс (26). На пресс также подается оборотная вода, химикаты для отбелки (каустическая сода, перекись водорода, хелатный реагент трилон Б).

Стущенная до 30 % концентрации масса с химикатами подается в напорную трубу насоса средней концентрации (23), где разбавляется оборотной водой до концентрации 10 % и далее направляется в верхнюю часть башни отбелки МС вместимостью 800 м³ (25). Отбеленная масса разбавляется в нижней части отбельной башни оборотной водой и через устройство выгрузки направляется в насос средней концентрации, который подает на пресс-фильтр (26) для промывки массы после первой ступени отбелки.

Оборотная вода после пресса собирается в бассейне оборотной воды вместимостью 65 м³ и затем насосом подается на spryski обезвоживающего пресса, на разбавление массы, и избыток подается в бассейн мутного фильтрата.

Масса после пресса концентрацией 30 % направляется в роторный смеситель (38), где смешивается с химикатами второй ступени отбелки (силикат натрия, едкий натр, перекись водорода, хелатный реагент трилон Б). Системой шнековых конвейеров (39) масса направляется к вертикальному шнеку, который подает массу в верхнюю часть башни отбелки второй ступени вместимостью 440 м³. После отбелки второй ступени масса выгружается на разгрузочное устройство и подается в напорную трубу насоса средней концен-

трации (23). Масса с концентрацией 8 % направляется для промывки на двух-баранный пресс-фильтр (42). Вода от промывки на обезвоживающем прессе собирается в бассейне оборотной воды и используется в технологическом процессе производства ХТММ: на спрыски, на разбавление массы.

Промытая беленая масса концентрацией 10 % насосом средней концентрации (44) подается в бассейн-аккумулятор беленой ХТММ (25) вместимостью 800 м³. Далее масса поступает на два обезвоживающих пресса. После прессов фильтрат поступает в бассейн оборотной воды, вместимостью 65 м³ и затем направляется в гидроразбиватель для роспуска бракованных кип. После прессов масса концентрацией около 45 % системой конвейеров подается в разрыхлитель и далее на аэрофонтанную сушку.

3.10.5. Узел переработки отходов

Отходы от сортирования химико-термомеханической массы подаются на четыре дуговые сортировки типа TS3 и TS2. После сортировок отходы поступают в бассейн отходов вместимостью 350 м³, концентрация отходов 3,5 %. Из бассейна отходы подаются на шнековый пресс отходов, где они сгущаются до концентрации 30 %. Фильтрат от дуговых сортировок направляется в бассейн мутного и светлого фильтрата после дискового фильтра.

После шнек-пресса отходы системой конвейеров подаются на рафинер отходов (28). Размолотые отходы через циклон поступают в бассейн размолотых отходов с перемешивающим устройством вместимостью 350 м³.

Из бассейна размолотых отходов масса насосом подается на две напорные щелевые сортировки. Хорошая отсортированная масса направляется в основной поток ХТММ для сгущения на дисковом фильтре.

Отходы в виде костры, крупных пучков волокон насосом направляются на четырехступенчатую установку вихревых конических очистителей (34).

Масса последовательно проходит все четыре ступени очистки, причем отходы после первой ступени очистки направляются на дуговые сортировки отходов. Отходы от второй и третьей ступеней очистки возвращаются, соответственно, на первую и вторую ступень. Отходы от четвертой ступени очистки направляются в поток избыточной оборотной воды на теплообменник системы теплорекуперации, где охлаждаются до 35 °С и затем поступают на внутрицеховую очистку.

4. Решение экологических проблем сульфитных способов варки

Основными источниками загрязнения окружающей среды (водоемов и атмосферы) при производстве сульфитной целлюлозы являются стоки цехов промывки и сортирования небеленой целлюлозы, стоки отбельного цеха, конденсаты варочного и выпарного цехов, переливы, газовые выбросы диоксида серы варочного, промывного, выпарного цехов и установок для сжигания отработанных щелоков. Так, неудовлетворительный отбор крепкого щелока на использование в процессе промывки целлюлозы является одной из основных причин повышенного сброса щелокосодержащих сточных вод. При переходе на непрерывную промывку с использованием современных многоступенчатых схем барабанных фильтров отбор органических веществ увеличивается на 96-97 %, при использовании диффузоров непрерывного действия и ленточных фильтров этот показатель возрастает до 99 %, что практически решает проблему полного использования щелоков. При промывке в сцежах эффективность отбора щелока не превышает в лучшем случае 75-80 %.

Сравнительные данные по содержанию загрязняющих веществ в стоках сульфитно-целлюлозного завода в зависимости от степени совершенствования технологических процессов приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Содержание загрязняющих веществ
в стоках сульфитно-целлюлозных заводов

Источник сбросов	Удельные сбросы БПК, кг/т		
	завод 1	завод 2	завод 3
Подготовка древесины	15	1	1
Варка и выпарка	30	14	6
Промывка и сортирование	45	15	-
Отбелка по схеме X-Щ-Д-Щ-Д	15	15	8
Аварийные переливы	15	5	5
Итого	120	50	20

В таблице завод 1 - обычный сульфитно-целлюлозный завод с эффективностью отбора щелоков до 85 %; окорка мокрая; обычная отбелка по схеме X-Щ-Д-Щ-Д; конденсаты сбрасываются без обработки; специальных мероприятий по предупреждению аварийных переливов не производится.

Завод 2 - типичный сульфитно-целлюлозный завод на натриевом основании; окорка сухая (стоки только от короотжимных прессов); эффективность отбора щелока повышена до 95 % за счет усовершенствования промывного оборудования; БПК конденсатов выпарки снижается за счет нейтрализации

слабого щелока перед выпариванием; разработана система сбора аварийных переливов.

Завод 3 - новый завод, использующий последние достижения современной технологии; слабый щелок перед выпаркой подвергается нейтрализации, а конденсаты выпарки - отгонке для дальнейшего снижения их БПК; используется кислородная делигнификация перед отбелкой в замкнутой системе промывки и сортирования.

Газовые выбросы, в основном, содержат диоксид серы, выделение которого происходит в кислотном, варочном отделах и установках для регенерации диоксида серы.

Выброс в атмосферу диоксида серы в кислотном цехе достигает 1 % от общего количества серы в газе. Выбросы в атмосферу происходят либо из кислотных башен, либо из абсорберов сырой сульфитной кислоты.

В газах варочного отдела при выдувке целлюлозы содержится значительное количество (до 0,2 %) диоксида серы, при вымывке массы это количество значительно снижается.

Характеристика газовых выбросов, образующихся при производстве сульфитной целлюлозы, приведена в табл. 4.2.

Из приведенных данных очевидно, что современные технические решения позволяют свести к минимуму загрязнения от целлюлозного завода. Главными из них являются:

- применение современных технологий варки целлюлозы (бисульфитной ступенчатой, нейтрально-сульфитной), обеспечивающих снижение выбросов производства;
- организация эффективной промывки со степенью отбора щелоков 95-96 % при факторе разбавления $1 \text{ м}^3/\text{т}$;
- кислородная делигнификация и кислородное щелочение при средней концентрации;
- очистка конденсатов выпарки;
- организованный сбор аварийных выбросов;
- сжигание щелоков и регенерация химикатов.

Таблица 4.2

Выбросы диоксида серы при производстве сульфитной целлюлозы

Процесс	Установка	Удельный выброс		Объемное содержание, %
		м ³ /т	г/т	
Приготовление кислоты	Абсорберы, абсорбент NaOH, NH ₄ OH	500	640	0,04
		-	3200	0,20
Хранение кислоты	Кислотные баки	1,0	300	10,8
Разгрузка ва- рочных котлов	Шахты сжез при вы- дувке без очистки и охлаждения паров вскипания с охлаждением и очисткой паров вскипания	650	36000	1,9
		59	600	0,3
		85	50	0,02
Отбор крепкого щелока из кот- ла с отделени- ем паров вски- пания		90	80	0,03
Отдувка диок- сида серы из щелоков перед сбразиванием	Баки щелока с пода- чей воздуха	400	830	0,1
Промывка цел- люлозы	Вакуум-промывная установка	400	600	0,05

Библиографический список

1. Бутко Ю. Г., Поляков Ю. А., Смирнов Р. Е. Производство целлюлозы сульфитными способами варки: учебное пособие / СПбГТУРП. - СПб., 1995. - 85 с.
2. Непенин Н.Н. Технология целлюлозы. – М.: Лесная промышленность, 1976. Т. 1. – 624 с.
3. Технология целлюлозно-бумажного производства: справочные материалы. – СПб.: ЛТА, 2002. Т. 1. Ч.1. – 565 с.
4. Современная установка для регенерации химикатов из отработанных сульфитных щелоков / Смирнов Р.Е. // Тез. докл. науч.-практ. конф. «Достижения и проблемы варки и отбелки целлюлозы» СПбГТУРП. – СПб., 2003. – с. 35.
5. Смирнов Р.Е., Бутко Ю.Г., Ашева И.Л., Булгаков С.В. Поведение углеводов и лигнина при сульфит-фосфорнокислой варке еловой древесины // Известия вузов: Лесной журнал. 1997. № 6. – С. 76-80.
6. Смирнов Р.Е., Бутко Ю.Г., Степанова В.И., Глобина Т.В., Булгаков С.В., Покова В.А. Переработка щелока от сульфит-фосфорнокислой варки целлюлозы на кормовые дрожжи // Известия вузов: Лесной журнал, 1992. № 2. – С.90-92.
7. Пазухина Г.А. Ступенчатые методы производства целлюлозы. – М.: Лесная промышленность, 1990. – 213 с.

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	2
1. СОВРЕМЕННЫЕ СПОСОБЫ ПРОМЫШЛЕННОГО ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФИТНЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ	3
1.1. Общая характеристика процесса	10
1.2. Пропитка щепы сульфитными варочными растворами	12
1.3. Основные факторы пропитки	16
1.4. Химизм сульфитных способов варки полуфабрикатов	19
1.5. Техника сульфитной варки целлюлозы и полуцеллюлозы.....	43
1.6. Техника бисульфитной варки целлюлозы и полуцеллюлозы	48
1.7. Техника нейтрально-сульфитной варки полуцеллюлозы	52
1.8. Ступенчатые способы варки	55
2. РЕГЕНЕРАЦИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ И ТЕПЛА	65
2.1. Состав сдувочных газов при сульфитной варке	66
2.2. Способы регенерации диоксида серы и тепла при варке сульфитной и бисульфитной целлюлозы	69
3. УТИЛИЗАЦИЯ ОТРАБОТАННЫХ СУЛЬФИТНЫХ ЩЕЛОКОВ.....	72
3.1. Общая характеристика сульфитного щелока	-
3.2. Выпарка отработанного сульфитного щелока	76
3.3. Зависимость количества осадка в выпарных аппаратах от продолжительности работы чистого аппарата.....	79
3.4. Сжигание щелоков на натриевом основании	81
3.5. Современная установка для регенерации химикатов из отработанных сульфитных щелоков	101
3.6. Сжигание щелоков на магниевом основании.....	105
3.7. Использование отработанных сульфит-фосфорнокислых варочных растворов	127
3.8. Сульфидирующие обработки щепы при получении механической массы. 128	
3.9. Производство беленой химико-термомеханической массы.....	131
4. РЕШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ СУЛЬФИТНЫХ СПОСОБОВ ВАРКИ.....	140
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	143