

Федеральное агентство по образованию

**Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования**

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ РАСТИТЕЛЬНЫХ
ПОЛИМЕРОВ**

Кафедра комплексной химической переработки древесины

**КОМПЛЕКСНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ
ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ**

Санкт-Петербург
2008

Введение

Дисциплина «Комплексная химическая переработка древесины» изучает основные направления химической переработки древесного сырья.

Человечество с древнейших времен использует древесину в качестве топлива, строительного материала, для изготовления орудий труда. Химическая переработка древесины началась значительно позже и долгое время ограничивалась углежжением и смолокурением. Лишь во второй половине XIX века были разработаны и освоены в промышленных масштабах технологии древесных волокнистых полуфабрикатов для производства бумаги и картона. XX век вывел химическую переработку древесины на качественно новый уровень: была установлена полимерная природа основных составляющих древесины (целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин), исследована ультраструктура стенок древесных клеток и распределение в них химических компонентов, разработаны теоретические основы процессов делигнификации, гидролиза и карбонизации древесины, созданы новые технологии и оборудование для переработки древесины и продуктов ее химической переработки, возникли новые производства (гидролизные производства, производство древесных плит, пластиков, изделий из клееной древесины и т.д.). Из порядка 20 тысяч наименований материалов и продуктов из древесного сырья 95 % приходится на химическую и механохимическую переработку.

Необходимо отметить, что рост народонаселения с одновременным увеличением промышленного производства спровоцировал в XX веке целый ряд глобальных кризисов: продовольственный, сырьевой, энергетический, экологический. Что, в свою очередь, привело к формированию в обществе концепций устойчивого развития, базирующегося на том, что удовлетворение потребностей нынешнего поколения должно осуществляться таким образом, чтобы не ограничивать и не подвергать опасности возможности удовлетворения потребностей будущих поколений. В последнее время стали прорабатываться вопросы, связанные с «устойчивостью», долговременностью

технологий и процессов, даже продуктов. В химии, как науке и отрасли промышленности, сформировалась новая стратегия развития, получившая название «зеленая» химия (от англ. «green chemistry»). Один из ее главных принципов: лучше предотвращать образование выбросов и побочных продуктов, чем заниматься их утилизацией, очисткой или уничтожением. Среди них есть также принцип, утверждающий, что сырье для получения продукта должно быть возобновляемым, а не исчерпаемым, если это экономически целесообразно и технически возможно. С такой точки зрения лесохимия имеет определенные преимущества, предполагающие ее дальнейшее развитие.

Глобальный кризис затронул и основного поставщика древесины – лесное хозяйство. Леса не просто определенный тип растительности, но и важный средообразующий и климаторегулирующий фактор на нашей планете. Ежегодно в мире заготавливается около 3,5 млрд. м³ древесины, и считается, что примерно столько же и даже больше составляет ежегодный прирост древесины. Однако неправильное ведение лесного хозяйства стало приводить к крайне неблагоприятным последствиям – обезлесиванию и потере биоразнообразия лесных экосистем. В результате, сомкнутые тропические леса исчезали безвозвратно, уступая место редколесьям и кустарникам, а качество северных (бореальных) лесов и лесов умеренной зоны постоянно ухудшалось. В 1992 г. в Рио-де-Жанейро состоялась конференция ООН по окружающей среде и развитию, которая фактически отвергла модель развития, основанную на избыточной эксплуатации природных, в том числе лесных, ресурсов. Провозглашена необходимость перехода мирового сообщества к устойчивому развитию. Важнейшим следствием решений конференции стали, так называемые, международные процессы в области устойчивого управления лесными ресурсами. Россия, обладающая ~22 % покрытой лесом поверхности Земли, участвует в двух из них - Монреальском процессе по бореальным лесам и Хельсинкском процессе по лесам Европы. Страны-участницы этих процессов выработали показатели для оценки устойчивости ведения лесного хозяйства, что сделало возможным сертификацию лесопользования и

лесоупользования по международным критериям и индикаторам. Таким образом, в конце 90-х годов XX столетия для поставщиков и потребителей древесины появилось новое понятие – экологическое качество древесного сырья. Мерой экологического качества стал сертификат международного образца, удостоверяющий, что предлагаемая продукция заготовлена в конкретном участке леса без нарушений.

Древесное сырье является возобновляемым, но его ресурсы небезграничны, поэтому существует проблема рационального и полного использования древесины. В связи с этим возрастает значение комплексной химической переработки древесины, поскольку только комплексом технологий можно добиться полной утилизации такого сложного по структуре и составу сырья. Химические технологии при этом имеют преимущества, связанные с возможностью утилизации всей биомассы дерева, низкокачественной древесины и разнообразных древесных отходов.

Химической переработкой древесины занимаются целлюлозно-бумажные, гидролизные и лесохимические производства. На целлюлозно-бумажных предприятиях из древесины получают волокнистые полуфабрикаты, а из них бумагу, картон и другие виды продукции. На гидролизных заводах древесину подвергают гидролизу с последующей биохимической и химической переработкой образующихся гидролизатов, Основная продукция – биоэтанол, белок одноклеточных организмов, фурфурол и ксилит. Лесохимические предприятия занимаются, главным образом, термической переработкой древесины и извлечением и переработкой экстрактивных веществ древесины, коры и древесной зелени с получением разнообразных продуктов. К отраслям химической переработки древесины относят и производство древесных композиционных материалов, таких как древесные плиты и древеснослоистые пластики.

2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ

2.1. Источники древесины

Источником древесины являются деревья, т.е. многолетние растения, имеющие хорошо выраженный ствол, корневую систему и ветви, образующие крону. В таблице 1 приведены ориентировочные данные по относительному объему этих частей дерева для разных древесных пород.

Таблица 1. Относительный объем частей дерева, %

Древесная порода	Часть дерева		
	Ствол	Корни	Ветви
Береза	78...90	5...12	5...10
Дуб	50...65	15...20	10...20
Осина	80...90	5...10	5...10
Ель	70...80	15...18	5...12
Лиственница	77...82	12...15	6...8
Сосна	65...77	15...25	8...10

По существующей технологии при лесозаготовке от ствола отделяют пень и вершинку. В результате деревья делят на:

- ствол..... 60...65 %
- пень и корни..... 15...30 %
- ветви и вершинка..... 15...20 %.

Стволы как первичное древесное сырье подвергаются дальнейшей механической переработке на лесоматериалы (круглые, пиленые, луценые, строганные, колотые и измельченную древесину) различного назначения. Всю

заготавливаемую древесину подразделяют на деловую, идущую на промышленные нужды, и дровяную, используемую как топливо.

При заготовке и переработке древесины образуются разного рода древесные отходы, которые можно рассматривать как вторичные древесные ресурсы. Вторичные древесные ресурсы представляют собой пригодные для использования на технологические, топливно-энергетические и другие цели древесные отходы, образующиеся при заготовке, механической, химико-механической и химической переработке древесины, потреблении изделий из древесины, а также отходы обрезки деревьев. Это может быть как сама древесина, например, в виде кусковых и мягких (стружка, опилки, древесная пыль) отходов, так и побочные продукты ее химической переработки (органическая часть отработанных варочных растворов, осадки сточных вод, скоп, гидролизный лигнин и т.д.).

Необходимо отметить композиционную неоднородность древесного сырья, обусловленную неоднородностью биомассы дерева. Биомассой дерева называют общую массу всех частей дерева. Она представлена тремя компонентами – древесиной, корой и древесной зеленью. Под древесиной, в данном случае, понимают освобожденную от коры часть ствола, ветвей и корней дерева. Древесная зелень включает в себя недревесневшие побеги и листья (листву или хвою). Эти составляющие биомассы выполняют разные функции в растущем дереве, и поэтому существенно отличаются по строению и составу. Квалифицированная переработка всех компонентов биомассы дерева требует их предварительного разделения.

2.2. Качество древесного сырья

Под качеством сырья понимают совокупность его свойств, заказываемую потребителем сырья или стандартом на данное сырье. Разнообразие

характеристик древесины делает возможным ее широкое применение, она может использоваться как волокнистое сырье, источник углерода, углеводов и других соединений, топливо, конструкционный материал и т.д. Соответственно, и требования к древесине будут разными, что делает термин качество древесины широко трактуемым. В любом случае, к низкокачественной древесине относят древесину, пораженную дереворазрушающими грибами, т.е. содержащую много гнили.

Свойства древесины определяются ее принадлежностью к конкретной древесной породе, при этом между древесиной лиственных и хвойных пород имеются принципиальные отличия, как в анатомическом строении, так и в химическом составе. В таблице 2 приведены данные FAO (Международная организация ООН по пищевым продуктам и сельскому хозяйству) по заготовке и потреблению древесины в мире. Из этих данных видно, что свыше 70 % заготавливаемой древесины лиственных пород идет на топливо, тогда как основная часть древесины хвойных (почти 85 %) – на промышленную переработку. Такую ситуацию, по-видимому, можно, в первую очередь, объяснить разным качеством древесины лиственных и хвойных пород. Кроме того, основные запасы древесины хвойных сосредоточены в промышленно развитых странах, в которых структура потребления древесины отличается от таковой в развивающихся странах.

На энергетические нужды идет больше половины всей заготавливаемой древесины. Проблема биотоплива весьма актуальна в настоящее время, как альтернатива ископаемым видам топлива и в плане мировых программ по снижению воздействия на окружающую среду и борьбе с бедностью. В настоящее время на биотопливо приходится около 11 % всей первичной энергии производимой человечеством, что превышает энергию, получаемую от всех других альтернативных источников вместе взятых (атомная энергия, гидроэнергия, энергия ветра, солнечная энергия и т.д.). Три четверти из этих 11 % получают при сжигании топливной древесины, древесного угля и черного щелока (побочного продукта производства древесной целлюлозы).

Древесина относится к экологичному малозольному бессернистому топливу. По Киотскому протоколу выбросы CO₂ от сжигания древесины не

Таблица 2. Мировое потребление древесины (млн. м³)

Древесина	1990 год	2000 год	2005 год
Заготовлено, всего:	3320	3376	3503
- хвойных пород	1376	1151	1313
- лиственных пород	1944	2225	2190
Дровяная, всего:	1623	1829	1792
- хвойных пород	217	189	203
- лиственных пород	1406	1640	1589
Деловая, всего:	1697	1547	1711
- хвойных пород	1159	962	1110
- лиственных пород	538	585	600
в т.ч. на механическую			
переработку, всего:	1046	936	1027
- хвойных пород	746	634	735
- лиственных пород	300	302	292
на производство волокнистых			
полуфабрикатов, всего:	423	455	537
- хвойных пород	279	269	311
- лиственных пород	144	186	226

учитываются, поскольку уже рубка леса рассматривается как высвобождение CO₂, связанного при биосинтезе древесины.

Кроме указанной в таблице 2 дровяной древесины, т.е. необработанной древесины, на топливо идут и продукты переработки древесины, например, продукты термической переработки (древесный уголь, газ). Сжигание древесных отходов является дополнительным источником энергии и применяется как один из вариантов их утилизации. Из отходов древесины можно получать топливные брикеты, гранулы, пеллеты и т.п., используемые в промышленности и быту. В ЦБП сжигание органической части отработанных

варочных растворов позволяет компенсировать энергетические затраты на варку целлюлозы.

Более половины деловой древесины (60 %) направляется на механическую переработку для производства пиломатериалов, шпал, шпона. В 2005 г. было произведено 428 млн. м³ пиломатериалов, главным образом из древесины хвойных пород (76,2 %). Однако механическая переработка, предъявляя повышенные требования к качеству древесины, дает большое количество отходов. Фактически основной потребитель деловой древесины – химическая переработка, в которой лидирующая роль принадлежит производству волокнистых полуфабрикатов. Согласно данным таблицы 2, происходит постоянное увеличение доли потребляемой на эти цели деловой древесины (с 25,0 % в 1990 г. до 31,4 % в 2005 г.) при одновременном росте использования древесины лиственных пород (с 34,0 % в 1990 г. до 42,1 % в 2005 г.). Следует отметить, что показанные в таблице данные по потреблению древесины на производство волокнистых полуфабрикатов учитывают только круглые и колотые лесоматериалы без технологической щепы из отходов древесины. В 2005 г. собрано 328 млн. м³ отходов древесины для дальнейшей утилизации, из них 2/3 (221 млн. м³) дополнительно измельчали, в том числе и на технологическую щепу.

Отрасли химической переработки древесины, производя по различным технологиям разнообразную продукцию, предъявляют, соответственно, отличающиеся друг от друга требования к качеству исходного сырья. Это позволяет химическим технологиям использовать в качестве сырья все элементы биомассы дерева, утилизировать многочисленные древесные отходы и низкокачественную древесину. Также расширяется применение древесины, выращиваемой на специальных плантациях для энергетического и промышленного использования.

2.3. Изменчивость свойств древесины

Свойства древесины задаются древесной породой. Хвойные породы представлены 600 видами, лиственные более разнообразны – свыше 10000 видов (по некоторым оценкам до 30000). В лесах России произрастают около 300 видов деревьев, при этом основных лесообразующих пород менее 20. В общих запасах древесины (73 млрд. м³) на долю хвойных приходится около 80 % (табл. 3), что делает Россию обладательницей половины мировых запасов древесины хвойных пород.

В составе и строении древесины лиственных и хвойных пород имеются принципиальные отличия. Древесина хвойных пород более лигнифицирована (массовая доля лигнина 28...32 %), по сравнению с лиственными (18...26 %).

Таблица 3. Породный состав запасов древесины в лесах Российской Федерации

Древесные породы	Доля, %
Хвойные,	79,0
в т.ч. лиственница	31,4
сосна	20,0
сосна кедровая	10,1
ель и пихта*	17,1
Мягколиственные,	16,6
в т.ч. береза	11,6
осина	3,7
Твердолиственные,	4,4
в т.ч. береза каменная	2,0
дуб и бук**	1,2

* на пихту приходится около 3 %

** на бук приходится менее 0,2 %

В древесине лиственных примерно в 1,5 раза больше гемицеллюлоз, которые представлены, в основном, ксиланами. В древесине хвойных в составе гемицеллюлоз отмечается некоторое преобладание глюкоманнанов.

Целлюлоза является главным структурным полимером как в древесине лиственных, так и в древесине хвойных (массовая доля 40...50 %).

По анатомическому строению древесина хвойных пород более однородна, свыше 90% ее объема приходится на трахеиды. Это длинные (2...5 мм) лентообразные (ширина 0,02...0,08 мм) древесные волокна с кососрезанными концами. На стенках трахеид находятся многочисленные поры (неутолщившиеся участки клеточной стенки), через которые осуществляется передача воды из полостей соседних клеток. У некоторых хвойных (сосна, ель, лиственница) в древесине имеются смоляные ходы, заполненные живицей.

У лиственных пород древесные волокна представлены волокнами либриформа и волокнистыми трахеидами. Волокна лиственных в 2 раза короче (0,8...1,2 мм) и в 2 раза уже волокон хвойных. Водопроводящие функции в древесине лиственных пород осуществляют сосуды, на долю которых приходится 20...30 % (у некоторых пород до 50 и более процентов) объема древесины. Образующие сосуды клетки – членики сосудов, могут очень сильно отличаться по ширине (от 0,01 мм до 0,5 мм). Узкие и длинные (1,0...1,3 мм) членики сосудов являются дополнительным источником древесных волокон. Древесина лиственных отличается повышенным содержанием мелких паренхимных клеток. Если у хвойных их доля в среднем около 7 %, то у лиственных примерно в 2 раза больше. Для этих клеток характерно высокое содержание смолистых веществ, поскольку они образуют такие ткани, как древесную и лучевую паренхиму.

Межвидовые отличия расширяют возможности использования древесного сырья. Древесина хвойных пород – длинноволокнистое сырье в ЦБП. Хвойные волокнистые полуфабрикаты повышают прочностные характеристики бумаги, особенно в мокром состоянии. Из лиственных волокнистых полуфабрикатов можно получать печатные бумаги высокого качества, санитарно-гигиенические бумаги с хорошими впитывающими свойствами. Эти полуфабрикаты удобны для сухого формования

древесноволокнистых плит. Шпон для древесно-слоистых пластиков получают из древесины березы. В производстве древесного угля во многих случаях требуется высокая плотность исходной древесины, что делает высококачественной древесину твердолиственных пород. В гидролизной промышленности древесина лиственных – ценное пентозансодержащее сырье.

Особенно существенны межвидовые отличия в содержании и составе экстрактивных веществ, что, кстати, применяют в таксономии для систематики древесных растений. Сосна – высокосмолистая древесная порода, используемая для сбора живицы, получения стволового и пневого осмолы – сырья в экстракционных производствах. Именно, на древесине сосны была отработана технология так называемых талловых продуктов (от шведского tall – сосна) в ЦБП. Из кедра сибирского, пихты и лиственницы выделяют соответствующие бальзамы. Из древесины дуба водой экстрагируют танины, а из древесины лиственницы – арабиногалактан и дигидрокверцетин, наряду с другими флавоноидами.

К сожалению, кроме межвидовых отличий в древесном сырье наблюдаются и внутривидовые отличия, обусловленные условиями произрастания, возрастными изменениями и локализацией в дереве. Эти отличия также могут быть вызваны различными условиями заготовки, транспортировки, хранения и подготовки древесного сырья к переработке.

Наиболее изменчивой характеристикой древесины является влажность. Древесина – гигроскопический материал, в котором всегда содержится вода. Эта вода может поглощаться в виде паров (влагопоглощение гигроскопическим материалом) или непосредственно при контакте древесины и воды (водопоглощение капиллярно-пористым материалом). Различают абсолютную влажность (влагосодержание), выражаемую в процентах к массе абсолютно сухой древесины, и относительную (влажность), выражаемую в процентах к массе влажной древесины. При расчетах вместо относительной влажности обычно используют коэффициент сухости, а для обозначения абсолютной влажности в литературе часто применяют термин «влажность».

Воду, содержащуюся в древесине, как и в любом капиллярно-пористом материале, делят на связанную (гигроскопическую) и свободную (избыточную). Свободная вода содержится в полостях клеток и в межклеточных пространствах, связанная – в стенках клеток. Древесину, содержащую только связанную воду, называют влажной, а при появлении свободной воды – сырой. При удалении свободной воды уменьшается масса сырой древесины, но не меняются ее размеры, тогда как при удалении связанной воды уменьшаются объем древесины и толщина стенок клеток, что приводит к изменению многих характеристик древесины. Максимально возможную массовую долю связанной воды оценивают по пределу гигроскопичности, а также по пределу насыщения клеточных стенок. Для древесины пород, произрастающих в умеренной климатической зоне, это соответствует влагосодержанию 30 %.

В растущем дереве вода распределена очень неравномерно. Для свежесрубленной древесины (свежей древесины) влагосодержание составляет 50...100 %. При ее контакте с воздухом будет происходить сушка древесины. Удаление свободной воды сопровождается перекрытием окаймленных пор, что уменьшает скорость сушки, особенно, древесины хвойных пород. Последующее удаление связанной воды приводит к изменению внутренней структуры клеточных стенок древесины. Так, кривая десорбции гигроскопической воды из свежесрубленной древесины не совпадает с кривой сорбции паров воды этим же образцом, высушенным до абсолютно сухого состояния. Эта разница во влагосодержании, называемая гистерезисом сорбции, достигает 20 % влагосодержания. При последующих циклах десорбции-сорбции она уменьшается. Восстановлению внутренней структуры пересушенной древесины способствует ее выдержка в течение нескольких часов в воде. Максимальное влагосодержание, достигаемое при длительной выдержке древесины в воде, зависит от пористости древесины. Рассчитанные по этому показателю значения максимального влагосодержания при

водопоглощении составляют для пихты – 268 %, ели и тополя – 212 %, сосны и осины – 185 %, березы – 135 %, лиственницы – 126 %, дуба – 116 %.

Влажность древесины зависит от условий хранения. Древесина, высушенная и выдержанная под навесом на открытом воздухе, называется воздушно-сухой или древесиной атмосферной сушки. Влагосодержание такой древесины – 15...20 %. При хранении древесины в отапливаемом помещении она достигает комнатно-сухого состояния с влагосодержанием 8...12 %. Такое же влагосодержание имеет и древесина камерной сушки. Древесину, высушенную до постоянной массы при 103 ± 2 °С, называют абсолютно сухой. Ее влажность в расчетах принимается равной 0 %, хотя она содержит около 0,5 % воды. Для полного удаления влаги требуется сушка под вакуумом при 140 °С, однако в этих условиях может происходить потеря массы некоторых веществ самой древесины. При определении характеристик древесины ее предварительно кондиционируют при 20 ± 2 °С и относительной влажности воздуха 65 ± 5 %, доводя до нормализованной влажности (влагосодержание около 12 %).

Связанная вода не только влияет на массу и объем древесины, но и играет роль пластификатора структурных полимеров древесины. Аморфные участки полисахаридов под воздействием воды переходят в высокоэластическое состояние (температура стеклования с 200...220 °С становится ниже комнатной), а температура стеклования лигнина с 205 °С понижается до 115 °С. Поэтому в некоторых случаях при переработке древесины необходимо, чтобы ее влажность превышала предел насыщения клеточной стенки.

Другой важной характеристикой древесины является плотность. Плотность древесины, т.е. масса единицы ее объема, зависит от пористости и влажности, так как плотность самого древесинного вещества ($c_{дв}$) от древесной породы не зависит и в расчетах принимается равной 1530 кг/м^3 . Для расчета пористости древесины используют плотность абсолютно сухой древесины (c_0), значение которой будет определяться соотношением между

поздней и ранней древесины для хвойных пород и объемной долей сосудов для лиственных. Значение c_0 могут меняться в широких пределах в зависимости от древесной породы – от 100 кг/м³ для бальзы (*Ohroma pyramidale*) и до 1230 кг/м³ для бакаута (*Guajacum sanctum*). Следовательно, пористость древесины может меняться в пределах от 20 до 95 %. У отечественных древесных пород этот интервал уже: от 40 до 77 %.

Для влажной древесины в справочных материалах приводятся значения плотности при нормализованной влажности (c_{12}). По этому показателю отечественные древесные породы делят на 3 группы: с малой (c_{12} до 540 кг/м³; сосна обыкновенная, сосна кедровая, ель, пихта, тополь, осина), средней (c_{12} от 550 кг/м³ до 740 кг/м³; лиственница, береза бородавчатая, береза пушистая, дуб летний, дуб восточный, дуб черешчатый, бук восточный, бук европейский, клен, ясень обыкновенный, ясень маньчжурский) и высокой плотностью древесины (c_{12} 750 кг/м³ и более; береза железная, дуб араксинский, дуб каштанолистный, акация белая, граб). В технологических расчетах для сырой древесины используют базисную плотность (c_B), т.е. отношение массы абсолютно сухой древесины к ее объему в максимально набухшем состоянии. Этот показатель не зависит от влажности древесины и применяется для оценки коэффициента загрузки аппаратов древесиной, расхода химикатов и т.п.

Внутри древесной породы на плотность влияют локализация образца древесины в стволе дерева, условия произрастания и возраст дерева, наличие гнили. Так, например, значение базисной плотности для балансов зависит от диаметра баланса и от категории качества. Для нашей страны с ее обширной территорией и разнообразными климатическими условиями характерны существенные внутривидовые отличия по плотности древесины, заготовленной в разных регионах. Так, средние значения базисной плотности для балансов диаметром в верхнем отрубе 6...40 мм могут меняться по этой причине на 5...15 % (сосна обыкновенная – 354...404 кг/м³, ель европейская – 358...390 кг/м³, ель сибирская – 357...379 кг/м³, пихта сибирская – 322...350

кг/м³, лиственница даурская – 474...525 кг/м³, береза пушистая – 483...507 кг/м³, осина – 360...386 кг/м³).

Древесина всех пород подвержена возрастным изменениям, отражающимися на морфологических, физических и химических характеристиках древесины. Так, древесина, образованная в первые 5...20 лет жизни дерева, так называемая ювенильная древесина (от латинского *juvenilis* – юный), имеет обычно по сравнению со зрелой древесиной более короткие и узкие прозенхимные клетки, более тонкие стенки волокон, более сильный угол наклона микрофибрилл слоя S_2 к оси волокна, более высокое содержание ранней древесины и, соответственно, меньшую плотность. Ювенильная древесина отличается пониженным содержанием целлюлозы и повышенным содержанием гемицеллюлоз и лигнина.

У отдельных древесных пород возрастные изменения в древесине наблюдаются длительное время (до 100 лет и более). В древесине лиственницы сибирской длина и ширина трахеид с возрастом меняются следующим образом: до 20 лет – 2,3 мм и 0,03 мм, 60...80 лет – 3,6 мм и 0,04 мм, 100...120 лет – 5,2 мм и 0,05 мм, соответственно. Измеренная по годичным слоям средняя длина волокон березы составила: для слоев с 1 по 5 – 0,75 мм, с 16 по 20 – 1,02 мм, с 31 по 35 – 1,14 мм, с 46 по 50 – 1,24 мм и с 61 по 65 – 1,32 мм. Максимальная длина трахеид у некоторых видов сосны достигается в 80 лет, у ели – в 100 лет.

Наличие ювенильной древесины более выражено у хвойных пород, чем у лиственных. Ее присутствие оказывает заметное влияние на качество древесины, получаемой от молодых деревьев, т.е. древесины, получаемой при рубках ухода и поставляемой с лесных плантаций. В плантационной древесине может содержаться до 75 % и более ювенильной древесины.

С возрастом в центральной части ствола дерева начинают происходить изменения, вызванные, как полагают, нарушением воздухообмена. Эти изменения приводят к резкому снижению водопроницаемости древесины из-за перекрытия водопроводящих элементов: мельчайшие отверстия в мембранах

пор забиваются смолистыми веществами, крупные полости перекрываются выростами паренхимных клеток – тиллами. В центральной части ствола образуется ядро или спелая древесина. Периферическая часть древесины, сохраняющая водопроводящую функцию, называется заболонью.

Древесина ядра имеет более темный, по сравнению с заболонью, цвет из-за повышенного содержания темноокрашенных экстрактивных веществ, в основном, фенольной природы. Спелая древесина по окраске не отличается от заболони. Древесные породы бывают ядровыми, спелодревесными и заболонными. У ядровых пород (лиственница, сосна, дуб) регулярно с определенного возраста начинается образование ядра. Так, в сосне ядро появляется в возрасте 25...35 лет, занимая к 80 годам 30...40 %, а к 120 годам – до 55 % объема древесины. У лиственницы к 120 годам на долю ядровой древесины приходится 85 % объема. В ядровой древесине лиственницы содержится более 10 % арабиногалактана (в заболони менее 1 %) и более 2 % дигидрокверцетина. Ядровая древесина сосны отличается повышенным содержанием смоляных кислот (2,4...4,6 %) и гидроксистильбенов (до 1 %). У спелодревесных пород (ель, пихта, осина, бук) образуется, так называемое, бесцветное ядро – спелая древесина. В свежесрубленном состоянии в спелой древесине содержится меньше воды, чем в заболони. В здоровых стволах осины доля спелой древесины может достигать 40...45 %, у ели (в 120-летнем возрасте) – до 60 %. Центральная часть ствола у заболонных древесных пород (береза, клен, липа), обычно, не отличается от периферийной по цвету и содержанию воды. Однако, в результате действия разных факторов в деревьях этих пород может образовываться темноокрашенное ложное ядро, которое также характеризуется плохой проницаемостью..

В процессе роста дерева, а также при хранении и подготовке древесины к переработке могут возникать, так называемые, пороки древесины. Пороки древесины – это различного рода отклонения от нормы (природной или условной), существенно снижающие качество древесины и ограничивающие ее использование. По действующему у нас в стране стандарту (ГОСТ 2140 –

81) все пороки разделены на 9 групп: сучки; трещины; пороки формы ствола; пороки строения древесины; химические окраски; грибные поражения; биологические повреждения; инородные включения, механические повреждения и пороки обработки; покоробленность.

На качество древесины для химической переработки, в первую очередь, влияют грибные поражения. Царство грибов объединяет микроскопические нитевидные организмы, которые питаются, сорбируя поверхностью нитевидных тел (гиф) вещества из окружающего их субстрата. Гифы выделяют в субстрат ферменты, катализирующие деструкцию веществ и облегчающие их поглощение.

Микроскопически тонкие гифы могут прорасти по водопроводящим путям в древесину, питаясь как внутренним содержимым клеток древесины, так и материалом клеточных стенок. Все грибы, поражающие древесину, делят на деревоокрашивающие и дереворазрушающие. Деревоокрашивающие грибы, меняя цвет древесины, незначительно влияют на другие ее характеристики. Разрушая мембраны пор, они повышают водопоглощение и водопроницаемость древесины.

Дереворазрушающие грибы способны деструктировать до CO_2 все полимеры древесины, включая и лигнин. Видоизмененная и в той или иной степени разрушенная дереворазрушающими грибами древесина называется гнилью. На начальной стадии, когда гриб питается, в основном, содержимым клетки, гниль проявляется в виде грибных пятен и полос. Далее следует стадия твердой гнили. На этой стадии появляются признаки деструкции древесины: уменьшается плотность, снижаются механические характеристики, хотя древесина все еще остается твердой. На стадии мягкой гнили древесина разрушается уже при слабых механических воздействиях, становятся видимыми включения грибницы и нарушения целостности древесины, древесина приобретает характерный для данного типа гнили цвет. По цвету и структуре поражения древесины различают белую волокнистую, бурую трещиноватую и пеструю ситовую гнили.

Тип гнили определяется набором ферментов, выделяемых грибом. При гидролитической деструкции полисахаридов – сначала гемицеллюлоз, а затем и целлюлозы, катализируемой гидролазами, древесина приобретает бурый цвет с различными оттенками и покрывается вертикальными и горизонтальными трещинами. Такая бурая гниль встречается у всех лиственных и хвойных пород. Биодеструкция лигнина требует участия оксидоредуктаз. При повышенной скорости деструкции лигнина на основной стадии гниения волокнистая структура древесины сохраняется, древесина становится белой или светло-желтой. Белая волокнистая гниль чаще встречается у лиственных пород. Пестрая ситовая гниль более характерна для хвойных пород. При этом виде гнили деструктируются и полисахариды и лигнин, древесина приобретает буроватый оттенок с вытянутыми вдоль волокон пятнышками желтоватого или белого цвета.

Таким образом, при поражении древесины дереворазрушающими грибами меняются структура и состав древесины. Древесина может полностью разрушиться с образованием пустоты (дупла). Развитие гнили в растущих деревьях определяется породой и возрастом. Так, например, осина очень неустойчива к поражению ложным осиновым трутовиком, приводящим к белой гнили. В осиновых лесах деревья, пораженные этим грибом, обнаруживаются уже в возрасте 15...17 лет. В 20-летнем возрасте гниль обнаруживается у 25...30% деревьев; в 40 лет этот процент увеличивается до 65... 75. В осиновых древостоях возраста 50...60 лет грибом может быть поражено уже до 90...95 % деревьев. В заготовленной древесине на развитие гнили оказывают влияние условия хранения. Грибы хорошо растут при 20...35 °С, рН 4,5...7 и влагосодержании 20...100 %. Скорость прорастания гиф грибов в массу древесины через полости клеток и поры может достигать 1 мм/ч.

Гниль из-за невысокой механической прочности легко разрушается и ее измельченные частицы теряются уже при подготовке древесины к химической переработке. Так, при использовании древесины, сильно пораженной грибами,

в производстве волокнистых полуфабрикатов уже при рубке щепы, ее сортировании и других подготовительных операциях теряется до 10 % массы древесины. Наличие гнили отрицательно влияет не только на выход, но и на качество продуктов химической переработки древесины.

К порокам строения древесины, изменяющим ее химический состав и качество, относится реактивная древесина, образующаяся в стволе и ветвях дерева как реакция на отклонение от вертикального роста. У хвойных пород реактивная древесина образуется в нижней, обращенной к земле, части, т.е. в зоне сжатия. Такая древесина называется кренью, или сжатой древесиной. К образованию крени склонны представители еловых, в древесине которых ее доля может достигать 30...40 %. В прямоствольных деревьях сосны крени от 3,3 до 19 %, а в искривленных деревьях – уже до 67 %.

При образовании сжатой древесины резко увеличивается ширина годичного слоя за счет прироста поздней древесины. Соответственно, повышаются плотность (на 15...40 %) и твердость и уменьшаются водопоглощение и проницаемость. Трахеиды приобретают округлую форму в поперечном сечении, что приводит к образованию крупных межклетников. Длина трахеид уменьшается на 10...40 %, а толщина их стенок увеличивается в 2 раза. В клеточных стенках отсутствует слой S_3 . Угол наклона целлюлозных фибрилл к оси волокна в слое S_2 увеличивается до 30...50°. Массовая доля целлюлозы снижается на 10...25 %, уменьшается ее степень кристалличности. В лигнине повышается содержание *n*-гидроксифенилпропановых единиц, он становится более конденсированным. Массовая доля лигнина возрастает на 30...40 %.

У лиственных пород, наоборот, реактивная древесина образуется в зоне растяжения, т.е. в верхней части, и называется тяговой древесиной. Обычно, тяговая древесина встречается в меньших объемах в древесине лиственных, чем сжатая у хвойных. В месте ее образования расширяются годичные слои, увеличивается доля волокон в древесине и уменьшается доля сосудов. Длина волокон повышается, ширина их становится меньше, а стенки утолщаются.

Сосуды становятся мелкими. В результате повышается плотность древесины (на 10...30 %) и уменьшаются водопоглощение и проницаемость.

Утолщение стенок волокон происходит из-за образования мощного желатинозного слоя, прилегающего к полости. В зависимости от породы этот слой может быть в дополнение к существующим обычно слоям, либо вместо слоя S_2 или S_3 . Так же как и S_2 желатинозный слой состоит из концентрических ламелл с повышенным содержанием целлюлозы (массовые доли гемицеллюлоз и лигнина составляют несколько процентов), имеющей более высокую степень кристалличности. Целлюлозные фибриллы в слое идут параллельно оси волокна.

Другим существенным пороком древесины являются сучки – основания ветвей, заключенные в древесине ствола. Обычно, они имеют более высокую плотность по сравнению с нормальной древесиной и, соответственно, более высокую твердость. Особенно отличается повышенной твердостью древесина темных сучков. Эти сучки содержат значительно больше экстрактивных веществ, чем светлые, которые по цвету не отличаются от окружающей древесины. Незаросшие открытые сучки легко поражаются грибами. По степени поражения грибами различают загнившие, гнилые (гниль занимает уже более трети площади поперечного разреза сучка) и табачные сучки. У табачных сучков древесина превратилась в рыхлую массу бурого или белесого цвета. Наличие табачных сучков считается признаком внутренней гнили в круглых лесоматериалах.

Пороки формы ствола, например кривизна, затрудняют переработку круглых материалов. Овальность ствола является, кроме того, признаком присутствия реактивной древесины.

2. КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ НА ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ ПРЕДПРИЯТИЯХ

Первичная продукция предприятий целлюлозно-бумажной промышленности – волокнистые полуфабрикаты, бумага и картон. Волокнистые полуфабрикаты производят из волокнистого сырья растительного происхождения. Это сырье может быть первичным или вторичным. Первичное волокнистое сырье подразделяют на древесное и недревесное. К вторичному сырью относят макулатуру, т.е. бумажные и картонные отходы и отслужившие свой срок изделия из бумаги и картона. Соответственно, волокнистые полуфабрикаты по исходному сырью можно разделить на древесные, недревесные и регенерированные.

Бумага и картон представляют собой листовые материалы, производимые по особой технологии, включающей получение водной волокнистой суспензии из предварительно размолотых в воде волокнистых полуфабрикатов растительного происхождения с разного рода добавками или без них, формование полотна из волокнистой суспензии и его обезвоживание. Отличают бумагу от картона по массе листа площадью 1 м^2 и его толщине (у картона обычно больше 250 г/м^2 и более $0,5 \text{ мм}$, соответственно). Однако, такое разделение условно, в некоторых случаях учитывают предназначение материала и его свойства.

Термин «бумага» можно использовать как общий термин для материалов в виде сплошного листа или полотна, получаемых осаждением растительных, минеральных, синтетических волокон или их смесей из жидких суспензий на соответствующих формующих устройствах с добавлением или без добавления других веществ. Следует отметить, что минеральные и синтетические волокна придают специфику как свойствам листового материала, так и его технологии, и составляют незначительную часть общего выпуска бумаги и картона. Кроме того, существует, так называемый, сухой метод формования листового материала из волокон.

В таблице 4 приведены данные мировой статистики по целлюлозно-бумажной промышленности, из которых следует, что отрасль динамично

развивается. Древесные волокнистые полуфабрикаты продолжают оставаться основным видом волокнистых полуфабрикатов, производство которых растет, несмотря на значительное уменьшение их доли в общем объеме производимых полуфабрикатов (61,2 % в 1990 г. и 49,0 % в 2005 г.). Недревесное сырье, ежегодные потенциальные ресурсы которого оцениваются в 1 млрд. т, используется очень ограниченно.

Постоянный рост производства бумаги и картона обеспечивается, преимущественно, за счет увеличения переработки макулатуры. Однако, каждый процент повышения степени регенерации макулатуры резко повышает затраты на ее сбор, сортирование и утилизацию, что может повлиять на темпы прироста ее использования в ЦБП. По некоторым оценкам, в целом по миру, сложится следующая структура потребления макулатуры: 50 % на производство бумаги и картона, 25 % как биотопливо и 25 % пойдет на

Таблица 4. Производство волокнистых полуфабрикатов, бумаги и картона (млн. т)

Продукция	1990 год	2000 год	2005 год
Волокнистые полуфабрикаты,			
всего,	253,6	309,9	354,8
в т. ч. древесные,	155,1	165,4	173,8
недревесные,	15,3	19,3	17,3
регенерированные*	83,2	125,2	163,7
Бумага и картон	240,1	319,8	354,1

*макулатура, использованная в производстве бумаги и картона

захоронение свалках. В настоящее время доля используемой в ЦБП макулатуры уже составляет 46,2 %.

Таким образом, тенденция увеличения производства древесных волокнистых полуфабрикатов, по-видимому, сохранится. Дополнительное

количество древесины ЦБП будет получать, главным образом, в виде древесных отходов и древесины с лесных плантаций.

2.1. Древесные волокнистые полуфабрикаты

Волокнистые полуфабрикаты классифицируют по характеру воздействия на древесину в процессе их производства. Мировая статистика выделяет химическую (chemical pulp), полухимическую (semi-chemical pulp) и механическую массы (mechanical pulp), что полностью соответствует принятой у нас в стране классификации волокнистых полуфабрикатов на техническую целлюлозу (целлюлозу), полуцеллюлозу и механическую массу.

Целлюлоза представляет собой волокнистый полуфабрикат, получаемый делигнификацией измельченной древесины в процессе, называемым варкой целлюлозы. При варке древесина подвергается воздействию водного раствора химических реагентов при повышенной температуре. Сетчатая структура лигнина при этом разрушается, в нем появляются гидрофильные ионогенные группы, что и обеспечивает растворение лигнина. В ходе варки полностью разрушается межклеточное вещество, соединяющее соседние клетки, и древесина разделяется на отдельные волокна. Кроме того, происходит удаление лигнина из стенок волокон, что повышает их гибкость и степень набухания в воде и улучшает фибриллирование при последующем размоле в процессе приготовления бумажной массы.

В промышленности для производства целлюлозы используют различные варианты сульфатного и сульфитного методов варки. Полученный после варки волокнистый полуфабрикат называется небеленой целлюлозой. В нем всегда содержится небольшое количество, так называемого, остаточного лигнина. Качество этого волокнистого полуфабриката оценивают по степени

удаления лигнина и прочностным характеристикам изготовленных из него отливок – бумагоподобных изделий, получаемых по стандартной методике на специальных аппаратах.

В современных схемах производства бленой целлюлозы после варки проводят дополнительную делигнификацию с помощью кислородно-щелочной обработки. При этом удаляется более 50 % остаточного лигнина. Затем волокнистая масса идет на отбелку. Цель отбелки – удаление остаточного лигнина и улучшение оптических характеристик волокнистого полуфабриката. На стадиях отбелки целлюлозу обрабатывают разными реагентами и промывают. Качество бленой целлюлозы определяется ее прочностными и оптическими характеристиками. Кроме того, учитывают использованные при отбелке реагенты. Так, выделяют бленую целлюлозу, полученную без использования молекулярного хлора, или ECF-целлюлозу (Elemental Chlorine Free), и бленую целлюлозу, полученную без хлорсодержащих реагентов, или TCF-целлюлозу (Total Chlorine Free).

Целлюлоза для химической переработки – особый вид волокнистого полуфабриката, из которого должны быть удалены все нецеллюлозные примеси. Поэтому стадии отбелки дополняются облагораживанием целлюлозы обработкой растворами щелочи. Иногда такую целлюлозу, в отличие от бленой, называют облагороженной. За рубежом сохранился термин «растворимая целлюлоза» (dissolving wood pulp), поскольку химической переработкой получают производные целлюлозы, растворяющиеся в традиционных растворителях, что и используют для производства материалов и изделий на основе целлюлозы. Качество целлюлозы для химической переработки определяется ее химической чистотой, реакционной способностью и степенью полимеризации.

Полуцеллюлозу также получают делигнификацией в процессе варки. Однако, достигаемая при этом степень делигнификации невелика, межклеточное вещество полностью не разрушается, и для разделения массы на отдельные волокна требуется дополнительный механический размол.

Термин «механическая масса» объединяет волокнистые полуфабрикаты высокого выхода (85...98 %), в производстве которых основная роль в разделении древесины на волокна отводится механическому размолу. Удельный расход электроэнергии на эти цели обычно превышает 1200 кВт•ч/т.

Важное значение при механическом размолу древесины имеют релаксационные состояния ее структурных полимеров, определяющие деформационные характеристики отдельных слоев стенок волокон и древесины в целом. До 70-х годов прошлого столетия для размолу древесины использовали только дефибреры. В дефибрерах древесина перерабатывается в виде балансов. В создаваемых при этом режимах нагрева и деформации древесина ведет себя как жесткий полимерный композит со случайным характером разрушения. В результате получается древесная масса, содержащая много костры (неразделенных пучков волокон) и обрывков волокон, и способная выполнять роль наполнителя в композиции с другим волокнистым полуфабрикатом. Качество такой древесной массы определяется ее фракционным составом.

С созданием дисковых мельниц (рафинеров) для размолу измельченной древесины появилась возможность быстро и равномерно прогреть и обрабатывать химическими реагентами эту измельченную древесину перед размолом. Для влагонасыщенной древесины (влагосодержание более 25 %) вплоть до температуры размягчения лигнина жесткость материала определяет лигнин, которого много и в сложной срединной пластинке и во вторичной стенке древесных волокон. Выше этой температуры жесткость древесины определяется целлюлозой, т.е. вторичной стенкой древесных волокон. Нагревая древесину выше температуры размягчения увлажненного лигнина (~115 °С), делают пластичной сложную срединную пластинку, которая и будет, в первую очередь, разрушаться при размолу. Химическое модифицирование лигнина повышает пластифицирующее действие воды. Кроме того, с помощью достаточно сильного химического воздействия можно частично разрушить сетчатую структуру лигнина, значительно уменьшив его

жесткость и прочность, что облегчит при размоле деструкцию сложной срединной пластинки и отделение ламелл слоя S_1 , а также фибриллирование слоя S_2 .

Таким образом, по характеру воздействия на древесину при производстве механической массы можно выделить четыре типа полуфабрикатов:

- древесная масса (размол на дефибрерах или рафинерах);
- термомеханическая масса (комбинация контролируемого нагрева древесины и размола: предварительный нагрев щепы с последующим размолом при повышенной температуре, контролируемый нагрев балансов в зоне дефибрирования и т.п.);
- химико-термомеханическая масса (комбинация относительно слабой химической обработки, контролируемого нагрева и размола при повышенной температуре);
- химико-механическая масса (комбинация химической обработки с размолом).

Регенерированные волокнистые полуфабрикаты производят из макулатуры, распуская ее на отдельные волокна. Важными подготовительными операциями являются сбор и сортирование макулатуры. Различают белые (графические виды виды бумаги, т.е. бумаги для фиксирования информации) и бурые сорта макулатуры (упаковочные виды бумаги и картона и т.п.). После роспуска макулатуры в разбивателях барабанного типа образующуюся волокнистую массу очищают от посторонних примесей, удаляют из нее типографскую краску и сортируют на длиноволокнистую и коротковолокнистую фракции. Дополнительное диспергирование при высокой концентрации массы (25...35 %) и повышенной температуре (60...120 °С) применяют для удаления загрязняющих частиц и дезактивации микроорганизмов, а также для перемешивания с отбеливающими реагентами. Отбелка регенерированных волокнистых полуфабрикатов пероксидом водорода или дитионитом натрия проводится при их

использовании в производстве бумаг для печати и письма и санитарно-гигиенических бумаг и изделий.

В таблице 5 приведены данные по мировому производству древесных волокнистых полуфабрикатов. Основным полуфабрикатом является беленая

**Таблица 5. Производство древесных волокнистых полуфабрикатов
(млн. т)**

Волокнистый полуфабрикат	1990 г.	2000 г.	2005 г.
Сульфатная целлюлоза, всего,	96,58	114,05	121,20
в т.ч. небеленая	35,59	34,83	33,61
беленая	60,99	79,22	87,59
Сульфитная целлюлоза, всего	8,78	5,73	5,25
в т.ч. небеленая	3,23	1,55	1,07
беленая	5,55	4,19	4,18
Полуцеллюлоза	8,00	6,57	8,80
Механическая масса	36,92	36,39	35,56
Целлюлоза для химической переработки	4,47	2,67	3,03
Итого	154,75	165,41	173,84

сульфатная целлюлоза, производство которой постоянно растет. Эту тенденцию можно объяснить тем, что этот полуфабрикат по своим характеристикам незаменим для производства высококачественных видов бумаги, и, кроме того, его добавление к регенерированным волокнистым полуфабрикатам расширяет область их применения. Производство остальных полуфабрикатов стабилизировалось на определенном уровне, удовлетворяющем, по-видимому, существующие в них потребности.

2.2. Производство волокнистых полуфабрикатов

Древесное сырье на предприятия ЦБП поступает в хлыстах (до 25 м) и сортиментах (балансах – 1,2...6,5 м) с толщиной в верхнем отрубе 60...240 мм, а также в виде технологической щепы из отходов лесозаготовок, лесопиления и деревообработки (на некоторых предприятиях используют древесные опилки и дровяную древесину). Общая схема переработки древесины в процессах производства волокнистых полуфабрикатов изображена на рисунке 1. Технология волокнистого полуфабриката будет определять свойства (качество) целевого продукта, его выход и, соответственно, количество и состав образующихся побочных продуктов.

2.2.1. Подготовка древесины

Основные подготовительные операции включают в себя отделение коры (окорка древесины) и измельчение древесины (распиловка до требуемой длины баланса и получение щепы необходимых размеров). При отделении коры используется разница в физико-механических характеристиках древесины и коры. На этот процесс сильно влияет влажность коры: при влажности 40...45 % кора отделяется очень трудно, а уже 50...55 %-ной влажности достаточно для хорошей окорки. Кору можно отделять трением балансов друг о друга или механическим воздействием на поверхность индивидуального баланса. Из разработанного для этих вариантов оборудования наибольшее распространение получили, соответственно, окорочные (корообдирочные) барабаны и кулачковые роторные станки.

При окорке происходит потеря древесины (в барабанах до 1,5...8 %, в роторных станках до 0,5...7 %). Потери древесины, в первую очередь, зависят от породы и качества балансов и способа окорки. Так, например, окорочные барабаны могут быть для мокрой, полусухой и сухой окорки. При мокрой окорке потери древесины, обычно, не превышают 1,5 %, тогда как при сухой окорке эти потери увеличиваются в 2 раза и более. Однако, при мокрой окорке потребление воды, а, соответственно, и объем стоков, порядка 10 м³ на кубометр древесины. Жидкие отходы окорки будут загрязнены мелкими твердыми частицами и растворенными веществами, главным образом, фенольной природы, что потребует организации их очистки. При полусухой окорке удельный расход воды можно сократить до 2...3 м³ и менее. Сухая окорка не дает мокрых отходов. Используемое при этом небольшое количество воды в виде пара (0,025...0,055 м³/м³ древесины) лишь на 1,0...1,5 % повышает влажность коры, что не затрудняет последующую утилизацию отходов окорки. В результате, в настоящее время наибольшее распространение получила сухая окорка.

На потери древесины также влияет требуемая степень удаления коры. Полное удаление коры приводит к значительным экономически неоправданным потерям древесины, поэтому в древесине, идущей на химическую переработку допускается наличие некоторого количества коры, содержание которой регламентируется в зависимости от конечного продукта. Так, содержание коры в балансах для производства дефибрерной древесной массы не должно превышать 2...5 %, а в технологической щепе для производства механической массы для бумаг с ограниченной сорностью уже не более – 1,0 %. Технологическая щепа для сульфитной целлюлозы должна

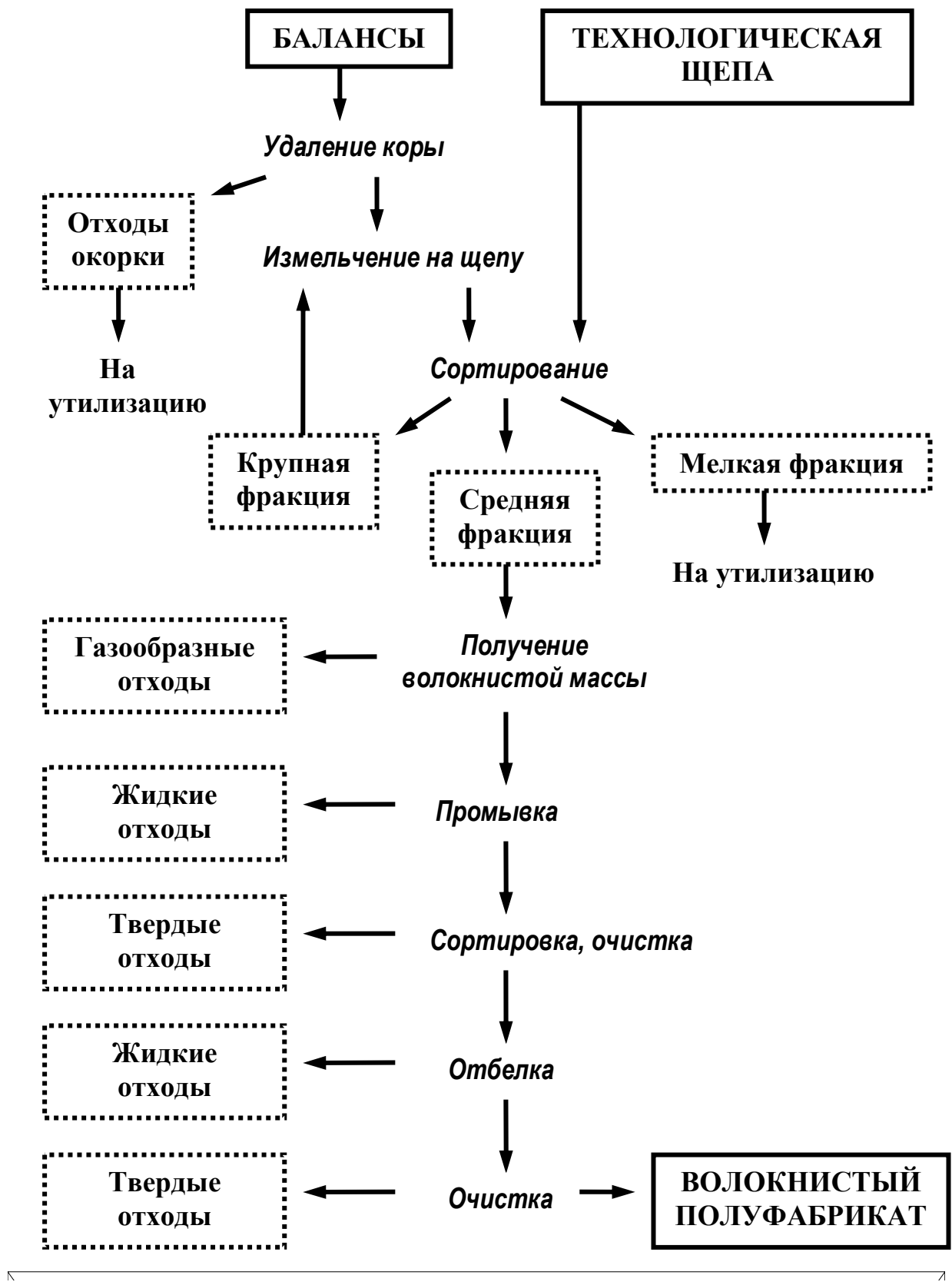


Рис. 1. Основные стадии производства древесных волокнистых полуфабрикатов

содержать не более 1,0 % коры, для сульфатной и бисульфитной – 1,5 %, для полуцеллюлозы – 3,0 %. В гидролизных производствах при получении этанола, дрожжей, фурфурола и глюкозы допускается содержание коры в технологической щепе до 11 %, тогда как в производстве ксилита доля коры ограничивается 3 %. На предприятиях фурфурольно-дрожжевого профиля, использующих двухфазный режим гидролиза, доля коры в щепе также не должна превышать 3 %. В технологической щепе, идущей на производство древесноволокнистых и древесностружечных плит, может содержаться до 15 % коры.

После удаления коры балансы измельчают до размеров технологической щепы на дисковых рубительных машинах. Размеры щепы задаются при этом шагом рубки, т.е. длиной щепы. При длине щепы 25...30 мм получают измельченную древесину примерно следующего фракционного состава:

- крупная фракция (щепа толщиной до 15 мм и более
и длиной до 100 мм и более)..... 1...3 %
- толстая фракция (щепа толщиной 7...10 мм)..... 10...30 %
- кондиционная фракция (нормальная и мелкая щепа)..... 60...85 %
- опилочная фракция..... 2...5 %.

Куски древесины крупной фракции совершенно непригодны для дальнейшей переработки, а опилочная фракция обогащена частицами сильно измельченной древесины, коры, гнили и минеральными примесями. Поэтому полученную после рубки щепу сортируют, отделяя крупную и мелкую фракции. Крупную фракцию дополнительно измельчают, а мелкую отправляют на утилизацию. К недостаткам такой схемы сортирования следует отнести потери древесины (до 3 %) из-за попадания в мелкую фракцию кроме опилок мелкой щепы (до 30...50 %) и присутствие в щепе, поступающей на переработку, толстой фракции.

Толстую щепу трудно быстро и равномерно прогреть и обработать раствором химических реагентов, она труднее подвергается химической

переработке. Транспорт химических реагентов в щепу происходит при пропитке щепы раствором реагентов (движущие силы – разница давления и капиллярная пропитка) и со значительно меньшей скоростью в результате диффузии реагентов из раствора в древесину. Способность древесины пропускать жидкости или газы под давлением – проницаемость – вдоль волокон (по длине щепы) намного выше проницаемости в поперечном направлении. При пропитке щепа быстро заполняется раствором реагентов по водопроводящим тканям, особенно у лиственных пород. При подъеме температуры реагенты, находящиеся в клеточных стенках древесины, вступают в химические реакции. Их концентрация в древесине уменьшается. Из раствора в насыщенную жидкостью щепу реагенты будут поступать только за счет диффузии. Скорость диффузии не зависит так сильно, как пропитка, от направления в щепе, поскольку для полимерных материалов древесины, находящихся в высокоэластическом состоянии, ее значение примерно такого же порядка, как и для жидкости. В результате критическим размером для поступления реагентов в массу щепы становится ее наименьший размер, т.е. толщина щепы. Установлено, например, что для равномерной делигнификации при сульфатной варке толщина щепы должна быть не более 5 мм.

Современные схемы сортирования щепы включают сортирование по толщине щепы. Отделяемую толстую фракцию затем дополнительно измельчают в специальных устройствах. Также предусмотрено отделение кондиционной мелкой щепы от опилочной фракции. В результате доля опилочной фракции сокращается до 2 %.

Следует отметить, что сокращение шага рубки уменьшает долю толстой фракции. При этом толстая фракция обогащается сучковой древесиной, так как сучки препятствуют расщеплению древесины. Уменьшение длины щепы до 20 мм снижает долю толстой фракции до 6...10 %, при этом она на 90 % состоит из сучковой щепы. Такую толстую фракцию можно дополнительно измельчать или использовать как биотопливо.

Опилки, образующиеся после распиловки древесины (до 0,3 % перерабатываемой древесины) и рубки щепы (до 3 % древесины) утилизируют как биотопливо либо непосредственно на целлюлозном предприятии, либо организуя производство топливных брикетов, гранул, пеллет. При наличии потребителей сфера применения опилок может быть расширена за счет производства строительных материалов, материалов для мебельной промышленности, деталей машин и механизмов, использования для сельскохозяйственных нужд и т.д.

Так, например, опилки используют в качестве выгорающей добавки в производстве кирпича (до 4 м³ на тонну кирпича), что сокращает производственный цикл выпуска кирпича, уменьшает его массу, улучшает механические и теплоизоляционные характеристики. Опилки находят применение в производстве древесных композиционных материалов. Так, опилки в качестве наполнителя используют в составе (55...75 %) древесных пресс-масс вместе с синтетическим связующим для изготовления различных деталей машин и механизмов и технологической оснастки методом горячего прессования. Без синтетических связующих из опилок при повышенных температуре и давлении получают, так называемые, пьезотермопластики для замены традиционных древесных материалов в строительстве и производстве мебели. Древесно-минеральные композиционные материалы на основе минеральных вяжущих веществ с измельченной древесиной в качестве наполнителя отличаются достаточно высокой прочностью при малой средней плотности. Эти негорючие, биостойкие и нетоксичные материалы находят применение в строительстве. Опилки используют для производства таких древесно-минеральных композиционных материалов, как гипсоопилочные блоки, ксилолит, опилкобетон и строительный брус. Опилки применяют и при производстве древесностружечных плит.

2.2.2. Производство сульфатной целлюлозы

Традиционная сульфатная варка целлюлозы проводится водными растворами гидроксида и сульфида натрия (белый щелок) при (165...178 °С) в варочных котлах непрерывного и периодического действия. Древесная щепка пропитывается варочными реагентами, нагревается и подвергается варке. Делигнификация зависит от концентрации гидроксид- и гидросульфид-ионов и температуры.

При варке в лигнине деструктируются простые эфирные связи:

- б—О—4 в фенольных структурных единицах лигнина;
- в—О—4 в фенольных и нефенольных структурных единицах;
- метиларильная простая эфирная связь метоксильных групп лигнина.

Расщепление б- и в-эфирных связей приводит к деструкции лигнина и его переходу в варочный раствор в виде тиолигнина – лигнина, содержащего сульфидную серу (до 5 %). Высокая температура варки (~175 °С) способствует отщеплению основной массы этой серы в виде элементной серы, т.е. в ходе варки происходит окисление серы. Расщепление метиларильных простых эфирных связей приводит к образованию метанола и большого количества летучих дурнопахнущих серосодержащих соединений (метантиол, диметилсульфид, диметилдисульфид).

Полисахариды в условиях сульфатной варки подвергаются деполимеризации, окислению, и, в некоторой степени, гидролизу. Деградация в результате окисления и гидролиза уменьшает степень полимеризации полисахаридов и приводит к их потерям из-за растворения образующейся низкомолекулярной фракции в щелочном растворе. Деполимеризация с отщеплением редуцирующих концевых звеньев увеличивает потери углеводной части, в том числе и самой целлюлозы. При этом из волокнистого полуфабриката теряются водорастворимые полисахариды, практически весь глюкоманнан, до 10 % целлюлозы. Ксилан по ряду причин отличается

повышенной устойчивостью к деполимеризации, но его фракция, обогащенная звеньями глюкуроновой кислоты, хорошо растворяется. Затем в ходе варки из-за частичного отщепления этих звеньев и понижения концентрации щелочи ксилан переосаждается на волокна. В результате происходит перераспределение ксилана по поперечному сечению волокон и сохраняется более половины ксилана исходной древесины.

Для уменьшения потерь углеводов от деполимеризации применяют полисульфидную варку – сульфатная варка с серой в виде полисульфида (Na_2S_x , где $x \geq 2$). Полисульфидная сера окисляет редуцирующие концевые звенья полисахаридов, восстанавливаясь при этом до сульфидной (1 % полисульфидной серы в белом щелоке повышает выход целлюлозы на 1,2...1,3 %). При варке с антрахиноном наряду с увеличением скорости делигнификации также повышается выход (на 1,5...2,0 %), так как восстановление антрахинона редуцирующими звеньями полисахаридов – важное условие для окислительно-восстановительных превращений лигнина и катализатора. Непрерывные изотермические варки с одинаковой температурой по всему варочному котлу позволили уменьшить температуру варки на 10 °С, что улучшило селективность делигнификации и повысило выход. Непрерывная сульфатная варка также улучшается в технологии “LO SOLIDS”, по которой в варочном котле поддерживается низкая концентрация растворенных продуктов деструкции древесины.

Продукты деструкции углеводов в варочном растворе представлены, в основном, кислотами (муравьиная, уксусная, сахариновые, гидроксикарбоновые). Эти кислоты связывают щелочь, повышая ее расход и понижая концентрацию щелочи в варочном растворе.

Экстрактивные вещества древесины перераспределяются между волокном, варочным раствором и газовой фазой. Вещества летучие с паром переходят в газовую фазу, затем их конденсируют и направляют на утилизацию (сжигание, производство сульфатного скипидара, пинена). Кроме того, в газовую фазу переходят и летучие продукты деструкции органических

веществ древесины. Среди них много серосодержащих соединений. Всего с летучими соединениями в ходе сульфатной варки из варочного раствора теряется до 0,5...1,5 кг серы на тонну целлюлозы. Состав и количество веществ, переходящих в газовую фазу, зависят от древесной породы, типа варки (непрерывная, периодическая) и условий хранения древесины.

Скипидар как смесь монотерпеновых углеводов получают из древесины хвойных пород. Выход скипидара-сырца при периодической варке из древесины сосны 8...15 кг/т целлюлозы, ели – 1,5...2,5 кг/т целлюлозы. Он сильно загрязнен летучими сернистыми соединениями (8...15 %), которые придают ему резкий неприятный запах и цвет от желтого до темно-красного. Скипидар-сырец промывают водой или щелочным раствором (при этом удаляется основная масса серосодержащих соединений), а затем очищают ректификацией. После ректификации возможна дополнительная химическая очистка, в очищенном сульфатном скипидаре несколько меняется состав терпенов (повышается доля б-пинена и камфена). При непрерывной варке выход скипидара-сырца понижается на 50...70 %. Очищенный сульфатный скипидар применяется в качестве источника терпенов для химической переработки (производство синтетической камфары, инсектицидов, политерпенов, окситерпеновых смол и растворителей, инициаторов полимеризации, флотационных и смачивающих реагентов, терпинеола, цимола) и как растворитель в лакокрасочной промышленности.

Содержащиеся в газовой фазе летучие продукты деструкции лигнина – метилсернистые соединения обладают очень сильным неприятным запахом, поэтому их улавливают и окисляют (сжигание, каталитическое окисление) или утилизируют (производство одоранта сульфана, диметилсульфида). Одорант сульфан используют для придания характерного предупреждающего запаха природному газу. Он представляет собой метанольный раствор, содержащий 8,2...10,5 % метантиола (метилмеркаптана), 10,0...42,6 % диметилсульфида, 0...6,6 % диметилдисульфида и до 3,4 % скипидара. Диметилсульфид

используют в качестве сырья для производства диметилсульфоксида и диметилсульфона, а также в органическом синтезе.

В варочный раствор переходят продукты деструкции структурных полимеров древесины, водорастворимые соединения, а также основная часть древесных смол. Доля веществ, перешедших в варочный раствор, определяет выход небеленой целлюлозы и зависит от древесной породы и требуемой степени делигнификации. Хвойная сульфатная небеленая целлюлоза для разных областей применения выпускается с выходом: 53...55 % (целлюлоза высокого выхода), 48...50 % (жесткая целлюлоза нормального выхода), 45...47 % (целлюлоза средней жесткости) и 42...44 % (среднемягкая целлюлоза). На отбелку, обычно, идет целлюлоза средней жесткости. Для древесины лиственниц даурской и сибирской ее выход понижается до 36...40 %. Для древесины березы и осины выход повышается до 50...53 %.

После варки полученная волокнистая масса поступает на промывку (рис. 2), затем сортируется и очищается. При сортировании отделяются сучки, непроваренная щепка, пучки волокон. При очистке удаляют частицы, отличающиеся по плотности от волокна (песок, кора и т.п.). Отходы сортирования подвергают размолу и используют в производстве оберточной бумаги или картона.

Сточные воды сульфат-целлюлозного предприятия также подвергают очистке (механической, биологической и физико-химической). Образующийся в первичных отстойниках осадок – скоп, состоящий в основном из волокна, может применяться в составе бетонных, облицовочных и отделочных смесей, теплоизоляционных материалов, волокнистых плит. После биологической очистки сточных вод при их обработке коагулянтами в кислой среде образуется осадок, называемый шлам-лигнином. Одно из направлений его утилизации – компонент буровых растворов.

Регенерация химикатов. При сульфатной варке теряется до половины и более общей массы органических веществ древесины. При этом продукты

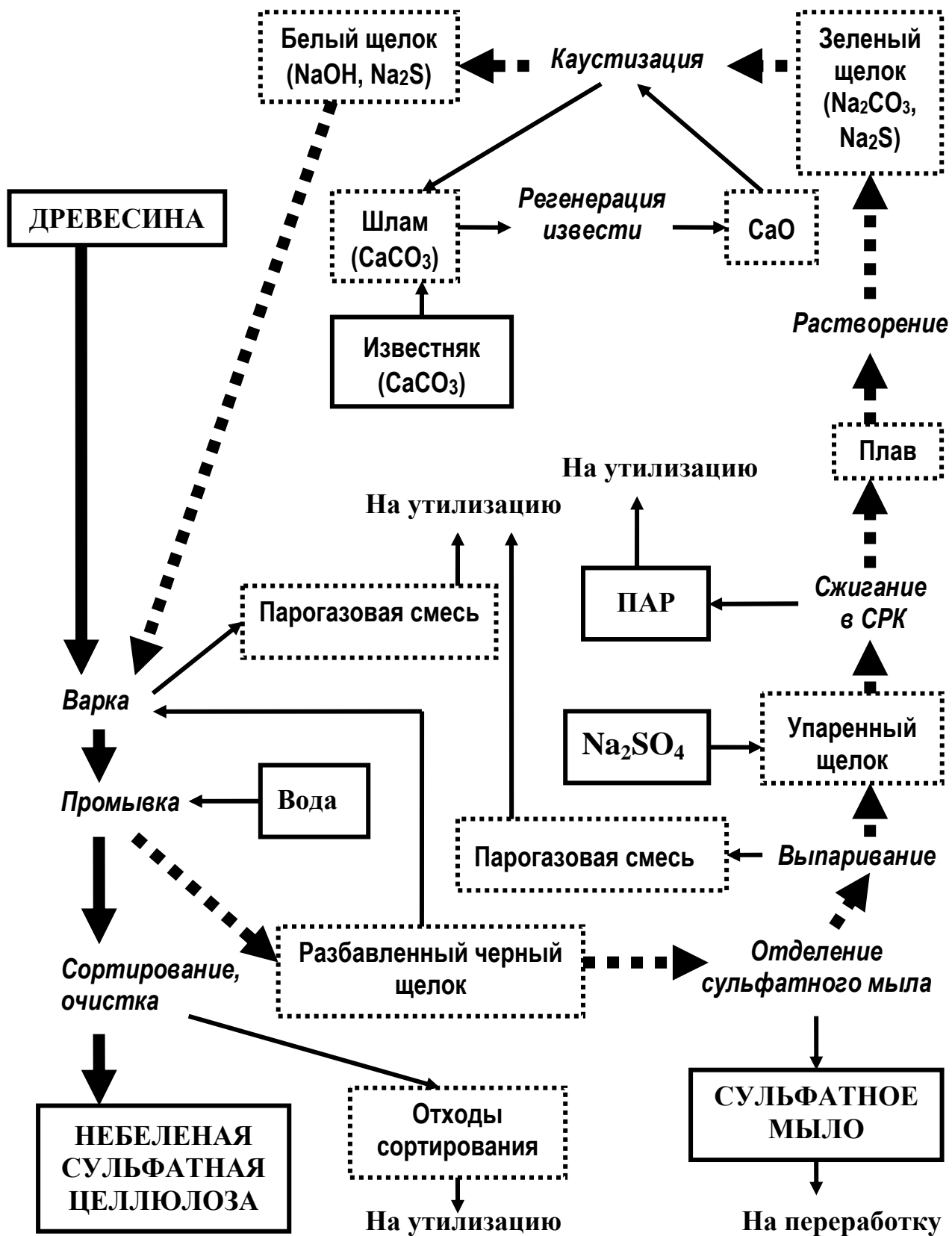


Рис. 2. Структурная технологическая схема производства сульфатной целлюлозы

деструкции лигнина и углеводов связывают значительное количество щелочи, сульфидная сера окисляется и частично теряется с летучими сернистыми соединениями. Действующая на сульфат-целлюлозных заводах схема регенерации химикатов решает проблему утилизации органических веществ черного щелока и регенерации варочных реагентов восстановительным сжиганием щелока в содорегенерационных котлоагрегатах (СРК) с последующей каустизацией (см. рис. 2, на рисунке цикл регенерации химикатов выделен жирными пунктирными стрелками).

После варки волокнистая масса поступает на промывку водой для отделения от волокна черного щелока. Образующийся при этом разбавленный черный щелок с массовой долей сухих веществ 12...17 % не поддерживает горение, необходимо его концентрирование до массовой доли сухих веществ не менее 55 %.

Выпарку щелока затрудняет из-за сильного пенообразования присутствие поверхностно-активных веществ, содержащихся в смоле, эмульгированной в щелоке. Только 1...3% смолистых веществ исходной древесины остается после варки в волокне, остальная часть переходит в варочный раствор. Высшие жирные и смоляные кислоты образуют растворимые натриевые соли, обладающие поверхностно-активными свойствами. Неомыляемые смолистые вещества в условиях варки переходят в щелок в виде частиц коллоидного размера (0,3...0,4 мкм), стабилизированных солями жирных и смоляных кислот. При понижении температуры и разбавлении щелока водой агрегативная устойчивость этой коллоидной дисперсии уменьшается. Частицы агрегируются в частицы с размерами 20...50 мкм, которые при отстаивании разбавленного черного щелока далее укрупняются и в виде хлопьев всплывают на поверхность щелока с образованием пенного слоя. Этот слой отделяют и получают сырое сульфатное мыло.

Подготовка черного щелока к выпариванию включает его укрепление, очистку от мелкого волокна и отделение сульфатного мыла. Укрепляют щелок до

20...24 % с.в. добавлением упаренного щелока. При этом плотность щелока повышается, что улучшает отстаивание и отделение мыла. Мыло собирают как во всех баках щелока на стадии выпарки, так и в специальных мылоотделителях. Существуют разные схемы отделения сульфатного мыла, например, с холодным отстоем укрепленного щелока и горячим отстоем щелока, упаренного до 29 % с.в.

Расход пара на выпарку зависит от числа ступеней выпарной установки (теоретически 1 кг пара выпаривает число кг воды, равное числу ступеней). В современных многокорпусных вакуум-выпарных станциях используют концентраторы и суперконцентраторы, позволяющие повысить концентрацию щелока перед сжиганием до 65...70 % с.в. и 80...85 % с.в., соответственно. При повышении концентрации щелока до 78...80 % прекращаются выбросы сероводорода и уменьшаются выбросы диоксида серы от СРК, степень восстановления сульфата повышается до 96...99 %.

В упаренный щелок перед сжиганием для возмещения потерь щелочи и серы добавляют сульфат натрия, отсюда название способа варки целлюлозы. СРК представляет собой паровой котел, в котором в качестве топлива используют упаренный щелок. Это низкокалорийное топливо (теплотворная способность ~15,1 МДж/кг с.в., тогда как у мазута – 40,5 МДж/кг, у природного газа – 52,3 МДж/кг) с высокими зольностью и коррозионной активностью. Другой особенностью СРК является режим сжигания щелока, организованный таким образом, что кроме горения органических веществ с выделением CO_2 происходит пиролиз органических веществ с образованием углерода. Углерод при 900...1100 °С восстанавливает сульфат и другие соединения серы до сульфида. Выделяющийся CO_2 связывается со щелочью с образованием соды – карбоната натрия. При горении органических веществ щелока выделяется много тепловой энергии, которую и используют для получения пара и электроэнергии. Остаток от сжигания щелока – смесь минеральных солей, главным образом карбонат и сульфид натрия, – в расплавленном состоянии (температура плавления смеси около 800 °С) собирается в низу топки котлоагрегата и в виде плава отводится из

СРК. Затем плав растворяют. Образующийся концентрированный раствор из-за примеси солей железа имеет зеленый цвет, и называется зеленым щелоком. Далее содержащуюся в зеленом щелоке соду подвергают каустизации, т.е. превращают в каустическую соду (гидроксид натрия), добавляя к щелоку оксид кальция. Степень каустизации – 80...85 %. Щелок, содержащий NaOH, а также Na_2S , называют уже белым щелоком и используют для варки.

Каустизация, фактически, осуществляется суспензией гидроксида кальция (гашеная известь), образующейся при контакте оксида кальция (негашеная известь) с зеленым щелоком. Оксид кальция, в свою очередь, получают обжигом карбоната кальция в известерегенерационной печи. Поскольку при каустизации кроме NaOH образуется осадок (шлам) CaCO_3 , то существует цикл регенерации извести, в который для восполнения потерь добавляют известняк (см. рис. 2).

СРК – самое дорогое оборудование сульфат-целлюлозного завода, именно его мощность по сжигаемым сухим веществам часто ограничивает возможности увеличения производства целлюлозы, кроме того, в существующих конструкциях не исключена вероятность взрыва топки из-за попадания воды в плав. В настоящее время ведутся работы по переходу на другие системы регенерации химикатов. Так, например, прорабатываются варианты газификации упаренного черного щелока. В реактор-газификатор подаются щелок и воздух в соотношении, обеспечивающем неполное сгорание органических веществ щелока. При этом сера восстанавливается до сульфидной, а щелочь связывается с CO_2 . Образующуюся смесь солей растворяют с получением зеленого щелока, который перерабатывают по традиционной схеме. Органические вещества щелока в реакторе образуют парогазовую смесь, из которой получают топливный газ. Топливный газ может использоваться не только в паровых котлах и паровых турбинах, но и в газовых турбинах для увеличения производства электроэнергии.

Пиролиз органических веществ черного щелока можно проводить в жидкой фазе при соответствующих температуре (230...370 °С) и давлении. При гидропиролизе черного щелока непосредственно получается раствор

минеральных солей, соответствующий по составу зеленому щелоку. В качестве побочных продуктов образуются уголь, уксусная кислота, различные масла. Уголь можно активизировать или использовать как топливо.

С целью уменьшения нагрузки на СРК предлагается предварительно выделять часть лигнина из черного щелока (подкислением или электролизом). Выделенный лигнин можно использовать как топливо для известерегенерационных печей и корьевых котлов. Существуют варианты его применения в качестве наполнителя в пластмассах, резинах и бумагах, пропитанных смолами, в составе феноло-формальдегидных смол.

Переработка сульфатного мыла. Выход мыла зависит от массовой доли смолистых веществ в исходной древесине и их состава, условий хранения древесины и технологии и аппаратного оформления процесса отделения мыла. При хранении древесины происходит гидролиз жиров с освобождением связанных высших жирных кислот. Ненасыщенные высшие жирные кислоты, главным образом ди- полиненасыщенные, окисляются и разрушаются, особенно при хранении в виде щепы и в летние месяцы. В результате уменьшается смолистость древесины (при хранении в виде щепы за первый месяц можно потерять до 50 % смолы, а при хранении в виде балансов за три месяца теряется только 11 %) и изменяется состав смолы (повышается доля окисленных веществ, смоляных кислот и насыщенных высших жирных кислот).

У нас в стране наибольший выход сульфатного мыла получают при переработке древесины сосны (при смолистости 3 % максимально возможный выход – 120...130 кг на тонну целлюлозы). Сырое сосновое сульфатное мыло состоит наполовину из примерно равного количества натриевых солей высших жирных и смоляных кислот и содержит менее 10 % неомыляемых и окисленных веществ (массовая доля воды – 30...35 %). Она может использоваться как добавка (5...10 %) в композиции хозяйственных мыл и для производства эфиров жирных и смоляных кислот, используемых в качестве смягчителей и пластификаторов, При переработке древесины лиственных пород и ели выход мыла уменьшается в 2...3 раза, и изменяется его состав.

Первичная обработка сульфатного мыла включает в себя его отстаивание для удаления примеси черного щелока, промывку раствором гидросульфата натрия для устранения избыточной щелочности, перемешивание в гомогенизаторе для усреднения по составу, нагрев, обработку горячей водой и фильтрование.

Ценными составляющими сульфатного мыла являются высшие жирные кислоты (поверхностно-активные вещества) и смоляные кислоты (основа канифоли). Их выделяют обработкой серной кислотой с последующим разделением методом ректификации. Сульфатное мыло обрабатывают 30 % H_2SO_4 , отстаивают и отделяют несмешивающийся с водой жидкий слой – талловое масло. Расход серной кислоты можно сократить в два раза предварительной обработкой сульфатного мыла диоксидом углерода. Сырое талловое масло имеет примерно следующий состав:

	хвойное	лиственнное
высшие жирные кислоты	45 %	60...70 %
смоляные кислоты	40 %	—
неомыляемые вещества	8 %	22...27 %
лигнин	1 %	2 %

Оно может быть использовано в качестве флотореагента, олифы для типографских красок темного цвета, для получения смазочно-охлаждающих жидкостей, в мыловарении, в производстве сверхтвердых древесных плит и эмульгаторов буровых растворов. Однако, в современных схемах переработки сульфатного мыла сырое талловое масло разделяют на отдельные более ценные продукты.

На рисунке 3 изображена схема получения талловых продуктов из сырого хвойного таллового масла. Масло предварительно промывают водой

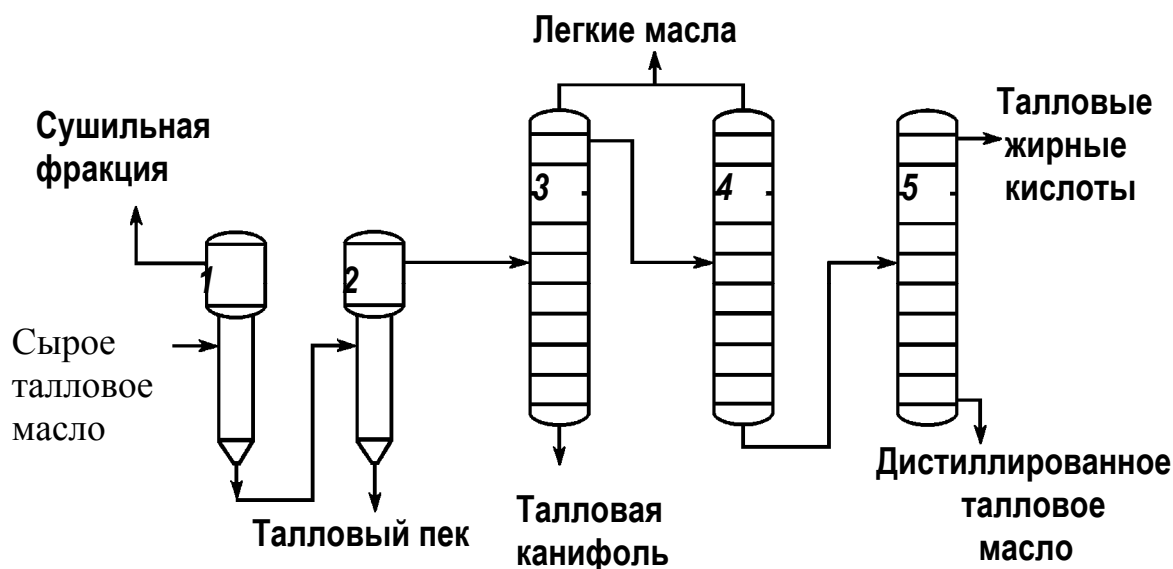


Рис. 3. Схема переработки сырого хвойного таллового масла:

1,2 – испарители; 3,4,5 – ректификационные колонны

для удаления лигнина, неорганических примесей и серосодержащих соединений. Затем масло подвергают сушке, дистилляции и ректификации. Аппаратурное оформление и технологические режимы этих процессов могут отличаться, так как талловое масло содержит много разных трудно отделимых друг от друга продуктов. Эту смесь веществ разделяют на фракции, называемые талловыми продуктами. Для понижения температуры переработки все аппараты работают под вакуумом.

На стадии сушки от масла отгоняют воду и летучие соединения (терпены, терпеновые спирты, серосодержащие соединения). Отделяемая при сушке фракция (сушильная фракция) направляется на сжигание.

Сухое масло из испарителя 1 (рис. 3) идет на дистилляцию, цель которой – максимально полное выделение жирных и смоляных кислот. Смоляные кислоты кипят при более высоких температурах, чем жирные, и для их отгонки температуру в испарителе 2 необходимо повысить до 310...340 °С. При таких температурах жирные и смоляные кислоты подвергаются интенсивным химическим превращениям, что понижает их выход. Поэтому дистилляцию

выгодно проводить в нескольких последовательно соединенных испарителях, сначала при меньшей температуре (260...285 °С), затем при более высокой. В результате можно существенно уменьшить время пребывания кислот при высокой температуре и повысить их выход.

Остаток после дистилляции талового масла – талловый пек содержит до 10...30 % смоляных кислот, 30...40 % жирных кислот, остальное – нейтральные вещества (растворимые в петролейном эфире) – 25...40 % и окисленные вещества (нерастворимые в эфире) – 10...30 %. Выход таллового пека (16...28 %) зависит от древесной породы и технологии дистилляции. Этот талловый продукт используют для проклейки картона и оберточной бумаги, в рецептуре резин и асфальтовых смесей. Его можно сжигать вместе с другими жидкими и газообразными отходами переработки талового масла в специальном котле-утилизаторе, полностью обеспечивая теплом ректификацию. Талловый пек отличается повышенным содержанием (7...14 %) фитостерина и может быть сырьем для их получения.

Дистиллят – перегнанное таловое масло (содержит до 15 % нейтральных веществ) направляют на ректификацию для разделения жирных и смоляных кислот. Фракции выделяют в порядке уменьшения температуры кипения. В канифольной колонне (ректификационная колонна 3) выделяют смоляные кислоты (до 96 %) в виде талловой канифоли. Этот продукт на 80...91 % состоит из смоляных кислот, 5...15 % составляют жирные кислоты, остальное (4...6 %) – неомыляемые вещества. Выход канифоли – 25...35 % от массы таллового масла. Основным потребителем талловой канифоли – бумажная промышленность. Канифоль используют как компонент клея для проклейки бумаги и картона. Кроме того, она находит применение в производстве лаков, полиграфических красок, сиккативов.

Сырые жирные талловые кислоты из канифольной колонны поступают в ректификационную колонну 4, где от них отгоняются нейтральные вещества в виде легких масел (неомыляемых веществ – 32...64 %, жирных кислот – 33...58 %, смоляных кислот – 1...2 %). Фракцию легких масел, выделенную из колонн 3

и 4, – легкое талловое масло (выход 2...5 % от таллового масла) используют в качестве флотореагента, пеногасителя, а также для интенсификации выделения сульфатного мыла из черного щелока. Легкое талловое масло можно подвергнуть дополнительной ректификации для получения талловых жирных кислот марки ПЛ, представляющих собой концентрат пальмитиновой кислоты (40...60 %). Общая доля жирных кислот в этом продукте – 80...85 %. Его используют в производстве линолеума, в составах смазочно-охлаждающих жидкостей, а также для жирования кож. Этот концентрат для получения пальмитиновой кислоты можно очистить кристаллизацией из органических растворителей, либо добавлять к дистиллированному талловому маслу.

Из колонны 4 жирные кислоты направляются для дополнительной очистки в ректификационную колонну 5. Отгоняемая в этой колонне фракция жирных кислот (талловые жирные кислоты) содержит уже 92...94 % высших жирных кислот, и может использоваться в производстве моющих средств, алкидных лаков, полиграфических красок, сверхтвердых древесноволокнистых плит, в качестве флотореагента. Выход талловых жирных кислот – 15...25 % от таллового масла. Фракция жирных кислот, остающаяся после отгона, – дистиллированное талловое масло (выход 10...15 %) содержит помимо жирных кислот 30...50 % смоляных кислот и 6...13 % неомыляемых веществ. Дистиллированное талловое масло используется в лакокрасочной промышленности для получения сиккативов, олиф, лаков и эмалей, в горно-обогатительной промышленности при флотации.

Сырое талловое масло из древесины лиственных пород содержит более 20 % неомыляемых веществ, что делает его малоприспособленным для переработки по традиционным схемам (образуется много пека и затрудняется ректификация). В качестве вариантов переработки такого масла предлагаются окисление, термополимеризация и гидрирование. Кроме того, можно предварительно облагораживать сульфатное мыло, удаляя нейтральные вещества.

Окисление масла проводят кислородом воздуха при 100...150 °С. Окисленное талловое масло предлагают использовать для замены технических

сортов растительных масел и жиров. Его применяют в составе смазочно-охлаждающих жидкостей, в производстве древесноволокнистых плит, в качестве термостабилизатора полимерных композиций на основе поливинилхлорида. Термообработкой под вакуумом при 500...600 К получают полимеризованное талловое масло (смесь ди-, три- и тетрамеров). Его используют в производстве пентафталевых лаков, твердых и сверхтвердых древесноволокнистых плит. Гидрированное талловое масло для замены гидрированного растительного масла в мыловарении можно получать гидрированием водородом на медно-никелевом катализаторе.

Облагораживание сульфатного мыла экстрагированием органическими растворителями снижает содержание нейтральных веществ и позволяет перерабатывать облагороженное сульфатное мыло с получением талловых жирных кислот. Выделенные нейтральные вещества обогащены фитостеринами – ценным сырьем для производства лечебных и косметических препаратов, витаминов и стероидных гормонов. В исходном сульфатном мыле их массовая доля составляет 2,5...6,0 % с.в. Сульфатное мыло смешивают при нагревании с низкомолекулярным алифатическим спиртом. Затем смесь охлаждают для выделения фитостеринов. Фитостерин-сырец выделяют в виде твердой фазы (термин «стерин» происходит от греческого слова, обозначающего «твердый») с выходом 3,0...3,5 % массы сухих веществ сульфатного мыла. От жидкой фазы отгоняют растворитель и получают облагороженное сульфатное мыло.

Фитостерин-сырец, содержащий не менее 50 % стерина, перерабатывают, получая препараты растительных стерина. Основной растительный стерин – в-ситостерин может быть выделен перекристаллизацией в виде препарата в-ситостерина, используемого для синтеза витамина D₅, гормонов и эфиров стерина. Для этих же целей используют очищенный от твердых мыл препарат очищенного фитостерина. Препарат осветленного (обработкой пероксидом водорода) фитостерина применяется в качестве биоактивного эмульгатора в косметической и медицинской промышленности.

2.2.3. Производство сульфитной целлюлозы

Сульфитную варку целлюлозы проводят водными растворами сернистой кислоты и ее солей – оснований. Растворы готовят, абсорбируя газообразный SO_2 раствором основания. В варочном растворе, в зависимости от pH и вида основания, будут присутствовать такие участвующие в химических превращениях лигнина нуклеофилы, как гидратированный диоксид серы ($\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) до pH около 4, гидросульфит-ион (SO_3H^-) до pH около 9 и сульфит-ион (SO_3^{2-}) при pH свыше 4. Кроме того, на характер и степень химического превращения полимеров древесины при $\text{pH} < 7$ влияет концентрация протонов, при $\text{pH} > 7$ – концентрация гидроксид-ионов. Соответственно, различают:

- сульфитную варку (pH 1,5...2,8);
- бисульфитную варку (pH 3.5...5.0)
- нейтрально-сульфитную (в начале варки pH 8...10, к концу варки понижается до 6);
- щелочную сульфитную (в ходе варки pH > 10).

В многоступенчатых (обычно двухступенчатых) варках меняют pH или концентрацию варочных реагентов на разных ступенях.

В кислой среде особую роль играет кислотно-катализируемая сольволитическая деструкция. В лигнине деструктируются связи $\text{C}_6\text{—O}$ с образованием бензильного карбкатиона, взаимодействующего с нуклеофилами варочного раствора. В результате одновременно с деструкцией происходит сульфирование (введение групп SO_3H) лигнина с образованием лигносульфоновой кислоты. В раствор будут переходить фрагменты лигнина в виде солей лигносульфоновой кислоты – лигносульфонатов. в-Эфирные связи в лигнине в этих условиях не деструктируются.

К сожалению, высокие температура и кислотность среды способствуют и реакциям конденсации лигнина, в которых бензильный карбкатион

взаимодействует как с самим лигнином, так и с некоторыми «внешними» нуклеофилами, выступающими в роли сшивающих агентов (ионами тиосульфата, фенольными соединениями резорциновой природы). Взаимодействию с лигнином можно воспрепятствовать, проводя сульфирование лигнина в древесине при температуре ниже температуры размягчения лигнина (~115 °С), т.е. когда структурные звенья лигнина не обладают подвижностью и не могут контактировать с соседними звеньями. Это осуществляют либо медленным подъемом температуры, либо стоянкой при 105...110 °С.

Однако, такие меры не воспрепятствуют взаимодействию бензильных карбкатионов с «внешними» нуклеофилами. Поэтому сульфитная варка имеет ограничения по породному составу исходного сырья. Так, затруднена делигнификация древесины дуба, лиственницы, сосны. В древесине дуба много водорастворимых флавоноидов, сшивающих лигнин. Древесина лиственниц даурской и сибирской содержит много водорастворимых арабиногалактана и дигидрокверцетина. Уже на начальной стадии варочного процесса эти соединения переходят в раствор. Арабиногалактан гидролизует до моносахаридов, которые восстанавливают гидросульфит-ионы до тиосульфат-ионов, сшивающих лигнин. То же самое делает и дигидрокверцетин, окисляясь при этом до кверцетина – слабо растворимого в воде окрашенного соединения, осаждающегося на волокна. В ядровой древесине сосны содержится до 1 % от массы а.с.д. гидроксистильбенов – представителей фенольных соединений резорцинового ряда (пиносильвин и его монометилловый эфир), способных сшивать лигнин.

В условиях сульфитной варки происходит деструкция легкогидролизуемых полисахаридов, что понижает выход целлюлозы из древесины лиственных пород по сравнению с сульфатной варкой. Сама целлюлоза практически не теряется. Выход хвойной сульфитной целлюлозы выше выхода хвойной сульфатной целлюлозы. СП сульфитной целлюлозы обычно несколько выше, чем сульфатной. Однако, СП гемицеллюлоз, сохранившихся в сульфитной целлюлозе примерно в 3 раза меньше, чем в

сульфатной. Это может быть одним из факторов, понижающих прочностные характеристики сульфитной целлюлозы по сравнению с сульфатной.

При гидролизе полисахаридов образуются водорастворимые продукты (декстрины, олигосахариды, моносахариды), которые переходят в варочный раствор. Сложные углеводы в растворе продолжают подвергаться гидролизу. В результате, в отработанном сульфитном варочном растворе углеводы будут находиться, в основном, в виде моносахаридов. Общее содержание углеводов оценивают по массовой доле редуцирующих веществ (2,5...3,0 % для древесины ели и 3,5...4,0 % для древесины лиственных пород).

Поведение экстрактивных веществ при сульфитной варке существенно отличается от их поведения при сульфатной варке. Поскольку в кислой среде омыления не происходит, древесная смола плохо удаляется. Образующаяся в условиях варки коллоидная дисперсия древесных смол агрегативно неустойчива, что приводит к «смоляным затруднениям». Повысить эффективность удаления смолы и ее агрегативную устойчивость можно введением поверхностно активных веществ в варочный раствор.

Вещества, отгоняемые с паром в ходе сульфитной варки из древесины хвойных пород, представлены, в основном, производными монотерпенов с небольшой примесью метанола, уксусной и муравьиной кислот, фурфурола. В условиях сульфитной варки монотерпены подвергаются существенным химическим превращениям, окисляясь, главным образом, в *n*-цимол (4-изопропил-1-метилбензол). Это ароматическое соединение отрицательно влияет на сульфитную варку (увеличение образования «вредной смолы», ускорение разложения гидросульфита), поэтому его необходимо отделять от паров сдувок, идущих на регенерацию варочной кислоты. В то же время, *n*-цимол – ценный продукт, используемый как растворитель и сырье в некоторых химических производствах. Пары сдувок направляют на конденсацию. От образующегося конденсата отделяют не смешивающийся с водой слой, называемый сульфитным маслом, или сырым цимолом. Сырой цимол (выход порядка 1,0...3,5 кг/т целлюлозы) содержит около 15 % примесей (сесквитерпены, борнеол, фурфурол,

кислоты и др.). Очистку этого побочного продукта на сульфит-целлюлозных заводах, обычно, не производят.

После варки целлюлоза проходит стадии промывки, очистки и сортирования (см. 2.2.2), а затем либо направляется на отбелку, либо в небеленом виде используется для производства бумаги и картона. Отработанный сульфитный варочный раствор содержит 8...12 % сухих веществ, примерно 90 % массы которых приходится на органические вещества – продукты переработки древесины. Органические вещества представлены, в основном, углеводами (28...32 % – для древесины хвойных пород и 38...42 % – для древесины лиственных), лигносульфонатами (55...60 % – для хвойных и 38...42 % – для лиственных) и органическими кислотами и их солями (11...12 % – для хвойных и 23...26 % – для лиственных). Органические кислоты – это, главным образом, уксусная кислота, немного муравьиной кислоты, а также производные углеводов (углеводсульфоновые кислоты, альдоновые и уроновые кислоты). Существуют два варианта утилизации этих веществ. Первый вариант включает биопереработку углеводов и органических кислот и производство технических лигносульфонатов, второй – регенерацию варочных химикатов и производство тепловой энергии.

Биохимическая переработка отработанных сульфитных варочных растворов. Питательные среды для микроорганизмов должны иметь определенные физические, физико-химические и химические свойства, поэтому отработанный раствор (рН 1,5...2,0) сначала подготавливают к биопереработке. Подготовка к биопереработке (рис.4) включает в себя:

- 1. Отделение целлюлозных волокон.** С помощью вибросит и фильтров отделяют мелкое волокно и фрагменты волокон, унесенные с раствором при промывке.
- 2. Удаление SO₂.** В колонне десульфитации насадочного или тарельчатого типа раствор, предварительно подогретый до 95...97 °С, обрабатывают паром с температурой до 130 °С для удаления 45...55.% всего SO₂. Кроме удаления свободного и легкоотщепляемого SO₂ в колонне происходит

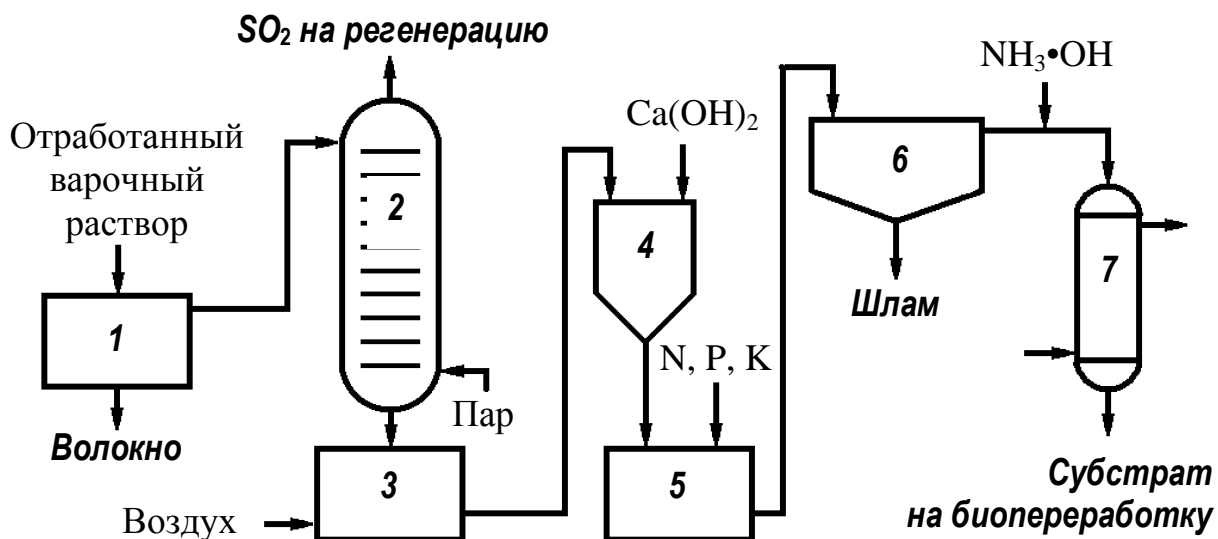


Рис. 4. Схема подготовки отработанных сульфитных варочных растворов к биохимической переработке: 1 – аппарат для отделения целлюлозных волокон; 2 – колонна десульфитации; 3 – аппарат для окисления; 4 – нейтрализатор; 5 – кристаллизатор; 6 – отстойник; 7 – теплообменник

отгонка значительной части фурановых соединений. Из-за удаления SO_2 значение pH раствора повышается, что может существенно ухудшить окисление на следующей стадии. Поэтому на выходе из колонны значение pH раствора не должно превышать 3,0.

3. Окисление кислородом воздуха. Раствор подвергают дальнейшей десульфитации, обрабатывая воздухом при 80...90 °С в специальном аппарате. Наряду с окислением сульфитов окисляются и низкомолекулярные фенольные соединения.

4. Нейтрализация, осветление, добавление питательных веществ. Существует схема двухступенчатой нейтрализации. Сначала раствор в нейтрализаторе обрабатывают известковым молоком (гидроксидом кальция). Катионы кальция связывают сульфат- и сульфит-анионы с образованием малорастворимых солей. Для эффективного осаждения эти соли должны образовать кристаллы с размерами не менее 10...20 мкм.

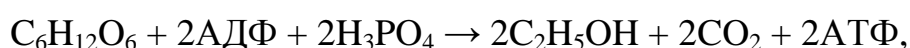
Кристаллизация и созревание кристаллов происходят в отдельном аппарате – кристаллизаторе, в котором раствор выдерживают несколько часов. Кристаллизацию ускоряют подачей в кристаллизатор затравочных кристаллов сульфата кальция, а созревание кристаллов – перемешиванием раствора. Кроме того, в кристаллизатор дозируют соли – источники азота, фосфора и калия.

Из кристаллизатора образовавшаяся суспензия подается в отстойник непрерывного действия или в гидроциклон для осветления (удаления твердой фазы). На второй ступени нейтрализации рН раствора повышают до конечного значения, обычно, аммиачной водой. Биопереработку можно проводить при рН 4,2...4,8. Однако, для ускорения процессов, особенно при повышенном содержании в растворе уксусной кислоты, рН поднимают до 5,0...5,5.

- 5. Охлаждение.** Раствор охлаждают до 35...38 °С, и приготовленный субстрат идет на биопереработку.

Для биопереработки используют микроскопические одноклеточные грибы – дрожжи. Дрожжи хорошо усваивают моносахариды: как гексозы, так и пентозы. Биомасса дрожжей отличается повышенным содержанием белка (до 50 % и более) и витаминов группы В. Выращивание дрожжей на отработанном сульфитном щелоке – один из вариантов производства белка одноклеточных организмов, идущего на кормовые цели (кормовые дрожжи). Для производства кормовых дрожжей используют высокопродуктивные непатогенные виды дрожжей рода *Candida*.

Некоторые виды дрожжей – сахаромицеты (*Saccharomyces*) и шизосахаромицеты (*Schizosaccharomyces*) способны в анаэробных условиях к спиртовому брожению. В отличие от дыхания, при брожении для получения энергии из органического субстрата окислителем служит не кислород, а продукты деструкции органических веществ. Дрожжи при спиртовом брожении утилизируют только гексозы, и процесс может быть описан уравнением:



где АДФ – аденозиндифосфат, АТФ – аденозинтрифосфат.

Таким образом, субстрат, полученный на основе отработанного сульфитного варочного раствора, содержит сбраживаемые (гексозы) и несбраживаемые (пентозы) углеводы. От состава субстрата зависит его биохимическая переработка. Древесина ели даст субстрат, в котором 2/3 биохимически перерабатываемых веществ – гексозы, тогда как у лиственных 85 % массы этих веществ составят пентозы.

Получение технических лигносульфонатов

Технические лигносульфонаты получают концентрированием растворов после стадии получения этанола (сульфитно-спиртовая бражка) или дрожжей (сульфитно-дрожжевая бражка). Сухой остаток (6-9%) сульфитно-дрожжевой бражки состоит в основном из лигносульфонатов, а в сульфитно-спиртовой бражке может содержаться до 1 % пентозных моносахаридов.

В табл. 15.2.24 приведена характеристика технических лигносульфонатов.

Твердые технические лигносульфонаты с содержанием СВ до 76 % получают в прямоточных выпарных аппаратах пленочного типа, в которых они лишь кратковременно подвергаются воздействию повышенной температуры (до 120 °С) и поэтому полностью сохраняют свои свойства.

Для получения порошкообразных лигносульфонатов используют распылительные сушилки, аналогичные сушилкам, применяемым при сушке дымовыми газами кормовых дрожжей. В этом случае контакт с теплоносителем также весьма непродолжителен, и поэтому продукт полностью растворим в воде

Таблица 15.2.24

Характеристика технических лигносульфонатов [6, 27]

Характеристика	Марка					
	А	Б	В	Д	Е	Т
Содержание СВ, масс. %, не менее	47,0	47,0	47,0	46,0	47,0	76,0
Содержание золы в СВ, масс. %, не более	18,0	25,0	22,0	5,0	Не оговаривается	18,0
Содержание нерастворимых в воде веществ, масс. % к общей массе, не более			0,8	0,8	1,3	1,1
рН 20% водного раствора, не менее	4,4	6,0	4,5	4,5	4,0	4,5
Плотность, кг/м ³ , не менее	—	—	1240	Не оговаривается		
Содержание СаО, масс. %, не более	Не оговаривается			0,8	Не оговаривается	
Содержание РВ, масс. % к массе СВ, не более	Не оговаривается			12	Не оговаривается	

Примечание. А — лигносульфонаты с улучшенными связующими свойствами; Б — лигносульфонаты нейтрализованные для производства технического углерода; В — лигносульфонаты общего назначения; Д — аммонийные лигносульфонаты для дубления; Е — лигносульфонаты для цементной промышленности; Т — твердые лигносульфонаты общего назначения.

Одним из перспективных направлений получения технических лигносульфонатов с определенной молекулярной массой и другими заданными свойствами, является их фракционирование и отделение от ненужных компонентов методами ультрафильтрации с применением полупроницаемых мембран.

Высокие поверхностно-активные свойства позволяют использовать лигносульфонаты при производстве цемента, строительных конструкций, при бурении нефтяных и газовых скважин, флотации руд, в текстильной и других отраслях промышленности. Клеящие и вяжущие свойства лигносульфонатов используются для изготовления стержневых и формовочных смесей в литейном производстве; брикетирования комбикормов, угольной и рудной мелочи, чугунной стружки; в производстве картона, древесноволокнистых плит, теплоизоляционных материалов, линолеума, керамических, фарфорофаянсовых и абразивных изделий; в дорожном строительстве и в других областях. Лигносульфонаты используются также для получения катионитов, ком-плексообразователей. Путем окислительной деструкции из лигносульфонатов производят ванилин, а методами химической модификации — дубители и различные ингибиторы [38].

Получение ванилина [27,39]

Из технических лигносульфонатов в ряде стран получают ванилин, широко используемый не только в качестве отдушки в пищевой и парфюмерной промышленности, но также для получения медицинских препаратов и синтеза других соединений [40].

В природе ванилин встречается в значительных количествах (1,2-2,7 %) в плодах тропического растения —

ваниль, откуда его выделяют в промышленных масштабах. Однако экономически целесообразнее его получать окислением лигносульфонатов кислородом в щелочной среде (рис. 15.2.11), и в настоящее время при общем объеме ежегодно производимого ванилина около 6000 т, более 70 % вещества получают из лигносульфонатов [40].

Технологический процесс получения ванилина включает следующие основные операции: 1) окисление лигносульфонатов с получением ванилата натрия; 2) нейтрализация щелочи кислотой с переводом ванилата в ванилин; 3) экстракцию ванилина растворителем (бензол, толуол и др.) с последующей отгонкой растворителя; 4) выделение ванилина из концентрата методом бисульфитации; 5) перевод ванилин-бисульфитного соединения в ванилин; 6) выделение ванилина и очистка его вакуумной перегонкой и кристаллизацией.

Выход ванилина в зависимости от природы лигносульфонатов и условий окисления составляет 6-12 %. В качестве сырья лучше всего использовать лигносульфонаты, полученные из сульфитно-дрожжевой бражки после варки целлюлозы на натриевом основании

4.17. УТИЛИЗАЦИЯ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ

На ряде предприятий отсутствует регенерация химикатов и тепла из отработанных сульфитных и бисульфитных щелоков. Эти щелока после переработки сахаров на спирт и дрожжи содержат, практически, только частично нейтрализованные лигносульфоновые кислоты (лигносульфонаты) и минеральную часть щелока. Лигносульфонаты после выпарки находят применение в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства,

Основные направления использования лигносульфонатов;

Связующие и адгезивы:

- гранулированные корма для скота;
- заменитель фенольных смол;
- связующее для древесностружечных плит;
- связующее рудных пород и почв;
- вспомогательное средство для измельчения и добавка к цементу.

Диспергирующие агенты:

- керамическая промышленность;
- краски;
- инсектициды;
- гербициды;

- пестициды.

Эмульгаторы и стабилизаторы для водно-масляных эмульсий.

Промывочный раствор при бурении нефтяных скважин.

Дубящие агенты.

Получение удобрений.

Производство ванилина (при переработке лигносульфонатов хвойных пород древесины).
Производство сиреневого альдегида (при переработке лигносульфонатов лиственных пород древесины).
Гидрирование сульфитных щелоков или лигносульфонатов с последующим использованием продуктов гидрирования в качестве компонентов моторного топлива.
Плазмохимическое сжигание с утилизацией образующихся газов для производства ацетилена в качестве полупродукта с целью его последующей переработки методами нефтехимии для получения уксусной кислоты и поливинилацетата.
Более подробная информация о свойствах и путях использования лигносульфонатов представлена в работах [14, 28].
Лигносульфонаты выпускаются в жидком, твердом, порошкообразном или гранулированном виде.

4.17.1. ЖИДКИЕ И ТВЕРДЫЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТЫ

Жидкие и твердые технические лигносульфонаты (ЛСТ) в соответствии с ТУ 13-0281036—05-89 выпускаются следующих марок:

Марка А - лигносульфонаты технические натриевые или кальций-натриевые жидкие с улучшенными связующими свойствами, предназначенные в качестве связующего материала для формовочных и стержневых смесей в литейном производстве и производстве огнеупоров; в качестве пенообразователя при кислотном травлении металла.

Марка Б - лигносульфонаты технические натриевые жидкие, нейтрализованные для производства технического углерода.

Марка В - лигносульфонаты технические натриевые или кальций-натриевые и аммониевые жидкие общего назначения: применяются в производстве химических средств защиты растений в качестве диспергатора и стабилизатора суспензий; в литейном производстве; в производстве фанеры и плит; в качестве пенообразователя при кислотном травлении металла, реагента при флотации руд, реагента для бурения нефтяных и газовых скважин, обеспыливающего материала.

Марка Д - лигносульфонаты технические аммониевые для дубильно-экстрактовой промышленности.

Марка Е - лигносульфонаты технические натриевые, кальций-натриевые и аммониевые жидкие для цементной промышленности в качестве разжижителя.

Марка Ж - лигносульфонаты технические аммониевые жидкие для производства древесностружечных и древесноволокнистых плит.

Марка П - лигносульфонаты технические натриевые, кальций-натриевые и аммониевые жидкие для цементной промышленности в качестве пластификатора цемента и бетона.

Допускается применение указанных марок жидких ЛСТ в других отраслях.

Марка Т - лигносульфонаты технические натриевые твердые применяются в тех же отраслях промышленности, что и жидкие лигносульфонаты технические при расходе в 1,5 раза меньше, чем расход жидких лигносульфонатов технических.

Лигносульфонаты технические должны соответствовать требованиям, указанным в таблице 4.103.

Таблица 4.103

Физико-технические показатели лигносульфонатов технических

Наименование показателей	Норма для марок							
	А	Б	В	Д	Е	Ж	П	Т
Массовая доля сухих веществ, не менее	47,0	47,0	47,0	46,0	47,0	47,0	47,0	76,0
Массовая доля золы к массе веществ, %, не более	18,0	25,0	22,0	5,0	—	5,0	-	18,0
Концентрация ионов водорода твора лигносульфоната. ед. рН, не менее	4.4	6.0	4.5	4.5	4.0		4.5	4.5
Предел прочности при растягивающих нагрузках МПа, не менее	0.6	-	0.4	0.54	-	-	-	0.4
Вязкость условная, с, не более	320	-	-	-	-	-	300	-
Массовая доля окиси кальция, не более	-	-	-	0,8	-	-	-	-
Массовая доля редуцирующих веществ к массе сухих веществ, не более	-	-	—	-	-	—	12	—
Массовая доля волокна, %, не	-	-	—	-	-	1,0	-	-

4.17.2. ЛИГНОСУЛЬФОНАТЫ ТЕХНИЧЕСКИЕ ПОРОШКООБРАЗНЫЕ

Лигносульфонаты технические порошкообразные применяются:

- в химической промышленности - в производстве пестицидов и протравителей семян;
- в нефтедобывающей промышленности - для регулирования вязкости буровых растворов и в качестве компонентов гелеобразующих систем для регулирования фильтрационных потоков и ограничения водопритока в процессах, повышающих нефтеотдачу;
- в цементной промышленности - в качестве пластификатора цемента и разжижителя шлама;
- в литейном производстве - как связующие добавки в составе противопопригарных красок.

Показатели качества лигносульфонатов технических порошкообразных должны соответствовать требованиям ТУ 13-0281036-029-94, указанным в табл. 4.104.

Таблица 4.104

Показатели качества лигносульфонатов технических порошкообразных

Наименование показателя	Нормы	
	высший сорт	первый сорт
Внешний вид	мучнистый порошок	
Прет		
Массовая доля основного вещества, % не	71	66

Массовая доля влаги. %. не более	4	8
Предел прочности при растяжении	0,69	0,54
высушенных образцов. МПа (кгс/см ²). не	(7,0)	(5,5)

Для получения порошкообразных лигносульфонатов используют распылительные сушильные установки (рис. 4.56).

Сушилки - щитовой конструкции. Установки состоят из технологических блоков, которые могут быть поставлены самостоятельно. Сборка и сварка отдельных блоков производятся на месте монтажа, Изготовление и поставка установок - в соответствии с техническими условиями.

4.17.3. ГРАНУЛИРОВАННЫЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТЫ

Сотрудниками Дзержинского филиала ЛенНИИХиммаш разработана технологическая линия по производству несслеживающегося гранулированного лигносульфоната [29].

На зарубежных предприятиях осваивается промышленное производство очищенных лигносульфонатов из отработанных сульфитных щелоков с использованием мембранной технологии [30, 31].

В России работы по концентрированию последрожжевой бражки на мембранных установках проводят сотрудники пермского института бумаги АО «Перм НИИБ» [32].

4.16. РЕГЕНЕРАЦИЯ ХИМИКАТОВ И ТЕПЛА ИЗ ОТРАБОТАННЫХ СУЛЬФИТНЫХ И БИСУЛЬФИТНЫХ ЩЕЛОКОВ

4.16.1. НАЗНАЧЕНИЕ ПРОЦЕССА РЕГЕНЕРАЦИИ

В процессе сульфитной, бисульфитной, модифицированной бисульфитной варок в зависимости от выхода целлюлозы в отработанный варочный щелок переходит 40... 55% органических веществ древесины. Вместе с варочными химикатами количество сухого остатка варочного щелока составляет 0.85... 1.4 тонны на тонну воздушно-сухой целлюлозы. Реально в сложившейся структуре использования отработанных щелоков утилизируется не более половины сухого остатка. В это количество входит переработка части сахаров на спирт и дрожжи, использование упаренных щелоков (бражки или барды) в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства, а также сжигание щелоков на ряде сульфитцеллюлозных предприятиях. Остальное сбрасывается на очистные сооружения или непосредственно в водоемы, что вызывает сильное загрязнение окружающей среды. Именно это является основным сдерживающим фактором развития сульфитцеллюлозного производства.

К сожалению, заметного возрастания спроса на концентраты отработанных щелоков не наблюдается. Таким образом, основным путем решения проблемы утилизации отработанных щелоков и снижения загрязнения водоемов является регенерация варочных щелоков с получением тепла и возвратом большей части химикатов в варочный процесс.

Помимо проблем утилизации отработанных варочных щелоков и соответственно снижения загрязнения окружающей среды регенерация щелоков дает значительное количество тепла (от 8 до 15 ГДж/т целлюлозы). Учитывая, что после котлоагрегатов установлены эффективные системы абсорбции, улавливающие диоксид серы на 98...99% и более, значительно снижающие выбросы оксидов азота и полностью исключают выброс пыли (зола), можно считать полученную тепловую энергию практически экологически безопасной (содержание диоксида серы в очищенных дымовых газах в 5... 10 раз меньше, чем в дымовых газах от сжигания мазута или угля).

Кроме того, в варочный процесс возвращается до 80... 90% варочных химикатов, что заметно снижает себестоимость продукции.

4.16.2. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССОВ РЕГЕНЕРАЦИИ ЩЕЛОКОВ НА РАЗЛИЧНЫХ ВАРОЧНЫХ ОСНОВАНИЯХ

В сульфит-целлюлозном производстве России в настоящее время используют в основном три вида варочного основания: натриевое, аммониевое и магниевое.

Кальциевое основание в чистом виде не употребляется уже с конца 80-х годов. На ряде целлюлозных заводов использовалось смешанное кальциево-натриевое или кальциево-аммониевое основание, однако впоследствии на большинстве из них перешли на натриевое, аммониевое или магниевое основания.

С точки зрения регенерации химикатов и тепла из щелоков кальциевое основание наименее подходящее. При сжигании щелоков на кальциевом основании получают только технологический пар. Сера и оксид кальция в печи обычно связываются в виде CaSO_4 . Существовал сложный многоступенчатый способ сжигания кальциевых щелоков с получением CaO и SO_2 . Однако регенерированная зола была сильно загрязнена угольной золой и содержала много сульфата кальция. Способ не получил распространения.

При сжигании щелоков на аммониевом основании регенерируется тепло и сера в виде SO_2 . Аммониевое основание сгорает и не регенерируется. Дополнительным минусом в этом случае является повышенное образование оксидов азота при сжигании аммониевых щелоков за счет так называемых топливных NO_x , поскольку эти щелоки содержат около 2% азота.

Регенерация щелоков на натриевом основании сложна, многоступенчата и очень чувствительна к условиям сжигания щелока. Натриевое основание регенерируется в виде плава, содержащего Na_2S , с последующим переводом его в Na_2CO_3 или в виде золы, содержащей, наряду с содой Na_2CO_3 , сульфат натрия Na_2SO_4 (10...15% от общего содержания натрия). Сера регенерируется в виде сероводорода с последующим сжиганием его в отдельных печах с образованием SO_2 .

Наиболее простым решением проблемы регенерации сульфитных щелоков на натриевом основании является их совместная регенерация с сульфатными щелоками с использованием образующихся регенерированных продуктов в варочном цикле сульфатной варки.

Процесс регенерации химикатов и тепла из отработанных щелоков на магниевом основании является самым простым и надежным. В одном котлоагрегате происходит превращение магниевых щелоков в MgO и SO_2 , т. е. химикаты, которые могут использоваться для приготовления варочных растворов без дополнительной обработки.

15.2.3.6. Регенерация химикатов и тепла из отработанных сульфитных и бисульфитных щелоков [6, 7]

Вместе с варочными химикатами количество сухого остатка варочного щелока составляет 0,85-1,4 т/1 т в.с. целлюлозы. Основным путем решения проблемы утилизации отработанных щелоков и снижения загрязнения водоемов является регенерация варочных щелоков с получением тепла и возвратом большей части химикатов в варочный процесс. Помимо проблем утилизации отработанных варочных щелоков и, соответственно, снижения загрязнения окружающей среды, регенерация щелоков дает значительное количество тепла (от 8 до 15 ГДж/1 т целлюлозы). Учитывая, что после котлоагрегатов установлены эффективные системы абсорбции, улавливающие диоксид серы (на 98-99 % и более), значительно снижающие выбросы оксидов азота и полностью исключают выброс пыли (золы), можно считать полученную тепловую энергию практически экологически безопасной (содержание диоксида серы в очищенных дымовых газах в 5-10 раз меньше, чем в дымовых газах от сжигания мазута или угля). Кроме того, в варочный процесс возвращается до 80-90 % варочных химикатов, что заметно снижает себестоимость продукции.

Процесс регенерации химикатов и тепла из отработанных сульфитных (бисульфитных) щелоков на *магниевом* основании состоит в сжигании упаренного до 55-60 % щелока, отделении золы (в основном MgO) от дымовых газов и получении бисульфитного раствора с использованием полученного MgO и SO_2 , содержащегося в обеспыленных дымовых газах. Степень регенерации серы и оксида магния на предприятиях составляет 70-80 % при степени отбора 90-98 %. Восполнение потерь химикатов производится за счет сжигания серы в кислотном цехе или в МРК, добавлением газообразного или жидкого SO_2 , свежего оксида или гидроксида магния; иногда для этих целей используют сульфат магния.

Наиболее простым способом регенерации химикатов и тепла из отработанных сульфитных и бисульфитных щелоков на *натриевом* основании является совместная регенерация сульфитных и сульфатных щелоков. Поскольку образующийся при сжигании обоих видов щелока плав имеет близкий состав, сульфатный и сульфитный щелок сжигают в одном сорегенерационном котлоагрегате (СРК).

Самостоятельные схемы регенерации натрия и серы условно можно разделить на два типа: окислительное сжигание, когда в продуктах сжигания практически вся сера связана в виде сульфата, и восстановительное сжигание, в результате которого получают плав, содержащий в основном соду и сульфид натрия.

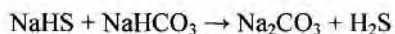
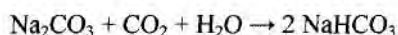
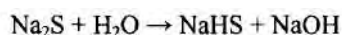
Способ окислительного сжигания «Копеланд» аналогичен способу регенерации магниевых щелоков. Сжигание производится в печи кипящего слоя фирмы «Альстрем» (Финляндия). Образующаяся зола содержит практически один сульфат натрия с примесью со ды. Продукт может использоваться на восполнение потерь химикатов в сульфатном производстве. Фирма рекомендует этот способ при регенерации нейтрально-сульфитных щелоков.

Фирма «Соноко» (США) разработала способ регенерации щелоков моносульфитной варки, который включает окислительное сжигание и превращение в гранулы щелока вместе с гидроксидом алюминия в револьверной печи.

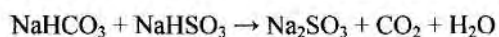
Способы восстановительного сжигания основаны на формировании зоны, в которой сжигание органических веществ идет с недостатком кислорода. Остаток от сжигания (плав) содержит в основном сульфид натрия и соду, или твердый огарок, содержащий углерод и соду.

Способы отличаются, в основном, проведением стадии переработки плава в нужные для сульфитного производства продукты. В качестве примера приводим способ Стура. Осветленный зеленый щелок в реакционной колонне последовательно проходит стадии карбонизации, когда из него удаляется сероводород, и декарбонизации, когда образующийся на предыдущей стадии гидрокарбонат при добавлении гидросульфита образует сульфит натрия и углекислый газ. Сульфит натрия используется для улавливания SO_2 из дымового газа в скруббере СРК с последующей утилизацией полученного сульфит-бисульфитного раствора. Углекислый газ используется на стадии карбонизации. Рассмотренные процессы описываются следующими реакциями.

Зона карбонизации:



Зона декарбонизации:



Сероводород либо сжигается в печи до SO_2 , либо превращается в реакторе Клауса в серу, которая сжигается вместе со свежей серой. Полученный SO_2 идет на получение варочного раствора.

Имеется еще ряд восстановительных способов, основанных на выделении натриевого основания в виде кристаллов карбоната или гидрокарбоната и серы — в виде SO_2 в дымовых газах СРК или сероводорода, который затем сжигается с образованием SO_2 .

Щелока на *аммониевом* основании традиционно сжигались с регенерацией только серы и получением тепла. Регенерация аммониевого основания может осуществляться методом ионного обмена. Сущность нескольких ионообменных способов сводится к пропусканию щелока через колонки с катионитом в H^+ -форме. Наиболее известны способы Эбиперм, Притчард-ОКФ и Притчард-Фрексо. Наряду с ионообменными разрабатываются и электромембранные способы. Электромембранные способы не получили промышленного воплощения. Главными причинами являются высокий расход электроэнергии, отсутствие регенерации серы и проблемы утилизации декатионизированных щелоков.