

Ю.С. ИВАНОВ

**ПРОИЗВОДСТВО СУЛЬФАТНОЙ
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
ЧАСТЬ 1**

Учебное пособие

Санкт-Петербург

2010

Министерство образования и науки Российской Федерации

**Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования**

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

Ю.С. ИВАНОВ

**ПРОИЗВОДСТВО СУЛЬФАТНОЙ
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

ЧАСТЬ 1

Учебное пособие

Санкт-Петербург

2010

ББК 37.185
И201
УДК 676.02(0.75.8)

Иванов Ю.С. Производство сульфатной целлюлозы. Часть 1: учебное пособие / ГОУВПО СПбГТУРП. - СПб., 2010.

В первой части учебного пособия представлены сведения о технической целлюлозе, древесном сырье, его свойствах, подготовке древесины для производства целлюлозы, даны теоретические основы технологического процесса варки сульфатной целлюлозы. Представлены основные типы применяемого оборудования, технологические схемы непрерывного и периодического варочного процесса, а также современные направления их совершенствования.

Пособие предназначено для изучения курсов «Технология целлюлозы» студентами специальностей 240406, 150405, 220301, 080502 очной и заочной форм обучения.

Рецензенты:

Заведующий кафедрой технологии бумаги и картона СПбГТУРП,
д-р техн. наук, проф. А.С. Смолин.

Зам. генерального директора ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт целлюлозно-бумажной промышленности»
канд. техн. наук, проф. И.И. Скопин.

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

- © Иванов Ю.С., 2010
- © ГОУВПО Санкт-Петербургский
государственный технологический
университет растительных полимеров, 2010

Глава 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ТЕХНИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЕ

Понятие о технической целлюлозе

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

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

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

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

Классификация технических целлюлоз по выходу и степени провара

Техническую целлюлозу в промышленных условиях получают путём обработки измельченного растительного сырья различными химическими реагентами при повышенных температуре и давлении. Этот процесс называется варкой. В зависимости от условий и продолжительности обработки варка приводит к получению технической целлюлозы с различным выходом

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

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

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

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

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

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

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

Область применения целлюлозы

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

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

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

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

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

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

Свойства и основные показатели качества технической целлюлозы

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

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

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

растворимых целлюлозах содержание пентозанов должно быть снижено до минимума.

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

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

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

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

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

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

Механические прочностные свойства целлюлозы определяются по стандартным методикам на специальной аппаратуре при постоянных значениях температуры и влажности воздуха. Испытуемые образцы готовят в виде отливок постоянной массы квадратного метра (75 г/м²). Чаще всего определяют следующие механические свойства целлюлозы: сопротивление разрыву (разрывную длину), сопротивление излому, продавливанию и раз-

диранию. Разрывная длина прочных сульфатных целлюлоз может составлять 8000-10000 м, сопротивление излому – 1500-2000 двойных перегибов.

Способность целлюлозных волокон давать прочный лист бумаги зависит от многих факторов: прочности и длины индивидуальных волокон, их гибкости, эластичности, межволоконных сил связи, однородности бумажного листа и др. В производственных условиях развитие прочностных свойств достигается в процессе размола волокон, осуществляемого в присутствии воды. Механические свойства целлюлозы определяются после размола до степени помола 60 °ШР в стандартной аппаратуре.

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

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

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

Способы получения целлюлозы

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

Таблица 1

Способы получения целлюлозы

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

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

Глава 2. ПОДГОТОВКА ДРЕВЕСИНЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ

Древесина как сырье для целлюлозно-бумажной промышленности

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

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

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

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

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

Физические свойства древесины

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Качество и виды сырья для производства целлюлозы

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

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

Подготовка древесины к переработке

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

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

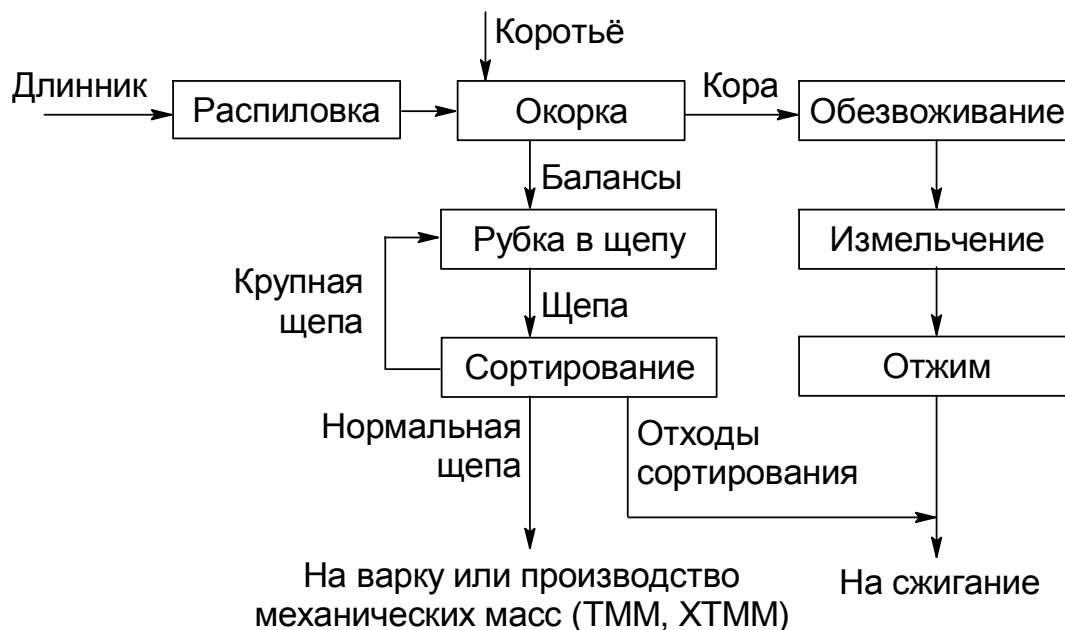


Рис. 1. Схема подготовки древесины

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

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

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

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

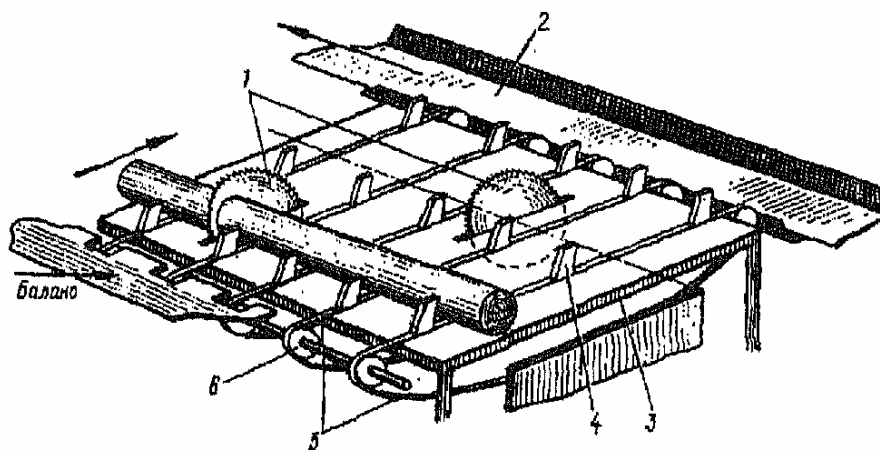


Рис. 2. Устройство многопильного станка:
 1-пилы; 2-продольный транспортёр; 3-наклонная рама; 4-захват; 5-поперечный многоцепной транспортёр; 6-звёздочка

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

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

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

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

пы барабанов: барабаны мокрой окорки; барабаны полусухой окорки; барабаны сухой окорки; комбинированные барабаны.

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

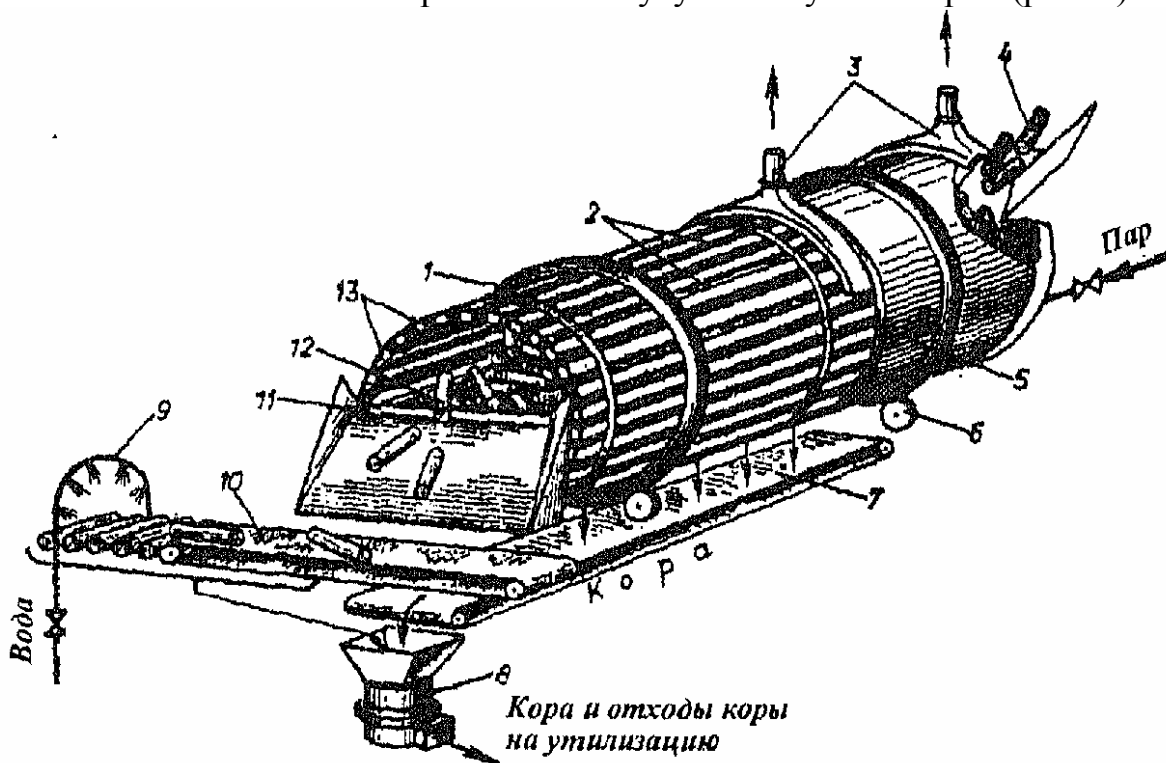


Рис. 3. Корообдирочный барабан для полусухой и сухой окорки баланса:

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

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

В барабанах полусухой окорки в глухой секции окорка осуществляется в водной среде (внутри секции подаётся горячая вода с температурой $40-80 \text{ }^\circ\text{C}$). Вторая секция барабана является открытой. Она состоит из профильных балок, имеющих продольные щели шириной около 60 мм. Воду в эту секцию не подают. Барабан установлен на роликовые опоры и приводится в движение приводом. Внутренний диаметр барабана 3,85 м, длина (в зависимости от типа) от 15 до 30 м, частота вращения $6,3-10,5 \text{ мин}^{-1}$. Балан-

сы длиной 1,0-2,5 м подаются в закрытую секцию. За счёт вращения барабана они медленно продвигаются к противоположному концу, ударяясь о стенки и один о другой. Сдирание коры облегчается пропарка древесины в закрытой секции паром под давлением 0,6 Мпа. Кора, проваливаясь через щели, попадает на транспортёр, подающий кору на корорубку. Потери древесины при окорке составляют 0,5-2,0 %.

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

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

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

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

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

Окорённые балансы поступают на следующую операцию – измельчение в щепу. Щепка для варочного процесса должна иметь длину 20-25 мм, толщину не более 5 мм. Ширина щепы оказывает значительно меньшее влияние на процесс сульфатной варки и качество целлюлозы, чем толщина и длина. Поэтому ширина щепы примерно равна длине. Поверхность среза щепы должна быть гладкой, что достигается надлежащей заточкой ножей рубительной машины. Если рубка производится тупыми ножами, то кромка сминается, что затрудняет проникновение варочных реагентов. Для рубки балансов в щепу на предприятиях применяются дисковые многоножевые

рубительные машины (рис. 4). Диск диаметром 2-4 м с радиально расположенными 10-16 ножами закреплён на горизонтальном стальном валу тремя подшипниками и приводится в движение электроприводом. Частота вращения диска 250-740 мин⁻¹.

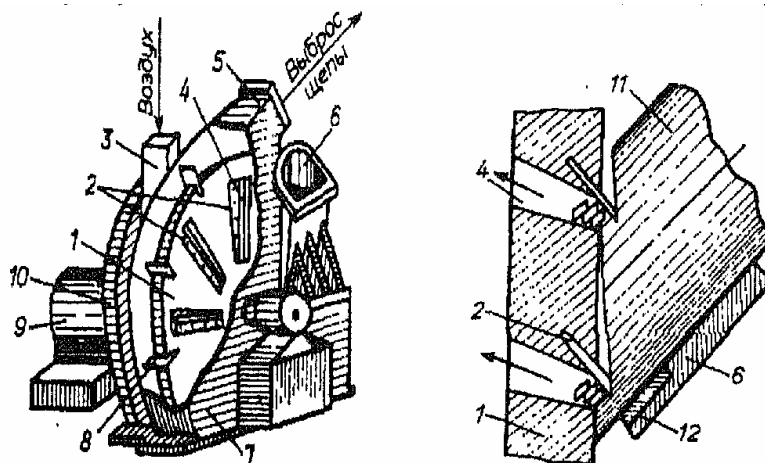


Рис. 4. Дисктовая многоножевая рубительная машина:

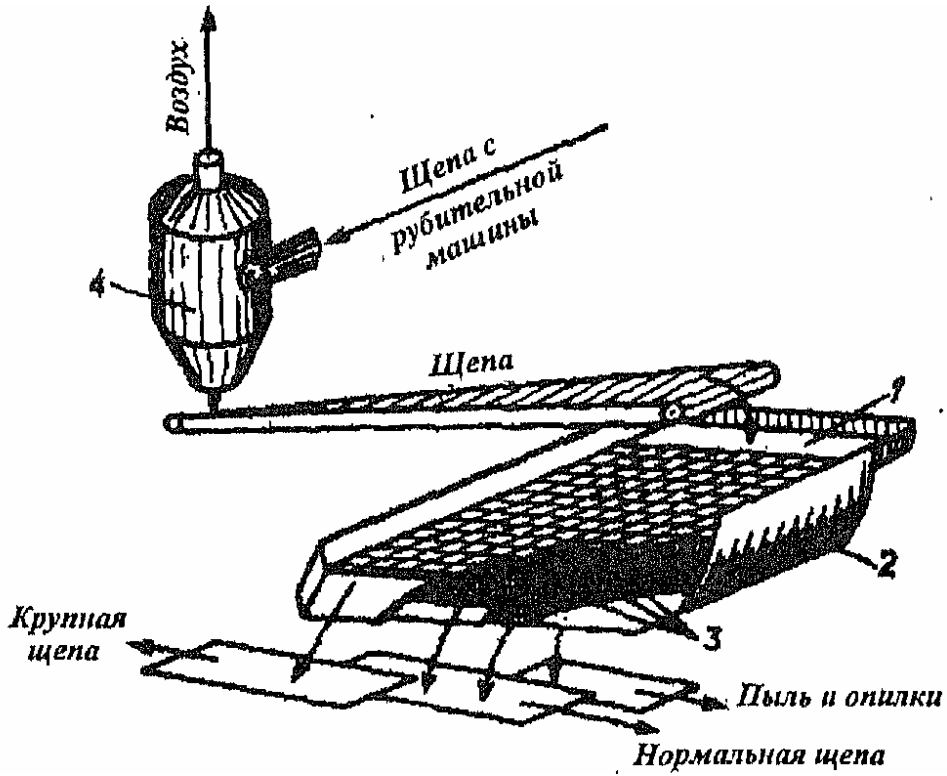
1 – стальной диск; 2 – ножи; 3 – всасывающий воздухопровод; 4 – прорезь в диске; 5 – патрубок; 6 – питающий патрон; 7 – кожух; 8 – лопатка; 9 – привод; 10 – диск-маховик; 11 – баланс; 12 – упорный нож

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

Отечественные машиностроительные предприятия выпускают рубительные машины различных типоразмеров, например, МРН-100, -150, -300, производительностью, соответственно, 100, 150 и 300 пл. м³/ч. Удельный расход электроэнергии на рубку 3-4 кВт•ч/м³. Щепа, полученная в результате рубки, содержит 90 % нормальной щепы, которая поступает на варку, около 8 % крупной щепы, 2 % опилок и пыли. После измельчения (дезинтегрирования) крупной щепы выход нормальной щепы возрастает до 97 %. Оставшиеся 3 % вместе с другими древесными отходами подготовки древесины отправляют на сжигание.

Сортирование щепы производят с целью отделения отходов (пыли, опилок, мелочи) и крупной щепы от щепы нормальных размеров. В целлюлозно-бумажной промышленности наибольшее распространение получили плоские гирационные сортировки (рис. 5, 6).

а)



б)

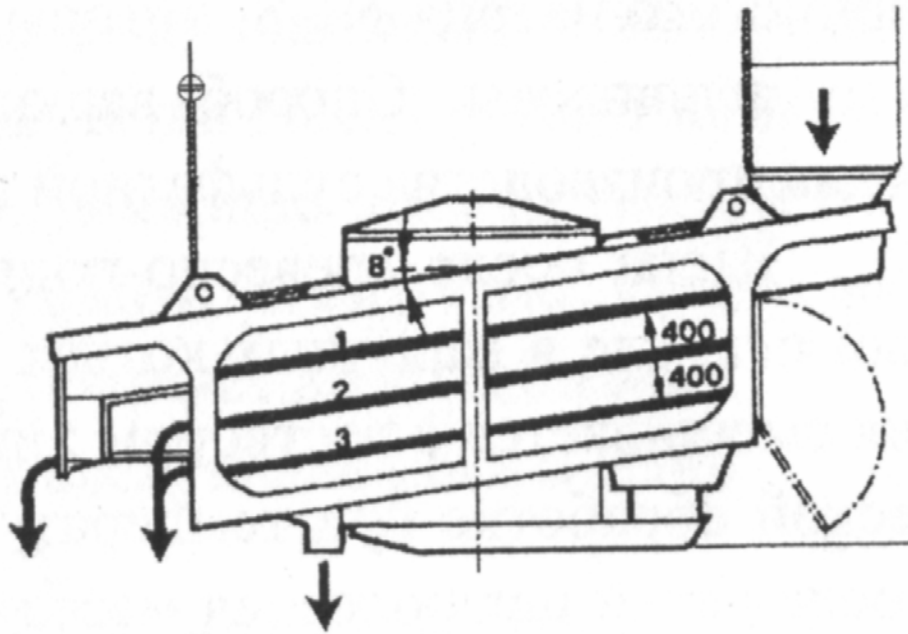


Рис. 5. Плоская гирационная сортировка:

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

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

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

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

Глава 3. ТЕОРИЯ СУЛЬФАТНОЙ ВАРКИ

3.1. Общая схема производства сульфатной целлюлозы

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

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

В 1879 г. немецкий инженер Даль предложил добавлять перед сжиганием упаренных щелоков, в процессе их регенерации, сульфат натрия. При сжигании сульфат восстанавливался до сульфида натрия, который становился вторым после NaOH компонентом варочного раствора. Способ получения целлюлозы с варочным раствором, содержащим NaOH и Na₂S, был назван сульфатным, а получаемая целлюлоза – сульфатной целлюлозой.

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

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

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

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

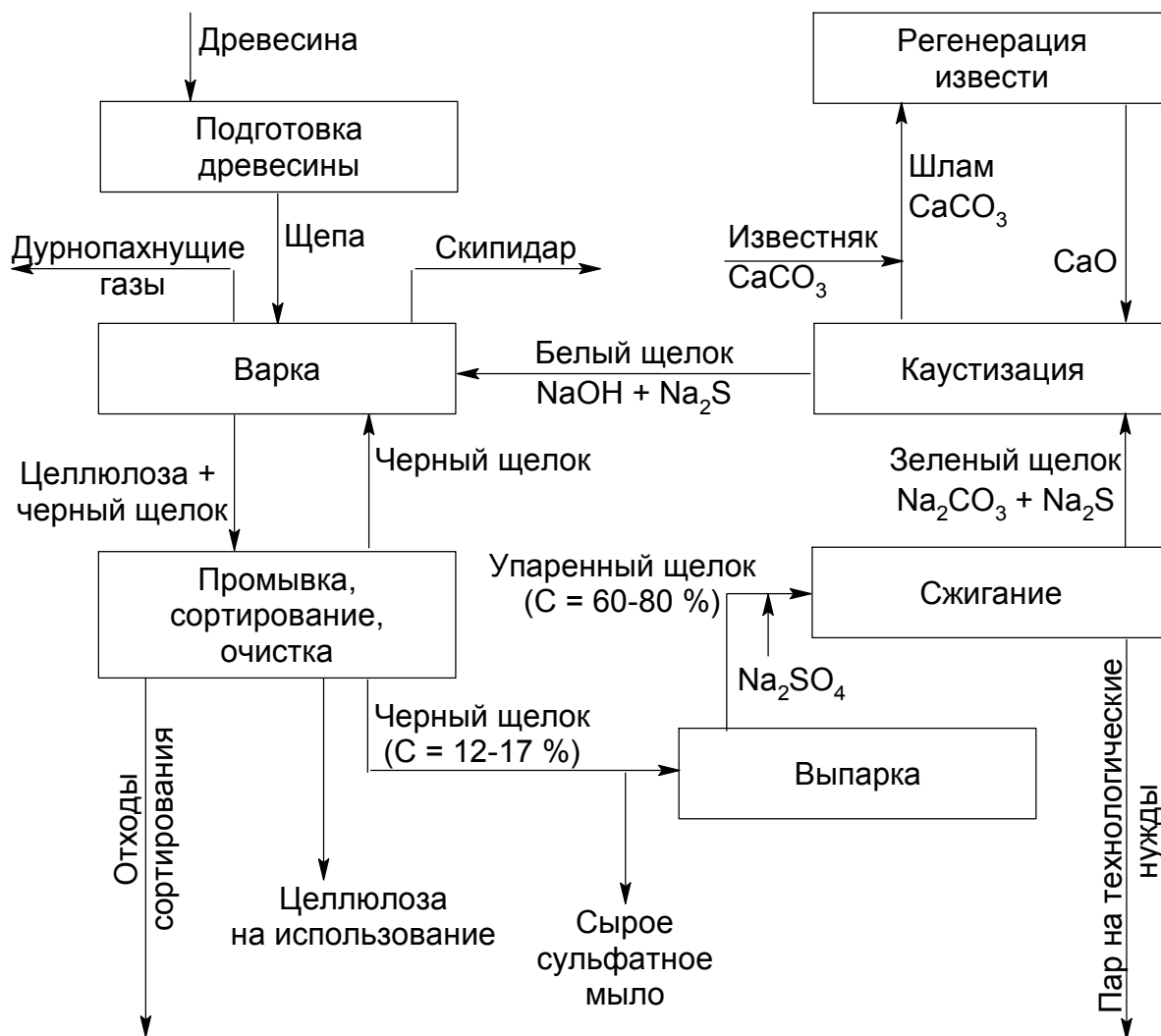


Рис. 6. Структурная технологическая схема производства сульфатной целлюлозы

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

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

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



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



Оксид кальция (негашеную известь) снова используют для каустизации.

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

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

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

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

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

Однако сульфатному способу присущи определенные недостатки:

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

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

3.2. Состав варочного раствора

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

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

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

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

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

Основными характеристиками производственного белого щелока являются следующие эквивалентные соотношения:

$$\text{степень сульфидности (сульфидность)} = \frac{Na_2S}{NaOH + Na_2S} \cdot 100\%;$$

$$\text{степень каустизации} = \frac{NaOH}{NaOH + Na_2CO_3} \cdot 100\%;$$

$$\text{степень восстановления} = \frac{Na_2S}{Na_2S + Na_2SO_4} \cdot 100\%;$$

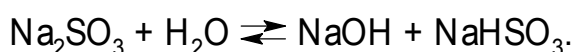
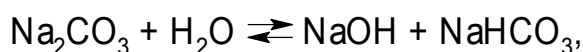
$$\text{степень активности} = \frac{\text{активная щелочь}}{\text{вся щелочь}} \cdot 100\%.$$

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

Обычно концентрация активной щелочи в белом щелоке составляет 90-120 г/л в ед. Na₂O. В варочном котле за счет разбавления влагой, содержа-

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

Натриевые соли слабых кислот в водном растворе гидролизуются:



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

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

3.3. Реакции лигнина

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

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

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

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

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

Натронная варка

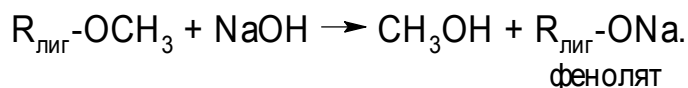
Лигнин, перешедший в раствор после натронной варки, называют щелочным лигнином. Он является смесью органических веществ ароматической природы. 70-80 % щелочного лигнина представляет его высокомолекулярную часть, которая высаживается под действием кислот в виде коричневого осадка. Остальные 20-30 % лигнина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

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

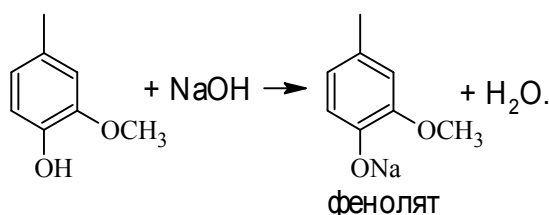
Наряду с деструкцией, протекает конкурирующая реакция конденсации лигнина, которая затрудняет его растворение. Режим варки должен обеспечить необходимую степень деструкции лигнина и защиту от конденсации.

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

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

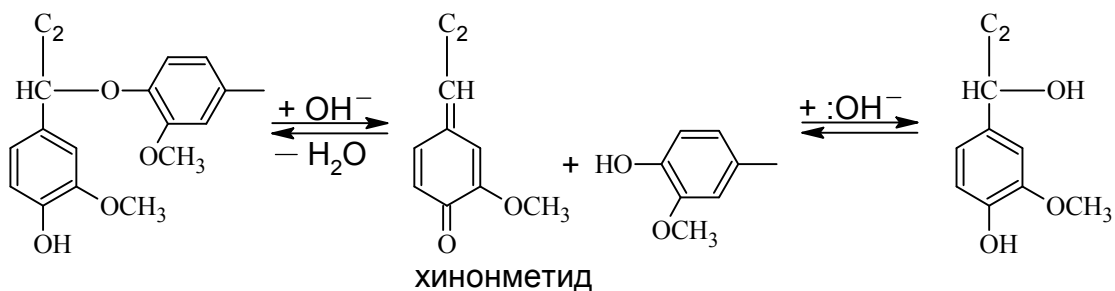


В результате реакции образуются свободные фенольные гидроксилы, с которыми NaOH образует феноляты. Лигнин в виде фенолятов растворяется в черном щелоке.

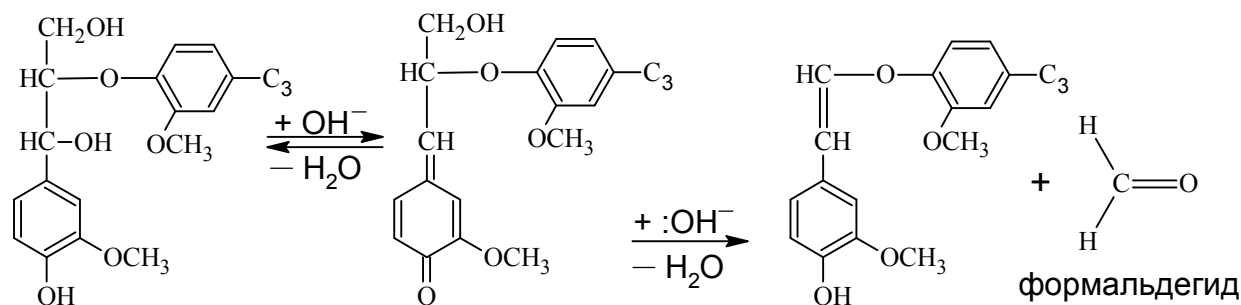


Основной реакцией лигнина в условиях натронной варки, является расщепление простых эфирных связей.

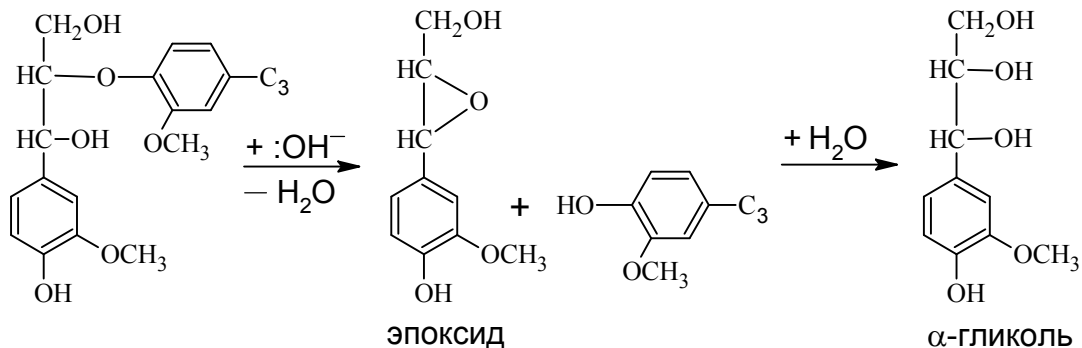
Деструкция связей α -O-4 в фенольных структурах происходит следующим образом:



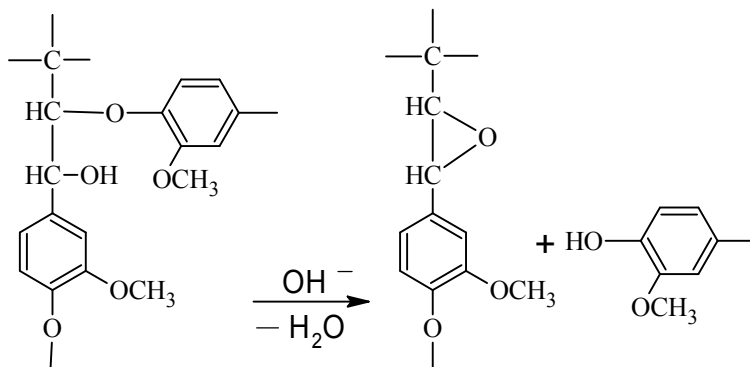
Связь β -O-4 расщепляется по этому механизму не полностью, причем фрагментации лигнина не происходит, а образующийся формальдегид может принимать участие в процессах конденсации лигнина.



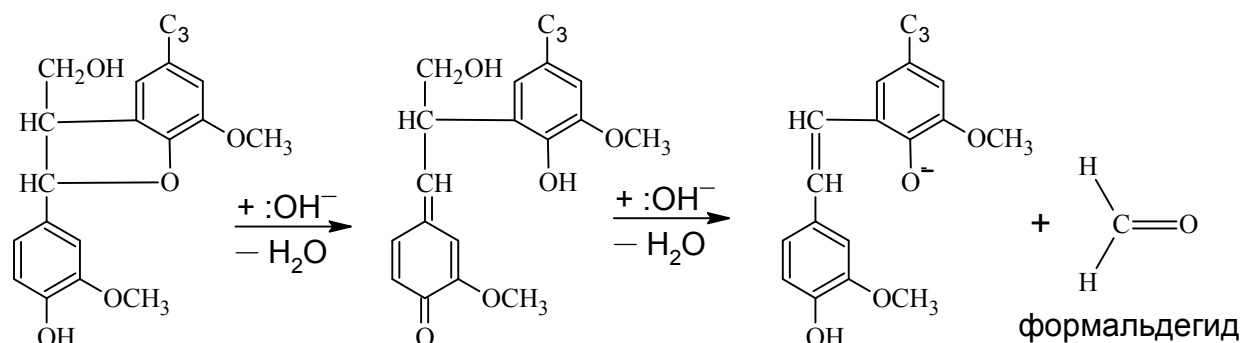
Другая часть связей β -O-4 расщепляется по ионному механизму через промежуточный эпоксид.



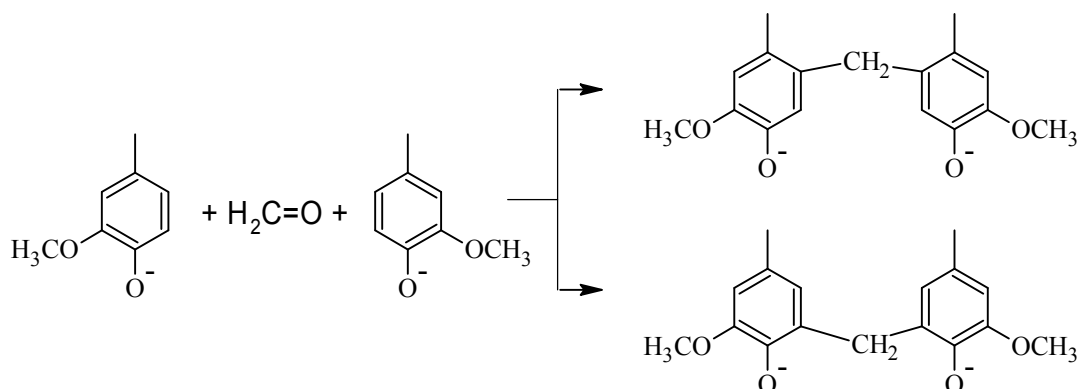
Связь β -O-4 в нефенольных структурах расщепляется только при наличии α -спиртового гидроксила в боковой цепи.



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



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



Сульфатная варка

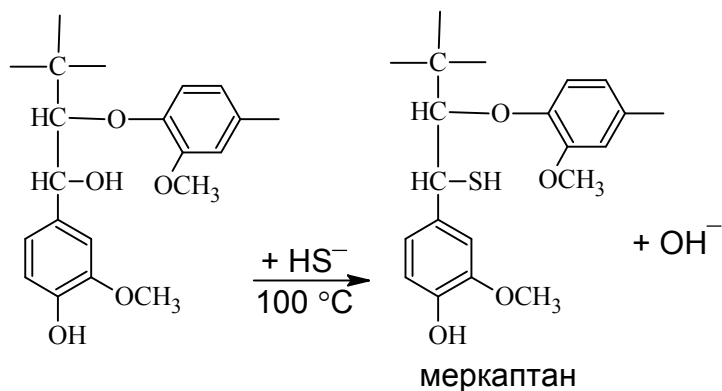
Отличие сульфатной варки от натронной заключается в присутствии сульфида натрия, который в результате гидролиза дает гидросульфид-ионы.



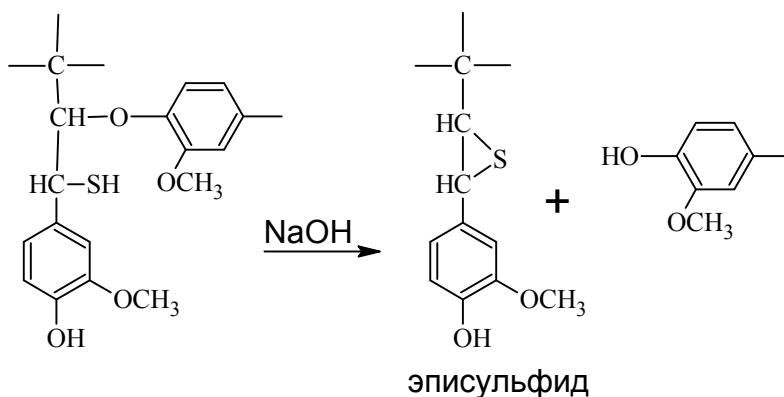
Таким образом, в сульфатном варочном растворе присутствуют два нуклеофила — OH^- и HS^- . Гидросульфид-ион является более сильным нуклеофилом, чем гидроксид-ион, обеспечивает более интенсивную деструкцию лигнина, а также его защиту от конденсации. В результате реакции гидросульфид-ионов с лигнином происходит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

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

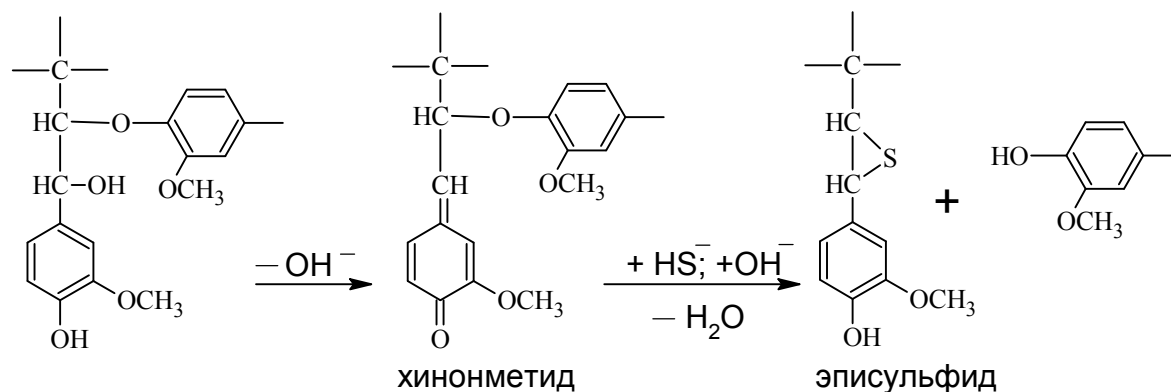
Реакция сульфидирования с участием бензилспиртовых групп начинается при температуре около 100 °С и приводит к образованию меркаптаных структур.



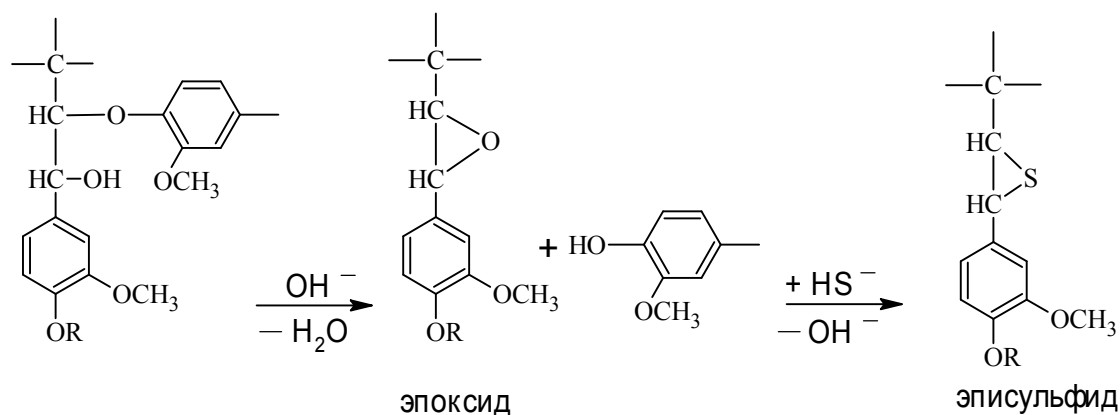
На следующих этапах варки образуются эписульфидные структуры и рвутся эфирные связи.



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



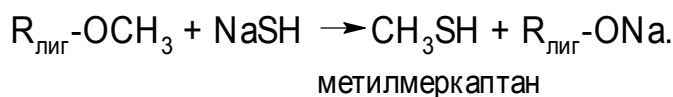
В фенольных структурах связи β-O-4 сначала расщепляются под действием OH⁻. Затем эпоксидная группировка реагирует с HS⁻, образуя эписульфид.



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

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

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



Из метилмеркаптана в результате окисления образуется диметилсульфид CH₃SSCH₃. Эти соединения обладают неприятным запахом и частично уходят из котла со сдувочными газами. Всего при сульфатной варке на 1 т в.с. целлюлозы образуется около 4 кг метилсернистых соединений.

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

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

3.4. Реакции углеводов

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Результат воздействия горячей щелочи на гемицеллюлозы зависит от характера связи между мономерами и от типа заместителей. Глюкоманнан со-содержит около 8 % ацетильных групп в положениях C₂ и C₃ и имеет соотношение сахаров галактоза: глюкоза : манноза = 0,1 : 1 : 3. После полного деацетилирования глюкоманнан в условиях щелочной варки подвергается реакции отщепления. Из-за низкой средней степени полимеризации потери глюкоманнана велики, а его содержание в технической целлюлозе не более 6-7 %.

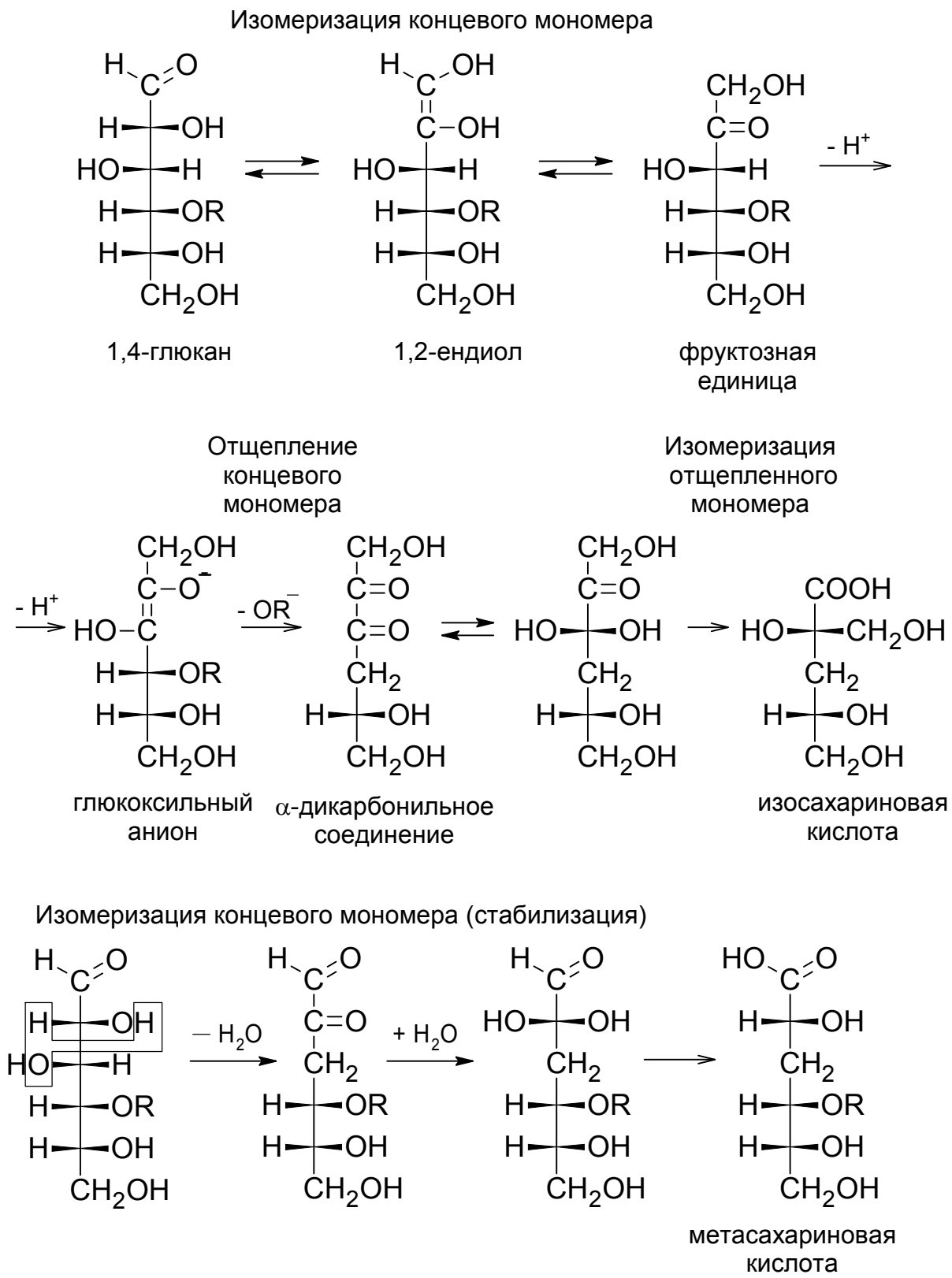


Рис. 7. Реакции отщепления и стабилизации гексозанов в горячей щёлочи

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

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

3.5. Образование побочных продуктов

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

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

2) довольно большое количество уксусной кислоты образуется за счет деацетилирования гемицеллюлоз. В щелоке уксусная кислота присутствует в виде натриевой соли и поэтому не летит со сдвками. Кроме уксусной кислоты, образуются и другие летучие кислоты в количестве около 5 % от массы древесины хвойных пород. При варке древесины лиственных пород выход летучих кислот в 2 раза больше;

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

4) при натронной и сульфатной варке смолы и жиры омыляются и находятся в черном щелоке в виде мыл — натриевых солей смоляных и жирных кислот. Выход мыл зависит от содержания экстрактивных веществ в древесине и от соотношения между смоляными и жирными кислотами. Выход мыл всегда больше при варке древесины сосны, чем ели, и составляет примерно 160 кг на 1 т воздушно-сухой целлюлозы. При варке лиственных пород получают мыла, содержащие только жирные кислоты с небольшим выходом.

В черном щелоке мыла образуют коллоидный раствор. При длительном стоянии щелока в результате воздействия электролитов коллоидные части-

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

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

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

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

3.6. Механизм щелочной варки

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

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

Пропитка щепы складывается из жидкостной и диффузионной составляющих. В результате жидкостной пропитки воздух вытесняется из капилляров древесины за счет сил капиллярного всасывания и частично за счет внешнего гидростатического давления. Сократить продолжительность пропитки можно путем создания избыточного давления варочного раствора, вакуумирования щепы, а также применяя предварительную пропарку щепы.

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

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

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

где D – коэффициент диффузии зависит от температуры и направления диффузии. Диффузия щелочи в направлении оси волокна происходит в 1,3-2,1 раза быстрее, чем поперек, поэтому увеличение толщины щепы в 2 раза увеличивает продолжительность пропитки в 4 раза. Поэтому применение щепы толщиной более 5 мм нежелательно.

Набухание древесины характеризуется степенью набухания Q:

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

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

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

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

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

В период подъема температуры происходит предварительная стадия химических реакций. В это понятие обычно включают активацию и разрыв связей в древесном комплексе под действием ионов HS^- и OH^- . К этим процессам также относят разрыв эфирных связей, введение серы в макромолекулу лигнина, отщепление заместителей от полисахаридных цепей, а также реакции приводящие к частичному растворению древесины, – образование «растворимого» лигнина, отщепление концевых звеньев полисахара-

ридов, омыление смоляных и жирных кислот, растворение глюкоманнана и ксилана без химического разрушения.

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

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

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

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

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

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

увеличить реакционную поверхность щепы, т. е. измельчать ее без повреждения волокон.

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

- 1) возникновение свободных парамагнитных центров в результате термического гомолиза связей;
- 2) вторичные радикальные реакции. К ним относятся взаимодействие свободных радикалов с компонентами древесины, стабилизация и перегруппировка радикалов, исчезновение свободных радикалов, а также объединение свободных радикалов (сшивка).

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

В заключительном периоде варки в щелоке идут вторичные реакции:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Таблица 2

Области применения хвойной сульфатной небеленой целлюлозы

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

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

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

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

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

Глава 4. ФАКТОРЫ СУЛЬФАТНОЙ ВАРКИ

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

4.1. Температура варки

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

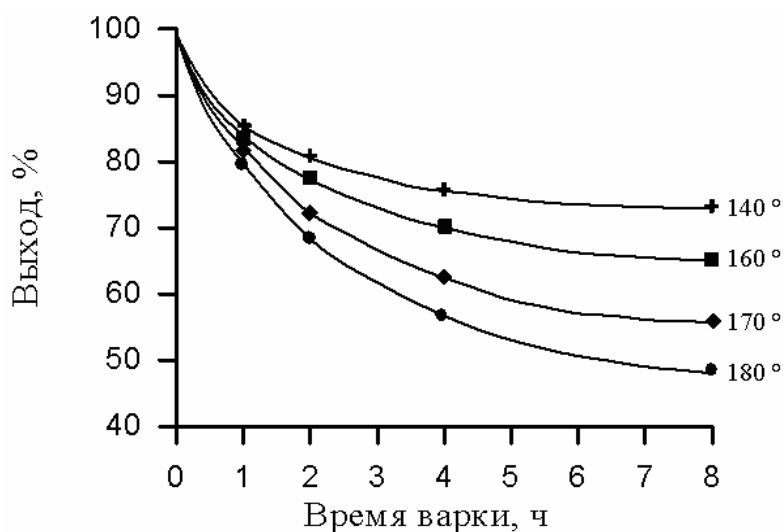


Рис. 8. Влияние температуры на результаты щелочной варки древесины сосны

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

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

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

где К – константа скорости при температуре варки;

K_0 – константа скорости при какой-либо другой температуре;

Е – энергия активации;

Т – абсолютная температура;

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

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

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

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

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

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

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

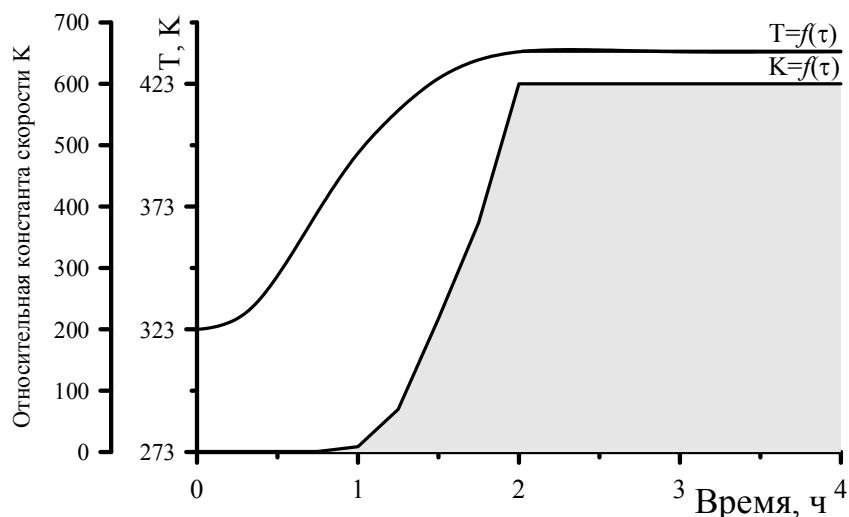


Рис. 9. Зависимость температуры варки и относительной константы скорости от времени варки

Для этого надо найти значения относительных констант K_{T_1} и K_{T_2} и рассчитать время варки, принимая факторы H двух варок равными.

$$\tau_2 = \frac{K_{T_1}}{K_{T_2}} \cdot \tau_1.$$

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

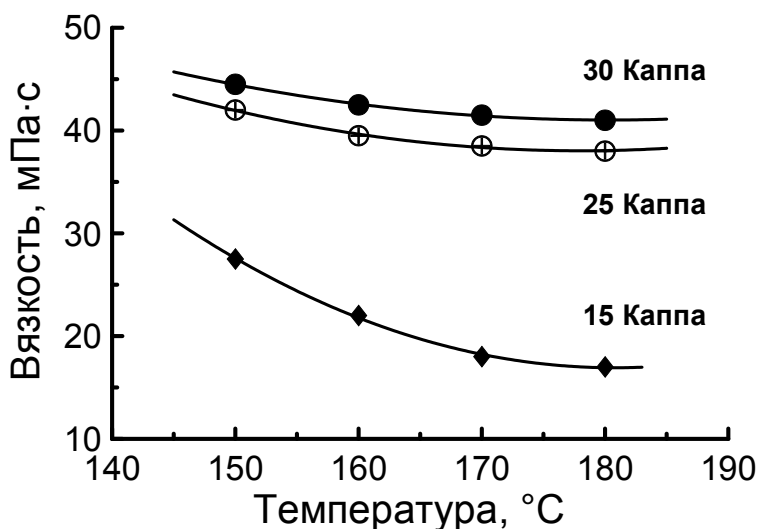


Рис. 10. Влияние температуры варки на вязкость получаемой целлюлозы

4.2. Начальная концентрация и расход активной щелочи

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

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

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

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

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

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

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

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

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

4.3. Сульфидность белого щелока

Сульфидностью белого щелока называют эквивалентное соотношение $\frac{N_2S}{NaOH + Na_2S}$, выраженное в долях или процентах. Присутствующий в белом щелоке сульфид натрия гидролизуется на гидроксид и гидросульфид натрия:



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

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

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

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

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

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

- 1) увеличение образования летучих метилсернистых соединений;
- 2) усиление коррозирующего действия щелока на оборудование;
- 3) более темный цвет целлюлозы после варки.

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

4.4. Качество щепы и порода древесины

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

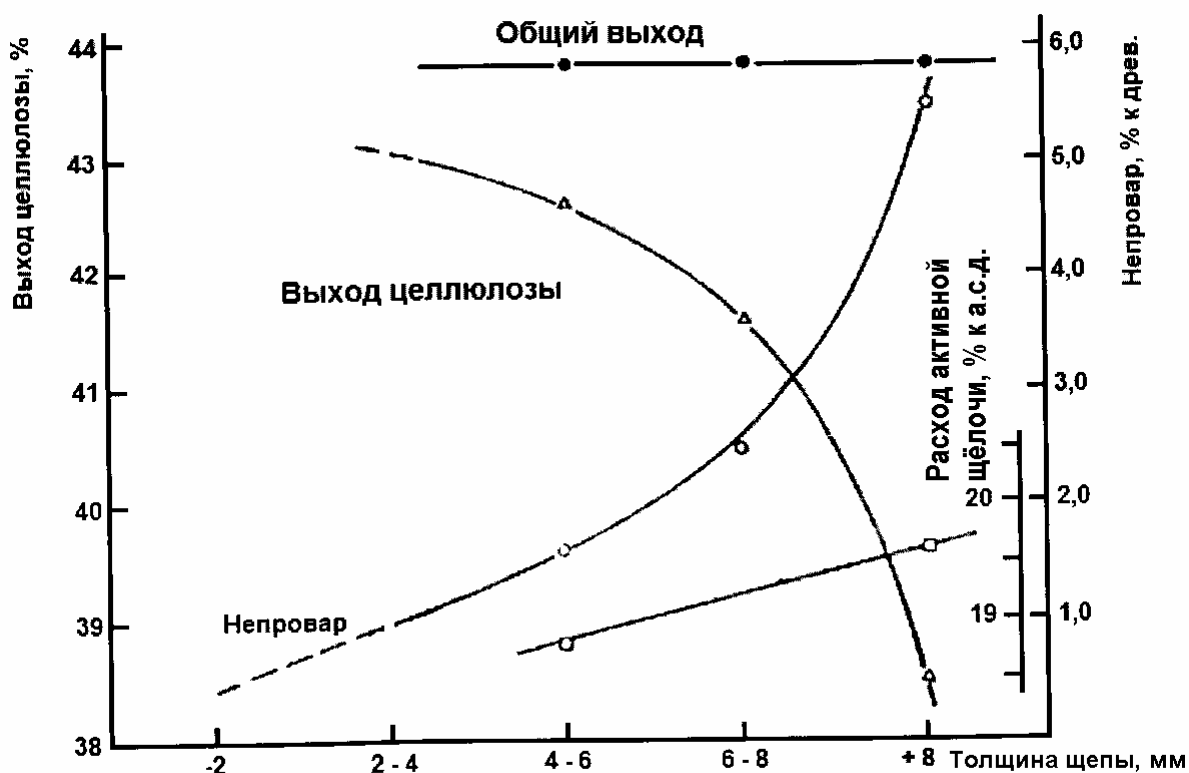


Рис. 11. Влияние толщины щепы на результаты сульфатной варки сосновой древесины

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

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

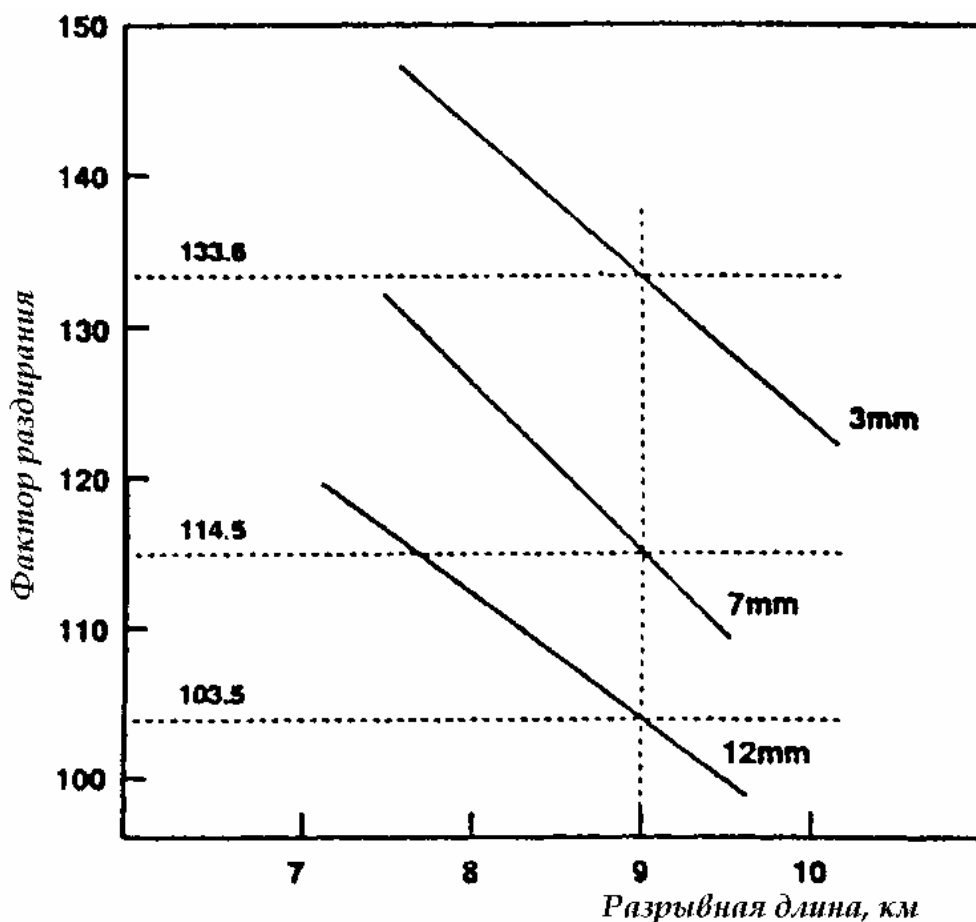


Рис. 12. Влияние толщины щепы на прочностные показатели сульфатной целлюлозы

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

Общие требования к щепе:

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

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

сопильных отходах большого количества механически поврежденных волокон.

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

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

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

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

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

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

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

- из древесины сосны 44-46 %;
- из древесины березы 50-51 %;
- из древесины осины 52-54 %.

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

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

4.5. Прочие факторы варки

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

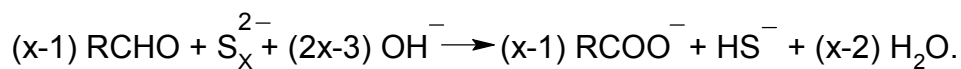
Добавка в котел черного щелока широко используется в промышленности для повышения содержания сухих веществ в щелоке после варки и экономии тепла на его выпарку. Установлено, что добавка черного щелока на варку в количестве до 50-60 % от общего объема щелоков ускоряет варочный процесс и улучшает провар.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

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

Глава 5. ОСОБЫЕ СПОСОБЫ ЩЕЛОЧНОЙ ВАРКИ

5.1. Полисульфидная варка

Полисульфиды натрия (Na₂S_x, где X = 2...6) являются солями слабой полисульфидной кислоты. Полисульфидный ион содержит сульфидную серу S²⁻ и (X-1) атомов полисульфидной серы S⁰. В составе полисульфидного иона S₄²⁻ 25 % сульфидной и 75 % полисульфидной серы. Полисульфидностью (X_S) называется отношение молярных количеств полисульфидной и сульфидной серы. Полисульфиды — неустойчивые соединения, разлагаются при температуре выше 90 °С. Конечными продуктами разложения полисульфидов являются сульфид и тиосульфат натрия. При варке целлюлозы около 40 % полисульфидов взаимодействует с веществами древесины, главным образом, концевыми карбонильными группами углеводов, а 60 % полисульфидов разлагаются до сульфида и тиосульфата. Эффект использования полисульфидов заключается в увеличении выхода целлюлозы, благодаря превращению концевых альдегидных групп углеводов в карбоксильные:

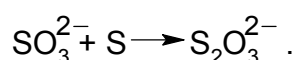
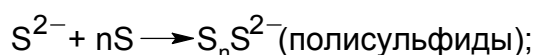
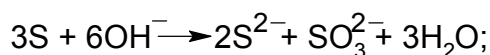


Образовавшиеся при разложении полисульфидов гидросульфид-ионы затем участвуют в реакциях с лигнином. Поэтому можно считать полисульфидную варку сульфатной с пониженной сульфидностью в присутствии полисульфидов. Один процент полисульфидной серы, содержащейся в белом щелоке, увеличивает выход целлюлозы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

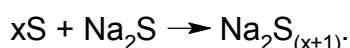
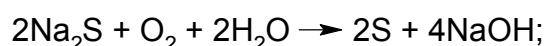
Существует два основных метода приготовления полисульфидного раствора:

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

При растворении серы в белом щелоке происходят следующие реакции:



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



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

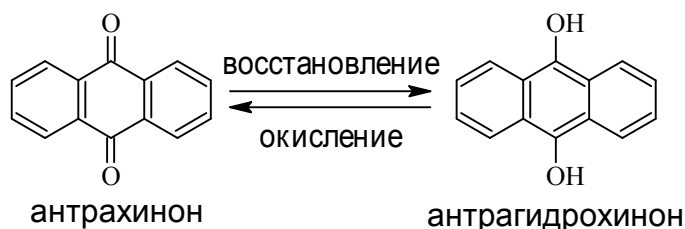
Полисульфидная варка применяется на нескольких зарубежных предприятиях. При одном и том же температурном режиме расход щелочи на полисульфидную варку увеличивают на 1-1,5 % Na_2O к массе древесины по сравнению с сульфатной варкой. Дополнительная щелочь нейтрализует вновь возникающие карбоксильные группы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

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

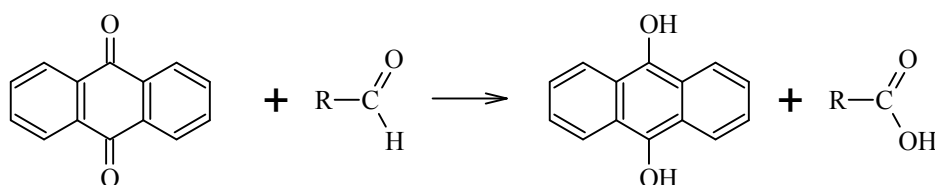
5.2. Щелочная варка с антрахиноном

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

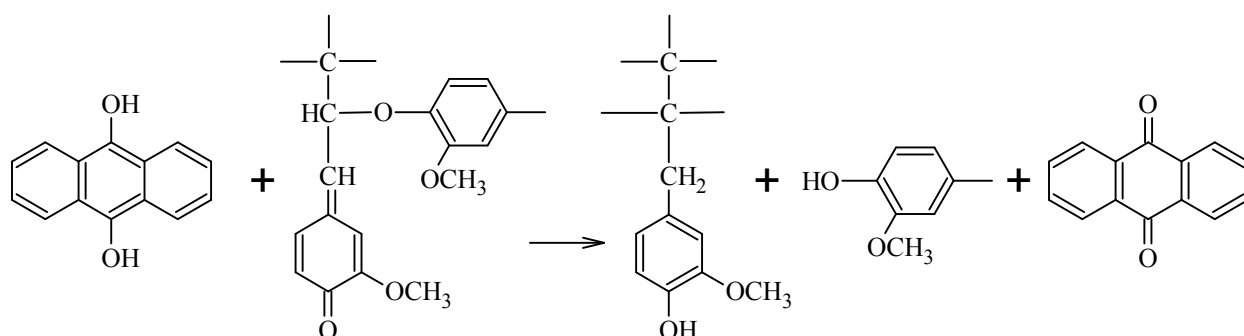
Антрахинон является слабым окислителем. При окислении в щелочном растворе устанавливается окислительно-восстановительное равновесие между антрахиноном и антрагидрохиноном:



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



Образовавшийся антрагидрохинон ускоряет фрагментацию лигнина за счет его восстановления.



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

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

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

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

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

5.3. Сульфатная варка с предварительным гидролизом

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

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

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

В России предгидролизную целлюлозу получают на Братском ЛПК и Байкальском ЦБК. В качестве сырья используют древесину сосны. Варку с предгидролизом осуществляют исключительно в котлах периодического действия. После отбелки и облагораживания целлюлоза имеет содержание

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

5.4. Улучшение селективности делигнификации

Качество небелёной сульфатной целлюлозы для бумаги оценивают с помощью многих показателей. Одной из главных характеристик является содержание лигнина или отвечающая ему степень делигнификации. В зависимости от последней, небелёные сульфатные целлюлозы делятся на несколько видов (см. табл. 2, с. 37). Однако получить целлюлозу с определённой степенью делигнификации при использовании одной и той же породы древесины можно, применяя различные режимы варочного процесса. Вырабатываемые при этом целлюлозы могут значительно отличаться по показателям качества. Лучшей мерой качества целлюлозы являются выход и прочностные характеристики, зависящие от сохранности углеводной части древесины. Поэтому задача варки – получение целлюлозы с максимально высокими вязкостью (от вязкости зависит прочность целлюлозы) и выходом при желаемой степени делигнификации.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

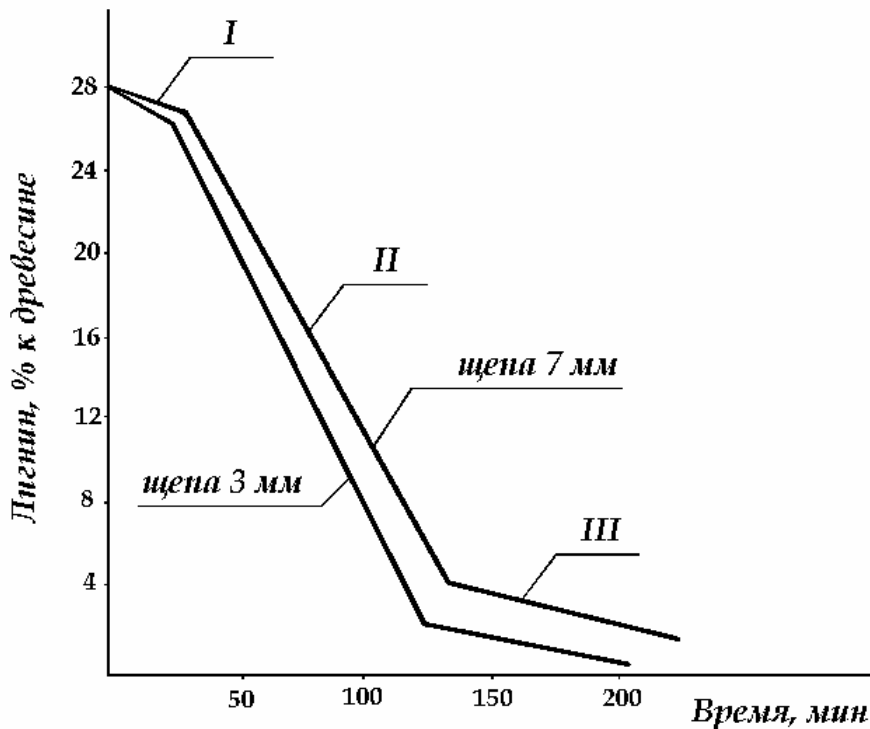


Рис. 13. Кинетические кривые делигнификации сосновой щепы различной толщины.

I - начальная стадия; II - объемная стадия; III - остаточная стадия

Глава 6. ТЕХНИКА СУЛЬФАТНОЙ ВАРКИ

6.1. Периодическая сульфатная варка

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

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

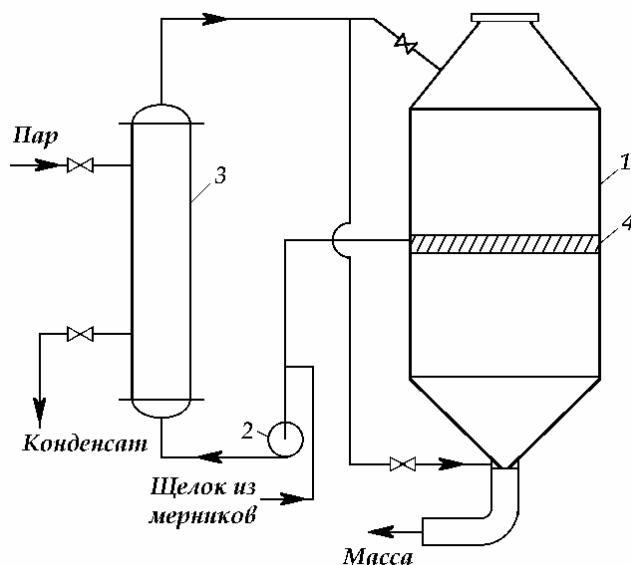


Рис. 14. Схема стационарного котла с системой принудительной циркуляции Эско:

1 - варочный котел; 2 - циркуляционный насос; 3 - подогреватель; 4 - круговая сетка

Щелок забирается из-под круговой сетки 4, расположенной примерно на середине высоты котла 1, прокачивается циркуляционным насосом 2 через подогреватель 3, после которого подогретый щелок разделяется на две части. Первая часть подается в верхнюю, вторая — в нижнюю часть котла. Производительность циркуляционного насоса должна обеспечить прохождение объема щелоча, равного объему котла, 12-15 раз в час через теплообменник за время подъема температуры. Поверхность нагрева рассчитывается таким образом, чтобы на 1 м³ объема котла приходилось 0,9-1,4 м² поверхности теплообменника.

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

Основные операции в работе варочного котла

Осмотр котла (5-10 мин).

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

Загрузка щепы (30-60 мин).

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

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

Заливка щелоков (30-40 мин).

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

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

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

Нагрев котла (2-6 ч).

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

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

Варка (0,5-2 ч).

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

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

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

Опорожнение котла.

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

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

6.2. Режимы периодической варки

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

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

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

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

6.3. Расход пара на варку

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

Таблица 3

Статьи расхода тепла на периодическую сульфатную варку

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

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

6.4. Периодическая сульфатная варка с использованием тепла черного щелока

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

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

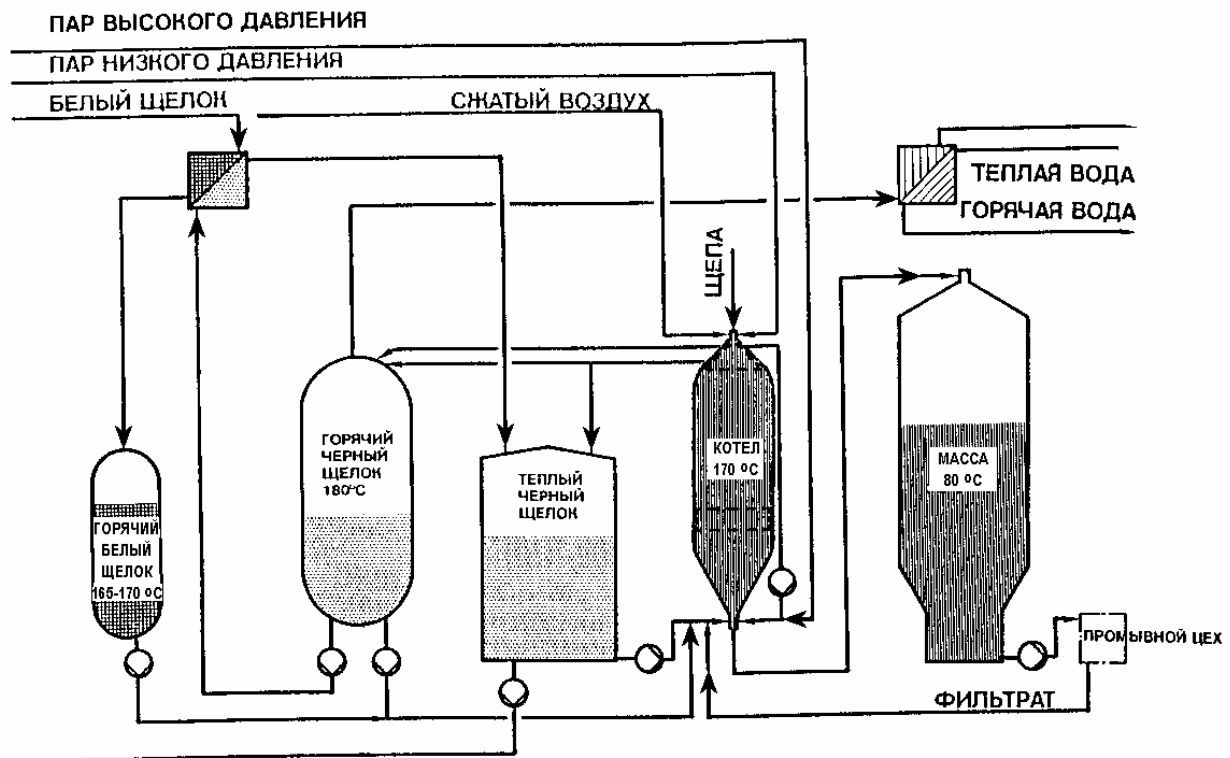


Рис. 15. Схема периодической сульфатной варки SuperBatch

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

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

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

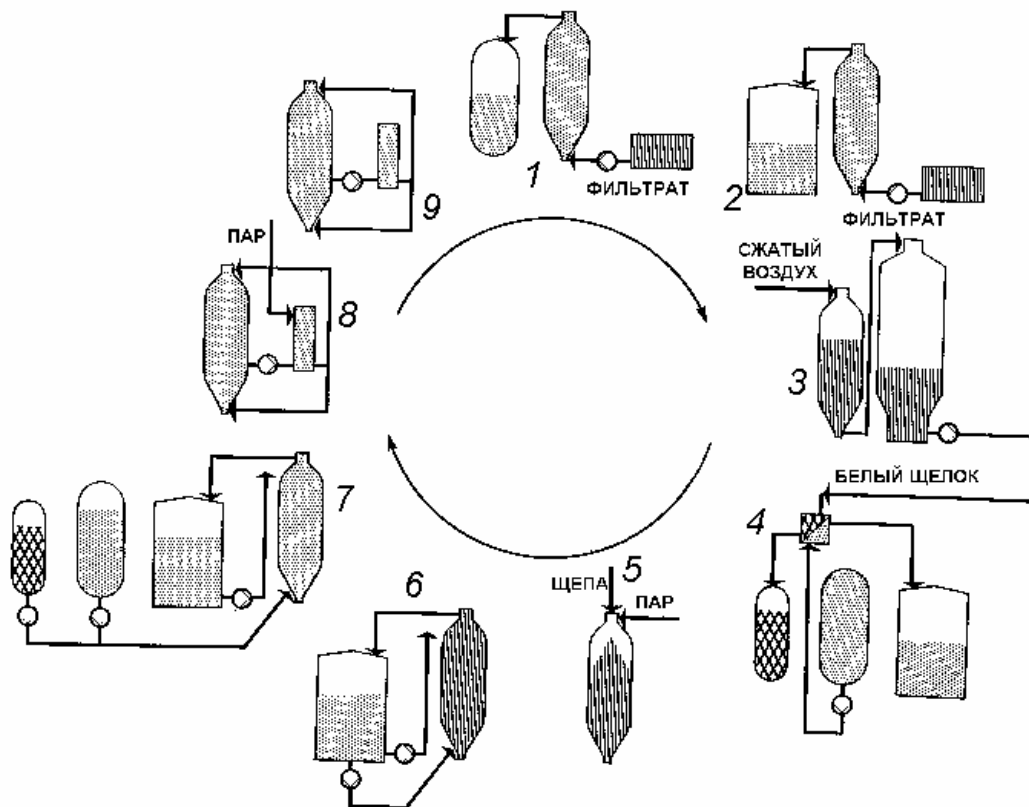


Рис. 16. Основные операции технологии SuperBatch

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Таблица 4

Выбросы сернистых соединений

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

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

- 1) снижение расхода пара на варку (на 50-70 %);
- 2) увеличение прочности целлюлозы при более высоком выходе (на 1-2 %) за счет более равномерного провара;
- 3) возможность получения глубоко проваренной целлюлозы с числом Каппа 10...15;
- 4) улучшение отбора щелоча и промывки целлюлозы;
- 5) значительное сокращение сернистых выбросов при разгрузке котла.

В настоящее время в мире успешно работают более 11 установок периодической варки по методу SuperBatch, причем используются варочные котлы большой емкости 200...400 м³.

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

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

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

Комбинированное заполнение котла щепой и пропитка.

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

Заполнение горячим щелоком.

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

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

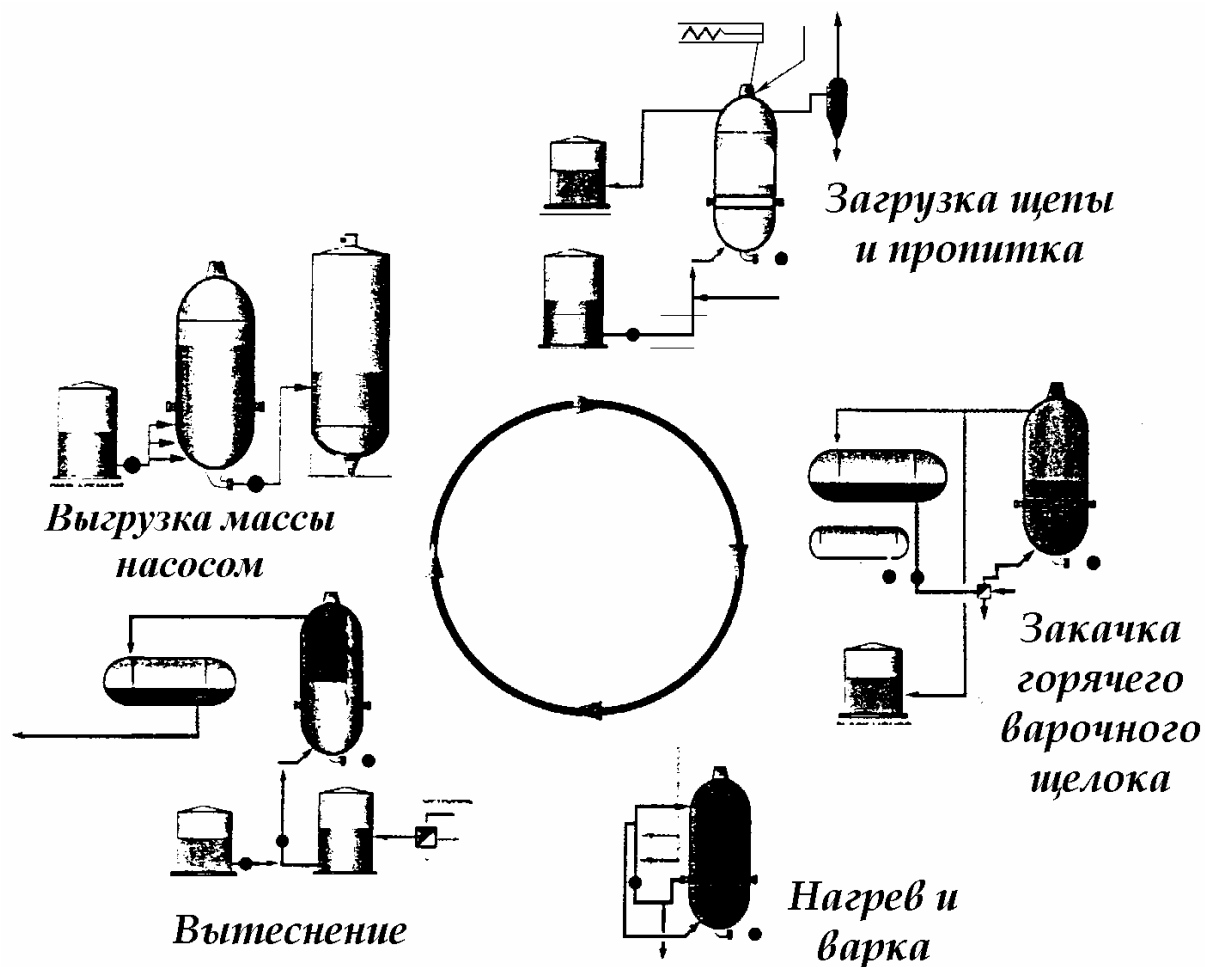


Рис. 17. Схема варочного процесса SuperBatch-K

Нагрев.

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

Вытеснение.

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

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

Выгрузка.

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

Система баков.

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

Теплопередача.

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

Удаление скипидара и неконденсируемых газов.

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

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

Основные преимущества процесса SuperBatch-K перед SuperBatch:

- 1) комбинированная подача щепы и пропиточного щелока сокращает загрузку и обеспечивает более равномерную варку;
- 2) в цикле варки снижается концентрация сухих веществ;
- 3) при варке разрушаются комплексные соединения кальция;
- 4) более эффективно происходит отделение мыла;
- 5) капитальные вложения снижаются за счет горизонтальной компоновки баков.

6.5. Установки непрерывной варки Камюр

Первая установка этого типа была пущена в 1938 г. на заводе Карлсберг в Швеции. Сегодня в установках Камюр производится около $\frac{2}{3}$ всей целлюлозы в мире. Единичная мощность установки Камюр уже превысила 4500 т/сут. Варочный котел при такой производительности имеет диаметр в нижней части 12,5 м и высоту 72 м. В настоящее время правами на эти ус-

тановки владеет фирма Metso. Успешное развитие непрерывной варки – результат ее преимуществ перед периодическим способом. Непрерывная варка в сравнении с периодической позволяет:

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

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

После пропарочной камеры щепка промывается циркулирующим щелоком, освобождается от инородных тяжелых предметов и включений, а затем поступает в питательную трубу, где встречается с циркуляционным черным щелоком. Из нижней части питательной трубы щепка попадает в ротационный питатель высокого давления. Питатель высокого давления (ПВД) является запорным устройством между варочным котлом, работающим под давлением 1,0-1,5 МПа, и пропарочной камерой, где давление низкое: 0,1-0,25 МПа. ПВД представляет собой непрерывно вращающийся двухходовой кран, в пробке которого имеется камера с решеткой для поступления щепы и щелока. Когда пробка занимает вертикальное положение, камера заполня-

ется щепой и щелоком. Избыток щелока фильтруется через решетку и возвращается насосом в питательную трубу. После поворота на 90° пробка занимает горизонтальное положение, и щепы вымывается струей щелока под давлением около 1,0 МПа в котел. Подача щепы в котел осуществляется при гидромодуле 20:1. Большая часть транспортирующего щелока отбирается в верхнем сепараторе котла (или пропиточного аппарата) и возвращается в ПВД. Варочный щелок подается в верхнюю горловину котла по отдельной линии.

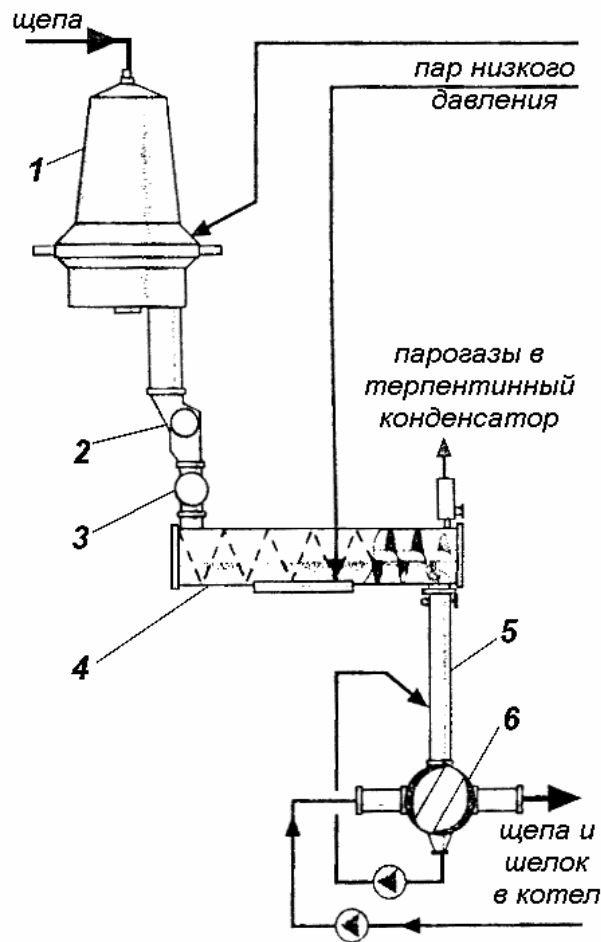


Рис 18. Система загрузки варочного аппарата Камюр:

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

Варочный котел представляет собой вертикальный цилиндрический сосуд. В верхней горловине котла расположен сепаратор, назначение которого заключается в отборе транспортирующего щелока и установлении заданного гидромодуля варки (2,8÷3,2):1. Сепараторы бывают различной конструкции: прямые, инвертированные, наклонные, а варочные котлы могут иметь в верхней части паровую фазу или же быть гидравлическими, когда щепы загружается под уровень щелока.

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

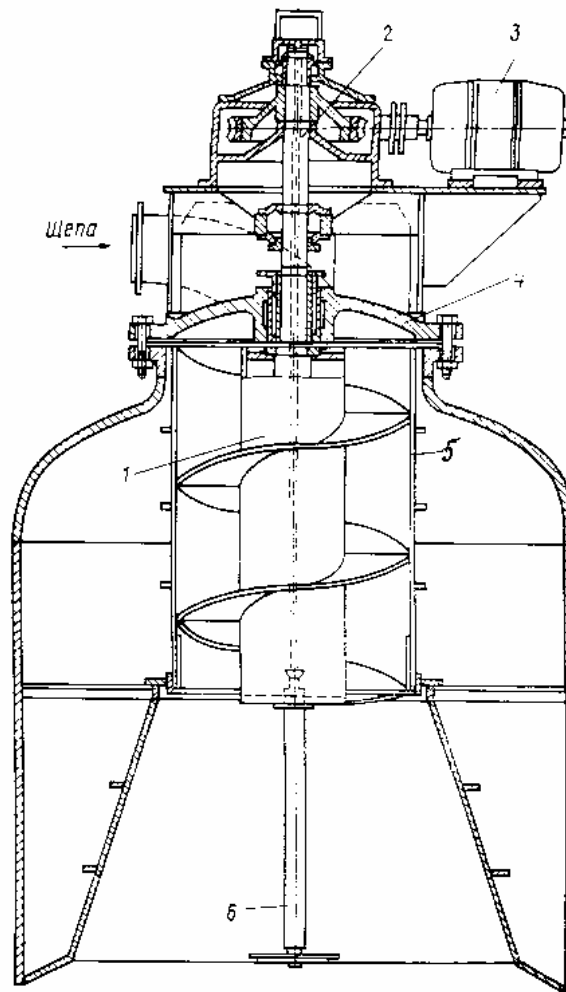


Рис. 19. Верхняя горловина варочного котла:
1 - загрузочный шнек; 2 - вал; 3 - электродвигатель; 4 - крышка; 5 - сетчатый цилиндр; 6 - штанга

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

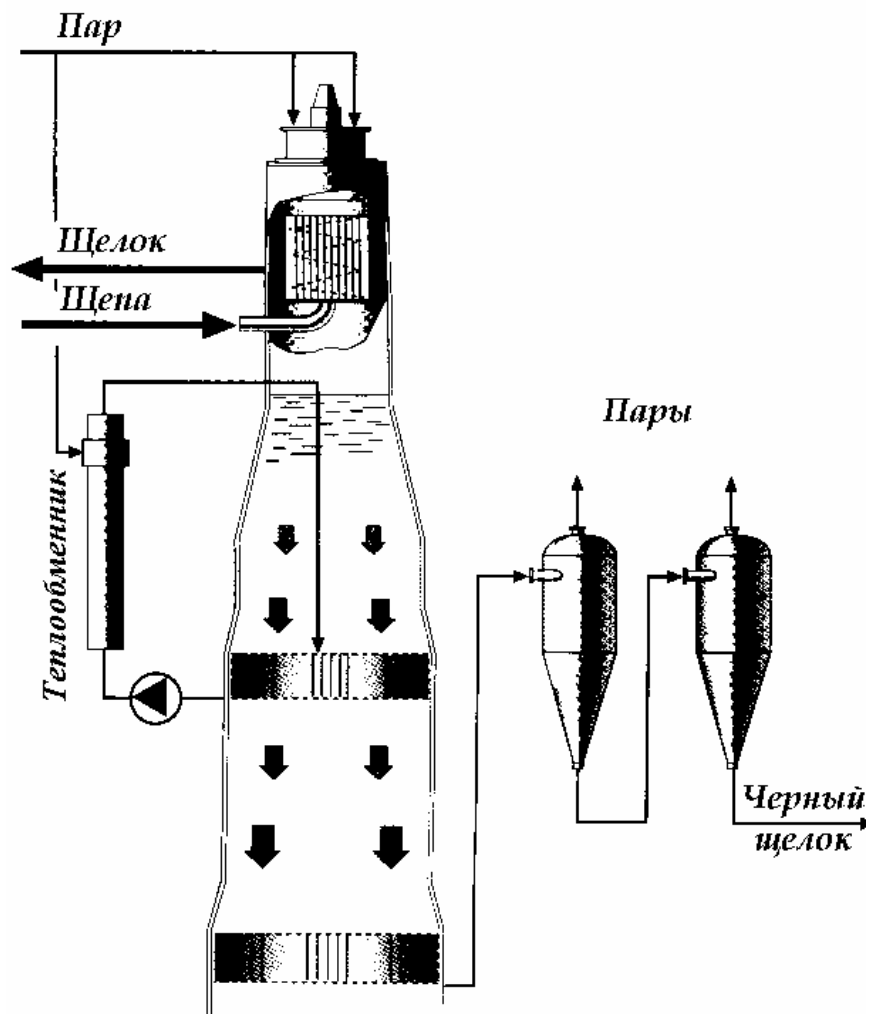


Рис. 20. Циркуляция и отбор щелока

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

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

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

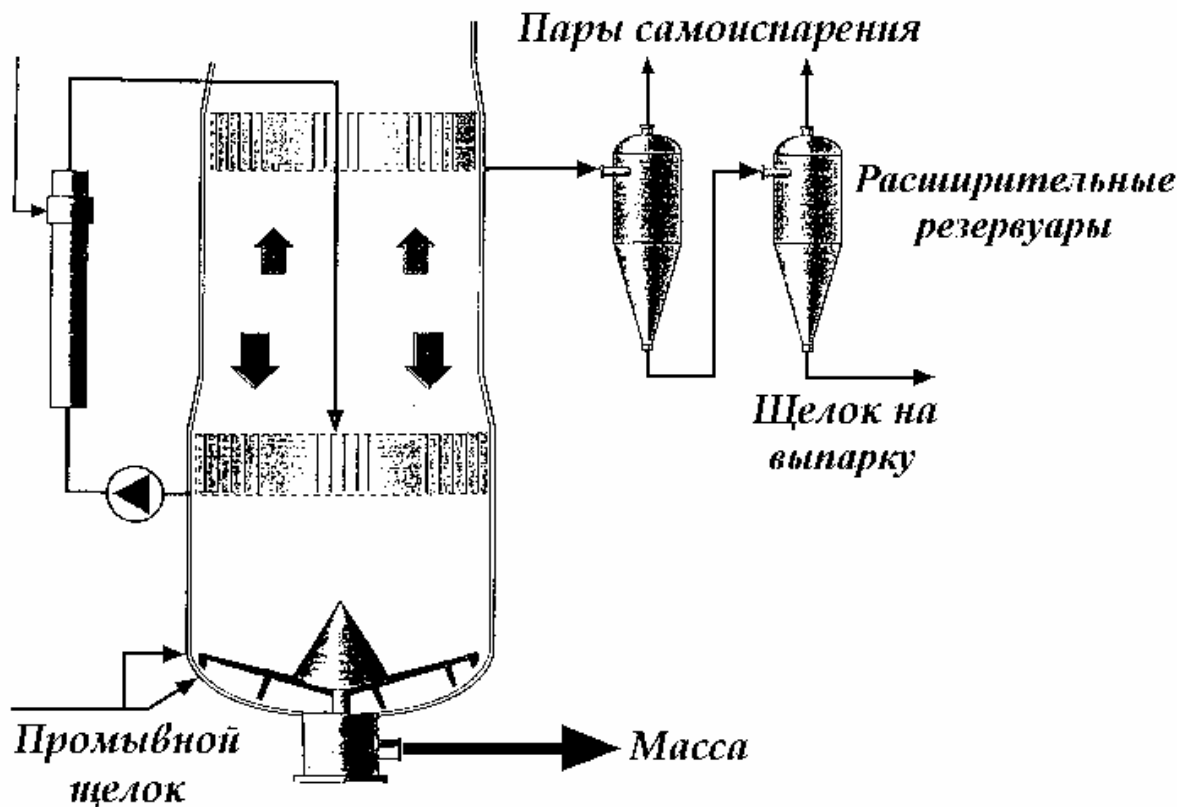


Рис. 21. Промывка, отбор черного щелока и выдувка

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

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

Совершенствование установок непрерывной варки Камюр

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

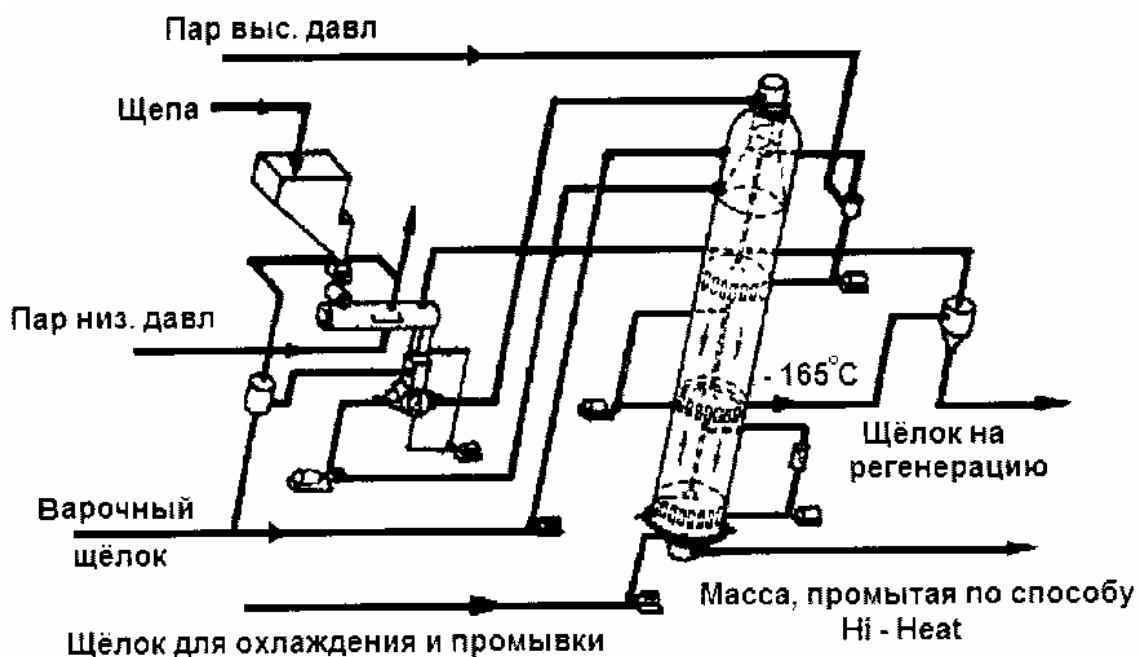


Рис. 22. Схема установки непрерывного действия для обычной (прямоточной) варки

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

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

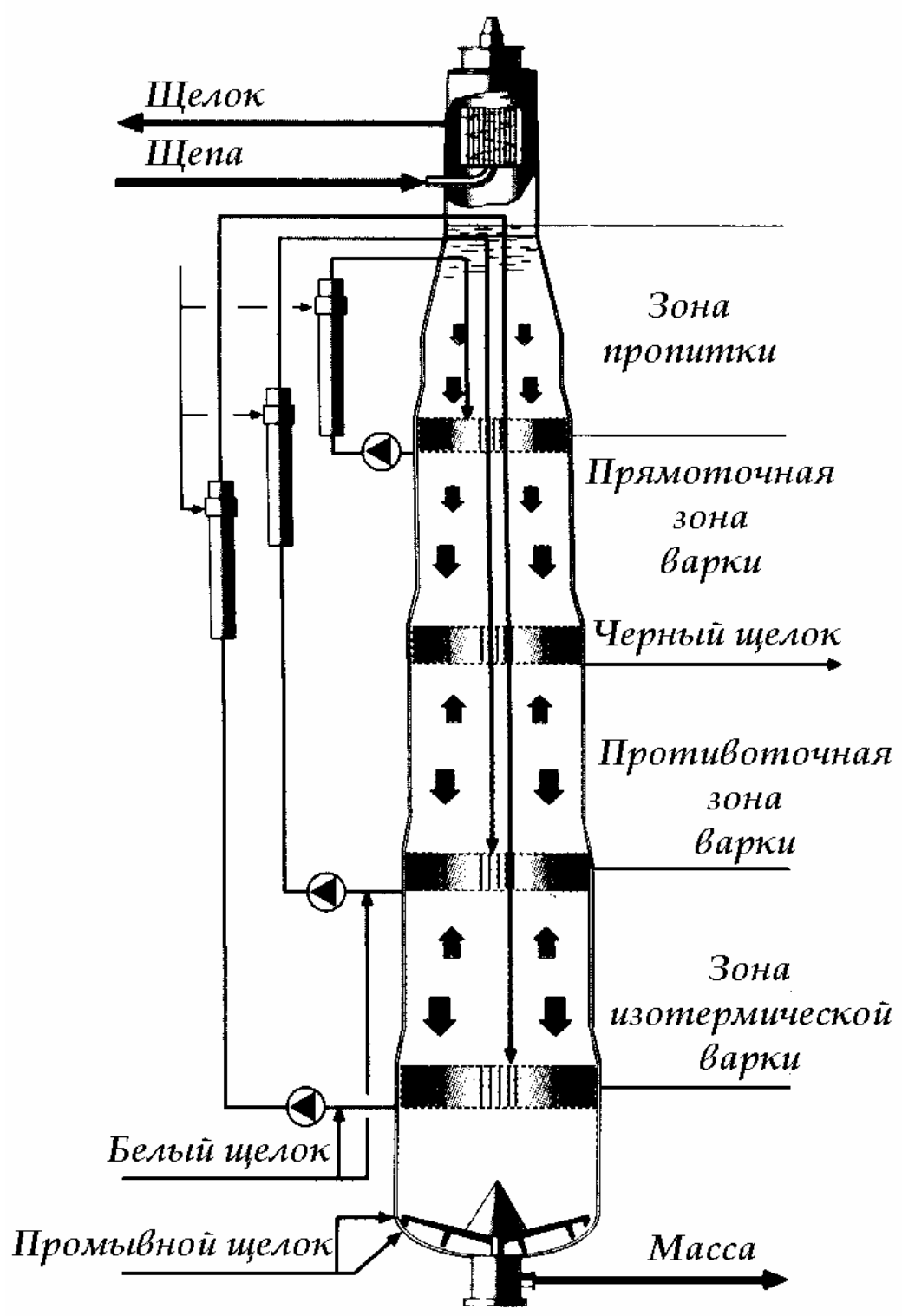


Рис. 23. Схема варочного котла для модифицированной варки

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

варки (EMCC). Однако невысокая температура в зоне диффузионной промывки (130-135 °С) не позволила добиться эффективного растворения лигнина и существенно снизить число Каппа.

Изотермическая варка

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

Изотермическая варка имеет следующие преимущества перед обычной:

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

Изотермическая варка с пропиткой горячим черным щелоком

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

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

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

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

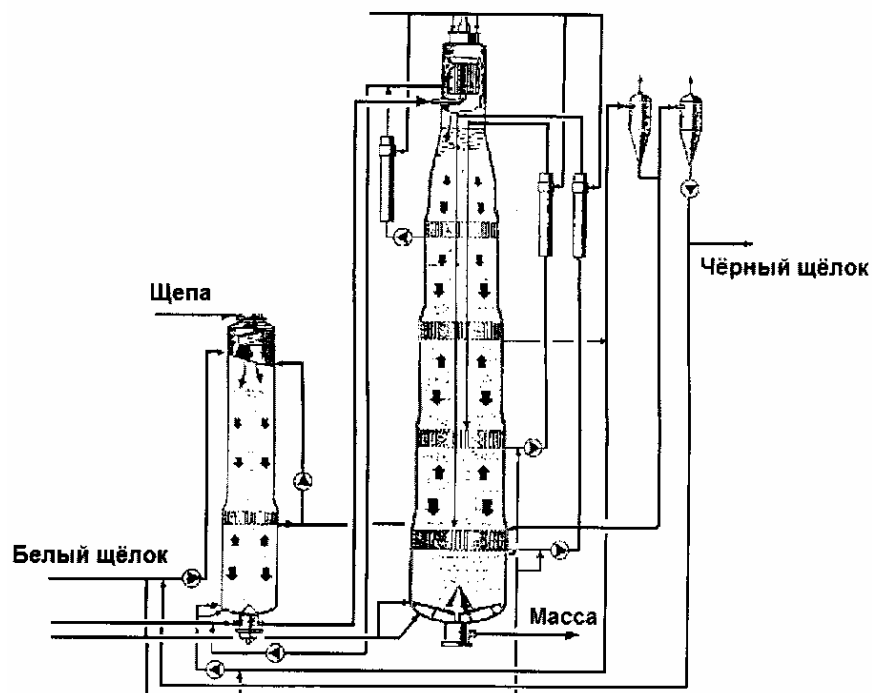


Рис. 24. Схема изотермической варки с пропиткой щепы горячим черным щелоком

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

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

Технология непрерывной варки LO-SOLIDS

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

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

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

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

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

На рис. 26 представлены данные заводских испытаний метода LO-SOLIDS. Видно, что по сравнению с варкой ЕМСС (продленная модифицированная сульфатная варка) обеспечивается более низкий уровень растворённых органических веществ в щелоках на стадиях объёмной и остаточной делигнификации.

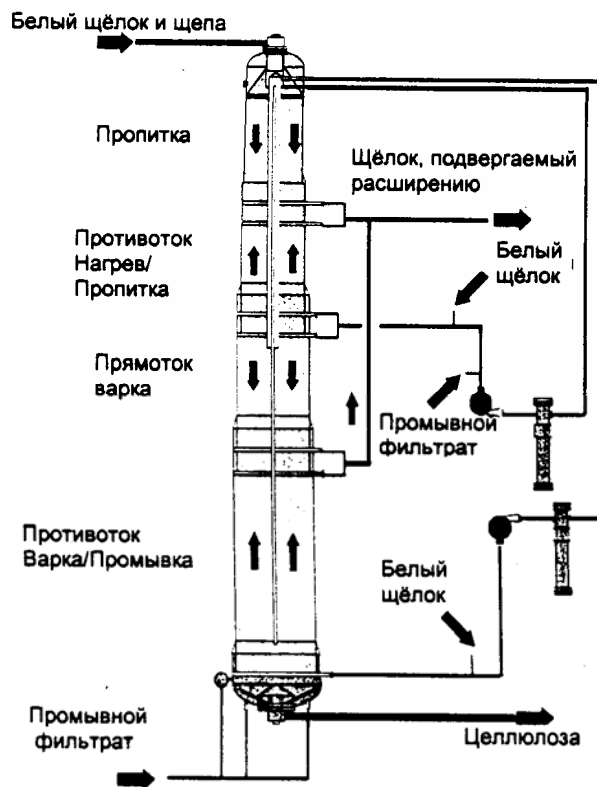


Рис. 25. Схема варки LO-SOLIDS с двумя стадиями отбора щелока и подачи промывного фильтрата

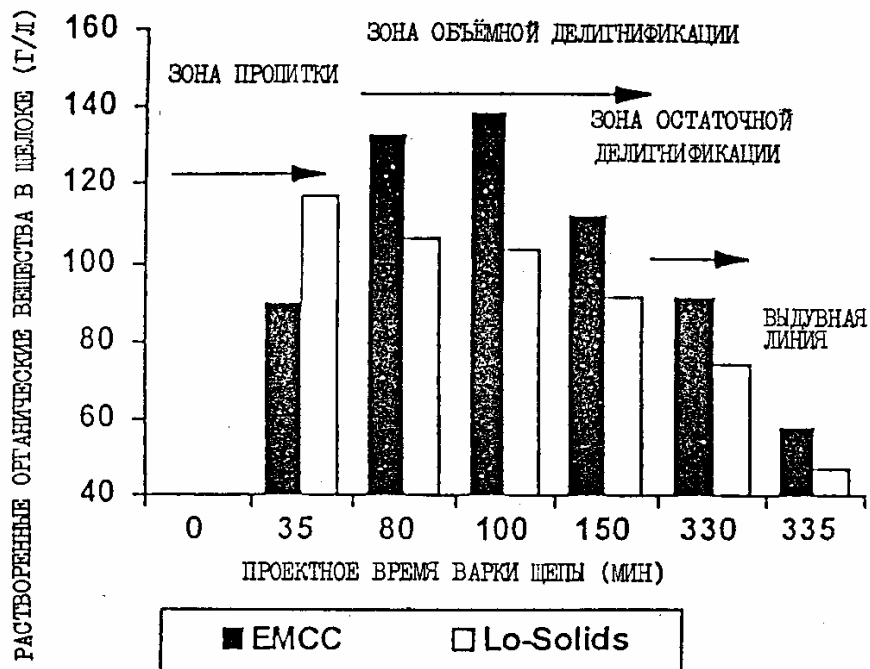


Рис. 26. Концентрационно-временные профили растворенных органических веществ для варок EMCC и LO-SOLIDS

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

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

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

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

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

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

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

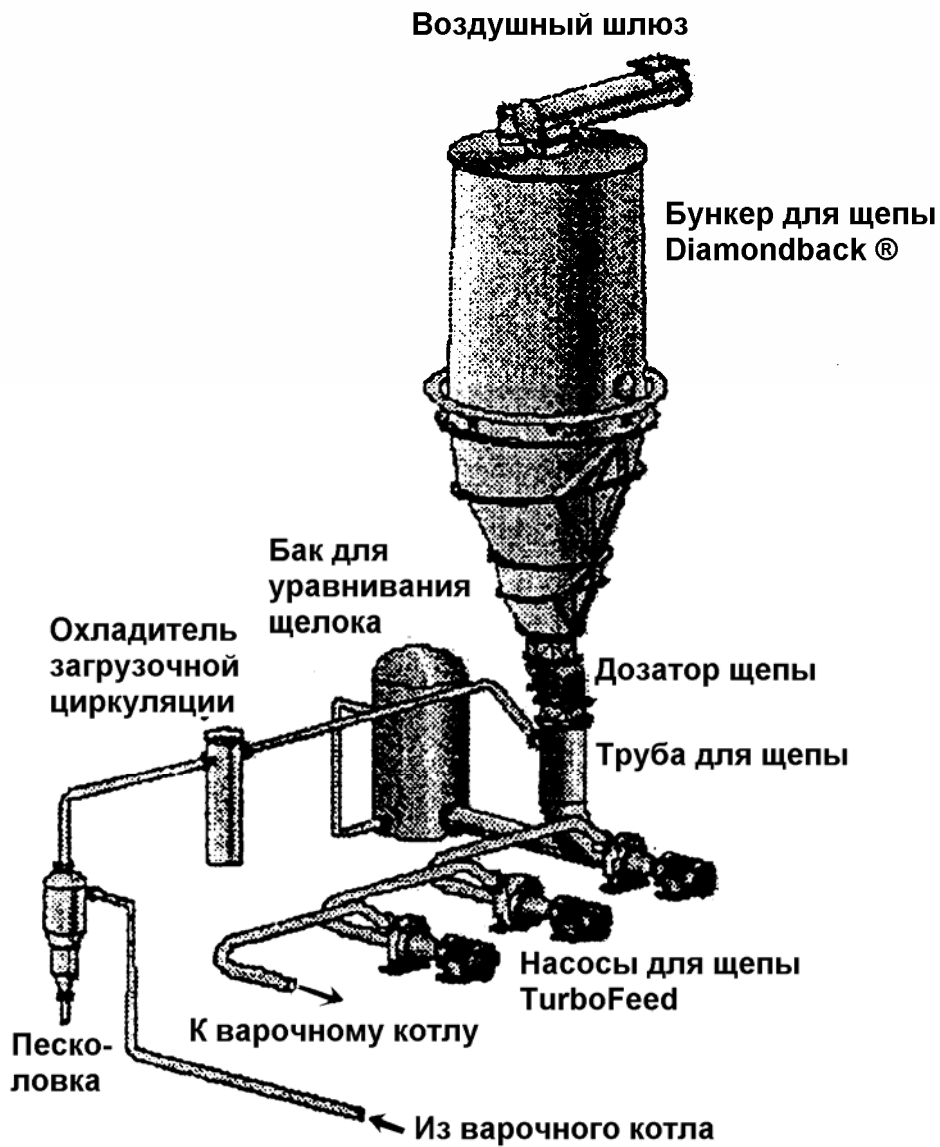


Рис. 27. Новая система подачи щепы TurboFeed

Библиографический список

Непенин Ю. Н. Технология целлюлозы. – М.: Лесная промышленность, 1990. Т. 2. – 600 с.

Азаров В. И., Буров А. В., Оболенская А. В. Химия древесины и синтетических полимеров / СПб ЛТА. – СПб., 1999. – 452 с.

Технология целлюлозно-бумажного производства: справочные материалы / СПбЛТА. – СПб., 2002. Т. 1. Ч. 2. – 633 с.

Пен Р.З. Технология целлюлозы. В 2 т. Подготовка древесины. Производство сульфатной целлюлозы: учебное пособие. – 3-е изд., перераб. – Красноярск: СибГТУ, 2006. Т.1. – 344 с.

Новикова А. И. Производство волокнистых полуфабрикатов: учебное пособие / СПбГТУРП. – СПб., 2003. – 86 с.

Новикова А. И. Модернизированная сульфатная варка целлюлозы: учебное пособие / СПбГТУРП. – СПб., 2006. – 124 с.

Мировые тенденции в производстве и применении волокнистых полуфабрикатов / Аким Э.Л. // Лучшее в технологии, оборудовании и экологии при производстве целлюлозы и других волокнистых полуфабрикатов: сб. материалов межд. науч.-практ. конф. / СПбГТУРП. – СПб., 2010. – С.3-23.

Современные тенденции технологии варки сульфатной целлюлозы / Иванов Ю.С. // Достижения и проблемы варки и отбелики целлюлозы: науч.-практ. конф. / СПбГТУРП. – СПб., 2003. – С. 16-19.

Оборудование Андритц в системах варки и отбелики / Соловьев О. В. // Достижения и проблемы варки и отбелики целлюлозы: науч.-практ. конф. / СПбГТУРП. – СПб., 2003. – С. 51-58.

Комплексная химическая переработка древесины: учебник для вузов / под ред. проф. И.Н.Ковернинского. – 3-е изд., испр. и доп. – Архангельск: Изд-во АГТУ, 2006. – 374 с.

Малков С.Ю. Модернизация котлов непрерывной варки по технологии LO-SOLIDS™ // Целлюлоза. Бумага. Картон. - 2004. № 7. С. 42-49.

Варка сульфатной целлюлозы: тенденции современной технологии / Иванов Ю.С. // Лучшее в технологии, оборудовании и экологии при производстве целлюлозы и других волокнистых полуфабрикатов: сб. материалов межд. науч.-практ. конф. / СПбГТУРП. – СПб., 2010. – С.74-77.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| ГЛАВА 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ТЕХНИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЕ | 3 |
| ГЛАВА 2. ПОДГОТОВКА ДРЕВЕСИНЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ | 9 |
| ГЛАВА 3. ТЕОРИЯ СУЛЬФАТНОЙ ВАРКИ | 19 |
| 3.1. Общая схема производства сульфатной целлюлозы..... | - |
| 3.2. Состав варочного раствора..... | 22 |
| 3.3. Реакции лигнина | 23 |
| <i>Натронная варка</i> | 24 |
| <i>Сульфатная варка</i> | 26 |
| 3.4. Реакции углеводов | 29 |
| 3.5. Образование побочных продуктов..... | 32 |
| 3.6. Механизм щелочной варки..... | 33 |
| 3.7. Свойства, области применения и основные показатели качества сульфатной целлюлозы..... | 36 |
| ГЛАВА 4. ФАКТОРЫ СУЛЬФАТНОЙ ВАРКИ | 38 |
| 4.1. Температура варки | - |
| 4.2. Начальная концентрация и расход активной щелочи | 41 |
| 4.3. Сульфидность белого щелока | 42 |
| 4.4. Качество щепы и порода древесины..... | 43 |
| 4.5. Прочие факторы варки..... | 46 |
| ГЛАВА 5. ОСОБЫЕ СПОСОБЫ ЩЕЛОЧНОЙ ВАРКИ | 46 |
| 5.1. Полисульфидная варка | - |
| 5.2. Щелочная варка с антрахиноном | 48 |
| 5.3. Сульфатная варка с предварительным гидролизом | 49 |
| 5.4. Улучшение селективности делигнификации | 50 |
| ГЛАВА 6. ТЕХНИКА СУЛЬФАТНОЙ ВАРКИ..... | 52 |
| 6.1. Периодическая сульфатная варка | - |
| 6.2. Режимы периодической варки | 55 |
| 6.3. Расход пара на варку..... | 56 |
| 6.4. Периодическая сульфатная варка с использованием тепла черного щелока | 57 |
| 6.5. Установки непрерывной варки Камюр | 62 |
| БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК | 76 |

Учебное издание

Юрий Сергеевич Иванов

**ПРОИЗВОДСТВО СУЛЬФАТНОЙ
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
ЧАСТЬ 1**

Учебное пособие

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

Темплан 2010 г., поз. 110

Подп. к печати 25. 10. 2010. Формат 60x84/16. Бумага тип. № 1.
Печать офсетная. 5,0 уч.-изд. л.; 5,0 усл.-печ. л. Тираж 100 экз.
Изд. № 110. Цена «С». Заказ

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