

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО  
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ  
УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ ИНСТИТУТ ТЕКСТИЛЬНОЙ И ЛЕГКОЙ  
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

**РЕФЕРАТ**

**НА ТЕМУ: «ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ЭТАПЫ  
ПРОИЗВОДСТВА СУЛЬФИТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ»**

Выполнил: 9-21Р-11.

Степанян В.

Проверил:

Ахмаджанова Т.М.

**Ташкент 2014**

## Содержание

<b>1. Общая схема производства сульфитной целлюлозы.....</b>	<b>3</b>
<b>2. Состав и характеристика сульфитной кислоты.....</b>	<b>3</b>
2.1 Получение сернистого ангидрида.....	4
2.2 Очистка и охлаждение печных газов.....	4
2.3 Поглощение сернистого ангидрида.....	4
2.4 Приготовление кислоты на растворимых основаниях.....	5
<b>3. Технология сульфитной варки.....</b>	<b>5</b>
3.1 Загрузка котла щепой.....	5
3.2 Наполнение котла кислотой.....	6
3.3 Варка.....	6
3.4 Окончание варки и опоражнивание котла.....	7
<b>4. Современные режимы сульфитной варки.....</b>	<b>7</b>
4.1 Быстрая варка жесткой целлюлозы.....	7
4.2 Варка вязкой целлюлозы.....	7
<b>5. Регенерация сернистого газа и тепла.....</b>	<b>8</b>
<b>6. Использование сульфитного щелока.....</b>	<b>9</b>
6.1 Производство белковых дрожжей.....	10
6.2 Производство этилового спирта и углекислоты.....	11
<b>7. Сортирование и очистка целлюлозы.....</b>	<b>12</b>
<b>8. Основное оборудование, его характеристика.....</b>	<b>13</b>
<b>9. Список использованной литературы.....</b>	<b>15</b>



на качестве целлюлозы. Крепость варочной кислоты составляет 6...8 % всего  $\text{SO}_2$  при pH 1,5. Например, варочная кислота одного из сульфитно-целлюлозных заводов имеет следующую характеристику: 6...6,5 % всего  $\text{SO}_2$  и 1,1 % связанного  $\text{SO}_2$ .

Рассмотренная кислота, содержащая гидросульфит кальция в качестве основания, называется сульфитной кислотой на кальциевом основании. Варка с такой кислотой относится к классическому сульфитному методу. Главное условие возможности осуществления классического метода заключается в обеспечении высокого содержания растворенного  $\text{SO}_2$  в варочной кислоте. При недостатке растворенного  $\text{SO}_2$  гидросульфит кальция, который существует только в присутствии свободной  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , легко разлагается (особенно при повышенной температуре) на нерастворимый моносульфит кальция и сернистую кислоту  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_3$ . Разложение гидросульфита делает невозможным нормальное протекание варки и завершается, как правило, получением непроваренной щепы темного цвета — так называемой «черной варкой». Опасность разложения гидросульфита кальция ограничивает возможность повышения конечной температуры варки (не более  $155^\circ\text{C}$ ), что удлиняет варку (12... 18 ч), а невозможность повышения pH кислоты (начальный 1,5...2) позволяет варить только еловую древесину.

В настоящее время более широкое применение для варки нашла сульфитная кислота, в качестве основания содержащая  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$  (условно), образующих с  $\text{SO}_2$  водорастворимые  $\text{MgSO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  вместо нерастворимого  $\text{CaSO}_3$ . Высокая стабильность кислоты на растворимых основаниях позволяет применять повышенные температуры варки, а хорошая растворимость гидросульфитов магния  $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ , натрия  $\text{NaHSO}_3$  и аммония  $\text{NH}_4\text{HSO}_3$  дает возможность в необходимых случаях без осложнений увеличивать содержание основания в кислоте и поднимать pH варочного раствора вплоть до применения чисто бисульфитных (pH 4,5), а для натриевого и аммониевого оснований - нейтрально-сульфитных (pH 8... 10) методов варки. Благодаря применению варочных растворов с широким интервалом значений pH (от 1 до 10) стало возможным в качестве сырья использовать все древесные породы и получать волокнистые полуфабрикаты с любой степенью делигнификации и выходом из древесины.

Сырую сульфитную кислоту готовят по следующей схеме: получение  $\text{SO}_2$ , очистка и охлаждение  $\text{SO}_2$  поглощение  $\text{SO}_2$  с получением кислоты.

*2.1 Получение сернистого ангидрида:* Сернистый ангидрид получают сжиганием серосодержащего сырья: серы, серного и флотационного колчеданов.

При сжигании серы образуется газообразный сернистый ангидрид (сернистый газ) по реакции  $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$ . Для сжигания серы применяют серные печи различных конструкций. Печные газы при концентрации в них сернистого ангидрида 16...18 % и температуре  $1200...1300^\circ\text{C}$  выводятся из печи и направляются на охлаждение и очистку. Серный колчедан (пирит) представляет собой природный минерал состава  $\text{FeS}_2$  с содержанием 40...45 % серы. Флотационный колчедан получается в виде отходов при обогащении руд цветных металлов. Он поступает на целлюлозные заводы с содержанием серы от 38 до 47 %.

Обжиг колчедана осуществляется по следующей реакции;  $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$ . Концентрация  $\text{SO}_2$  в газах составляет 9...11 %, т. е. в 2 раза меньше, чем при сжигании серы. Это объясняется затратой кислорода на образование оксида железа.

Обжиг колчедана в виде кусков ведут в специальных печах, среди которых наиболее эффективными являются печи с так называемым кипящим слоем УРКС (универсальная с кипящим слоем). Печные газы отводятся с температурой  $800...900^\circ\text{C}$ , концентрацией сернистого газа 14...15% и со-

держат около 10...27% пылевидного огарка. Производительность печей 60...140 т колчедана в сутки. Основное преимущество перед другими конструкциями печей - использование сырья с низким содержанием серы, но получение газов с высокой концентрацией  $\text{SO}_2$  (14... 15 %).

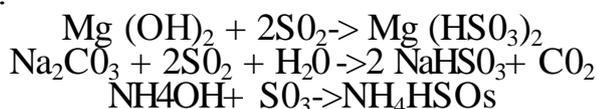
*2.2 Очистка и охлаждение печных газов:* Полученный при сжигании серы и обжиге серного колчедана печной газ содержит вредные примеси: пыль, серный ангидрид, селен, соединения мышьяка, несгоревшую серу. Для получения качественной сырой кислоты печные газы должны быть полностью освобождены от примесей и охлаждены до 30...35 °С. Это диктуется способностью примесей разлагать кислоту и плохой поглощаемостью водой горячего газа.

*2.3 Поглощение сернистого ангидрида:* На стадии поглощения  $\text{SO}_2$  получают сырую кислоту для сульфитных методов варки. В зависимости от метода варки поглощение  $\text{SO}_2$  проводят растворами определенных химикатов в аппаратах той или иной конструкции.

Кислоту на кальциевом основании для сульфитной варки получают преимущественно башенным методом. Поглощение  $\text{SO}_2$  происходит в высокой деревянной или железобетонной кислотной башне, представляющей собой несколько расширяющийся книзу цилиндр (высота 35...40 м, диаметр внизу 2...2,5 м, наверху 1,5...2 м). Башня полностью загружена камнями известняка (с содержанием  $\text{CaCO}_3$  96...97%), удерживаемыми колосниковой решеткой, под которой находится бак для сбора сырой кислоты. Сверху башня орошается холодной водой, стекающей по известковым камням навстречу движущемуся снизу от колосниковой решетки сернистому газу. Сернистый газ растворяется в воде, образуя сернистую кислоту:  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$ . Кислота, стекая по известняку, реагирует с ним, образуя гидросульфит:  $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Ca}(\text{HSO}_3)_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Далее в гидросульфите растворяется еще некоторое количество  $\text{SO}_2$ , и сырая кислота собирается в баке под колосниковой решеткой.

Работающие периодически однобашенные установки применяются редко. Чаще используются непрерывно работающие двухбашенные установки производительностью до 300 м<sup>3</sup> кислоты в сутки на 1 м<sup>2</sup> площади сечения башни.

*2.4 Приготовление кислоты на растворимых основаниях:* Дальнейшее совершенствование сульфитной варки предусматривает перевод сульфитно-целлюлозных заводов на варку с кислотой на растворимых основаниях - магниевом, натриевом и аммониевом, которые получают поглощением сернистого ангидрида соответственно магниезальным молоком  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , водным раствором карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и гидроксидом аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$  по реакциям:



В полученных растворах гидросульфитов магния  $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ , натрия  $\text{NaHSO}_3$  и аммония  $\text{NH}_4\text{SO}_3$  растворяют дополнительное количество  $\text{SO}_2$ , превращая гидросульфитные растворы в сульфитные кислоты соответственно на магниевом, натриевом и аммониевом основаниях. Если гидросульфитные растворы не насыщать дополнительным количеством  $\text{SO}_2$ , получаются кислоты для бисульфитной варки. Предельному содержанию связанного  $\text{SO}_2$  соответствуют чистые моносульфиты натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ , которые используют в нейтрально-сульфитном методе варки.

Поглощение  $\text{SO}_2$  соответствующими растворами осуществляют в абсорбционных аппаратах (абсорберах) различных конструкций и размеров.

Чаще всего применяют насадочные и барботажные абсорберы, представляющие собой цилиндрические колонны из кислотоупорной стали диаметром 0,9...1,5 м и высотой 10...20 м.

Полученную в кислотном цехе сырую кислоту перекачивают в баки или цистерны для хранения. Во время хранения кислота осветляется (отстаивается от взвешенных в ней примесей: известняка, моносульфита и др.) для повышения ее стабильности. Для осветления кислоты применяют специальные способы: осветляют на песочных фильтрах, добавляют полиакриламид (ПАА), выполняющий роль интенсификатора осаждения частиц пр.

Осветленную сырую кислоту превращают в варочную и используют для варки сульфитной целлюлозы. Обычно запас кислоты поддерживается на уровне полуторасуточного расхода, причем часть этого запаса хранят в виде сырой, а часть — в виде варочной кислоты. [1]

### 3. Технология сульфитной варки.

Варка сульфитной целлюлозы может осуществляться периодическим и непрерывным методами. Однако трудность практического осуществления непрерывной сульфитной варки до настоящего времени сохраняет преимущественно периодический характер сульфитно-целлюлозного производства. Варка осуществляется в вертикальных стационарных котлах вместимостью от 160 до 400 м<sup>3</sup>, стальной корпус которых изнутри защищен кислотоупорной футеровкой. В последнее время чаще используют биметаллические котлы сварной конструкции. Порядок проведения операций при сульфитной варке аналогичен сульфатному периодическому процессу, за исключением некоторых специфических особенностей в характере их выполнения.

*3.1 Загрузка котла щепой:* Загрузка проводится так же, как и при сульфатном методе. Количество загруженной в котел щепы имеет исключительно важное значение, так как от этого зависит производительность котла. При естественной засыпке щепы в 1 м<sup>3</sup> объема котла помещается от 0,33 до 0,37 пл. м<sup>3</sup> древесины или при влажности щепы 25 %, плотности еловой древесины 430 кг/м<sup>3</sup> и объемной степени наполнения котла 0,35 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> примерно 137 кг а.с.д. Для повышения степени наполнения котла применяют воздушные и паровые уплотнители щепы. Наибольшего внимания заслужили паровые уплотнители, позволяющие довести степень наполнения котла до 0,42...0,50 (примерно 170...210 кг а.с.ц./м<sup>3</sup>) с одновременным прогревом щепы до температуры 75...80 °С.

В отличие от сульфатной варки более полное предварительное удаление заключенного в щепе воздуха является обязательным условием успешной сульфитной варки. Оказывая противодействие проникновению кислоты в древесину, он замедляет процесс жидкостной пропитки и способствует нежелательному явлению — опережающей диффузии SO<sub>2</sub> в древесную ткань. Кроме того, постепенно выделяясь из щепы в процессе пропитки, воздух ускоряет рост давления в парогазовом пространстве котла, что требует проведения первой сдувки в более ранней стадии и вызывает обеднение кислоты растворенным SO<sub>2</sub>, ухудшая условия заварки.

Наиболее простым и распространенным методом удаления воздуха является пропарка щепы паром, одновременно также повышающая плотность загрузки щепы в котел. Для пропарки применяется слегка перегретый пар с температурой не выше 160... 180 °С. Для полноты удаления воздуха температуру прогрева щепы доводят до 95... 100 °С. Расход пара на пропарку составляет от 0,25 до 0,35 т на 1 т целлюлозы.

*3.2 Наполнение котла кислотой:* После загрузки котла щепой и пропарки, а чаще совмещая с этими операциями, в котел насосом закачивают варочную

кислоту. Закачка кислоты длится 20...30 мин. В зависимости от метода обогрева котел заливают кислотой полностью «под крышку», (непрямой обогрев) либо оставляют свободное пространство в 5... 10 м<sup>3</sup>, учитывая возможность размещения в котле конденсата пара (прямой обогрев).

Объем кислоты, заливаемой в котел, зависит от степени наполнения котла щепой. Кислота, следовательно, заполняет оставшееся свободное пространство. Если степень заполнения котла, например, 0,35 пл. м<sup>3</sup>/ м<sup>3</sup>, то объем кислоты, очевидно, составит 0,65 м<sup>3</sup> на 1 м<sup>3</sup> объема котла. Фактически объем кислоты в 1 м<sup>3</sup> объема котла будет несколько больше, так как некоторая ее часть уже во время закачки успевает впитаться в древесину. Максимальный объем кислоты, который может быть поглощен щепой при пропитке, определяется плотностью и влажностью древесины.

**3.3 Варка.** Варка условно делится на два периода: заварку — подъем температуры от начальной 50...70 °С до 105...115°С и пребывание на этой температуре — и собственно варку, охватывающую остальной период от подъема температуры до конечной (128...155°С) до завершения варочного процесса.

Продолжительность заварки составляет от 2 до 6 ч и зависит главным образом от крепости кислоты, ее температуры и влажности щепы. В период заварки происходит пропитка щепы варочной кислотой и сульфонирование лигнина в твердой фазе. Более полному завершению этих процессов служит пребывание при температуре 105... 115 °С, что отличает сульфитный варочный процесс от сульфатного и других разновидностей варок. Это обуславливается наличием большого количества растворенного SO<sub>2</sub>. При проникновении сульфитной кислоты в щепу растворенный SO<sub>2</sub> частично выделяется и в газообразном виде гораздо быстрее достигает лигнина, чем ионы гидросульфита HSO<sub>3</sub>, создавая тем самым высокую кислотность. Повышение температуры в этих условиях выше 105... 115 °С может вызвать конденсацию лигнина и испортить варку.

Температурный график варки сульфитной целлюлозы средней жесткости с кислотой на натриевом основании следующий: период заварки составляет 4,5 ч, варки — около 4 ч. Одновременно с ростом температуры в котле увеличивается и давление. Уже при достижении температуры 80...100 °С давление в котле, за счет выделения из кислоты свободного SO<sub>2</sub> и воздуха из древесины, достигает предельно допустимое (0,6...0,65 МПа). Для дальнейшего подъема температуры необходимо проводить сдувку парогазовой смеси. С целью поддержания давления в котле на постоянном уровне наиболее целесообразно производить непрерывную сдувку. Сдуваемую парогазовую смесь направляют в систему регенерации SO<sub>2</sub> и тепла сдувок.

**3.4 Окончание варки и опоражнивание котла:** Установление момента окончания варки, соответствующего получению целлюлозы заданного качества, — трудное и ответственное дело. Единственным средством наблюдения за ходом варки является анализ щелока, в котором периодически определяют содержание всего и связанного SO<sub>2</sub>. Кроме этого, опытный варщик может установить окончание варки по субъективным показателям — цвету и запаху щелока. Для опоражнения котла давление в нем снижают до 0,15...0,3 МПа. Содержимое выпускают в закрытую ссезу или выдувной резервуар. Выдувка длится 10... 15 мин. По окончании выдувки открывают загрузочную горловину котла и осматривают его. Если в котле осталась масса, проводят повторную выдувку массы. [1]

#### 4. Современные режимы сульфитной варки.

Совершенствование сульфитной варки проводят комбинированно, используя все имеющиеся средства. С одной стороны, стремятся максимально уплотнить щепу для повышения выхода целлюлозы с 1 м<sup>3</sup> объема котла, а с другой - повышая температуру и крепость кислоты до 7...8 % всего SO<sub>2</sub>, стремятся сократить продолжительность процесса до 0... 10 ч. За последние 15 лет особое место приобрела варка с кислотой на растворимых основаниях. Применяемые в практике режимы сульфитной варки отличаются большим разнообразием. Для примера приведем два из них.

**4.1 Быстрая варка жесткой целлюлозы:** Варку ведут в биметаллических котлах вместимостью 160 м<sup>3</sup>. Котлы оборудованы циркуляционными насосами (600 м<sup>3</sup>/ч) и подогревателями для непрямого обогрева. Крепость кислоты 8 ... 8,5% всего SO<sub>2</sub>, кислота содержит 1,2...1,3 % связанного SO<sub>2</sub>. Щепу загружают встроенным паровым уплотнителем. Общая продолжительность варки составляет около 5 ч. Получаемая из еловой древесины целлюлоза со степенью провара по перманганатному числу 100... 110 содержит не более 3 % непровара и отличается высокой механической прочностью, позволяющей применять ее для выработки газетной бумаги на быстроходных бумагоделательных машинах.

**4.2 Варка вязкой целлюлозы:** Заслуживает внимания варка вязкой целлюлозы, предназначенной для химической переработки. После отбелики из нее вырабатывают искусственное вискозное волокно для производства шелковых и штапельных тканей. Степень провара вязкой целлюлозы по перманганатному числу 40...50, вязкость 0,7 %-ного медноаммиачного раствора 18...23 МПа·с. Температурный график варки показан на рис. 1. Варку осуществляют в биметаллических котлах вместимостью 320 м<sup>3</sup> с прямым обогревом, снабженных циркуляционной системой. Загрузку щепы производят паровым уплотнителем с вакуумизацией щепы. Крепость кислоты 6,5...7,7 % всего SO<sub>2</sub> и 0,95...1 % CaO. Общая продолжительность варки 7,5 ч. [1]

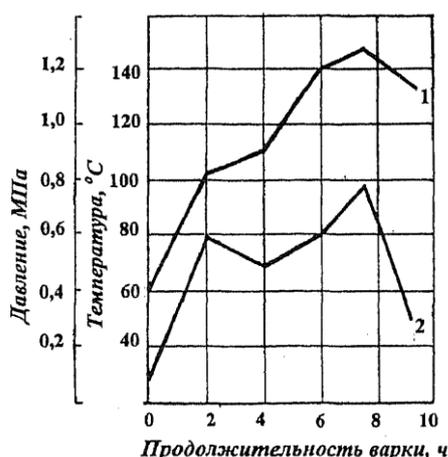


Рис. 1.11. Температурный график варки вязкой целлюлозы:  
1 – температура; 2 – давление

## 5. Регенерация сернистого газа и тепла сдувок.

С целью интенсификации процесса сульфитной варки в котел с варочной кислотой вводят значительно больше сернистого ангидрида, чем это требуется теоретически для протекания химических реакций. Поэтому как с точки зрения экономии, так и охраны окружающей среды, обязательным является улавливание уходящего со сдувками избытка ангидрида для

повторного его использования в процессе варки. Вместе с сернистым ангидридом и сдуваемой из газового пространства котла парогазовой смесью удаляются: воздух, вытесняемый из щепы; летучие органические соединения, образующиеся в результате варки; водяной пар и варочная жидкость (10...15 % объема варочной кислоты). Перечисленные компоненты составляют сдувки, которые из котла по соответствующим трубопроводам направляются в отдел регенерации.

Назначение регенерации состоит в превращении сырой сульфитной кислоты в варочную необходимого состава путем поглощения сырой кислотой уходящих из котла избытка сернистого ангидрида и других сдувочных компонентов в регенерационной установке, а также улавливания тепла сдувок. Количественно работа регенерационных установок оценивается процентом регенерации  $SO_2$ , под которым понимают отношение количества регенерируемого  $SO_2$  к количеству  $SO_2$ , заключенному в варочной кислоте:

$$P_{SO_2} = [(SO_{2\text{вар}} - SO_{2\text{сыр}})/SO_{2\text{вар}}]100.$$

Очевидно, что процент регенерации будет тем больше, чем крепче варочная кислота. Современные регенерационные установки обеспечивают процент регенерации  $SO_2$  от 55 до 75 %.

Во всех существующих типах регенерационных установок осуществляется принцип противотока, согласно которому газы, содержащие наибольшее количество  $SO_2$ , поглощаются наиболее крепкой кислотой, а газы с низкой концентрацией  $SO_2$  - слабой сырой кислотой. В регенерационных установках используют два принципиально различных способа поглощения газа - холодный и горячий - и соответственно различают холодную и горячую системы регенерации. Для компенсации недостатков обеих систем иногда применяют более сложную холодно-горячую систему регенерации. В холодной системе регенерации сдувки поглощаются сырой кислотой после их предварительного охлаждения водой в холодильниках. Эффективное поглощение газа обеспечивается низкой температурой кислоты, что дает возможность вести процесс при атмосферном и несколько повышенном давлении. Однако тепло сдувок в этом случае теряется и закачиваемая в котел варочная кислота имеет относительно низкую температуру, что ведет к перерасходу пара на варку. При горячей системе регенерации тепло сдувок используется для нагрева варочной кислоты, но для обеспечения полноты поглощения газа необходимо повышенное давление, требующее более сложного аппаратного оформления процесса.

На рис. 2 показана типовая схема горячей регенерации. Основными элементами системы регенерации являются регенерационные цистерны, которые чаще всего выполняют шаровыми. Цистерны рассчитаны на давление от 0,1 до 0,6 МПа в зависимости от крепости и температуры кислоты. Вместимость шаровых цистерн достигает 600 м<sup>3</sup>.

Из варочного котла сдувки высокого давления (сдувки с полного рабочего давления 0,6...0,7 МПа) через эдуктор (смеситель), где они смешиваются с полуварочной кислотой, подаваемой из цистерны низкого давления насосом, направляются в регенерационную цистерну высокого давления, рассчитанную на рабочее давление 0,35 МПа. Сдувки низкого давления (ниже 0,3 МПа) через свой эдуктор, в котором они смешиваются с сырой кислотой, подаваемой насосом, направляются в цистерну низкого давления, работающую под давлением 0,15 МПа. Не поглощенные газы из цистерны высокого давления через регулятор давления перепускаются в цистерну низкого давления, а из нее — через регулятор давления в поглотительный бак с сырой кислотой.

Затем часть не уловленного в баке газа поглощается в колонке с насадкой, орошаемой сырой кислотой, а оставшаяся часть направляется на «доулавливание» в кислотные башни. Готовая варочная кислота, получаемая в цистерне высокого давления, дополнительно подогревается паром в теп-

лообменнике, через который она непрерывно прокачивается циркуляционным насосом. Для подачи варочной кислоты в котлы служит специальный насос.

Рассмотренная система регенерации дает возможность получать кислоту с содержанием 8...9 % всего  $\text{SO}_2$ , около 1 % связанного  $\text{SO}_2$  с температурой 90...100 °С. [1]

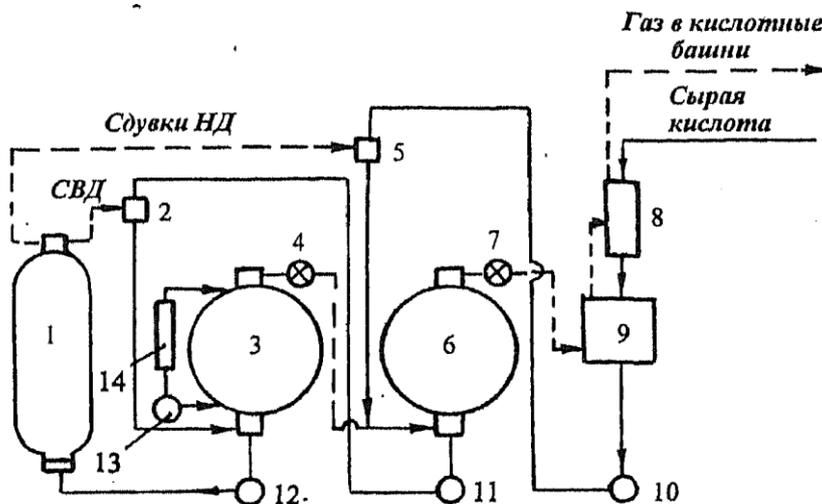


Рис. 1. 13. Схема горячей регенерации  $\text{SO}_2$  с использованием тепла сдувок:

1 – варочный котел; 2,5 – эдукторы; 3 – цистерна высокого давления; 4, 7 – регуляторы давления; 6 – цистерна низкого давления; 8 – колонка с насадкой; 9 – поглотительный бак; 10, 11, 12,13 – центробежные насосы; 14 – теплообменник

## 6. Использование сульфитного щелока.

Растворяющиеся при сульфитном методе варки гемицеллюлозы и лигнин древесины переходят в сульфитный щелок в виде продуктов, пригодных для дальнейшей переработки. В результате гидролиза гемицеллюлоз и частично целлюлозы образуются моносахариды и органические кислоты, доступные для биохимической утилизации, а сульфонированный лигнин щелока представляет собой высокомолекулярное поверхностно-активное вещество. Комплексная переработка органических веществ сульфитного щелока позволяет наиболее квалифицированно использовать нецеллюлозные компоненты древесины с получением важных для народного хозяйства продуктов: белковых кормовых дрожжей, этилового спирта, жидкой и твердой углекислоты, растворителей и органических кислот, ванилина и сиреневого альдегида, дубителей и т. д.

При сульфитной варке целлюлозы нормального выхода из древесины ели в щелоке присутствуют пять моносахаридов в следующем примерном соотношении, %: гексозы - манноза 50, галактоза 15, глюкоза 5; пентозы - ксилоза 25, арабиноза 5. Концентрация РВ в сульфитном щелоке от варки еловой древесины находится в пределах 2,5...3,0 %, концентрация уксусной кислоты 0,3... 0,4 %.

Состав отработанного варочного щелока:

Концентрация сухих веществ составляет 9 - 13 %.

Зольность сухого остатка для Са-основания ~10 %, для Mg ~7-8 %, Na ~11 %, NH4 ~2-3 %.

Органическая часть состоит из лигносульфонатов (60 - 65 %), простых сахаров (25-28 %), летучих органических веществ ~2 %.

Количество простых сахаров от древесины 12 - 15 %, редуцирующих сахаров (РВ) от массы всего отработанного щелока 2,5 - 3 %, уксусной кислоты 0,3-0,4 %, альдоновых кислот 6,5 - 8,5 г/л, метилового спирта 0,3 - 0,6 г/л.

Сбраживаемых сахаров при варке хвойной древесины от всех РВ 65 -67 %, несбраживаемых 33 - 35 %.

При варке лиственной древесины несбраживаемых 85 - 90 % (пентозных сахаров), гексозных 10-15 %.

Сахаров в щелоке от варки лиственных пород 3,5 -4 %, уксусной кислоты 1,2 - 1,5 %.

При бисульфитной варке и выходе целлюлозы 60 % количество РВ составляет 14 - 15 % от органических веществ в щелоке, при выходе ~75 % около 10-12 %.

Прочносвязанной серы 45 - 60 %, легкоотщепляемой 25 - 30 %, тиосульфатов, политионатов, сульфитов ~14 - 20 % от общего содержания серы в щелоке.

Плотность отбираемого щелока ~1,035 - 1,055 т/м<sup>3</sup>.

Щелока выпаривают, используют в виде лигносульфонатов или сжигают для регенерации SO<sub>2</sub> и оснований. [2]

Задачей подготовки сульфитных щелоков к биохимической переработке, как и подготовки гидролизата, является полное превращение сахаров в моносахариды — питательные продукты для микроорганизмов — и создание среды, обеспечивающей возможность их активной жизнедеятельности. Сюда включаются операции по удалению избытка диоксида серы из щелока, его нейтрализации и обогащению питательными солями.

Подготовка щелока осуществляется следующим образом: щелок с целлюлозного завода собирается в сборнике сырого щелока. Затем, подогретый в теплообменнике до 95...97 °С, он подается в специальную колонку, где продувается паром. Обработкой щелока паром достигается извлечение SO<sub>2</sub> (до 50 % общего содержания SO<sub>2</sub> в щелоке) и одновременное его облагораживание за счет удаления летучих компонентов (фурфурола и др.). Расход пара составляет 40...50 кг/м<sup>3</sup> щелока. Для удаления избытка сульфата в щелоках на растворимых основаниях после обработки паром щелок окисляют кислородом воздуха, продуваемым через него в окислительном баке. Затем щелок поступает в нейтрализатор, где нейтрализуется известковым молоком вначале до рН 3,5. В емкостях-выдерживателях завершается процесс нейтрализации и происходит укрупнение частиц СаСО<sub>3</sub>(шлама), которые затем легче осаждаются и удаляются при осветлении щелоков в отстойниках. Минеральные питательные вещества - раствор хлористого калия и вытяжку суперфосфата, необходимые для жизнедеятельности дрожжей, добавляют в выдерживатель. Осветленный щелок до температуры 35...37 °С охлаждается в теплообменниках, нейтрализуется 25 %-ным раствором аммиака до рН 4,0...5,5, одновременно обогащаясь азотным питанием, и поступает в сборник щелока. Подготовленный таким образом щелок, имеющий указанные параметры и обогащенный питательными солями, готов к биохимической переработке.

Подобно гидролизату, в гидролизном производстве его называют суслон или субстратом.

Биохимическая переработка гидролизата и сульфитных щелоков ведется одинаково и заключается в использовании микроорганизмов для получения кормовых белковых дрожжей, этилового спирта и углекислоты, средой жизнедеятельности которым служит сусло.

**6.1 Производство белковых дрожжей:** В основе производства кормовых белковых дрожжей лежит процесс выращивания одноклеточных микроорганизмов - дрожжеподобных грибов, или дрожжей. Рассмотрим основные факторы, обеспечивающие требуемое направление жизнедеятельности дрожжей и их максимальный выход.

Состав сред: для выращивания в промышленности применяются три вида гидролизных сред: гидролизат, сульфитный щелок, сульфитноспиртовая барда. Они служат источником основной составной части дрожжей - углерода. В процессе жизнедеятельности дрожжи усваивают углерод из таких входящих в состав гидролизных сред соединений, как сахара и органические кислоты (главным образом уксусная). Основное различие между этими средами заключается в количестве содержащихся в них питательных веществ и в соотношении сахара (РВ) и органических кислот. Так, в гидролизате содержится 3...3,5 % РВ и только 0,3...0,45 % органических кислот. В барде содержится РВ 0,6...0,7, органических кислот - около 0,2 %. Состав сахаров сульфитных щелоков, барды и гидролизата также различен. В барде содержатся только пентозные сахара, в гидролизате и щелоке около 20 % сахаров составляют пентозы, около 80 % гексозы.

Для нормального развития дрожжей на какой-либо питательной среде необходимо, чтобы эта среда содержала источники всех элементов, которые входят в состав дрожжевой клетки. Поэтому все питательные среды обогащаются такими элементами питания, как азот, фосфор, калий, магний и т. д. Все элементы задаются в виде солей в определенном количестве. Для обеспечения 50 %-ного выхода дрожжей от РВ следует задать не менее 4 % азота и 2 %  $P_2O_5$  от РВ или с учетом необходимого избытка - 5 % азота и 2,5 %  $P_2O_5$  от РВ суслы. Соли дозируются в сборник суслы или ино-куляторы в виде водного раствора, в котором отдельные элементы находятся в том соотношении, в каком их надо задать для дрожжей.

В гидролизной промышленности используют следующие химикаты-источники питательных солей: аммиачную воду (с содержанием азота 16...20 %); сульфат аммония (с содержанием азота 20 %); диаммонийфосфат (с содержанием 50 % усвояемой  $P_2O_5$  и 13,5 % азота); суперфосфат (19...20 %  $P_2O_5$ ); хлористый калий (61 % калия в пересчете на  $K_2O$ ).

Кислотность среды: оптимальным рН, при котором дрожжи, быстро развиваясь, дают высокий выход биомассы, принимается 3,8...4,6.

Температура: оптимальная температура выращивания дрожжей зависит от их расы. Для принятых в промышленности культур она находится в пределах, °С: *Candida scottii* 37.38; *Candida tropicalis* 34...36; *Candida utilis* 30...32.

Время роста: время роста дрожжевой клетки определяет выход дрожжей от РВ и производительность инокулятора. При соблюдении режима, отвечающего поддержанию оптимальных параметров, для удвоения биомассы дрожжей достаточно 2 ч. Практически на гидролизных средах время роста дрожжей находится в пределах 3,5...5 ч, меньшее значение для выращивания на средах с содержанием РВ < 1 % и большее при выращивании на средах с РВ 2...3 %.

Расход воздуха и производительность инокулятора: Воздух является источником кислорода и одновременно служит для перемешивания содержимого инокулятора. В промышленности расход воздуха принят около

25 м<sup>3</sup> на 1 т товарных дрожжей. На заводах эта цифра колеблется от 17 до 40 м<sup>3</sup>/т.

Инокуляторы с аэрлифтной системой распределения воздуха обеспечивают высокую производительность. В промышленности достигнута выработка товарных дрожжей на инокуляторах вместимостью 320 м<sup>3</sup> 5 т в сутки, а на инокуляторах вместимостью 600 м<sup>3</sup> 9... 10 т в сутки.

*6.2 Производство этилового спирта и углекислоты:* Этиловый спирт получают переработкой гидролизатов и сульфитных щелоков от варок древесины хвойных пород, содержащих гексозные (сбраживаемые) моносахариды. Спиртовое брожение осуществляется с помощью фермента зимазы (спиртообразующих дрожжей), расщепляющего гексозные сахара до этилового спирта и углекислого газа:



Из суммарной реакции спиртового брожения следует, что из 110 кг гексоз может быть получено 51,14 кг этилового спирта или при плотности спирта 0,792 г/см<sup>3</sup> и температуре 15 °С - 69,34 л. Реальный же выход вследствие побочных реакций не превышает 61 л (по бражке). При этом в бражке наряду с этиловым содержится от 4 до 7 % метилового спирта. Брожение ведут непрерывным методом при температуре 32...35 °С в бродильной батарее, состоящей из двух параллельно работающих головных чанов и одного дображивающего (хвостового) чана. Вместимость каждого чана в среднем равна 300 м<sup>3</sup>. Для улавливания образующегося углекислого газа головные чаны закрывают.

При брожении сусло непрерывно подается сверху в головные чаны и смешивается в них с непрерывно поступающей дрожжевой суспензией. Концентрация дрожжей в этих чанах 15...20 г/л (в пересчете на прессованные). Бродящую жидкость из головных чанов непрерывно подают в дображивающий чан, в котором завершается процесс брожения, и далее на сепараторах отделяют дрожжи от сульфитно-спиртовой бражки, содержащей спирт в концентрации 1...1,3 %. Отделенную на сепараторах дрожжевую суспензию возвращают в головные чаны, сульфитно-спиртовую бражку направляют в брагоректификационное отделение. Продолжительность брожения 6...8 ч.

Отгонка и очистка спирта осуществляются в брагоректификационном отделении, где имеются перегонные и ректификационные колонны. В общем случае процесс представляется отгонкой спиртовой фракции (этиловый и метиловый спирт) паром в бражной колонне. Обесспиртованное сусло (спиртовая барда) поступает в дрожжевой цех, а спиртовой конденсат направляют в специальную колонну (эпюрационную) для удаления из него эфиров и альдегидов и затем направляют в спирторектификационные колонны. В этих колоннах этиловый и метиловый спирты разделяют, концентрируют, очищают и получают на выходе товарные продукты.

При спиртовом брожении образуется в качестве побочного продукта углекислый газ в количестве 96 % массы спирта. Этот газ улавливают и после очистки превращают в жидкую или твердую углекислоту. Выход продукта составляет 50...60 % теоретического. Производство углекислоты высококорентабельно.

Выходящий из бродильных чанов газ собирают в газгольдере. Технология получения жидкой углекислоты включает операции чистки, компримирования и конденсации газа. Для очистки газ последовательно пропускают через ряд колонок, в которых окисляют разбавленным раствором

$KMnO_4$ содержащиеся в углекислоте летучие органические вещества, промывают газ водой, обезвоживают его в слое древесного угля и освобождают от пахнущих примесей, сорбирующихся на активном угле.

Очищенный газ сжимают в компрессоре в три ступени, последовательно увеличивая давление до 490, 1770 и 7000 кПа, охлаждая в холодильнике и дополнительно очищая его после каждой ступени сжатия. Сухой углекислый газ, сжатый до 7000 кПа, охлаждают водой и при критической температуре 27,8 °С конденсируют в жидкость, которой заполняют баллоны.[1]

### **7. Сортирование и очистка целлюлозы.**

Целлюлоза после варки в своем составе содержит остатки от крупной непроварившейся щепы, сучки, пучки волокон, кусочки коры, случайные металлические включения, минеральные примеси в виде песка, кусочков цемента, керамики и пр. Загрязняющие целлюлозу вещества имеют различные размеры, форму и физические свойства. Количество сора зависит от качества щепы, породы древесины, способа варки, степени провара целлюлозы, метода обогрева варочного котла. Целлюлоза нормального выхода после варки и промывки подвергается сортированию и очистке без предварительного горячего размола, но желательно при этом сучки и непровар отделить от целлюлозы перед промывкой для повышения эффективности промывки. Целлюлоза высокого выхода и полуцеллюлоза после варки поступают на горячий размол и последующее грубое и тонкое сортирование перед промывкой целлюлозы. Отходы сортирования дополнительно размалываются до 13-15 °ШР и поступают в поток массы перед первой ступенью сортирования. Грубое и тонкое сортирование осуществляется обязательно в две ступени, т.е. отходы от первой ступени разбавляются и направляются с меньшей концентрацией на вторую ступень сортирования. Хорошая масса от второй ступени присоединяется к отсортированной массе с первой ступени сортирования, а отходы от второй ступени идут на переработку. Двухступенчатое сортирование при грубом и тонком сортировании позволяет повысить выход хорошей массы и снизить количество соринок в целлюлозе первого сорта. Очистку целлюлозы от неволокнистых включений производят в 3-4 ступени на центробежных очистителях, т.е. отходы от первой ступени после разбавления поступают на вторую ступень, отходы от второй ступени – на третью ступень и т.д. С последней ступени центробежных очистителей отходы идут в сток, а очищенная масса на повторную очистку.

Для обессмоливания целлюлозы, что свойственно для кислых способов варки, применяют смолоотделители. Это сортировки, работающие при очень низкой концентрации массы (0,2-0,3 %).

Для грубого сортирования целлюлозы после варки используются сортировки, работающие при концентрации массы 2-4 % и имеющие отверстия размером от 4 до 10 мм. Чем выше требования к целлюлозе по сорности, тем меньше величина отверстий на поверхности сортирования.

При тонком сортировании сортировки работают при концентрации массы 1-3 %, а величина отверстий зависит от породы древесины. При сортировании

хвойной целлюлозы, имеющей длину волокон (трахеид) 1,5-4,5 мм, величина отверстий составляет 1,5-3 мм, а при сортировании лиственной целлюлозы, у которой длина основных элементарных клеток (либриформов) составляет 0,5-1,5 мм, а длина клеток сосудов 0,3-0,7 мм, размеры отверстий сит находятся в пределах 1-2 мм.

Очистка целлюлозы от неволоконистых включений осуществляется на центробежных очистителях при концентрации массы 0,5-0,6 %. Масса под давлением 0,35-0,45 МПа по касательной подается в центриклинер, где она разделяется на два потока. Очищенный поток поступает на сгущение, а поток отходов, который составляет 15-25 % от поступившей массы, разбавляется оборотной водой и поступает на вторую ступень центробежных очистителей; отходы от второй ступени после разбавления поступают на третью ступень, и т.д. Обычно бывает 3 – 4 ступени очистителей. Отходы от последней ступени идут в сток, а очищенная масса в оборот на повторную очистку.

Допускаемое количество сора в целлюлозе зависит от марки вырабатываемой целлюлозы. В зависимости от этого находится количество отходов, выводимых при грубом, тонком сортировании и очистке целлюлозы. При сортировании и очистке целлюлозы после кислых способов варки количество отходов сортирования увеличивается до 7 - 7,5 % при выработке целлюлозы, предназначенной для отбелки с выводом мелкого волокна, составляющего около 3 %, на котором удерживаются частицы смолы. При кислых варках смола не растворяется в варочных растворах и имеет тенденцию скапливаться на мелком волокне. А без вывода мелкого волокна выход сортированной и очищенной целлюлозы составляет 94 - 96 %, т.е. количество отходов приближается к количеству отходов при сульфатной варке целлюлозы низкой и средней жесткости и составляет 4 - 6,5 %.

Качество сортирования и очистки определяется подсчетом количества соринок на 1 м<sup>2</sup> целлюлозы. Размер соринок регламентируется ГОСТом на производимую целлюлозу.

Сортирование и очистка целлюлозы связаны с высоким разбавлением массы по потоку, поэтому экономия свежей воды должна быть обязательной. Отсортированная и очищенная масса идет на сгущение для того, чтобы возможно было ее аккумулировать, т.е. создавать запас в бассейнах на 4 - 16 ч работы последующих цехов. А для создания запаса массы даже при средней концентрации (8 - 12 % волокна) при 4-часовом запасе для завода, производящего 500 т/сут объем башни составит около 500 - 600 м<sup>3</sup>. При сгущении массы отделяется большой объем оборотной воды, содержащей волокно, в количестве 40 - 70 мг/л. Вода оборотная должна быть полностью использована по потоку для разбавления массы перед грубым, тонким сортированием и очисткой целлюлозы. Если ее недостаточно, то тогда добавляют свежую воду, а если избыток, то направляют в другие отделы для разбавления массы или промывки целлюлозы. Свежая вода всегда подается только на сгустители для промывки фильтрующей поверхности. [1]

## 8. Основное оборудование, его характеристика.

Сульфитную целлюлозу варят в специальных варочных котлах, куда помещают подготовленную щепу и заливают ее варочной кислотой. Обычный варочный котел — периодически действующий аппарат, обогреваемый острым, иногда глухим паром. Объем варочных котлов, наиболее распространенных в настоящее время, составляет 200, 280, 320 м<sup>3</sup>.

На рис. 3 показан общий вид типового варочного котла. Внутренняя поверхность стальных котлов защищается от корродирующего действия варочной кислоты специальной кислотостойкой обмуровкой. В последнее время начинают применять котлы из биметаллических материалов: основа — обычная сталь и внутренний слой — кислотостойкая сталь (металл по металлу).

В верхней и нижней части котла имеются горловины со штуцерами. Верхняя служит для наполнения котла щепой и закрывается крышкой, закрепляемой болтами. Основное назначение нижней горловины — выгрузка массы по специальному трубопроводу в резервуары (сцежи). К верхней горловине при помощи системы тройников подключаются коммуникационные трубы для подачи варочной кислоты и воды, отвода сдувочных газов, сообщения с атмосферой, подачи пара для пропитки. В нижней горловине имеются штуцеры для отбора щелока, а также для подачи варочной кислоты и воды. Штуцеры установлены также и в корпусе варочного котла: в верхней части для перепуска избыточной жидкости, внизу для подачи пара, а иногда и для отбора щелока. В центре котла имеются штуцеры для отбора проб целлюлозы и щелока и присоединения контрольно-измерительных приборов, предназначенных для измерения температуры и давления. [3]

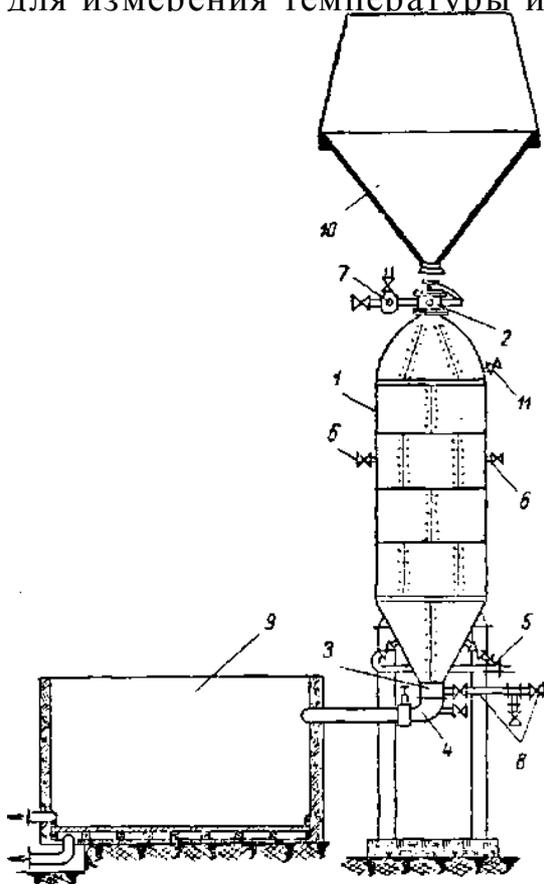


Рис 3. Общий вид варочного котла с бункером и сцежей:

- 1-корпус котла
- 2-верхняя горловина
- 3-нижняя горловина
- 4-труба для выпуска массы
- 5-ввод пара
- 6-контрорль и отбор проб
- 7-верхние коммуникации
- 8-нижние коммуникации
- 9-сцежа для вымывки
- 10-бункер для щепы
- 11-штуцер для отвода жидкости

## Заключение

Задачей подготовки сульфитных щелоков к биохимической переработке, как и подготовки гидролизата, является полное превращение сахаров в моносахариды — питательные продукты для микроорганизмов — и создание среды, обеспечивающей возможность их активной жизнедеятельности. Сюда включаются операции по удалению избытка диоксида серы из щелока, его нейтрализации и обогащению питательными солями.

Подготовка щелока осуществляется следующим образом: щелок с целлюлозного завода собирается в сборнике сырого щелока. Затем, подогретый в теплообменнике до 95...97 °С, он подается в специальную колонку, где продувается паром. Обработкой щелока паром достигается извлечение  $SO_2$  (до 50 % общего содержания  $SO_2$  в щелоке) и одновременное его облагораживание за счет удаления летучих компонентов (фурфурола и др.). Расход пара составляет 40...50 кг/м<sup>3</sup> щелока. Для удаления избытка сульфата в щелоках на растворимых основаниях после обработки паром щелок окисляют кислородом воздуха, продуваемым через него в окислительном баке. Затем щелок поступает в нейтрализатор, где нейтрализуется известковым молоком вначале до рН 3,5. В емкостях-выдерживателях завершается процесс нейтрализации и происходит укрупнение частиц  $CaCO_3$  (шлама), которые затем легче осаждаются и удаляются при осветлении щелоков в отстойниках. Минеральные питательные вещества - раствор хлористого калия и вытяжку суперфосфата, необходимые для жизнедеятельности дрожжей, добавляют в выдерживатель. Осветленный щелок до температуры 35...37 °С охлаждается в теплообменниках, нейтрализуется 25 %-ным раствором аммиака до рН 4,0...5,5, одновременно обогащаясь азотным питанием, и поступает в сборник щелока. Подготовленный таким образом щелок, имеющий указанные параметры и обогащенный питательными солями, готов к биохимической переработке. Подобно гидролизату, в гидролизном производстве его называют суслом или субстратом.

Биохимическая переработка гидролизата и сульфитных щелоков ведется одинаково и заключается в использовании микроорганизмов для получения кормовых белковых дрожжей, этилового спирта и углекислоты, средой жизнедеятельности которым служит сусло.

## 9. Список использованной литературы

1. Ковернинский И. Н. “Комплексная химическая переработка древесины”. Учебник для вузов/ АГТУ. Архангельск, 2002;
2. Новикова А. И. “Производство волокнистых полуфабрикатов”. Учебное пособие/ ГОУВПО СПбГТУРП. СПб., 2006;
3. Славянский А.К. “Химическая технология древесины”. Учебное пособие/ ГОСЛЕСБУМИЗДАТ. Москва, 1962.