

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

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

**Разработка технологии получения целлюлозы из
древесины павлония**

Курбанова Нигора Казимжоновна

**Научный руководитель:
Проф.Сайфутдинов Р.С.**

Ташкент - 2013

В своих произведениях Президент Республики Узбекистан И. А. Каримов обратил внимание на то, что отечественная наука создала мощный интеллектуальный потенциал, который находит свое практическое применение во многих сферах жизни, служит основой для укрепления национальной государственности и экономической независимости республики.

Успех деятельности предприятий, да и в целом государства, в силу ограниченности естественных, природных ресурсов, в значительной мере сегодня определяется тем, насколько широко внедряются достижения научно-технического прогресса, наукоёмкие технологии, уровнем профессиональной подготовленности кадров. Исторически сложилось так, что на пороге XXI века в Республике Узбекистан сформирован интеллектуальный потенциал, который по своему уровню развития, инновационным открытиям, возможностям превосходит сегодня многие развивающиеся страны мира, а во многом и не уступает экономически развитым странам.

Без преувеличения можно сказать, что фундамент уникального и прекрасного здания науки, интеллектуального потенциала Узбекистана был заложен много веков назад. Мы вправе с гордостью говорить о том, что отечественная наука восходит к очень древним временам, имеет глубокие и мощные корни. На протяжении столетий она надёжно служит узбекской нации, всему человечеству в познании тайн природы, в медицине, философии, правоведении, теологии, литературоведении и языкоznании.

Ещё в далёком прошлом передовые узбекские мыслители широко проводили исследования, сделали научные открытия, которые составляют золотой фонд мировой, общечеловеческой науки и культуры. У истоков сокровищницы знаний, стояли наши великие предки, имена которых известны во всем мире. Это мыслители-математики и астрономы Аль-Хорезми, Ферганы, Джавхари, Марвази, Улугбек; философы и правоведы-теологи Фараби, Бухари, Ат-Термизи, Маргилани, Насафи; энциклопедисты Беруни, Ибн Сина; языковеды-поэты Кашики, Юсуф Хос Хожиб, Замахшари, Алишер Навои; историки Бабур, Абулгази Бахадырхан, Огахи и многие другие.

Вобрав лучшие традиции, глубоко изучая историческое наследие, учёные Узбекистана стали достойными продолжателями дел своих великих предков, для научной интеллигенции характерно стремление к

знаниям, быть в авангарде передовой научной мысли. Они смело берутся за исследование новых, мало изученных, актуальных проблем, своим трудом вносят ощутимый вклад в социально-экономическое развитие республики, в укрепление ее инновационного потенциала.

Узбекистан располагает всем необходимым для перехода к современной модели инновационного типа развития, основанной на расширенном и эффективном использовании созданного научно-технического потенциала, широком внедрении в практику достижений фундаментальной и прикладной науки, наукоёмких технологий, увеличении числа высококвалифицированных, одарённых научных кадров. Это служит необходимым условием и прочной базой для прорыва страны в разряд экономически и индустриально развитых стран мира.

Сегодня Узбекистан является крупным в Центральной Азии научным центром, обладающим развитой исследовательской материальной базой, обширным научным фондом, квалифицированными научными кадрами, чьи труды нашли признание во всем мире.

Развитие собственного интеллектуального, научно-технического потенциала, как фактора устойчивого прогресса нашей страны, мы непосредственно связываем с дальнейшим расширением научных, технических и культурных связей с авторитетными в мире исследовательскими центрами, с совместным проведением исследований по многим актуальным проблемам.

И.А. Каримов "Узбекистан на пороге XXI века: угрозы безопасности, условия и гарантии прогресса"

ВВЕДЕНИЕ

Укрепление независимости Республики Узбекистан в экономической сфере предусматривает создание собственных производств по выпуску изделий целлюлозно-бумажной промышленности на основе местных целлюлозосодержащих растений.

Целлюлоза, как наиболее широко распространенный природный полимерный материал, является одним из важнейших полуфабрикатов, применяемых в бумажной, текстильной и химической промышленностей.

Основным растительным сырьем для производства целлюлозы является древесина хвойных, лиственных пород и хлопковый линт. Однако, за последние 20-30 лет широкое распространение находят также и однолетние растения: соломы ржи, ячменя, пшеницы, риса и тростника. За рубежом целлюлозу получают также из бамбука и багассы.

Целлюлозу можно получать и из таких не древесных видов растений, как лен, стебли хлопчатника (гуга-пая), конопля, джут, кенаф и др.

Наиболее перспективными видами сырья, за счет высоких бумагообразующих свойств и достаточной их сырьевой базы для производства бумаг и картона, являются отходы хлопкоперерабатывающей и целлюлозно-бумажной промышленностей в виде хлопкового линта, рисовой соломы, циклонного пуха и др.

Показана экономическая возможность переработки короткошапельного хлопкового линта (делинта) и рисовой соломы в целлюлозу в беленом и небеленом виде, пригодную для получения бумаг и картона различного назначения. В настоящее время доля продукции предприятий бумажной промышленности Узбекистана в этом составляет пока лишь 10-12%, остальная бумага импортируется в основном из России.

Следует подчеркнуть, что количество рисовой соломы в РУз составляет ежегодно не менее 300 тыс. тонн, а хлопкового линта 100-120 тыс. тонн, переработка которых может обеспечить потребность Республики в бумажно-картонных изделиях .

Актуальность темы. Целлюлоза - самый распространенный природный полимер, абсолютная масса которого на нашей планете значительно превышает количество любого другого органического вещества. Ее значение в формировании биосфера огромно. Возрастает роль целлюлозы как важного сырья для химической переработки, на основе которого можно получать

различные технически ценные и во многих случаях незаменимые продукты и материалы.

Следует отметить, что до сих пор особенности строения целлюлозы изучены еще недостаточно. Основные трудности исследования целлюлозы связаны с ее ограниченной растворимостью, не плавкостью, сложностью надмолекулярного строения.

В настоящее время развитие науки о целлюлозе невозможно представить без широкого использования всего арсенала современных физических и физико-химических методов исследования органических веществ, используемых, в частности, при изучении полимеров.

Цели и задачи. Целью данной работы является разработка технологии получения целлюлозы из древесины павловнии.

Исходя из этого были поставлены задачи:

- разработать оптимальные условия получения целлюлозы из древесины павловнии методом натронной варки;
- исследовать различными физико – химическими методами свойства полученных образцов целлюлозы и оценить возможность использования ее в сферах производства бумаги;
- получение образцов целлюлозы и оценить возможность использования ее в сферах производства эфиров целлюлозы (КМЦ);

Научная новизна. В первые исследованы условия гидролиза целлюлозы из древесины Павловнии водными растворами.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ДРЕВЕСИНЕ КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРОЦЕССЕ ВАРКИ

Природная целлюлоза является основным веществом, из которого построены клеточные стенки в се хвостовиках растений. Сама растения – единственный источник для получения целлюлозы.

Целлюлоза – самое распространенное органическое вещество на земном шаре. Количество углерода, связанного в растениях в виде целлюлозы, достигает 1,1 миллиона т, что составляет почти половину углекислого газа, находящегося в атмосфере, поэтому целлюлоза является в растениях, в которых она производится, громким звуком в карбоновом цикле планеты.

Главным сырьем для получения целлюлозы являются леса планеты Земля. В России произрастает приблизительно 300 видов деревьев, из которых 50% – это лесообразующие, из которых около 20 видов (сосна, ель, пихта, лиственница, кедр, дуб, бук, береза, осина, ольха и др.). На долю хвойных деревьев приходится около 72%. Хвойные считаются лесами, в которых производится не менее 5 видов хвойных пород, из которых не более 3 видов лиственных пород (приблизительно 30% территории).

Длина волокон хвойных пород составляет от 1,5 до 4,5 мм при ширине примерно 0,01...0,02 мм. Волокна хвойной древесины называются трахеидами. Их древесина более 90%. Волокна имеют продольный канал, а клеточные стенки волокна пронизаны порами различной формы. Количество пор в каналах волокна не составляет 72...74%. Трахеиды хвойных пород древесины выполняют проводящую и механическую функции.

Волокна лиственных пород состоят на 60...70% из либриформа, имеющих длину от 0,5 до 1,5 мм и ширину около 0,01 мм, и выполняющих только механическую функцию. Остальные 30...40% волокон лиственных пород называются сосудами и выполняют проводящую функцию. Эти клетки очень гидрофильны, они пронизаны порами. Длина этих клеток от 0,3 до 0,6 мм при ширине 0,03...0,15 мм. На рис. 1–5 представлены образцы срезов хвойной древесины, а также волокна лиственницы, сосны и волокна различных лиственных пород. На рис. 6 показана схема строения волокнистых болочек клетки, т.е. волокна растений с различной ориентацией микрофибрилловых слоев волокна. На рис. 7 показан разрез трахеиды сосны, соединенных между собой срединными пластинками.

Каждый слой клетки волокна имеет фибриллярную структуру, поддерживающую связанные воду. Поэтому причине древесине никогда не бывает

сухой. Абсолютно сухую древесину можно получить только искусственно, т.е. высушивая ее до постоянного веса в термостатах.

Древесина-пористый вязко-эластичный материал, удерживающий влагу. Различают две формы влаги в древесине: связанную (гигроскопическую) и свободную (капиллярную). Связанная вода находится в толщеклеточных слоев, и эти влагу называют адсорбционной и микрокапиллярной. Свободная влага находится в полостях клеток и между клеточными пространствах. Состояние древесины, при котором свободная влага отсутствует, а связанная составляет максимум, называется пределом гигроскопичности, или точкой насыщения клеточных стенок. Для всех пород при комнатной температуре точка насыщения принято считать равной 30%. Это означает, что для полной пропитки иультрамикроскопических структур клеточных оболочек требуется около 30% влаги от массы абсолютно сухой древесины.

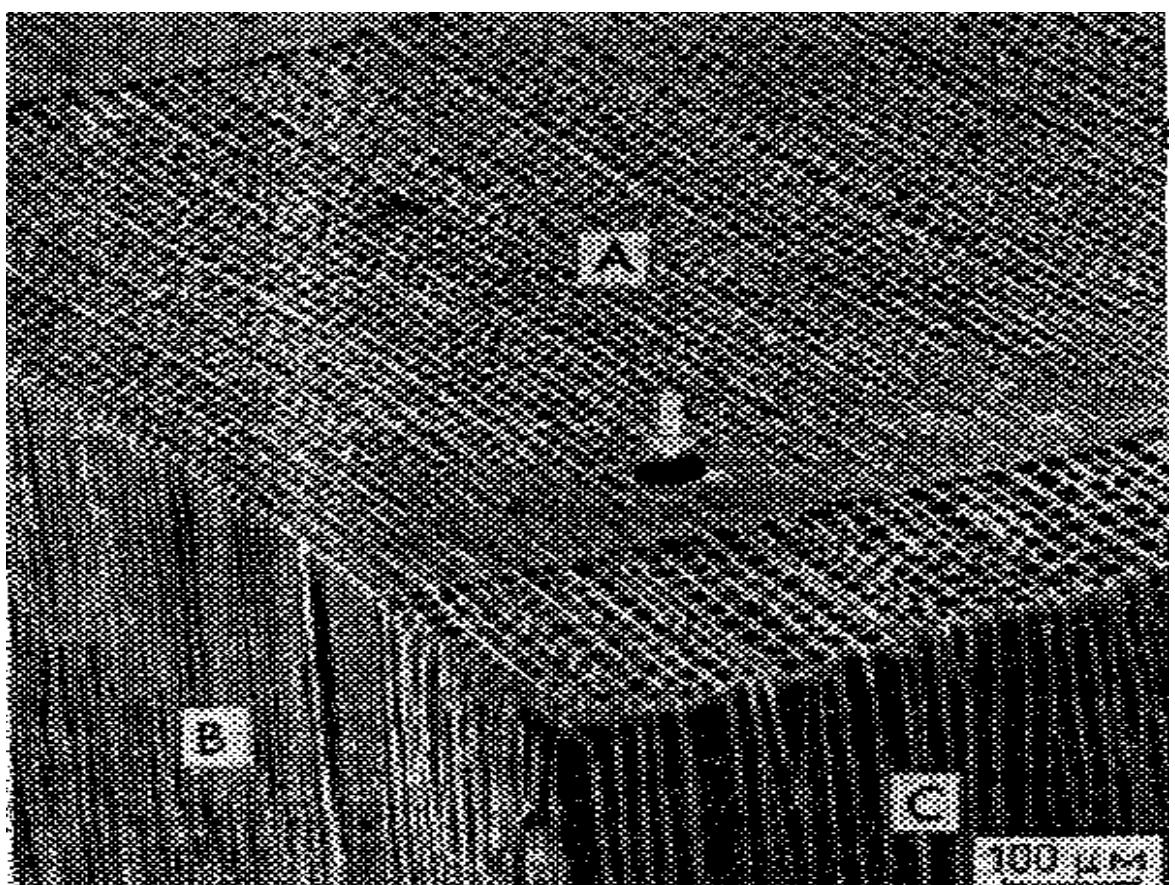


Рис. 1. Образец целевой древесины:

А – поверхность поперечного среза, видны годичные колыца и смоляные ходы, ориентированные вдоль оси ствола; В – радиальный срез; С – тангенциальный срез. (125-кратное увеличение).

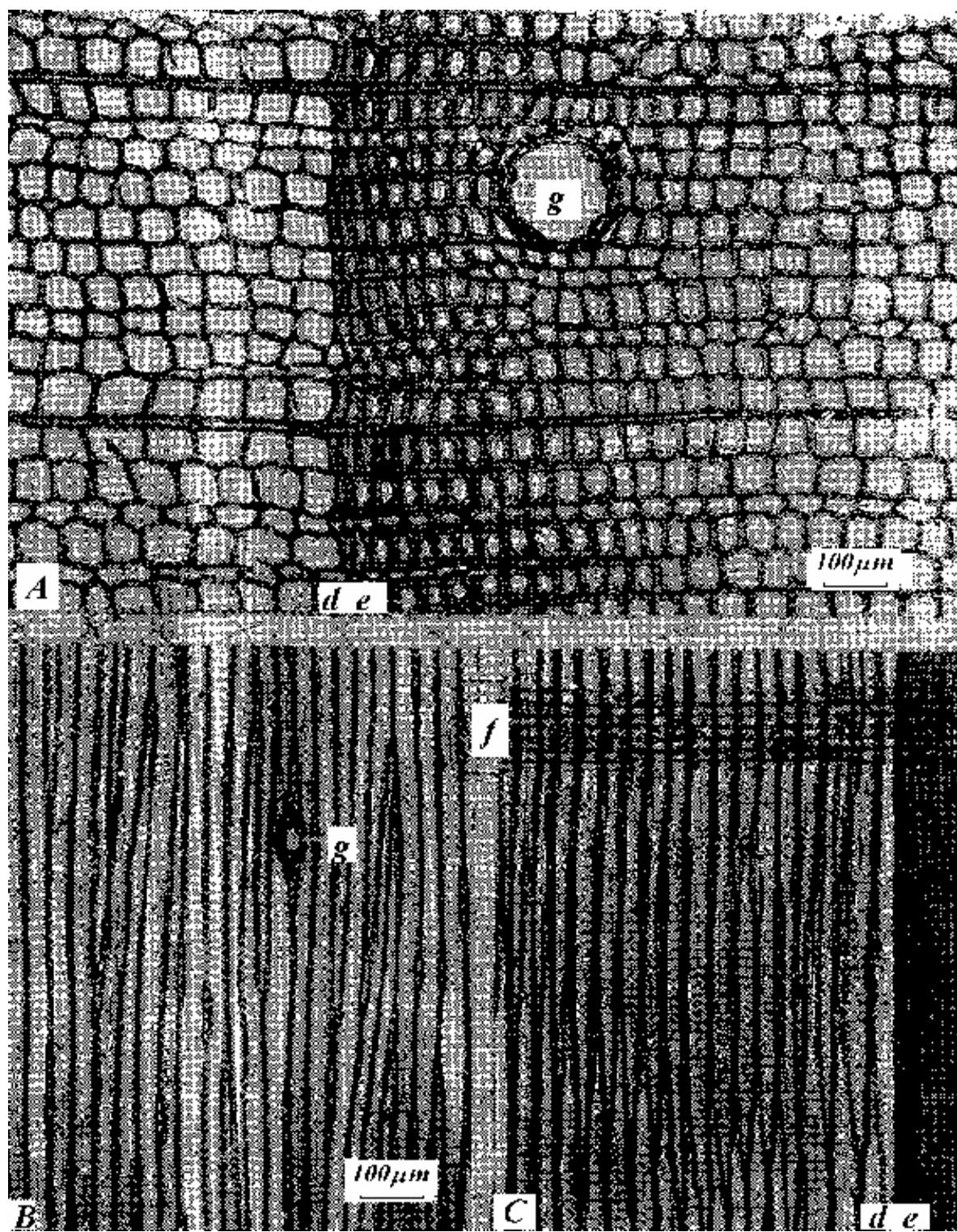


Рис. 2. Ель(*Picea abies*):
А—торцовый срез на границе годичного кольца, 200-кратное увеличение;
В—тangentialный срез, 100-кратное увеличение; С—радиальный

резнаграницегодичногокольца,100-кратноевеличение;d–ранняя
древесина;e–поздняя древесина;f–сердцевинныйлуч;g–смолянойход.

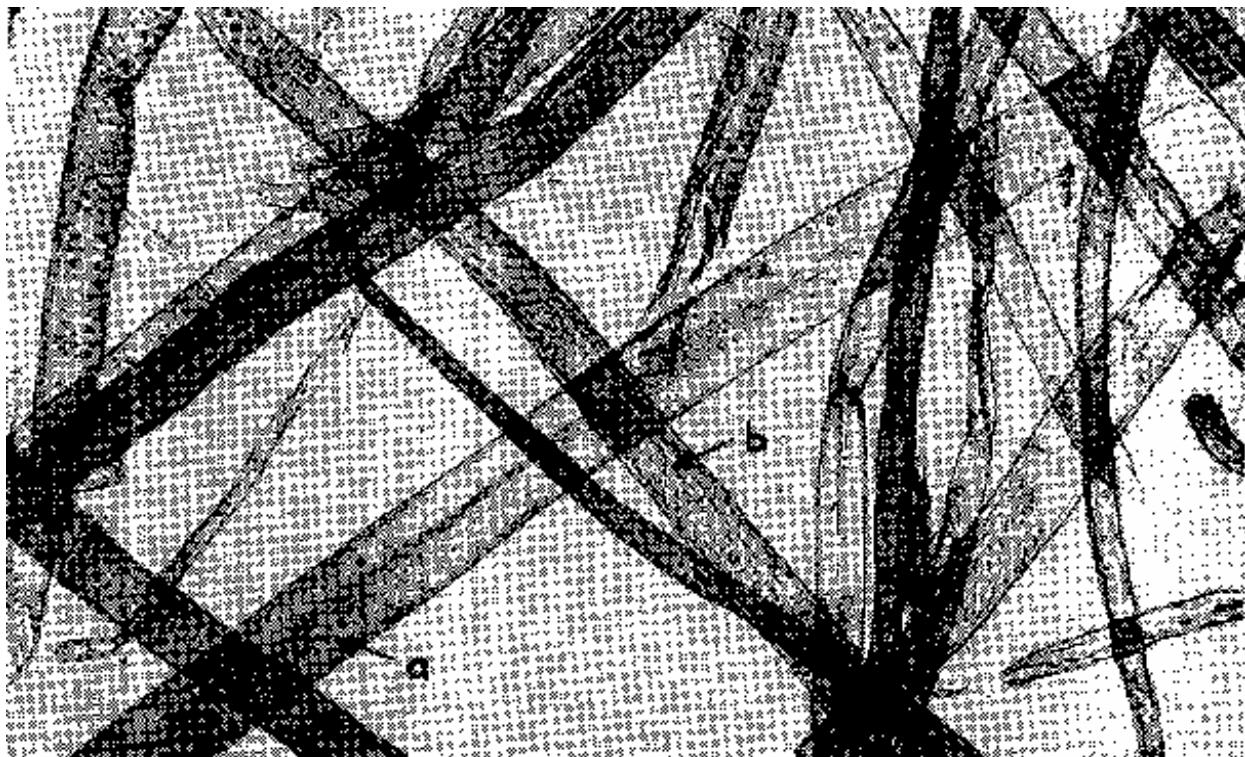


Рис. 3. Волокнаели(*Picea abies*). 150-кратноевеличение:
а–окаймленныепоры;b–эллипсовидныепоры(пицеоидные).

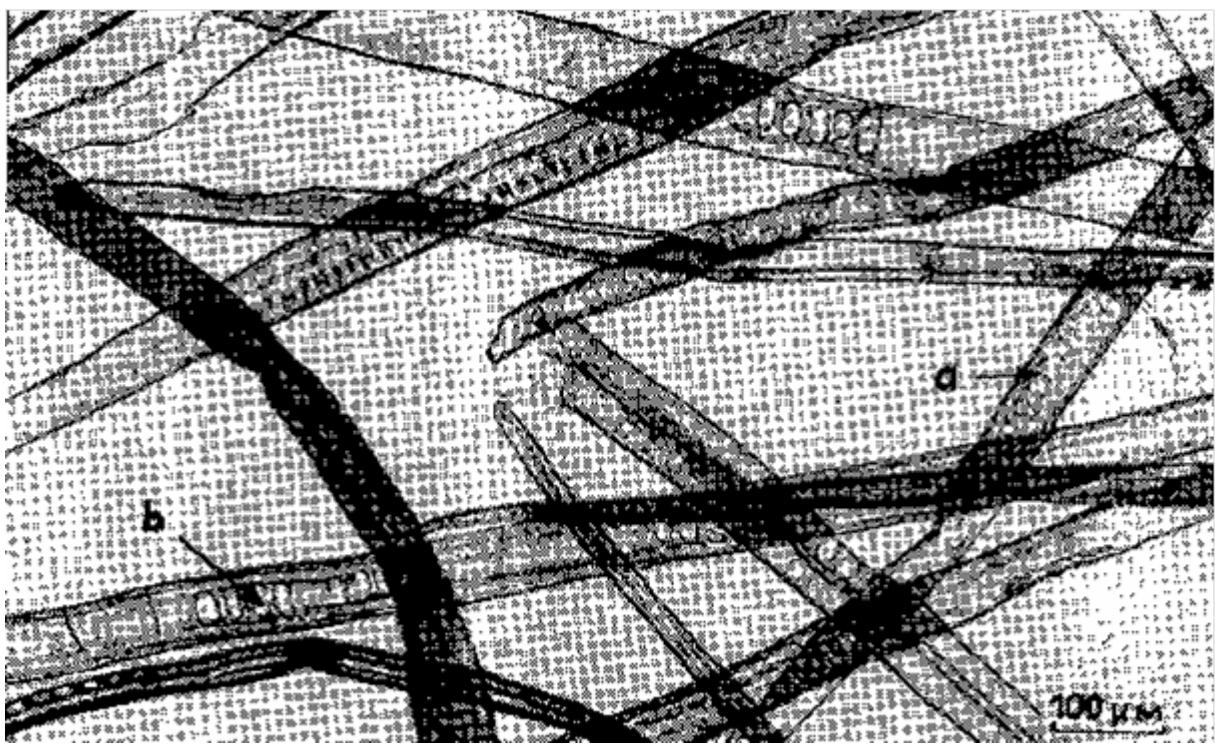


Рис. 4. Волокна сосны (*Pinus silvestris*) (150-кратное увеличение).

а—окаймленные поры; б—поры, напоминающие небольшие оконца (о)

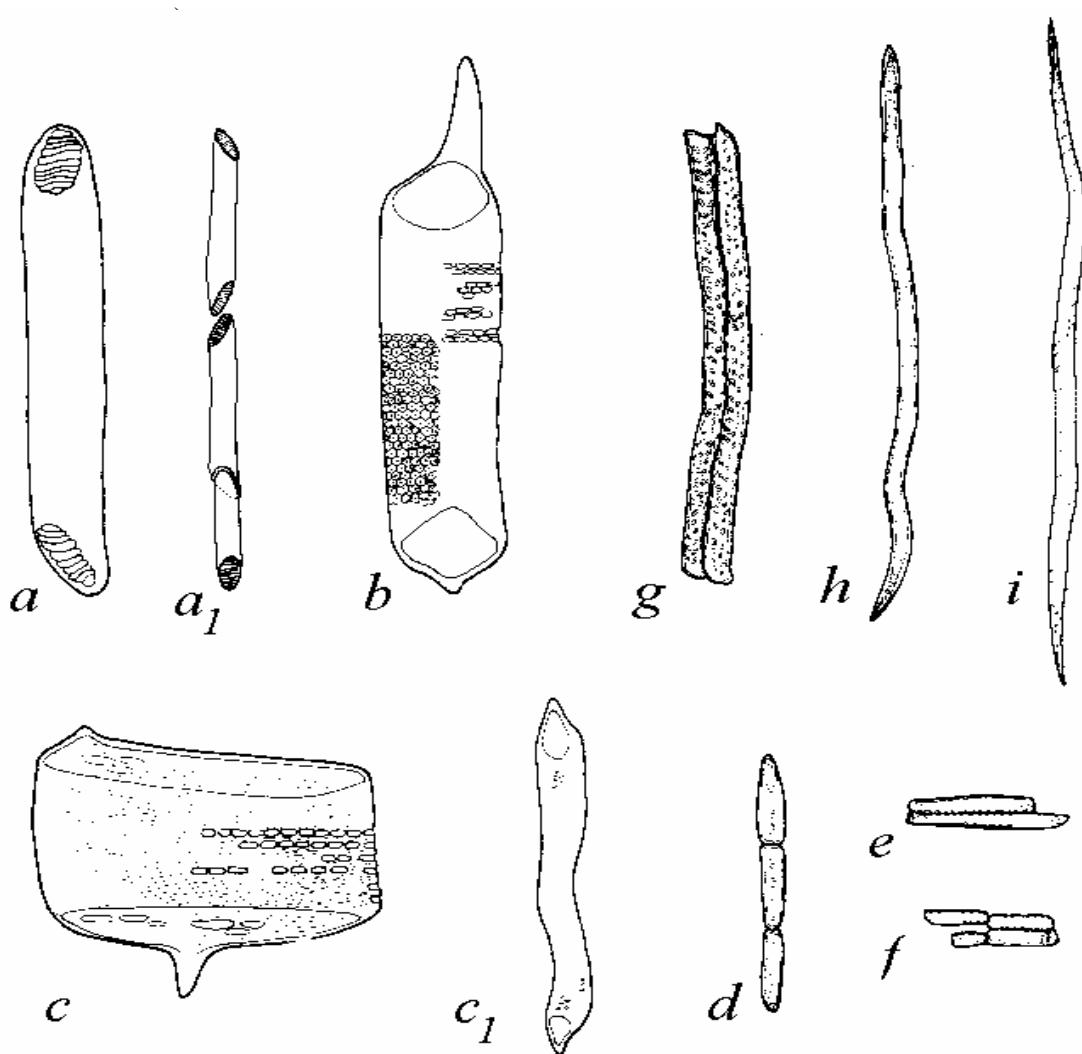


Рис. 5. Клетки древесины лиственных пород:

a-членик сосуда березы; **b**-сосуд березы; **c**-членик сосуда осины; **d**-членик сосуда из зоны ранней древесины дуба; **e**-членик сосуда из зоны поздней древесины дуба; **f**-клетки продольной паренхимы дуба; **g**-паренхимные клетки сердцевинного го-луча осины; **h**-паренхимные клетки сердцевинного го-луча березы; **i**-трахеиды дуба; **j**-трахеиды березы; **k**-волокно березы.

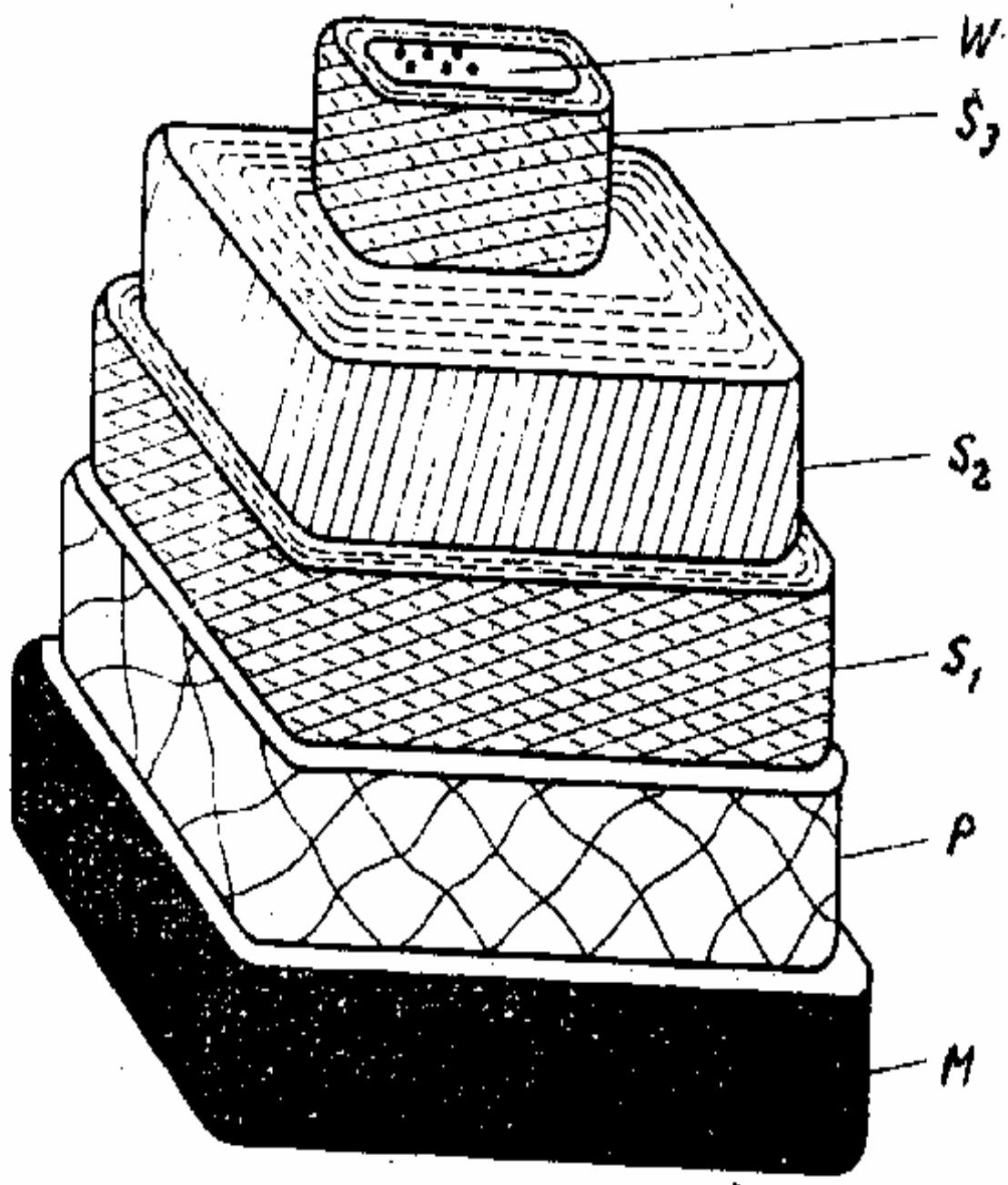


Рис.6. Схема строения оболочки волокнистой клетки. Можно видеть направление ориентации микрофибриллов слоях: M – срединная пластинка; P – первичная оболочка; S₁ – наружный слой вторичной оболочки; S₂ – средний слой вторичной оболочки; S₃ – внутренний слой вторичной оболочки (третичная оболочка); W – наросты.

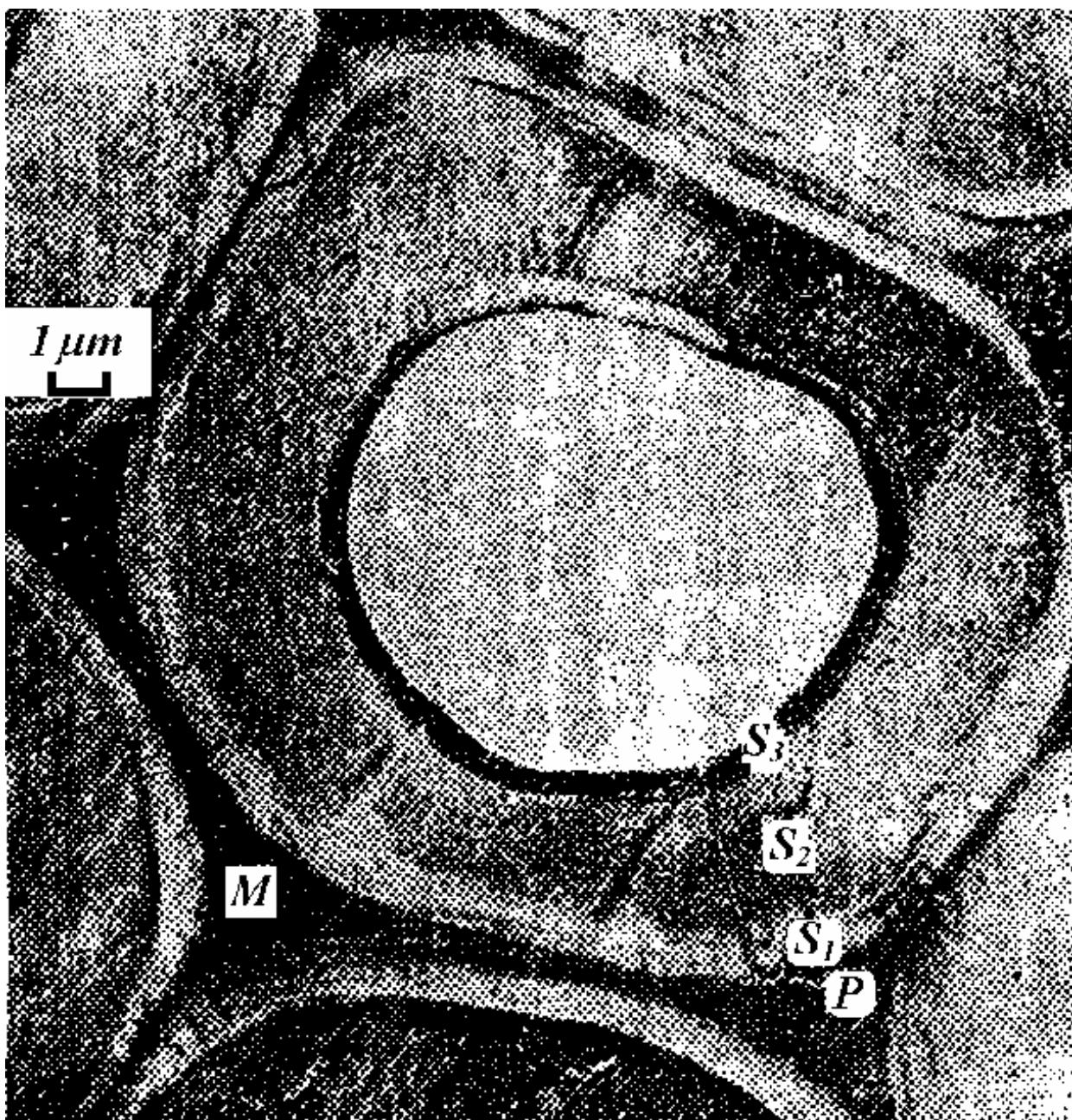


Рис. 7. Поперечный разрез трахеиды поздней древесины сосны (*Pinus silvestris*). (4200-кратное увеличение): M – срединная пластинка; P – первичная оболочка; S₁, S₂, S₃ – на-

ружный, средний и внутренний слой вторичной оболочки.

Косвенным методом определения влажности древесины основаны на измерении и других свойств, функционально зависящих от влажности, например, электропроводности. Сухая древесина – плохой проводник, но влажная хорошо проводит ток.

Водопоглощением древесины называют способность впитывать капельно-жидкую влагу, что имеет место при пропитке древесной щепы варочными растворами. Поглощение воды или раствора происходит преимущественно через торцевые поверхности, поэтому длина щепы имеет значение при водопоглощении и также, как и пористость древесины.

Водопроницаемость древесины зависит от породы. Водопроводящие элементы у хвойных пород (травеиды) вдоль волокон значительно короче, чем у лиственных (сосуды), поэтому водопроницаемость вдоль волокону хвойных пород древесины в 3...10 раз меньше, чем у лиственных. Это хорошо подтверждается в практике. Лиственные породы быстротонут, их нельзя сплавлять по рекамrossсыпью и в плотах, требуются баржи. А хвойные породы длительно в воде могут находиться на поверхности (исключение – лиственница, содержащая много водорастворимых элементов именьшепор). Водопроницаемость древесины по перекволокон в десятки раз меньше, чем вдоль волокон, поэтому при подготовке древесины для получения волокнистых полуфабрикатов учитывается эта особенность, т.е. толщина щепы в поперечном направлении составляет приблизительно $1/10$ ее длины в продольном направлении. Проницаемость газов в древесине имеет также закономерности, что и проницаемость воды.

Физические свойства древесины и ее химический состав отвечают требованиям, предъявляемым для получения технической целлюлозы при химической переработке древесных хвойных и лиственных пород [1, 3, 4].

Химический состав древесины для каждого региона должен определяться обязательно, так как он изменяется в зависимости от региона и места произрастания.

Элементарный состав древесины
Атомный состав древесины
(на 100 атомов)

Углерода, С ~50...51%
Водорода, Н~6...6,5%
Кислорода, О~43%
Азота, N~0,1%

Углерода, С =28 атомов
Водорода, Н=47 атомов
Кислорода, О=24 атома

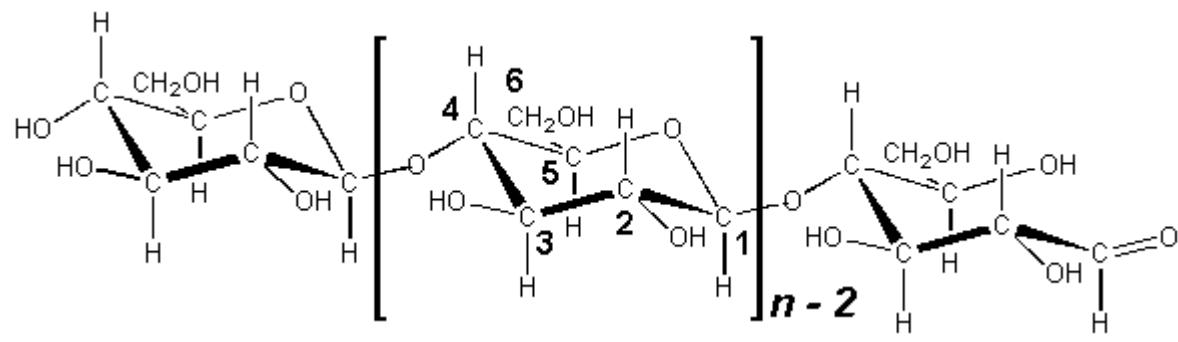
Неорганических элементов
(зола~0,3-0,5%)

Таблица1

Средний химический состав древесины, %

Порода древесины	Ель	Сосна	Осина	Береза
Целлюлоза (клетчатка)	44,2	43,3	43,6	41
Гемицеллюлоза:				
гексозаны	12,3	11,8	2,0	3,0
пентозаны	10,3	10,4	26,0	28,0
Лигнин	29	27,5	20,1	21,0
Пектин	1,2	1,1	1,8	1,5
Растворимые:				
в воде	1,9	2,3	2,3	2,2
в эфире (жиры, смолы, воски)	2,2	3,4	1,6	1,8

Целлюлоза относится к жесткоцепным полимерам, характеризующимся высокой степенью асимметрии молекул. Молекулы целлюлозы построены из элементарных звеньев ангило-*D*-глюкозных остатков, соединенных гликозидной связью 1-4. Ангило-*D*-глюкозный остаток содержит три гидроксильные группы, придающие целлюлозе гидрофильный характер. Обусловливающими эти свойства являются гидроксильные группы, расположенные вдоль цепи. Целлюлоза не растворима в воде, в разбавленных щелочах и органических растворителях. Эмпирическая формула целлюлозы $(C_6H_{10}O_5)_n$, где *n* – степень полимеризации.



Степень полимеризации у основной целлюлозы, выделенной в мягких условиях, около 3000, а у той же целлюлозы после сульфатной варки – около 1400.

Врастительной ткани целлюлоза сопровождается гемицеллюлозами, лигнином, смолами, жирами, танинами и т.д.

Целлюлоза и гемицеллюлозы относятся к полисахаридам. Но гемицеллюлозы – не целлюлозные полисахариды. Макромолекулы гемицеллюлозредко состоят из остатков водного моносахарида и называются полисахаридами главной цепи макромолекулы гемицеллюлозы.

Гексозаны – полисахариды гемицеллюлоз, главная цепь которых состоит из основного звена гексозы $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Пентозаны – смесь полисахаридов, главная цепь которых состоит из звена пентозы $(C_5H_8O_5)_n$.

В процессе гидролиза кислой среды гемицеллюлозы переходят в раствор в виде моносахаридов и декстринов, что используется в гидролизной промышленности.

Пектиновые вещества широкораспространены и откладываются по внешней стороне клеточной стенки растительных волокон, входя в состав срединной пластинки. Первичнаяabolочка волокна также содержит пектиновые вещества, но в меньшем количестве, чем срединная пластинка.

Пластичность срединной пластинки придают пектиновые вещества при наличии влаги и повышении температуры. Пектиновые вещества в большеве молодых растительных тканях. В современной классификации древесины количество пектиновых веществ снижается. Пектиновые вещества положительновлияют на размол бумажной массы и на склеивание волокон при формировании бумаги и глины. Пектиновые вещества относятся к углеводам и имеют кислый характер. Их можно извлечь экстракцией горячей водой или слабыми кислотами. Осаждают экстракты спиртом или ацетоном в виде белых хлопьевидных осадков. Пектиновые вещества полезны живым организмам. Вообще, пектиновые вещества относятся к коллоидному углеводно-мукомplexu. Гидрофильность пектиновых веществ играет большую роль

вводном обмене.

Растворимые в горячей воде вещества растений относятся к легкогидролизуемым полисахаридам. Они растворяются при нагревании древесины в воде при температуре до 100°С в течение 1-2 часов. При более высоких температурах они подвергаются значительному распаду. Гидролиз растительного сырья, содержащего много пентозанов, позволил наладить промышленное производство фурфурола – продукта распада пентоз. Фурфурол является сырьем для получения различных покрытий и т.д.

Экстрактивные вещества древесины (растворимые в эфире) не являются компонентами клеточной стенки растений. Это органические соединения в виде терпенов, смоляных и жирных кислот, стеринов, алифатических спиртов, фенолов и ряд других соединений. Эти смеси соединений часто называют физиологической смолой древесины, так как они возникают в нормально растущем дереве. При поражении коры из древесныхвойных деревьев вытекает живица, состоящая из терпенов (скипидара) и смоляных кислот. Живицу называют патологической смолой, так как она вытекает при нарушении нормальной жизнедеятельности дерева.

Экстрактивные вещества древесины сосредоточены в сердцевинных лучах, смоляных ходах и паренхимных клетках. Несмотря на большое содержание (1,5...5%) в древесине, экстрактивные вещества оказывают существенно влияние на процесс спереработки древесины.

Лигнин – аморфное полифункциональное соединение ароматической природы, построено из фенилпропановых структурных единиц. Для макромолекул лигнина характерно регулярное строение и поливариантность связей. Лигнин накапливается в древесине непрерывно. Происходит лигнификация срединной пластинки клеточных стенок. Окончание лигнификации сопадает с прекращением жизнедеятельности клетки растений. Установлено, что лигнин является необратимым конечным продуктом обмена растений. Лигнин очень реакционноспособен из-за своей полифункциональности, поэтому его практическое значение невозможно выделить в неизменном виде.

Основные функциональные группы лигнина:

- а) метоксильные – OCH_3 ; их количество в лигнинах хвойных пород древесины около 16%; в лигнинах лиственных пород древесины около 22%;
- б) гидроксильные группы ($-\text{OH}$) составляют 10...11%;
- в) карбоксильные группы ($-\text{COOH}$) в природном лигнине содержатся в малом количестве, в химических процессах содержание увеличивается;
- г) карбонильные группы ($>\text{C=O}$) лигнина обусловливают многие цветные реакции лигнина и участвуют в конденсационных превращениях;

д) этиленовые связи ($R-CH=CH-R'$) также присутствуют в лигнинах. Элементарный состав лигнина сравнительно постоянен. В лигнине содержится 61...64% углерода, 5...6% водорода и 31...33% кислорода. Высокая реакционная способность лигнина из-за его многофункциональности позволяет переводить его в раствор в процессе щелочных химических варок целлюлозы, а также в процессе отбелки целлюлозы после варки. Существенную роль при делигнификации играют фенольные гидрокисли, количество которых увеличивается под действием варочных или отбелочных растворов. Новообразование фенольных гидрокислов происходит в результате разрыва алкиларильных связей в лигнине, что способствует переходу лигнина в раствор.

1.2 ХАРАКТЕРИСТИКА ДЕРЕВА ПАВЛОВНИЯ

Павловния (лат. *Paulownia*), или Адамово дерево — род растений семейства Павловниевые (*Paulowniaceae*) (ранее этот род иногда относили к семейству Бигнониевые и Норичниковые).

Филипп Зибольд и Йозеф Цуккарини дали растению название по отчеству дочери императора Павла I, красавицы Анны Павловны (1795—1865): назвать род Anna они не могли, поскольку такой род уже существовал, а отчество они приняли за второе имя.

Быстрорастущее дерево, с красивыми крупными листьями (диаметр около 70 см) и цветами (до 6 см в диаметре), красивая крона. Диаметр ствола достигает до 1 метра. Продолжительность жизни — до 100 лет. В зависимости от среды произрастания деревья могут достигать разной высоты максимум — до 25 метров.

Корневая система: поверхностная, с длинными корнями, без ярко выраженного центрального корня.

Предпочитаемые почвы, требования к влаге: к почве неприхотлива, растёт на любых, даже на сухих почвах, содержащих до 2% извести, но наилучшего развития достигает на глубокой умеренно влажной, дренированной, достаточно плодородной глинистой почве. Не любит засуху и переувлажнение.

Светолюбивость: светолюбива. Предпочитает открытые, хорошо освещённые участки.

Морозостойкость: довольно морозостойка, выдерживает непродолжительное понижение температуры до -28°C, при этом бутоны у неё вымерзают. В молодом возрасте чувствительна к морозам. Необходимо высаживать на места, защищённые от зимних ветров.

Скорость роста: Растёт очень быстро, но на бедных почвах рост значительно замедляется. В 10 - 11 лет в зависимости от вида может достигать 20 - 25 м.

Размножение: Семенами, корневыми отпрысками, зелёными черенками, а также «*in vitro*».

Плод: Коробочка, содержащая многочисленные семена. Созревают в сентябре-октябре. Сохраняются на дереве всю зиму. Плодоношение с 5-6 лет. Одно дерево способно ежегодно приносить около 20 миллионов семян.



3-х летняя плантация 4- х летняя плантация



TABLE XXX. *catalpa*.



1.3. ТЕХНИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

ДРЕВЕСИНЫ ПАВЛОВНИЯ

Масса: Средняя масса Павловнии от 208 кг до 282 кг на кубический метр. Древесина Павловнии почти в четыре раза легче древесины дуба (850 кг на кубический метр) и наполовину легче древесины сосны (482 кг на кубический метр).

Прочность: У Павловнии самое большое соотношение между прочностью и массой среди древесных видов. Способность Павловнии противостоять деформации под нагрузкой и под воздействием влаги. Низкая пожароопасность. Устойчивость к жукам-точильщикам и термитам .

Стабильность: Сушка на открытом воздухе занимает по меньшей мере 30 дней. Доски можно сушить в печах при высокой температуре на протяжении 24-х часов до содержания влаги в древесине от 10% до 12%. После окончания сушки не наблюдается скручивания материала. Коэффициент усадки древесины от сырого состояния до высушенного в печи лишь 2.2 % поперек и 4% продольно.

Растёт: на Дальнем Востоке и в Юго-Восточной Азии: Китай (Аньхой, Фуцзянь, Гуандун, Хубэй, Цзянси, Сычуань, Юньнань), Тайвань, Лаос, Вьетнам.

В России и сопредельных странах в культуре: на Кавказе, на Южном берегу Крыма, на юге и западе Украины.

Род состоит из 7 видов:

Paulowniacatalpifolia T.GongexD.Y.Hong

Paulownia elongata S.Y.Hu

Paulownia fargesii Franch.

Paulownia fortunei (Seem.)Hemsl.

Paulownia kawakamii T.Itô

Paulownia taiwaniana T.W.Hu & H.J.Chang

Paulownia tomentosa Steud.

1.4.ЩЕЛОЧНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В настоящее время известны два основных метода щелочной варки: натронный и сульфатный. Наибольшее распространение получил сульфатный метод как наиболее эффективный и экономичный способ получения целлюлозы с высокими механическими характеристиками, позволяющий перерабатывать древесину практически всех пород, включая и высокосмолистые.

При натронной и сульфатной варках древесину или другое растительное сырье обрабатывают щелочными варочными растворами при высокой температуре (обычно 170 °C) в течение нескольких часов. Конкретные условия варки зависят от состава варочного щелока и определяются назначением вырабатываемой технической целлюлозы: для получения бумаги и картона или для химической переработки.

Натронный варочный щелок содержит активную щелочь в виде гидроксида натрия и карбоната натрия. Сульфатный варочный щелок (белый щелок) в качестве активных компонентов содержит NaOH и Na_2S , а также примеси карбоната, тиосульфата, сульфата и полисульфидов натрия, наличие которых связано с реакциями, протекающими в процессе регенерации варочных реагентов.

В натронном варочном щелоке гидроксид натрия диссоциирует по уравнению $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$, и активным варочным реагентом является гидроксиданион.

1.3. ТЕХНОЛОГИЯ СУЛЬФАТНОЙ ВАРКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Процесс производства целлюлозы любым способом варки ведется с освобождением целлюлозы от других сопутствующих частей растительной ткани: лигнина, гемицеллюлоз, смол, жиров, танинов и т.д. Основным веществом, от которого освобождают растительное сырье в процессе химической переработки, является лигнин, поэтому процесс получения целлюлозы называют делигнификацией растительного сырья, а продукт делигнификации называют технической целлюлозой, так как после варки целлюлоза содержит статки сопутствующих веществ растительных полимеров.

Процесс получения целлюлозы кратко называют варкой целлюлозы.

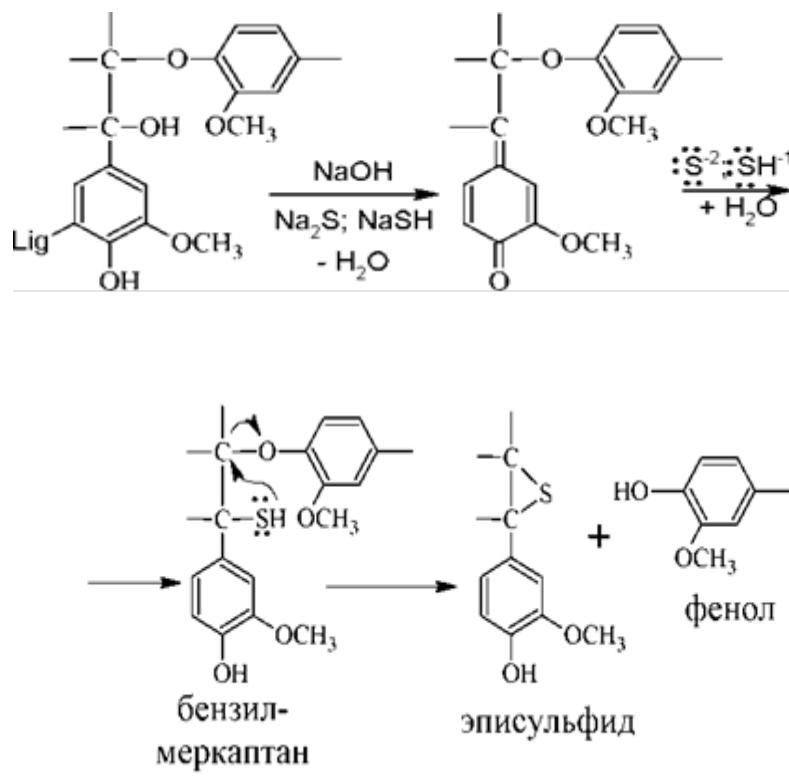
Варкацеллюозы–гетерогенная химическая реакция. Механизм процесса варки целлюозы начинается с пропитки щепы варочным раствором. При пропитке растворительного сырья варочным раствором происходит вытеснение воздуха из порканалов щепы и конденсация паров варки на щепе. После пропитки щепы растворителем происходит интенсивная пропитка. Пропитка начинается с торцевой части растворительной клетки и медленно распространяется через каналы пор волокон в срединной пластинке, связывающей растворительную щепу. После пропитки варки вновь связь между компонентами варочного раствора и реакционными группами растворительной ткани начинается растворение, или химический гидролиз, т.е. переход в раствор различных образовавшихся продуктов варки. Быстрая диффузия варочных растворов в растворительную щепу происходит с помощью диффузии продуктов гидролиза, способствует набуханию клеточных стенок растворительного сырья под действием щелочи в условиях высокой температуры (150...180 °С) и высокого давления (0,8...1,1 МПа). Продолжительность процесса варки зависит от концентрации варочного раствора, от температуры варки, от породы древесины и вида другого растворительного сырья, от ГОСТа или ТУ на вырабатываемую целлюлозу, от качества варки, обрабатываемого сырья и др.

Скорость растворения лигнина на различных стадиях варочного процесса неодинакова. Практически лигнин начинает растворяться только после 100 °С. В начале растворение происходит легким гидролизом гемицеллюлозы, что ослабляет клеточную стенку и делает ее более доступной варочным реагентам. Дальнейшее растворение гемицеллюлоз связано с деструкцией и расщеплением связей лигнина. Лигнин в срединной пластинке, находящийся в углаже между волокнами (клетками), начинает интенсивно растворяться только после растворения 50% всего лигнина в растворительной ткани. Скорость расщепления связей лигнина при присульфатной варке примерно в 2,8 раза выше, чем при натронной варке. Но при присульфатной варке после гидролиза 90% лигнина скорость делигнификации резко падает, иначе разрушаться могут углеводы (гемицеллюлозы, клетчатка) со скоростью, увеличивающейся пропорционально уменьшению остаточного лигнина. Следовательно, процесс варки необходимо прекращать, чтобы сохранить выход целлюлозы и ее механическую прочность.

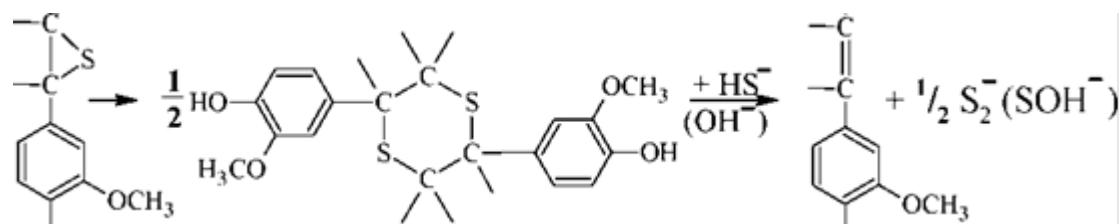
Присульфатной варке целлюлоза в водном варочном растворе содержит сильные нуклеофильные ионы S^{+2} и SH , ионы OH , Na^+ , CO_3^{2-}

и другие, отличие от натронной варки, при которой в водном варочном растворе содержатся только ионы OH^- , Na^+ , CO_3^{2-} .

Присульфатной варке сильные нуклеофильные соединения вступают в реакцию с положительными заряженными частями молекул лигнина.

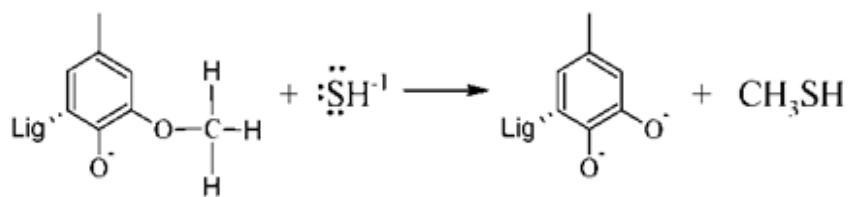


При взаимодействии эписульфидов, по-видимому, происходит высвобождение серы. В черном щелоке после варки целлюлозы всегда находится элементарная сера, образующаяся при окислении полисульфидов.



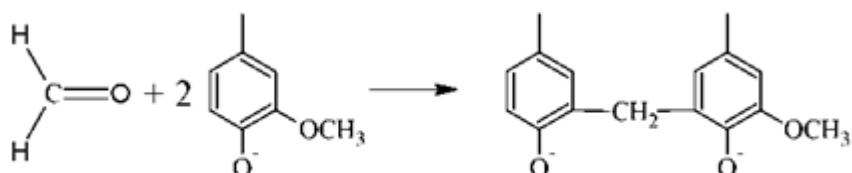
Сульфатная варка приводит к образованию значительного количества кислых групп лигнина, что и обуславливает переход его в раствор. При подкислении черных щелоков лигнин выпадает в виде хлопьевидного осадка бурого цвета. Однако в осадок выпадает не весь лигнин.

При взаимодействии гидросульфид-иона и метоксильных групп лигнина в процессе варки происходит образование дурнопахнущих сернистых соединений (метилмеркаптана, диметилсульфида и пр.).



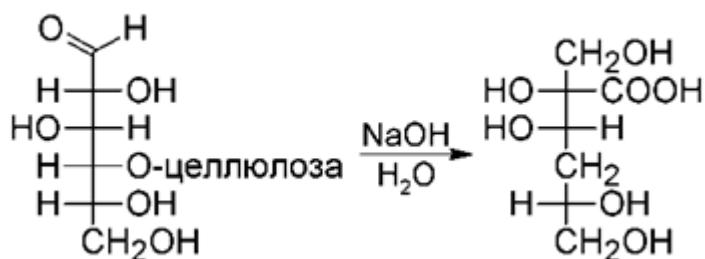
Продуктом реакции метоксильных групп со щелочью является также метиловый спирт, количество которого зависит от глубины варки и породы древесины.

В конечной стадии варки идут реакции конденсации лигнина при взаимодействии с формальдегидом.



Чтобы конденсации лигнина не происходило, требуется поддержание концентрации щелочи постоянной в течение всего периода варки, т.е. необходимо обеспечить в течение всего периода варки подачу щелочи и отбор отработанного варочного раствора.

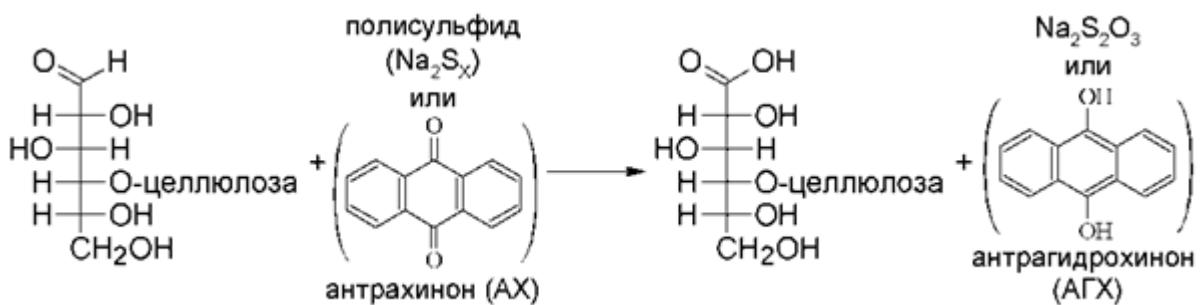
Углеводы в процессе щелочной варки подвергаются гидролизу. Концевая альдегидная группа легко отщепляется при щелочной варке, и образуется изосахариновая кислота, переходящая в раствор черного щелока, где нейтрализуется щелочью:



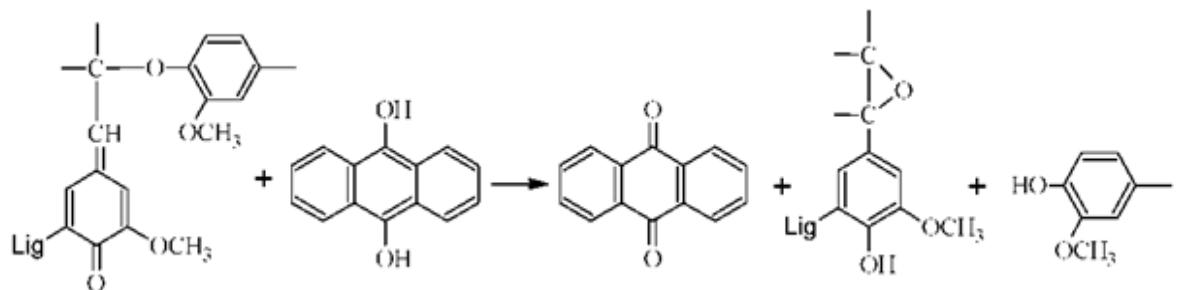
Если защитить альдегидную группу целлюлозы каким-либо восстановителем и превратить ее в спиртовую, то конечная группа станет устойчива в щелочной среде.

Устойчивой также станет конечная группа углеводов, если её окислить до карбоксильной. В результате окисления образуется на конце цепи метасахариновая кислота, которая в щелочной среде устойчива и делает целлюлозу устойчивой в щелочной среде.

Окислителями могут быть полисульфиды (Na_2S_x), антрахинон (AX). При окислении углевода антрахинон превращается в антрагидрохинон (АГХ). АГХ - донор электронов, он атакует лигнин, фрагментирует его, а сам превращается снова в AX. Таким образом, AX является редокс-катализатором, поэтому его расход по отношения к древесине составляет 0,05...0,1 %.



$\text{AX} + \text{углевод с альдегидной группой} = \text{АГХ} + \text{метасахариновая кислота}$. Затем АГХ вступает в реакцию с лигнином, в результате которой происходит фрагментация лигнина, переход его в раствор, а AX снова окисляет концевую группу углевода, превращая её в устойчивую к щелочному гидролизу, при этом AX превращается в АГХ, который фрагментирует лигнин, переводя его в варочный раствор. Цикл продолжается.



Добавка AX при натронной варке позволяет приблизить результаты натронной варки к сульфатной по выходу и качеству целлюлозы. Применение AX для сульфатной варки имеет большое преимущество перед натронной варкой. Происходит значительное увеличение выхода целлюлозы. Наблюдается явление синергизма. Эффект складывается из повышенной стабилизации углеводов и усиленной фрагментации лигнина. При добавках AX еще большее преимущество наблюдается при варках на окисленных сульфатных щелоках, содержащих в растворе полисульфиды.

Реакции компонентов смолы древесины. Предполагается, что в ходе

щелочной варки происходит постепенное извлечение компонентов смолы из древесины и эмульгирование их в варочном растворе. Смолы образуют растворимые натриевые соли, так называемые мыла, которые способствуют эмульгированию нейтральных соединений смолы. В условиях щелочной варки компоненты смолы подвергаются полимеризации и диспропорционированию, и лишь небольшое количество неизмененных компонентов исходной смолы попадает в варочный щелок и целлюлозную массу.

Из экстрактивных веществ древесины хвойных пород в процессе щелочной варки улавливание и конденсация терпентинных парогазовых фракций позволяет отделять терпентин (скипидар), а при отстаивании отработанного варочного раствора черного щелока после отбора его в результате промывки целлюлозы, методом счерпывания отделяют мыло (продукт химического взаимодействия смоляных и жирных кислот со щелочью по реакции омыления). Мыло идет в цех переработки побочных продуктов для получения таллового масла.

Выход и состав таллового масла заметно меняется в зависимости от породы используемой древесины. При дистилляции сырого таллового масла получают фракции жирных и смоляных кислот, легкие масла и остаток перегонки - пек.

Березовая древесина содержит заметное количество высокомолекулярных спиртов - стеринов, тритерпеновых спиртов, бетула-пренол, которые без добавки хвойного таллового масла на варку березовой древесины, плохо извлекаются из целлюлозы и создают смоляные затруднения при промывке целлюлозы после варки, а также при отбелке целлюлозы.

1.4.ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ВАРКИ И СВОЙСТВА

СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Основные факторы варки

1. Расход и концентрация активной щелочи - важнейший фактор, определяющий скорость варки (рис. 8). Белый варочный щелок для сульфатной варки имеет состав:

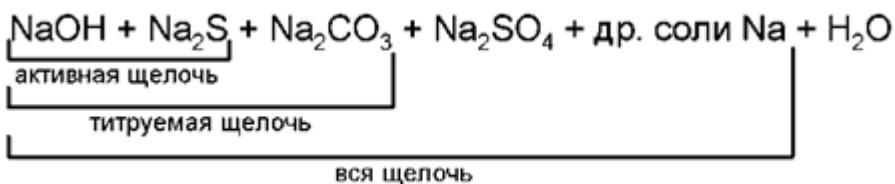




Рис. 8. Влияние расхода активной щелочи на скорость варки, выход и механическую прочность целлюлозы.

Остальные условия варки постоянные: периодическая варка, древесина - ель, температура 172 °С, гидромодуль 4

Расход щелочи на варку зависит от марки вырабатываемой целлюлозы и от породы древесины. При варке хвойной древесины расход щелочи ($P_{аш}$, %) находится в пределах от 15 до 22 % от массы а.с. древесины (Δ), а при варке лиственных пород - от 13 до 17 %.

Объем подаваемого раствора белого щелока ($V_{бщ}$) зависит от расхода активной щелочи ($P_{аш}$) и концентрации активной щелочи в белом щелоке ($C_{бщ}$).

$$V_{бщ} = \frac{P_{аш} \cdot \Delta}{100 \cdot C_{бщ}}.$$

Концентрация щелочи в варочном котле зависит от расхода щелочи и гидромодуля варки. При одном и том же расходе щелочи по отношению к древесине, но низком гидромодуле (при непрерывной варке) концентрация щелочи выше, так как общее количество жидкости снижается. К концу варки остается около $1/2$ части щелочи. В начальной стадии варки $pH > 13$, а концу варки $pH = 11...12,5$.

Из всей затраченной на варку щелочи примерно половина идет непосредственно на делигнификацию, а остальная на нейтрализацию продуктов гидролиза - кислот, оксикислот, которые переходят в натриевые соединения, имеющие щелочной характер. Из всех перешедших в раствор органических продуктов древесины примерно половина - лигнин, остальная часть - углеводы и экстрактивные вещества. Экстрактивные (смоляные и жирные

кислоты) омыляются щелочью и превращаются в мыла, натриевые соли смоляных и жирных кислот.

Повышение концентрации щелочи в два раза ускоряет варку также в два раза. Температура варки также относится к основным факторам. Повышение температуры на 10 °С ускоряет варку почти в 2 раза. Обычно для хвойных пород температура варки 150-180 °С, а для лиственных 148-170 °С, так как в лиственных породах содержится много пентозанов, которые при более высокой температуре переходят в раствор, что приводит к резкому снижению выхода целлюлозы после варки. Графически влияние температуры на продолжительность варки представлено на рис. 9.

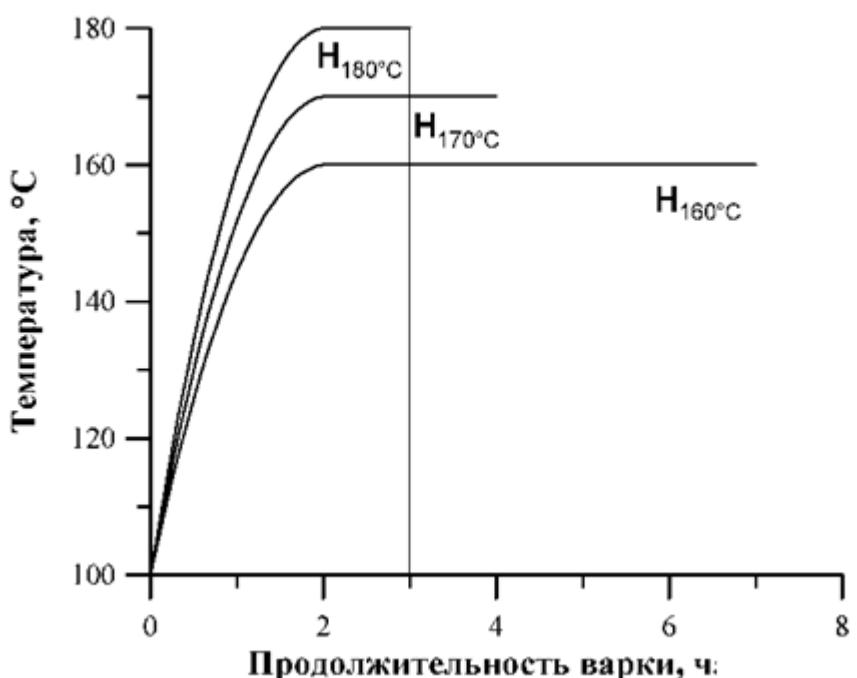


Рис. 9. Влияние температуры на продолжительность варки Площадь под кривой равна

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

где H - H -фактор,

K - константа скорости химической реакции,

τ - продолжительность варки.

Интегрируя, получим $H = K \tau$.

Для более точной оценки температурных графиков варки Врум предложил H -фактор, выведенный на основании закона активации Аррениуса:

$$\ln K = \ln z - \frac{E}{RT}.$$

Условно принимая, что при 100 °С константа скорости реакции равна единице, R=8,3 Дж/мольК, а E=134 КДж/моль (по Лароку и Маасу), находят величину $\ln z = 43,2$. Тогда для любой другой температуры выше 100 °С зависимость между константой скорости химической реакции K и температурой T будет иметь вид

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

где T - абсолютная температура, К.

При изменении температуры в процессе варки, но при получении одного и того же продукта, т.е. целлюлозы с заданными по ГОСТ требованиями, необходимо рассчитывать точную продолжительность варки. В данном случае Н-факторы должны быть равны при разных температурах. Допустим, $H_{180} = H_{160}$; $H_1 = H_2$ при разной продолжительности процесса варки. Находят по таблицам константу скорости химической реакции K или вычисляют по формуле, приведенной к 100 °С, для разных температур и вычисляют τ_1 или τ_2 , так как при разных температурах Н-факторы варки должны быть равны: $\tau_1 \cdot K_1 = \tau_2 \cdot K_2$.

Влияние сульфидности. В расходуемой активной щелочи сульфидность обычно при хорошей регенерации щелочи составляет 25...30 %. Но такое количество сульфидной серы далеко превышает потребности на химические реакции с лигнином в процессе его растворения (требуется примерно $\frac{1}{3}$, максимум $\frac{1}{2}$ указанной сульфидности). Остальной сульфид натрия находится в избытке.

Роль сульфида натрия при варке велика. Идет целенаправленная фрагментация лигнина практически без последующей конденсации. До 90 % лигнина переходит в раствор при опережении скорости растворения лигнина над скоростью растворения углеводов. Скорость варки увеличивается по сравнению с натронной варкой, расход щелочи на варку сокращается, выход целлюлозы увеличивается. Целлюлоза имеет самые высокие показатели механической прочности по сравнению с другими способами варки. Но избыток сульфида натрия в отработанном варочном растворе, т.е. в черном щелоче, приводит к неприятным явлениям, связанным с выделением токсичной серы в виде H_2S , $CH_3 SH$, $CH_3 SCH_3$, $CH_3 SSCH_3$ в процессе

вскипания черного щелока при его отборе в циклоны-испарители, при выдувке массы в выдувные резервуары, при выпарке черных щелоков на выпарных станциях перед сжиганием упаренного черного щелока, всодорегенерационных котлоагрегатах, в которых с дымовыми газами улетают также продукты летучей токсичной серы.

Чтобы избежать последствий и снизить затраты на обезвреживание, очистку от токсичной серы, необходимо заранее устраниить этот источник. А для этого необходимо окислить избыток сульфида натрия в белом варочном щелоке перед варкой целлюлозы. Самым дешевым и экологически чистым методом окисления является метод, разработанный в ЛТИЦБП на кафедре технологии целлюлозы (автор А.И. Новикова) [10], заключающийся в применении в качестве окислителя воздуха, а в качестве катализатора окисления оборотного черного щелока в количестве 1...5 % от объема белого щелока. Установки для окисления показаны на рис. 11, 12.

Варка на окисленном белом щелоке позволяет практически полностью устраниить выбросы токсичной серы по всему циклу отбора и регенерации щелоков. Кроме того, выход целлюлозы увеличивается на 1...2,5 % за счет полисульфидов, снижается количество непровара, растет механическая прочность, улучшается отбелка целлюлозы, так как белизна целлюлозы на 4...6 % выше, чем при обычной сульфатной варке. Из-за увеличения содержания гидроксида натрия при окислении белого щелока возрастает pH черного щелока, что, в свою очередь, снижает накипеобразование в теплообменниках, в выпарных аппаратах и пр. Значительно снижается коррозия оборудования во всем цикле сульфатно-целлюлозного завода, варочный раствор становится чище, стабильно работают отделы регенерации щелочи.

1. Порода древесины. При варке сульфатной целлюлозы и при других методах щелочной варки из хвойных пород получают целлюлозу высокого качества. Выход целлюлозы из разных хвойных пород (сосны, ели, лиственницы, кедра) колеблется в зависимости от содержания лигнина, смолы и водорастворимых веществ. Выход целлюлозы всегда ниже на 2,5...4,5 % по сравнению с лиственными породами (осиной, березой, тополем). Среди хвойных пород еловая древесина дает больший выход, чем сосна, так как в еловой древесине меньше экстрактивных смолистых веществ. По прочности сосновая целлюлоза несколько превосходит еловую, но фибрillируемость еловой целлюлозы при размоле более высокая. Обычно выход целлюлозы средней жесткости находится в пределах 43...48 % от абр. сух. древесины хвойных пород.

Лиственные породы и хвойные необходимо варить раздельно, а при

необходимости возможно допускать смещение только в соотношении 85 % и 15 %, так как они имеют различное морфологическое строение и различающийся химический состав.

При варке лиственных пород древесины могут возникать смоляные затруднения в процессе промывки, отбелки, сортирования и переработки целлюлозы. Это особенно проявляется при варке березовой древесины, содержащей достаточно много бетулинов, нейтральных по отношению к щелочи смолистых веществ, которые в результате варки не вступают в реакцию со щелочью, а лишь расплавляются при высокой температуре, обволакивают волокна целлюлозы, налипают на поверхностях оборудования, накапливаются и приводят к нарушению технологического процесса, к получению брака при выработке продукции.

Чтобы избежать смоляных затруднений необходимо вводить при варке поверхностно-активные вещества, способствующие удалению вредной смолы с отработанными варочными растворами (с черным щелоком).

2. Качество древесной щепы, безусловно, влияет на выход целлюлозы. Но при щелочной варке можно варить древесину очень низкого качества, любые отходы от лесоперерабатывающей и мебельной промышленности, если варка периодическая, а при непрерывной варке требования к за-соренности щепы сильно повышаются, так как наличие гнили, опилок, гумуса очень быстро приводит к образованию накипи в теплообменниках, на внутренней поверхности варочного аппарата, в трубопроводах, что может привести к полному нарушению режима варки.

В зависимости от качества щепы разница в выходе целлюлозы может колебаться от 4 до 5 %.

Щепа для варки должна быть равномерной по толщине от 2 до 5 мм, а по длине от 15 до 25 мм. Такой щепы должно быть не менее 90 %.

Предварительное раздавливание щепы при сжатии и сдвиге позволяет значительно ускорить пропитку; скорость варки возрастает, выход целлюлозы повышается при сохранении высокой механической прочности целлюлозы и снижении остаточного лигнина в целлюлозе.

3. Каталитические добавки ускоряют процесс делигнификации и способствуют повышению выхода и качества целлюлозы. Универсальной добавкой может быть антрахинон и антрагидрохинон в количестве 0,05...0,1 % от массы абсолютно сухой древесины. Они относятся к ред-окс-катализаторам, которые выполняют роль стабилизатора углеводов древесины, окисляя концевые альдегидные группы, а сами превращаются при этом в активные делигнифицирующие соединения, которые после делигнификации снова переходят в соединения, стабилизирующие углеводы.

Добавками могут быть и другие соединения, но их эффект значительно ниже. Постоянной добавкой всегда является оборотный черный щелок, который отбирается с I ступени промывки целлюлозы. Его количество может быть от 2 до 40 % от всего объема жидкости в процессе варки. Малое количество черного щелока при непрерывной варке сульфатной целлюлозы вызвано низким гидромодулем ($\Gamma = 2,8...3,2$), а черный щелок добавляют для установления гидромодуля варки.

Черный щелок, отбираемый после завершения варки, несет с собой большое количество тепла, затраченного на нагрев в процессе варки, поэтому использование его для пропитки и нагрева щепы создает условия качественной варки с низким расходом тепла на варку и более высоким выходом целлюлозы. В черном щелоке содержатся остаточная щелочь, полисульфиды, сульфид натрия, что способствует началу варки в мягких условиях. В черном щелоке содержатся продукты, имеющие хинонные группы и другие высокоэффективные соединения, способствующие делигнификации древесины.

4. Аппаратурное оформление. В основном, развитие идет в направлении непрерывной варки целлюлозы. Мощность варочных установок составляет 300...1500 т/сут, а в перспективе до 2500 т/сут. Это возможно лишь при условии, что предварительная подготовка щепы и варочных растворов будет способствовать повышению выхода и качества целлюлозы. Для этого необходимо обеспечить полное удаление из щепы посторонних примесей (металл, камни, гумус), а также низкое содержание мелких частиц древесины (опилки, кора).

Кроме того, для обеспечения качественной непрерывной варки требуется модификация современных варочных установок, изменение режимов распределения и подачи варочных растворов, щепы, тепловых режимов и др.

5. Уровень автоматизации - решающий фактор для обеспечения выработки качественной целлюлозы при соблюдении всех остальных технологических факторов на требуемом уровне. Непрерывная варочная установка имеет более 100 точек регулирования и управления процессом.

6. Уровень квалификации обслуживающего персонала - один из главных факторов для успешного процесса варки и получения качественной целлюлозы.

В результате сульфатной варки целлюлозы варочный раствор, белый щелок, превращается в раствор, называемый черным щелоком, так как в нем растворены продукты химического взаимодействия ионов варочного раствора с лигнином, частично с углеводами, экстрактивными веществами древесины. Эти продукты имеют темно-коричневый цвет, близкий к чер-

ному. Черный щелок распределен в порах, каналах и стенках волокна, находится вблизи волокон и между волокнами. Количество черного щелока зависит от гидромодуля варки и составляет 8...9 м³ на тонну целлюлозы при периодической варке и 6...7 м³ - для непрерывной варки.

Черный щелок отделяют от целлюлозы противоточной замкнутой многоступенчатой промывкой горячей водой, которая подается на последнюю ступень промывки. В черном щелоке в виде коллоидных частиц находятся продукты омыления экстрактивных веществ, называемых сульфатным мылом, плотность которого 0,9...0,95 г/см³, а плотность черного щелока выше, что позволяет при отстаивании удалять сульфатное мыло с поверхности счерпыванием, отправлять его на переработку в талловое масло и другие ценные продукты. Освобожденный от мелкого волокна фильтрацией и от мыла при отстаивании в баках черный щелок поступает в систему регенерации для получения варочного раствора и тепла. Пары и газы, которые образуются при вскипании щелоков, направляются в конденсаторы. Конденсаты идут на утилизацию, обезвреживание, на получение ценных продуктов. Неконденсируемые газы поступают на обезвреживание путем окисления.

Промытая целлюлоза подвергается аналитическому контролю в соответствии с требованиями ГОСТ. Целлюлоза подвергается сортированию, очистке, а при выработке беленой целлюлозы осуществляется ее отбелка по непрерывной многоступенчатой схеме.

В табл. 2 - 4 приведены некоторые данные для выбора условий варки сульфатной целлюлозы из различных пород древесины и различного ее назначения, а также некоторые свойства сульфатной целлюлозы.

Таблица 2

Расход активной щелочи на варку сульфатной целлюлозы из различных пород древесины в зависимости от выхода целлюлозы и ее назначения

Порода древесины	Для писчей и печатной бумаги		Для мешочной бумаги, покровного слоя картона, оберточной		Для основного слоя картона	
	выход Ц, %	расход активной щелочи, % ед. Na_2O	выход Ц, %	расход активной щелочи, % ед. Na_2O	выход Ц, %	расход активной щелочи, % ед. Na_2O
Сосна	45	18,2	48	17,0	52	16,5
Ель	47	18,0	48	16,7	54	16,0
Кедр	46	18,1	48	17,1	50	16,2
Пихта	47	17,8	48	16,5	54	15,5
Береза	52	15,9	-	-	-	-
Осина	54	15,6	-	-	-	-
Лиственница	41	19,0			50	17,3

Таблица 3

Расход активной щелочи при сульфатной варке различных видов сосновой целлюлозы

Целлюлоза	Выход целлюлозы из древесины, %	Расход активной щелочи по отношению к массе абс. сух.древесины, % ед. Na_2O	Удельный расход активной щелочи на 1 т воздушносухой целлюлозы, кг/т ед. Na_2O
Высокого выхода	55	12	190
Жесткая	48	16	275
Среднежесткая	45	17	330
Среднемягкая	43	18	370
Предгидролизная	35	18	450

Таблица 4

Сравнительные показатели целлюлозы при сульфатной варке различных пород древесины

Порода древесины	Выход целлюлозы из древесины, %	Жесткость, перм. ед. (число Каппа)	Разрывная длина, км	Число двойных перегибов	Сопротивление продавливанию, кПа
Ель	50,7	35	10	5300	660
Береза	51,8	24	10	2200	670
Осина	48,2	11	9	1600	500
Липа	46,2	14	8	1100	550

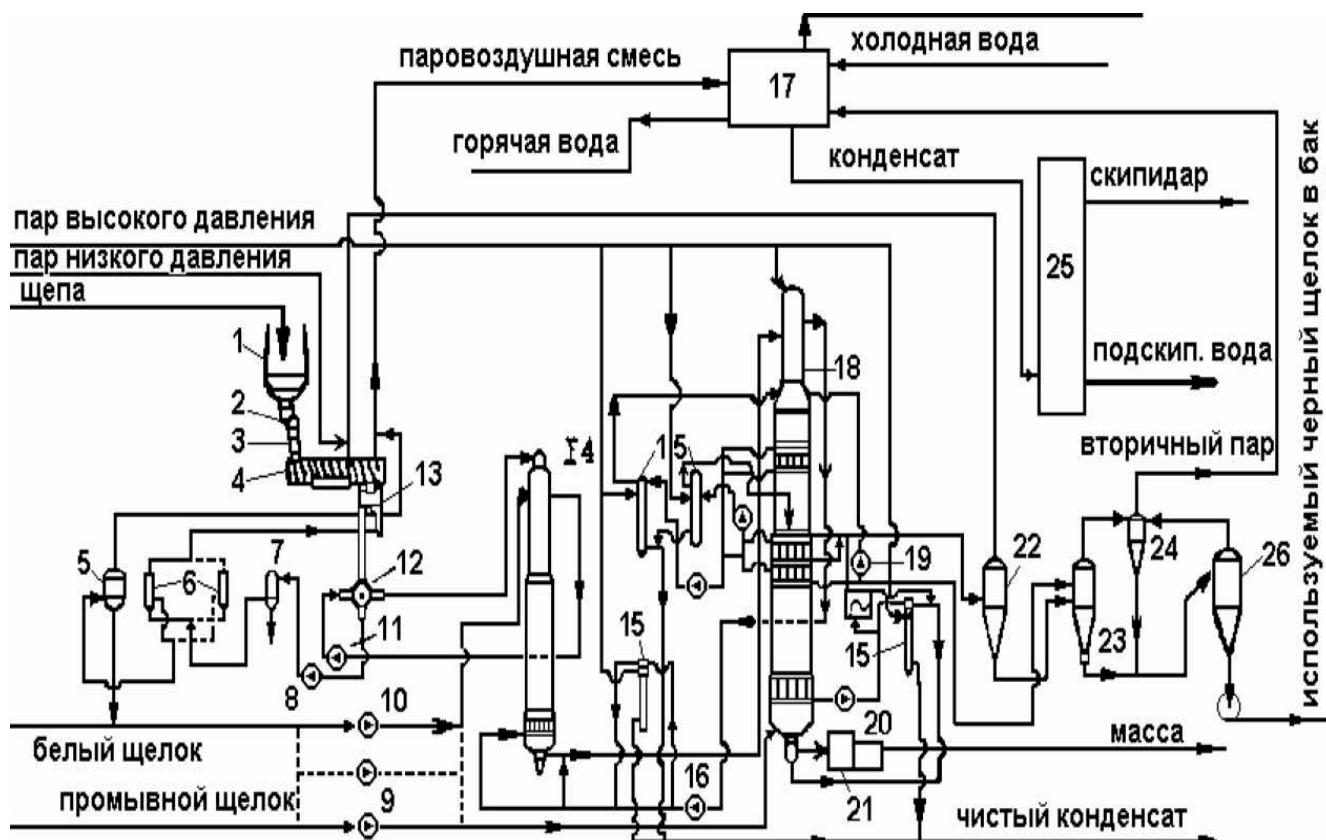


Рис. 1. Схема непрерывной варки целлюлозы:

1-загрузочная воронка; 2-роторный дозатор; 3-питатель низкого давления; 4-пропарочная камера; 5-бак постоянного уровня; 6-стержневые сите; 7-циклон; 8-насос для циркуляции щелока на очистку; 9-насос высокого давления для подачи промывного черного щелока; 10-насос высокого давления для подачи варочного раствора; 11- циркуляционный насос зоны загрузки и питателя высокого давления; 12-питатель высокого давления; 13-узел промывки щепы щелоком; 14-выносная пропиточная камера; 15-теплообменники; 16-циркул. насос зоны загрузки; 17- терпентинный конденсатор; 18-варочный аппарат; 19-циркуляционный насос зоны охлаждения; 20-циркуляционный насос зоны диффузии

промывки; 21-узел сепарирования целлюлозы; 22-верхний расширителный циклон; 23-нижний расширителный циклон; 24-циклон для отделения паров и газов от щелока; 25-отстойник конденсата; 26 - циклон используемого щелока.

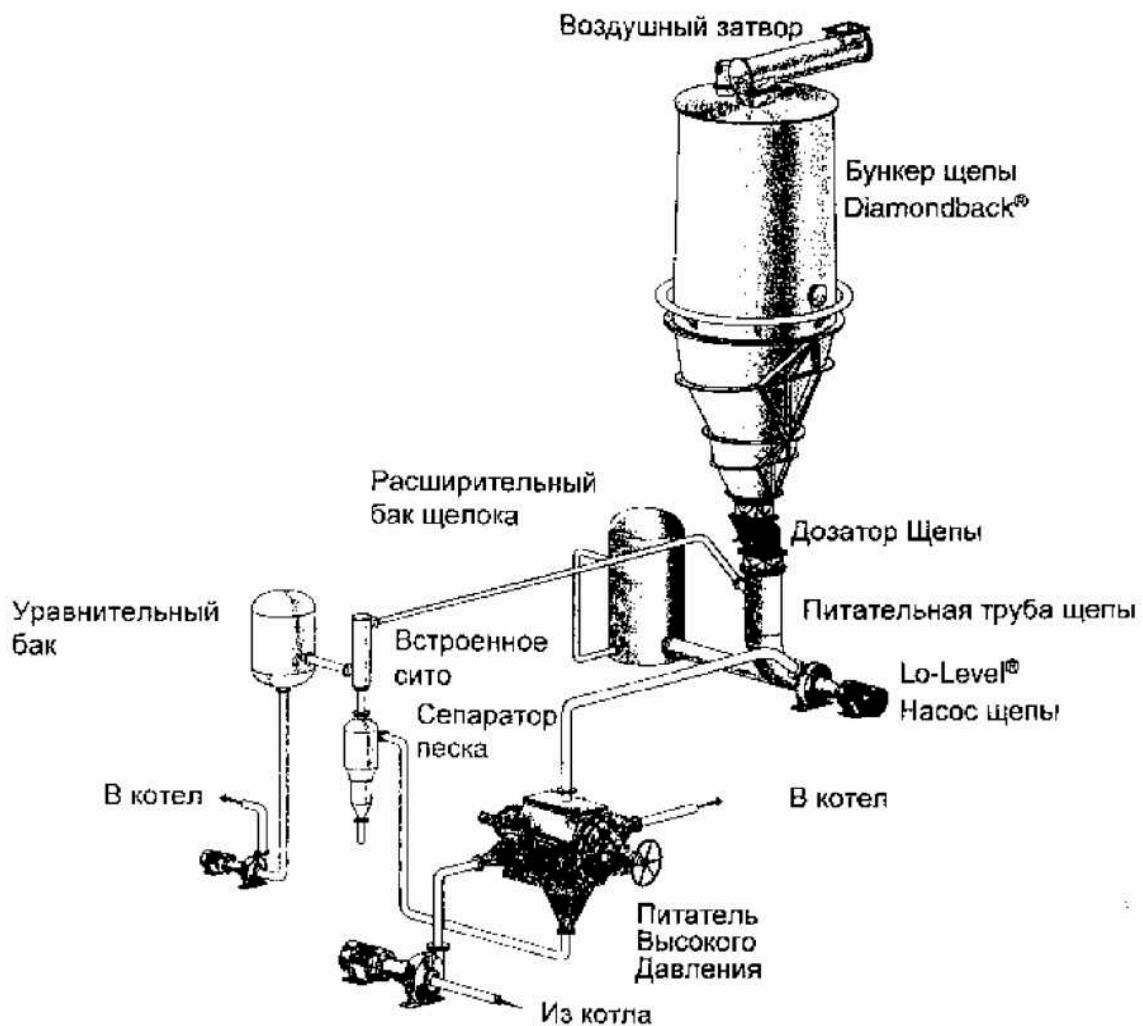


Рис. 2. Система подачи щепы Lo-Level

На рис.2 приведена схема непрерывной варки сульфатной целлюлозы в двухсосудном варочном аппарате с зоной диффузионной промывки массы в варочном котле, а на рис. 14 - 17 показаны модернизированные системы пропарки щепы, подачи щепы и щелока в варочные аппараты, системы отбора отработанных щелоков в циклоны.

1.5.СВОЙСТВА СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Техническая целлюлоза содержит целлюлозные цепи различной длины. Под химическим составом целлюлозы подразумевают содержание в ней клетчатки, гемицеллюлоз, лигнина. О содержании клетчатки судят по количеству целлюлозы (количество глюкозных остатков от 200 и выше). Но при одинаковом содержании а-целлюлозы в разных видах технической целлюлозы свойства этих видов целлюлозы и изготавляемой бумаги разных образцов отличаются из-за различного фракционного состава самой а-целлюлозы.

Принято а-целлюлозу отождествлять с клетчаткой, но это отождествление условно. Н.И.Никитин указывал, что а-целлюлоза из сульфатной вискозной (сосновой) целлюлозы содержит 2 % гемицеллюлоз и 98 % целлюлозы. При высоком содержании а-целлюлозы волокнистый материал отличается повышенными показателями механической прочности, химической и термической стойкостью, долговечностью, стабильностью белизны. Но как показывает практика, без гемицеллюлозных спутников или их искусственных заменителей а-целлюлоза не склонна к фибрillированию в процессе размола и легко рубится, а, следовательно, не дает прочного полотна бумаги.

Гемицеллюлозы являются важным компонентом технической целлюлозы; они пластифицируют волокна, облегчая их фибрillирование, что способствует повышению прочности связей между волокнами в бумажном листе. Например, при повышении содержания пентозанов в целлюлозе бумажная масса легче проклеивается.

Гемицеллюлозы придают определенные склеивающие свойства, необходимые для поверхностной связи волокон, а также обеспечивают фибрillирование при размоле без чрезмерного уменьшения их длины.

Установлено, что разные виды целлюлозы обладают различной способностью набухать в воде. Эта способность обусловлена, в основном, содержанием гемицеллюлоз. Склейвающее действие гемицеллюлоз связано с тем, что они имеют более короткие цепи и при набухании создают поперечные гибкие связи между соседними волокнами. Чем больше гемицеллюлоз содержит целлюлоза, тем большую пластичность она приобретает при погружении в воду. Непластичные волокна ломаются при воздействии размалывающей гарнитуры.

Следует отметить, что гексозаны (глюкоманнан, галактоглюкоманнан)

более эффективно влияют на способность целлюлозы к размолу и бумагообразующие свойства волокон, чем пентозаны (глюкуроноксилан), являющиеся основным компонентом гемицеллюлоз лиственных пород древесины.

Маннан имеет одну лишнюю гидроксильную группу на каждый глюкозный остаток, к тому же эта группа обладает большей активностью к воде, чем все остальные OH-группы. Маннан обеспечивает большую прочность связей между волокнами. Многие исследователи предлагали вводить в массу маннан с целью ускорения размола целлюлозы, а также повышения механической прочности вырабатываемой бумаги.

Лигнин является неблагоприятным компонентом технической целлюлозы, так как он препятствует пластификации волокон, ограничивает набухание, затрудняет размол и фибрillирование волокон, ухудшает взаимное сцепление волокон. Лигнин является одной из причин пожелтения и старения бумаги при длительном хранении. Но лигнин снижает прозрачность волокон и способствует светонепроницаемости бумаги.

При сравнении бумагообразующих свойств сульфатной и сульфитной целлюлозы выявлено, что бумага из сульфатной целлюлозы имеет более высокие показатели по сопротивлению разрыву, излому, продавливанию и надрыву; высокую термостойкость, долговечность, высокие диэлектрические свойства, меньшую прозрачность, меньшую скручиваемость. Волокна сульфатной целлюлозы более гибкие, на их поверхности меньше микротрещин, они труднее размалываются, меньше укорачиваются при размоле. У сульфатной целлюлозы остаточный лигнин и гемицеллюлозы равномерно распределены по толщине клеточной стенки волокна, что усложняет отбелку и размол. У сульфатной целлюлозы выше, чем у сульфитной, содержание а-целлюлозы, но ниже вязкость и средняя степень полимеризации, а по фракционному молекулярному составу сульфатная целлюлоза более равномерна, и медное число у сульфатной меньше, чем у сульфитной.

Для варки высокопрочной технической сульфатной целлюлозы необходимо применять мягкие режимы варки для сохранения гемицеллюлоз, количества которых при мягких режимах составляет примерно половину от первоначального содержания в древесине.

1.6.СУЛЬФИТНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

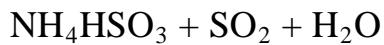
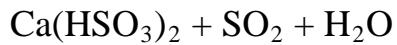
Современные разновидности сульфитных методов варки, в которых для делигнификации растительного сырья используется сернистая кислота, ее соли, многочисленны. Поэтому название сульфитный следует сохранять за классическим сульфитным методом варки, занимающим второе место по объему производимой целлюлозы. Общая схема производства сульфитной целлюлозы аналогична схеме производства сульфатной целлюлозы и включает: подготовку древесины; приготовление сульфитной кислоты; варку древесной щепы с кислотой в котлах под давлением 0,5... 1,0 МПа при температуре 130... 150 °C; промывку и очистку целлюлозной массы; отбелку и облагораживание целлюлозы; обезвоживание и сушку целлюлозы.

1.7. ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ВАРКИ И СВОЙСТВА СУЛЬФИТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Сульфитная кислота представляет собой водный раствор кислого сернистокислого кальция (гидросульфита кальция), содержащий большой избыток растворенного сернистого ангидрида (диоксида серы $S0_2$). Условно состав сульфитной кислоты представляется выражением



pH = 1,5-2,0 кислая сульфитная варка



Состав сульфитной кислоты (pH=1,5-2,0):

Весь SO_2 6-10 %

Связанное основание в виде оксида 0,8-1,5 %



Концентрацию компонентов в кислоте выражают в процентах через сернистый ангидрид $S0_2$. Общее содержание сернистого ангидрида в кислоте

называют весь $S0_2$. Весь $S0_2$ разделяют на связанный $S0_2$ и свободный $S0_2$. Под связанным $S0_2$ понимают количество $S0_2$, связанное в моносульфите кальция ($CaS0_3$ или $CaO+S0_2$). Оксид кальция (CaO) называется основанием. Принимается, что содержание CaO в кислоте эквивалентно связанному $S0_2$. Содержащийся в сернистой кислоте и растворенный $S0_2$ объединяются под названием свободный $S0_2$. Крепость кислоты определяется содержанием всего $S0_2$.

Кислоту, получаемую в кислотном отделе сульфитно-целлюлозного завода, называют сырой сульфитной кислотой. Состав сырой кислоты для различных сульфитно-целлюлозных заводов колеблется в пределах 2,8...4,0 % всего $S0_2$, в том числе 0,9... 1,5 % связанного $S0_2$. Это значит, что в 100 мл кислоты содержится 2,8...4,0 г всего $S0_2$, из них 0,9... 1,5 г связанного $S0_2$ (или 0,9... 1,5 г CaO).

Варку сульфитной целлюлозы проводят не с сырой, а с варочной кислотой, представляющей собой смесь сырой кислоты с продуктами сдувок из котлов, удаляемыми в процессе варки. Сырую кислоту в варочную превращают в отделе регенерации. Поглощая продукты сдувок, сырая кислота обогащается растворенным $S0_2$, т.е. укрепляется, и превращается в варочную кислоту, содержащую значительно больше сернистого ангидрида, чем требуется для химических реакций варки. Укрепление кислоты повышением содержания в ней свободного $S0_2$ положительно сказывается как на скорости варки, так и на качестве целлюлозы. Крепость варочной кислоты составляет 6...8 % всего $S0_2$ при pH 1,5. Например, варочная кислота одного из сульфитно-целлюлозных заводов имеет следующую характеристику: 6...6,5 % всего $S0_2$ и 1,1 % связанного $S0_2$.

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 $S0_2$ в

варочной кислоте. При недостатке растворенного $S0_2$ гидросульфит кальция, который существует только в присутствии свободной H_2S0_3 , легко разлагается (особенно при повышенной температуре) на нерастворимый моносульфит кальция и сернистую кислоту $Ca(HS0_3)_2 \rightarrow CaS0_3 + H_2S0_3$. 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 °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 MgO , Na_2O или $(NH_4)_2O$ (условно), образующих с $S0_2$ водорастворимые $MgS0_3$, Na_2S0_3 и $(NH_4)_2S0_3$ вместо нерастворимого $CaS0_3$. Высокая стабильность кислоты на растворимых основаниях позволяет применять повышенные температуры варки, а хорошая растворимость гидросульфитов магния $Mg(HS0_3)_2$, натрия $NaHS0_3$ и аммония NH_4HS0_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 любыми степенью делигнификации и выходом из древесины.

Сырую сульфитную кислоту готовят по следующей схеме: получение $S0_2$, очистка и охлаждение $S0_2$ поглощение $S0_2$ с получением кислоты.

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 $S + O_2 \rightarrow SO_2$. Для сжигания серы применяют серные печи различных конструкций. Печные газы при концентрации в них сернистого ангидрида 16...18 % и температуре 1200...1300 °C выводятся из печи и направляются на охлаждение и очистку. Серный колчедан (пирит) представляет собой природный минерал состава 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; $4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$. Концентрация 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 °C, концентрацией сернистого газа 14...15% и содержат 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 SO_2 (14... 15 %).

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 °C. Это диктуется способностью примесей разлагать кислоту и плохой поглощаемостью водой горячего газа.

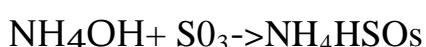
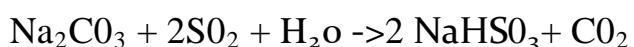
Поглощение сернистого ангидрида: На стадии поглощения SO_2 получают сырью кислоту для сульфитных методов варки. В зависимости от

метода варки поглощение $S0_2$ проводят растворами определенных химикатов в аппаратах той или иной конструкции.

Кислоту на кальциевом основании для сульфитной варки получают преимущественно башенным методом. Поглощение $S0_2$ 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 $CaC0_3$ 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: $S0_2 + H_2O \rightarrow H_2S0_3$. Кислота, стекая по известняку, реагирует с ним, образуя гидросульфит: $CaC0_3 + 2H_2S0_3 \rightarrow Ca(HS0_3)_2 + C0_2 + H_2O$. Далее в гидросульфите растворяется еще некоторое количество $S0_2$, 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^3 кислоты в сутки на 1 м^2 площади сечения башни.

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 магнезиальным молоком $Mg(OH)_2$, водным раствором карбоната натрия Na_2C0_3 и гидроксидом аммония NH_4OH по реакциям:



В полученных растворах гидросульфитов магния $Mg(HSO_3)_2$, натрия $NaHSO_3$ и аммония NH_4SO_3 растворяют дополнительное количество SO_2 , превращая гидросульфитные растворы в сульфитные кислоты соответственно на магниевом, натриевом и аммониевом основаниях. Если гидросульфитные растворы не насыщать дополнительным количеством SO_2 , получаются кислоты для бисульфитной варки. Предельному содержанию связанного SO_2 соответствуют чистые моносульфиты натрия Na_2SO_3 и аммония $(NH_4)_2SO_3$, которые используют в нейтрально-сульфитном методе варки.

Поглощение SO_2 соответствующими растворами осуществляют в абсорбционных аппаратах (абсорберах) различных конструкций и размеров. Чаще всего применяют насадочные и барботажные абсорбераы, представляющие собой цилиндрические колонны из кислотоупорной стали диаметром 0,9...1,5 м и высотой 10...20 м.

Полученную в кислотном цехе сырью 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 и пр.

Осветленную сырью 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.

1.8. 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 м³, 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.

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 м³ объема котла помещается от 0,33 до 0,37 пл. м³ древесины или при влажности щепы 25 %, плотности еловой древесины 430 кг/м³ и объемной степени наполнения котла 0,35 м³/м³ 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./м³) 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 SO₂ 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 SO₂, 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°C. Для полноты удаления воздуха температуру прогрева щепы доводят до 95...100 °C. Расход пара на пропарку составляет от 0,25 до 0,35 т на 1 т целлюлозы.

Наполнение котла кислотой: После загрузки котла щепой и пропарки, а чаще совмещенная 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 м³, 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. м³/ м³, то объем кислоты, очевидно, составит 0,65 м³ на 1 м³ объема котла. Фактически объем кислоты в 1 м³ 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.

Варка: Варка условно делится на два периода: заварку — подъем температуры от начальной 50...70 °C до 105...115°C и пребывание на этой температуре— и собственно варку, охватывающую оставшийся период от подъема температуры до конечной (128...155°C) 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 °C, что отличает сульфитный варочный процесс от сульфатного и других разновидностей варок. Это обусловливается наличием большого количества растворенного SO₂. При

проникновении сульфитной кислоты в щепу растворенный SO_2 частично выделяется и в газообразном виде гораздо быстрее достигает лигнина, чем ионы гидросульфита HSO_3^- , 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_2 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_2 и тепла сдувок.

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_2 . Кроме этого, опытный варщик может установить окончание варки по субъективным показателям — цвету и запаху щелока. Для опоражнивания котла давление в нем снижают до 0,15...0,3 МПа. Содержимое выпускают в закрытую сцежу 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.

1.9. 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^3 объема котла, а с другой - повысив температуру и крепость кислоты до 7...8 % всего SO_2 , 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.

Быстрая варка жесткой целлюлозы: Варку ведут в биметаллических котлах вместимостью 160 м^3 . Котлы оборудованы циркуляционными насосами (600 $\text{м}^3/\text{ч}$) и подогревателями для непрямого обогрева. Крепость кислоты 8 ... 8,5% всего SO_2 , кислота содержит 1,2...1,3 % связанного SO_2 . 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.

Варка вискозной целлюлозы: Заслуживает внимания варка вискозной целлюлозы, предназначеннной для химической переработки. После отбелки из нее вырабатывают искусственное вискозное волокно для производства шелковых и штапельных тканей. Степень провара вискозной 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^3 с прямым обогревом, снабженных циркуляционной системой. Загрузку щепы производят паровым уплотнителем с вакуумизацией щепы. Крепость кислоты 6,5...7,7 % всего SO_2 и 0,95...1 % CaO . Общая продолжительность

варки 7,5 ч. [1]

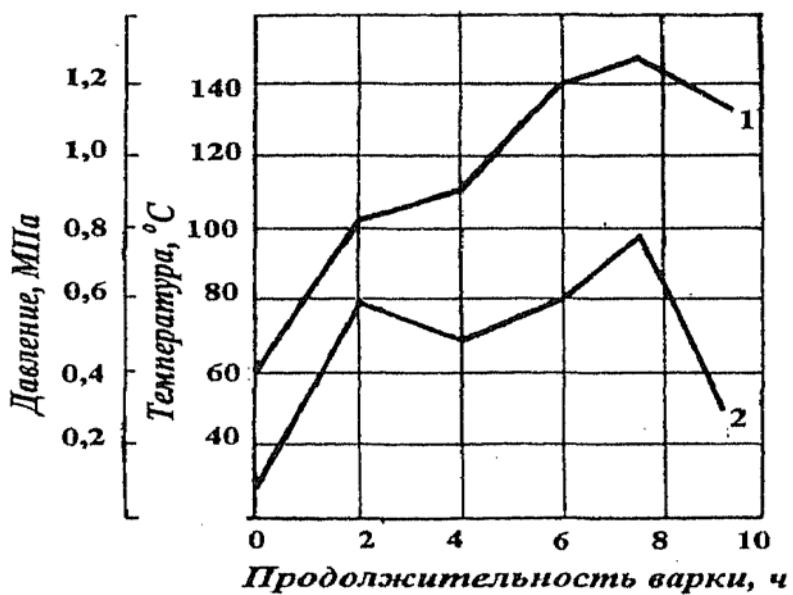


Рис. 1.11. Температурный график варки вискозной целлюлозы:
1 – температура; 2 – давление

1.10. 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 сдувающей 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 сдув-ки, 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. Количество работы регенерационных установок оценивается процентом регенерации SO_2 , под которым понимают отношение количества регенерируемого SO_2 к количеству SO_2 , заключенному в варочной кислоте:

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

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 аппаратурного 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 м³.

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, орошающей сырой кислотой, а оставшаяся часть направляется на «доулавливание» в кислотные башни. Готовая варочная кислота, получаемая в цистерне высокого давления, дополнительно подогревается паром в теплообменнике, 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 S0₂, около 1 % связанного S0₂ с температурой 90...100 °C.

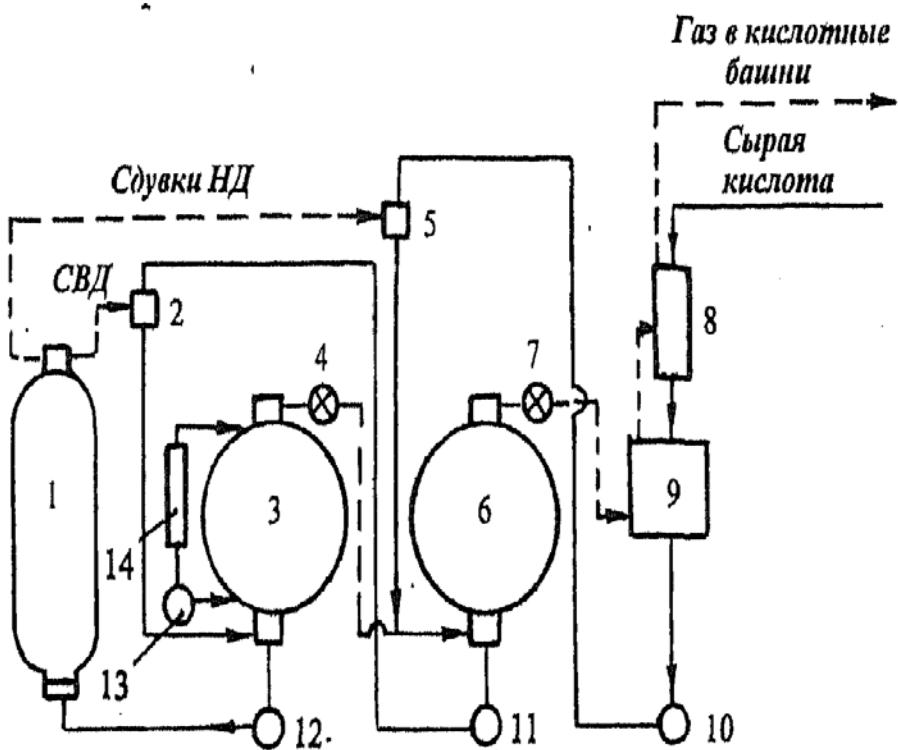


Рис. 1. 13. Схема горячей регенерации SO_2 с использованием тепла сдувок:

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

1.11. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СУЛЬФИТНОГО ЦЕЛОКА

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 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 хвойной 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/м3.

Щелока выпаривают, используют в виде лигносульфонатов или сжигают для регенерации SO_2 и оснований.

Задачей подготовки сульфитных щелоков к биохимической переработке, как и подготовки гидролизата, является полное превращение сахаров в моносахарины — 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 °C, 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/м³ щелока. Для удаления избытка сульфата в щелоках на растворимых основаниях после обработки паром щелок окисляют кислородом воздуха, продуваемым через него в окислитальном баке. Затем щелок поступает в нейтрализатор, где нейтрализуется известковым молоком вначале до pH 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 °C охлаждается в теплообменниках, нейтрализуется 25 %-ным раствором аммиака до pH 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.

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

Состав среды 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_2Os от РВ или с учетом необходимого избытка -5 % азота и 2,5 % P_2Os от РВ сусла. Соли дозируются в сборник сусла 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 pH, 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, °C: *Candidascottii* 37,38; *Candidatropicalis* 34...36; *Candidautilis* 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 m^3 на 1 т товарных дрожжей. На заводах эта цифра колеблется от 17 до 40 $\text{m}^3/\text{т}$.

Инокуляторы с аэрифитной системой распределения воздуха обеспечивают высокую производительность. В промышленности достигнута выработка товарных дрожжей на инокуляторах вместимостью 320 m^3 5 т в

сутки, а на инокуляторах вместимостью 600 м³ 9... 10 т в сутки.

Производство этилового спирта 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/см³ и температуре 15 °C- 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 °C в бродильной батарее, состоящей из двух параллельно работающих головных чанов и одного добра�ивающего (хвостового) чана. Вместимость каждого чана в среднем равна 300 м³. 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 супензией. Концентрация дрожжей в этих чанах 15...20 г/л (в пересчете на прессованные). Бродящую жидкость из головных чанов непрерывно подают в добра�ивающий 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 супензию 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 высокорентабельно.

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.

1.12. 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 смелоотделители. 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 неволокнистых 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, предназначеннной 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 м² 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 м³. 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]

1.13. ОСНОВНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ , ЕГО ХАРАКТЕРИСТИКА

Сульфитную целлюлозу варят в специальных варочных котлах, кудапомещают 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 м³.

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 — кислотоупорная 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.

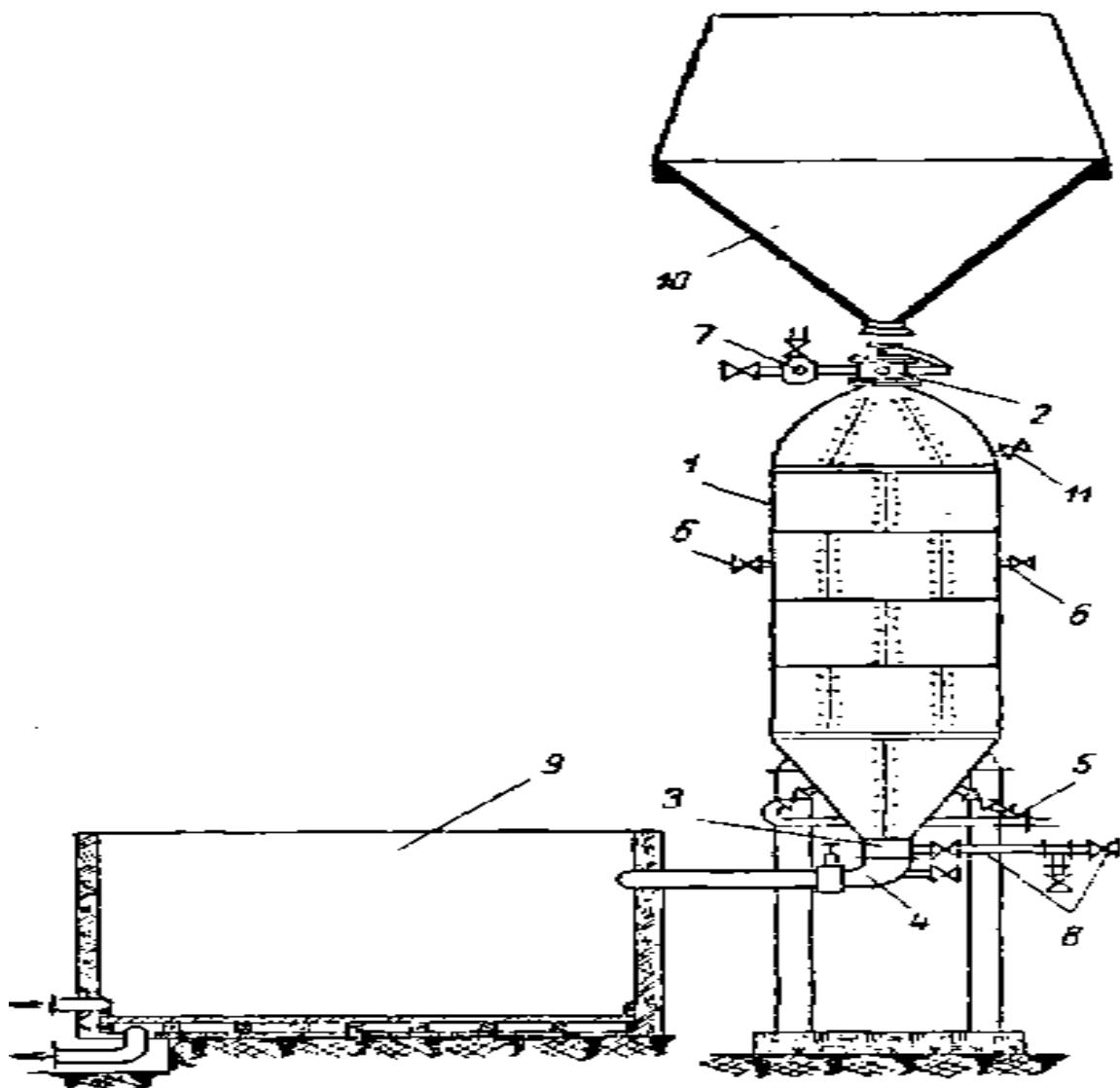


Рис 3. Общий вид варочного котла с бункером и сцежей: 1 - корпус котла; 2 - верхняя горловина; 3 - нижняя горловина; 4 - труба для выпуска массы; 5-ввод пара; 6-контороль и отбор проб; 7-верхние коммуникации; 8-нижние коммуникации; 9-сцежа для вымывки; 10-бункер для щепы; 11-штуцер для отвода жидкост.

1.14. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ВАРОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Щелочную варку древесины и однолетних растений проводят водным раствором щелочи, активной частью которого является едкий натр (NaOH) в случае натронной варки; смесь едкого натра и сульфида натрия ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$) в случае сульфатной варки; смесь едкого натра, сульфида, полисульфида и тиосульфата натрия ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{S}_x + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) в случае полисульфидной варки; смеси едкого натра или карбоната натрия с

молекулярным кислородом в случае кислородно-щелочной и кислородно-содовой варки ($\text{NaOH} + \text{O}_2$) или ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$).

Суммарное количество активной щелочи, выраженное в единицах Na_2OH или Na_2O и отнесенное в % к массе абсолютно-сухой (а.с.) щепы, называют расходом активной щелочи на варку.

Расход активной щелочи может быть также выражен в килограммах NaOH или Na_2O на 1 т воздушно-сухой (в.с.) целлюлозы, полученной после варки.

Расход щелочи на варку определяется свойствами исходного волокнистого сырья и требуемым качеством получаемого полуфабриката. Обычно расход активной щелочи составляет 10...16 % от массы однолетних растений и 15...30 % от массы древесины (в единицах NaOH).

В случае сульфатной варки помимо термина «активная щелочь» ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$) иногда пользуются термином «эффективная щелочь», под которой следует понимать сумму $\text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}$, так как Na_2S гидролизуется на $\text{NaOH} + \text{NaSH}$.

В белом щелоке, кроме активной щелочи, содержится некоторое количество карбоната натрия (Na_2CO_3) из-за неполного протекания реакции каустизации. Сумму активной щелочи и карбоната натрия называют общей титруемой щелочью при сульфатной варке ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3$) и $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ - при нatronной варке.

Кроме вышеназванных компонентов, в сульфатном и полисульфидном щелоках содержится сульфат натрия (Na_2SO_4), остающийся в относительно небольших количествах в плаве от неполного его восстановления в процессе сжигания черного щелока. Реакция восстановления протекает на 94...98 %. Восстановителем является углерод растворенной в процессе варки древесины. Восстановление серы осуществляется в содорегенерационном котлоагрегате при сжигании упаренного черного щелока, когда основная часть минеральных солей высвобождается при выгорании органической части и накапливается в восстановительной зоне. Реакция восстановления характеризует работу котлоагрегата по степени восстановления. Реакция протекает в зоне высоких температур (900...1000 °C) с поглощением тепла и при недостатке кислорода воздуха

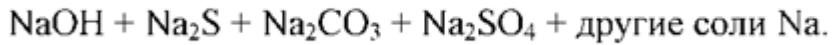


Сульфат натрия добавляют в черный щелок перед его сжиганием для восполнения неизбежных и случайных потерь щелочи в производственном цикле. Отсюда получил название и способ варки целлюлозы, а варочный раствор называют сульфатным белым щелоком, в котором содержится 20.35 % сульфида натрия, а сульфат натрия должен практически отсутствовать, чтобы варочный раствор соответствовал требованиям аналитического контроля и не вызывал накипеобразования.

Во всех белых щелоках содержатся в небольшом количестве силикат натрия (Na_2SiO_3), алюминат натрия ($NaAlO_2$) и хлорид натрия ($NaCl$) от коррозии металлов и других источников.

Сумму всех солей натрия, содержащихся в белом щелоке, называют всей щелочью.

В сульфатном белом щелоке вся щелочь условно состоит из компонентов:



Состав сульфатного белого щелока характеризуется степенью активности, степенью каустизации, степенью сульфидности и степенью восстановления.

$$A_{Щ} = \frac{Na_2S + NaOH}{NaOH + Na_2S + Na_2CO_3 + Na_2SO_4 + \text{др. соли } Na}$$

ГЛАВА 2

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ И АНАЛИЗ ВАРОЧНЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ СУЛЬФАТНОЙ ВАРКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

Анализ исходных химикатов для приготовления варочных растворов; приготовление и анализ растворов

Определение щелочности Na_2CO_3 1 г соды, взвешенной на аналитических весах в бюксе, переносят в коническую колбу, приливают 50 мл дистиллированной воды и титруют нормальным раствором HCl в присутствии метилоранжа (1 мл 1 н раствора HCl соответствует 0,053 г Na_2CO_3). По результатам анализа вычисляют щелочность соды в % по формуле:

$$A = \frac{a \cdot k \cdot 0,053 \cdot 100}{b}, \%$$

где a - количество мл 1 н раствора HCl , пошедшего на титрование;

k - поправка к 1 н раствору HCl ;

b - навеска соды, г.

Определение содержания Na_2S в растворе В коническую колбу емкостью 250 мл отмеривают пипеткой 25 мл 0,1 н раствора йода, добавляют 5 мл H_2SO_4 концентрацией 20 % и 30 мл воды. В подкисленный раствор йода вносят пипеткой 1 мл раствора Na_2S , колбу закрывают пробкой, и содержимое ее тщательно перемешивают. При этом происходит следующая реакция:



Избыток йода титруют 0,1 н раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до появления желтой окраски, затем добавляют 1 мл 0,5 %-го раствора крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания раствора.

По результатам титрования вычисляют концентрацию раствора сернистого натрия в граммах на литр и выражают в единицах едкого натра (1 мл 0,1 н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ соответствует 0,004 г Na_2S в единицах NaOH):

$$b = (25 k_1 - a \cdot k_2) \cdot 0,004 \cdot 1000 \text{ г/л},$$

где a - количество мл 0,1 н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшего на титрование;

k_1 - поправка к 0,1 н раствору йода;

k_2 - поправка к 0,1 н раствору $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Примечание. В реакцию с йодом наряду с Na_2S вступает Na_2SO_3 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, но содержание последних в растворе незначительно, при расчете ими пренебрегают.

Зная количество граммов Na_2S , необходимое на варку, и концентрацию раствора Na_2S , вычисляют объем сернистого натрия, который нужно взять для приготовления варочного раствора:

$$V_{\text{Na}_2\text{S}} = \frac{Na_2S \cdot 1000}{b}, \text{ мл,}$$

где b - содержание Na_2S в растворе, в единицах NaOH .

Определение концентрации раствора NaOH 1 мл раствора переносят в колбу с 30 мл дистиллированной и освобожденной кипячением от CO_2 воды, добавляют 2 капли фенолфталеина и титруют 1 н HCl до исчезновения розового окрашивания.

2.2. ЛАБОРАТОРНАЯ ВАРКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Щелочную варку в условиях лаборатории проводят в автоклаве из кислотоупорной стали, схема которого представлена на рис. 4

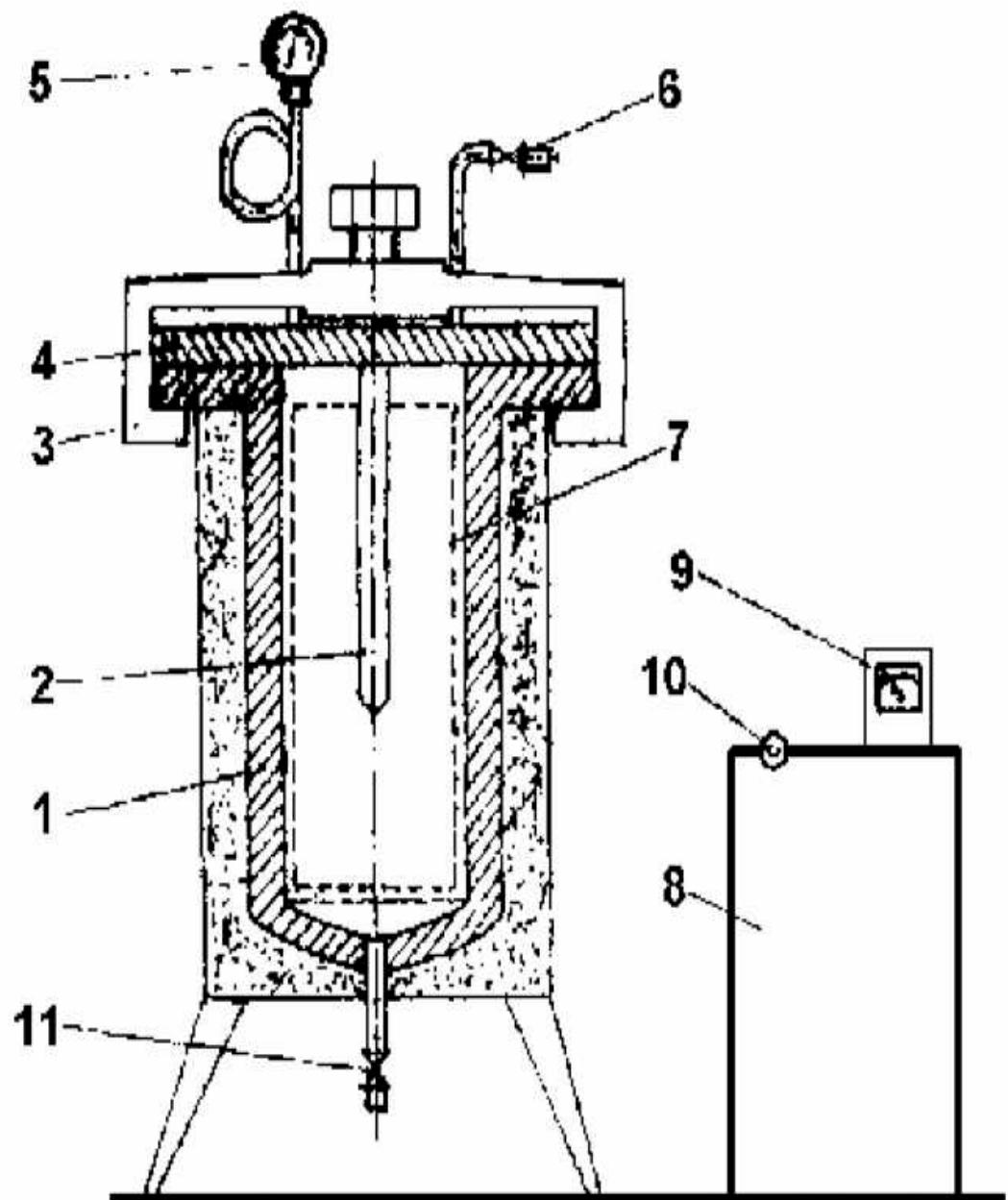


Рис. 4 Схема автоклава для щелочной варки целлюлозы

Автоклав представляет собой цилиндрический сосуд (1) с полусферическим дном и плоской крышкой (4). Крышка наглухо прижимается к корпусу автоклава с помощью накидной скобы (3) гайкой. Крышка имеет заглушенную трубку (карман 2) для термометра. В сосуд вставляется стакан (7) из кислотоупорной сетки для щепы.

В теле крышки имеется также сдувочное отверстие, закрываемое расположенным на крышке краном (6), и отверстие, к которому присоединен манометр (5). Для отбора щелока в процессе варки служит кран (11).

По поверхности тела автоклава размещена электрообмотка для нагрева. Автоклав заключен в кожух из листового железа, на поверхность которого выведены клеммы электрообогревательной обмотки, соединенной проводами с электрощитом.

На щите установлены выключатели электропитания. Для тонкой регулировки скорости нагрева автоклава имеется напольный трансформатор (8) с рукояткой (10) и амперметр (9), на циферблате которого нанесена контрольная отметка максимально допустимой силы тока при нагреве автоклава. Для поглощения продуктов сдувок имеется специальный сосуд с крышкой, наполненный холодной водой.

2.3. ВЫПОЛНЕНИЕ ВАРКИ И ЕЕ КОНТРОЛЬ

Для варки целлюлозы используют древесину, предварительно измельченную в щепу. На варку отбирают здоровую щепу без крупных сучков и гнили, имеющую нормальные размеры (длина 20...30 мм, ширина 20...30 мм, толщина 2...4 мм), порода древесины определяется заданием на варку.

Перед варкой надлежит проверить чистоту и исправность автоклава.

При проверке исправности автоклава обращают внимание, прежде всего, на исправность сдувочного вентиля, вентиля для отбора щелока, а также манометра и прокладок.

Для проверки чистоты отверстия к вентилю присоединяют резиновый шланг с грушей и через него продувают воздух. Если воздух не проходит - вентиль необходимо прочистить. После прочистки вентиль плотно закрывают. Манометр должен быть запломбирован, стрелка у исправного манометра находится на "0".

Прокладки на крышке автоклава должны быть чистыми и исправными. Если применяют прокладки из целлюлозы, последние должны быть вырезаны по шаблону из листа целлюлозы в необходимом количестве.

Загрузку автоклава производят следующим образом: в автоклав вставляют стакан (7) из кислотоупорной сетки, закрывают нижний вентиль, засыпают половину отвешенной щепы, затем вставляют в центр цилиндрический стержень (таким образом создают углубление в щепе для кармана термометра), после этого досыпают остальную щепу и поверх ее кладут металлический груз (свинцовую перфорированную пластину). Щепу уплотняют. Стержень вынимают и в автоклав выливают варочный щелок.

Если варка ведется с добавлением черного щелока, то последний смешивают с белым щелоком перед заливкой автоклава.

На фланец автоклава кладут прокладки, надевают крышку, на нее скобу, проверяя центровку стержнем, чтобы не было перекоса крышки. Завинчивание гайки производится сначала вручную, а затем с помощью гаечного ключа. Шланг сдувочного вентиля помещают в сосуд с водой. Не разрешается при закрытии крышки скобой на ключ использовать удлинитель.

После этих операций проверяют, хорошо ли закрыт сдувочный вентиль, затем наливают в карман для термометра глицерин, вставляют термометр и включают нагрев. Момент включения тока отмечается как начало варки. С помощью САР (система автоматического регулирования) происходит регулирование нагрузки на амперметр в течение варки автоматически при ее установлении после включения автоклава на максимально допустимую.

Включение и выключение пускателя, а также введение и выведение ручки трансформатора производят *обязательно в резиновых перчатках!* Стоять надо на резиновом коврике.

Варку ведут по заданному технологическому режиму. Через каждые 10 мин. снимают показания термометра и манометра, последние заносят в рапорт варки по нижеприведенной форме. На основании технологического режима заранее вычисляют давление, температуры, которые должны быть достигнуты к моменту съема показаний.

Если фактические данные будут отклоняться от заданных, то соответственно уменьшают или увеличивают силу греющего тока поворотом рукоятки (10) трансформатора или задатчиком САР.

При варке целлюлозы в установленном автоклаве с применением САР возможно лишь снятие показаний давления, поэтому необходимо пользоваться приведенной табл. 27 для контроля температуры по давлению.

Таблица 5

Соотношение давления и температуры для водяного пара

Давление, Р, кгс/см (МПа)	Температура, °С
1 (0,1)	99,09
1,5 (0,15)	110,79
2 (0,2)	119,62
2,5 (0,25)	126,79
3 (0,3)	132,88
4 (0,4)	142,92
5 (0,5)	151,11
6 (0,6)	158,08
6,5 (0,65)	161,22
7 (0,7)	164,17
7,5 (0,75)	166,97
8 (0,8)	169,51
8,5 (0,85)	172,13
9 (0,9)	174,53
9,5 (0,95)	176,83
10 (1,0)	179,04
10,5 (1,05)	181,16
11 (1,1)	183,20

После достижения температуры 120 °С слегка открывают сдувочный вентиль и производят в течение 30...60 с терпентинную сдувку (при слабом пробулькивании газов через слой воды в сосуде) для удаления терпенов и воздуха.

Если не работает автоматическое регулирование температуры варки, то на протяжении процесса варки необходимо тщательно следить за температурой и давлением, регулировать их, не допуская больших колебаний, ни в коем случае не допуская повышения давления выше 1 МПа (10 кгс/см²). В случае превышения указанного предела необходимо отключить нагрев, осторожно осуществить сдувку.

Запрещается работающий автоклав оставлять без присмотра!

Во время варки студент составляет рапорт, в котором фиксирует ис-

ходные данные, фактическую температуру и давление через определенные интервалы. Пример оформления представлен ниже.

Рапорт варки и табл. 6 для занесения данных контроля варки

Загружено влажной щепы, Мщ, г; влагосодержание $W, \%$.

Загружено а. с. щепы, Д, г, при заданном гидромодуле варки Г.

Количество жидкости: Ж, мл,

из них раствора V_B ,

воды в щепе M_W , мл

Расход активной щелочи $P_A, Na_2O, \%$ от массы древесины.

Начало варки..... ч. мин.

Конец варки ч. мин.

Продолжительность варки ч, мин

заварки..... ч, мин.

Таблица 6

Температура и давление в автоклаве при варке

Время	Температура, $^{\circ}C, t_B$		Давление, Р		Примечание
	заданная	фактическая	МПа	кгс/см 2	
10-00	20	20			
10-10	30	35			
10-20	42	42			
...			
		120			терпентинная сдувка
10-45	170	170	0,85	8,5	
...	собственно варка
12-45	170	170	0,85	8,5	конец варки

По полученным данным строят графики $P = f(t_B)$ и $t_B = f(t_B)$.

На оси абсцисс откладывают время, на оси ординат - давление и температуру (рис. 5,6).

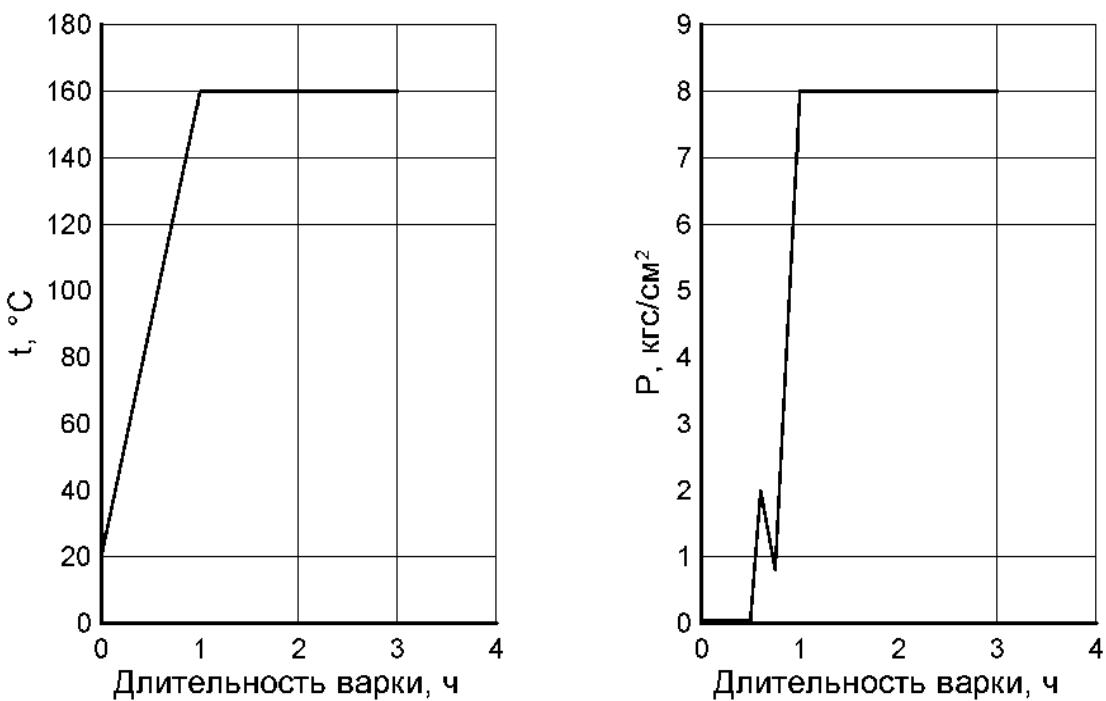


Рис. 5. Изменение температуры в Рис. 6. Изменение давления в автоавтоклаве при варке сульфатной клаве при варке сульфатной целлюлозы целлюлозы

В случае необходимости контроля щелока в процессе варки, он отбирается через нижний вентиль (11) автоклава с обязательным использованием системы, включающей холодильник, подводящие трубы, приемник для щелока.

По истечении заданного времени варки электрический обогрев прекращают. Затем снимают термометр и осторожно открывают сдувочный кран для снижения в автоклаве давления до нуля по показаниям манометра и до полного прекращения выделения продуктов сдувки. После этого гайку скобы отворачивают на величину 2...3 ниток нарезки и приподнимают слегка крышку рукояткой гаечного ключа. Убедившись, что избыточное давление в автоклаве отсутствует, отворачивают гайку полностью и снимают скобу и крышку

Из автоклава вынимают металлический прижимной груз, и с помощью специального захвата вынимают стакан со сваренной массой и переносят в устройство для промывки и сортирования (сцежу). Затем автоклав и крышку тщательно промывают водой. Целлюлозу из стакана аккуратно вымывают струей воды в сцежу.

Сцежа представляет собой деревянный или металлический ящик с сетчатым дном. Для сортирования и промывки целлюлозы обычно применяют набор из

двух сцеж, вставленных одна в другую. Нижняя сцежа обычно имеет сетку №40-50. Верхняя сцежа имеет сито с диаметром отверстий 4 - 10 мм.

Массу, подлежащую промывке и сортированию, переносят в сцежу с крупными отверстиями и размывают сильной струей воды из резинового шланга, а затем разминают вручную до тех пор, пока на верхней сетке останутся лишь сучки и непровар. Целлюлоза при этом проходит через верхнее сито и собирается в сцеже на сетке.

Закончив сортирование, целлюлозу и непровар отжимают возможно сильнее. Целлюлозу раздергивают на небольшие кусочки, хорошо перемешивают и взвешивают на технических весах ($Ц_B$). Одновременно берут навеску 5...10 г целлюлозы для определения ее сухости. Эту навеску высушивают до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 105 °С или экспресс-методом на сушильной горке контактной сушкой. Рассчитывают коэффициент сухости ($K_{СУХ}$) целлюлозы после высушивания навески до постоянного веса.

Пусть влажной навески взято - 5 г (H_B).

После высушивания абс. сух.навески - 1,2 г (H_C).

$$K_{СУХ} = H_C / H_B = 1,2 / 5 = 0,24.$$

По коэффициенту сухости определяют массу абс.сух.целлюлозы, $Ц$

$$Ц = Ц_B \cdot K_{СУХ}, \text{ г.}$$

Непровар следует после пятикратного выщелачивания горячей водой высушить до абсолютно сухого состояния. В отдельных случаях в расчет принимают сухость непровара 0,15...0,20.

2.4.ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЩЕЛОЧНОСТИ

По полученным данным рассчитывают в процентах от массы абсолютно сухой щепы ($Д$), взятой на варку, выход целлюлозы, выход непровара, общий выход волокнистого материала.

Например: масса а.с. целлюлозы (сепарированной) - $Ц$.

Выход целлюлозы сепарированной в процентах

$$\frac{Ц \cdot 100}{Д}, \%$$

Выход непровара в процентах

$$\frac{a \cdot c \cdot \text{непровар} \cdot 100}{Д}, \%$$

Общий выход Ц, % + выход непровара, % = В, %.

В отчете по работе помещается задание на варку, рапорт варки, графики изменения температуры и давления в автоклаве, результаты определения выхода продуктов, характеристики варочного раствора, древесины, катализитических добавок.

2.5. ОТБЕЛКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Отбелка является процессом химической очистки и модификации целлюлозы. В результате отбелки оптические свойства целлюлозных волокон или изменяются при удалении компонентов, способных поглощать видимый свет, или уменьшается абсорбционная способность этих соединений. Любые остающиеся в целлюлозе после варки видимые загрязнения (частицы сора), которые могут вызвать затруднения при дальнейшей переработки целлюлозы в бумагу и картон, также должны быть удалены при отбелке. Кроме того, отбелка используется для регулирования степени полимеризации и увеличения содержания а-целлюлозы.

При отбелке целлюлозы, предназначеннной для изготовления бумаги, стремятся достичь высокую белизну при сохранении показателей механической прочности. При отбелке целлюлозы для химической переработки, кроме достижения высокой белизны, удаляют гемицеллюлозы для получения полуфабриката с высоким содержанием а-целлюлозы и пониженной вязкостью.

Белизна целлюлозы измеряет ее способность отражать монохроматический свет по сравнению с известным стандартом, в качестве которого используют покрытые сульфатом бария пластины. Для измерения белизны используют прибор лейкометр Цейсс (российский стандарт) или Цейсс- Эльрефо (по стандарту ISO).

Принцип измерения белизны приведен на рис. 1. Существуют и другие методики измерения белизны.

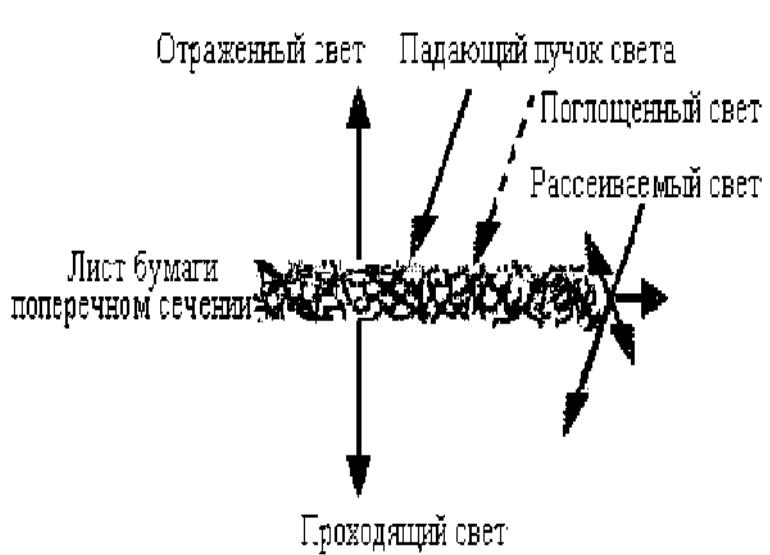


Рис. 1 Принцип измерения белизны

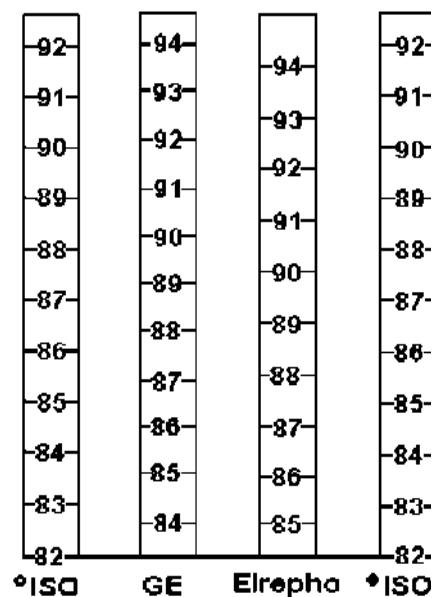


Рис.2. Монограмма белизны

Беленая целлюлоза может иметь белизну максимум 95 %, белизна небеленой целлюлозы имеет широкий интервал значений - от 23 до 70 %.

Самая высокая белизна небеленой целлюлозы достигается при сульфитной варке, более темными кажутся целлюлозы полученные при натронной, сульфатной, моносульфитной варках. Целлюлоза и гемицеллюлозы не оказывают влияние на цвет технической целлюлозы. Установлено, что цвет целлюлозе придают хромофорные группы лигнина, которые образуются в результате окисления фенольных гидроксильных групп лигнина в хинонные, а также металлы переменной валентности, образующие с фенольными группами окрашенные комплексы. Воздействие света и атмосферного воздуха приводит к пожелтению целлюлозы, что можно наблюдать на различных бумагах, особенно газетной.

При отбелке целлюлозы используются две группы химических реагентов. В первую группы входят селективные химикаты, которые преимущественно разрушают хромофорные группы, но не растворяют лигнин, во вторую - химические реагенты полностью разрушающие остаточный лигнин.

Химические реагенты первой группы используются для отбелки механических масс с высоким содержанием лигнина. Процесс отбелки механических масс называют осветлением, так как в результате разрушения хромофорных групп удается повысить белизну полуфабриката до 70 %, и

только при определенных условиях может быть достигнута белизна 80 %.

Таблица 7

Уровни белизны некоторых видов небеленых и беленых волокнистых полуфабрикатов

Наименование волокнистого полуфабриката	Белизна, 180, %
Небеленые:	
Сульфатная хвойная целлюлоза	23-28
Сульфатная лиственная целлюлоза	28-31
Дефибрерная древесная масса и ТММ	55-65
Сульфитная еловая целлюлоза	60-70
Полубеленые:	
Сульфатная хвойная целлюлоза	60-80
Дефибрерная древесная масса и ТММ	70-80
Беленые:	
Сульфатная хвойная целлюлоза	88-91
Сульфатная лиственная целлюлоза	88-91
Сульфитная еловая целлюлоза для бумаги	89-93
Сульфитная еловая целлюлоза для химической переработки	90-95

2.6. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА

ОТБЕЛКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Современная отбелка проводится по многоступенчатой схеме с промывкой между ступенями и использованием различных химикатов и условий на каждой ступени. Сведения о наиболее распространенных беляющих реагентах приведены в таблице 8.

Таблица 8

Характеристика отбеливающих реагентов

Реагент	Наименование	Тип	Электрофил или нуклеофил (E/N)	Действие	Диапазон pH
1. Присутствующие при отбелке хлорсодержащими реагентами (хлором, гипохлоритом, диоксидом хлора)					
C1+	Хлороний	катион	E	окислитель	кислый
СИ-	Хлор радикал	радикал	E	окислитель	кислый

OCL	Ион гипохлорита	анион	N	восстановитель	щелочной
ClO ₂	Диоксид хлора	радикал	E	окислитель	кислый

2. Присутствующие при отбелке кислородом, пероксидом водорода, озоном

OO	кислород	бирадикал	E	окислитель	любой
OO	Супероксид анион радикал	Анион радикал	N	окислитель	щелочной/нейтральный
HOО	Гидропероксид радикал	радикал	E	окислитель	кислый
HOО	Гидропероксид анион	анион	N	восстановитель	щелочной
HO	Гидроксил радикал	радикал	E	окислитель	любой
OH'	Ион гидроксония	катион	E	окислитель	кислый
+OO-	Озон	катион	E		кислый

3. Присутствующие при отбелке гидросульфитом (дитионитом)

SO ₂ ⁻	Радикал анион диоксида серы	Анион радикал	N	восстановитель	любой
HSO ₃ ⁻	Ион бисульфита	анион	N	восстановитель	кислый

4. Присутствующие при обработках щелочью

OH	Гидроксид ион	анион	N	-	щелочной
----	---------------	-------	---	---	----------

Еще недавно любая схема отбелки начиналась со ступени хлорирования с последующим щелочением. В результате взаимодействия хлора с лигнином образуются хлорпроизводные лигнина, которые растворяются при последующем щелочении. Целью этих обработок является только делигнификация, так как в результате их проведения наблюдается лишь небольшое повышение белизны. Подобно хлорированию и щелочению обработка кислородом и озоном используются преимущественно для делигнификации в начале схемы отбелки.

В настоящее время на базе вышеперечисленных реагентов могут быть реализованы четыре варианта схем:

- схемы с использованием молекулярного хлора, на первой ступени отбелки;
- схемы без использования молекулярного хлора с включением в схему отбелки диоксида хлора (схема ECF);
- схемы с оптимизированными расходами ClO_2 и H_2O_2 (mildECF);
- полностью бесхлорные схемы, основанные на использовании только кислородсодержащих реагентов (схема TCF).

Целесообразность использования того или иного варианта оценивается в первую очередь с точки зрения экономичности и экологической безопасности схемы отбелки. Отбелка без использования любых хлорсодержащих реагентов (TCF) - наиболее дорогостоящая. Себестоимость целлюлозы, полученной по технологии TCP на 30-50 долларов выше по сравнению с технологией ECP с использованием ClO_2 . Безопасность схем с использованием хлорреагентов оценивается по показателю АОХ (адсорбированные органические галогены), который определяет образующееся при отбелке количество хлорорганических соединений. Ориентировочно показатель АОХ можно рассчитать по эмпирической формуле Гермгарда:

$$\text{АОХ} = (0,07 \dots 0,1) \times \left[X + \frac{\Gamma}{2} + \frac{D}{5} \right] \text{ кг/т},$$

где X расход молекулярного хлора, кг/т в ед. активного хлора; Γ расход гипохлорита, кг/т в ед. активного хлора; D - расход диоксида хлора, кг/т в ед. активного хлора.

2.7. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ПРИ ОТБЕЛКЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ХЛОРСОДЕРЖАЩИМИ РЕАГЕНТАМИ

Хлорирование - первая ступень отбелки целлюлозы. Назначение хлорирования - удаление остаточного лигнина, т.е. процесс можно рассматривать как продолжение варки.

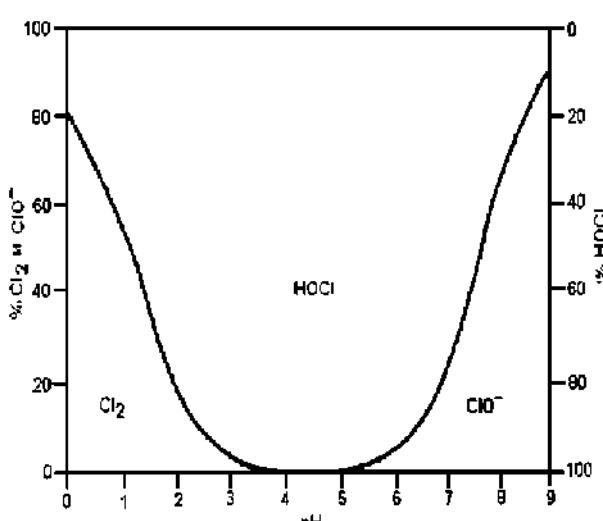


Рис.13. Зависимость состава 0.01N водного раствора хлора от pH.

Хлор является достаточно избирательным реагентом и в первую очередь вступает в химическое взаимодействие с лигнином. При этом хлор одинаково активен в реакциях со структурами лигнина, имеющими свободные и этерифицированные фенольные гидроксильные группы.

Состав водных растворов

хлора зависит от pH (рис. 13). Процесс хлорирования ведется при pH < 2, т.е. в растворе присутствует хлор и хлорноватистая кислота, относительная концентрация соотношение которых также зависит от pH. В результате реакций, происходящих при хлорировании, образуется соляная кислота, что приводит к снижению pH.

При этом в системе возрастает относительная доля молекулярного хлора. Активным компонентом при хлорировании является катион хлорония Cl^+ , который образуется при расщеплении связи C1-C1 в молекулярном хлоре и связи -O-C1 в молекуле хлорноватистой кислоты.

При хлорировании лигнина протекают реакции замещения, присоединения, расщепления алкиларильных связей (деметоксилирования) и окисления.

2.6. РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ

Реакции электрофильного замещения являются основными и наиболее быстрыми реакциями. После 5 минут хлорирования хвойной сульфатной целлюлозы обнаруживается примерно два атома хлора на фенилпропановую единицу (2C1/C₆-C₃). В общем случае, количество и положение хлорзаместителей зависит от числа и типа замещаемых в лигнине групп, а также от количества хлора, применяемого на ступени хлорирования.

Для гвяцильных структур хвойного лигнина порядок замещения атомов водорода хлором в ароматическом кольце следующий: 6-5-2. В сирингильных структурах лиственного лигнина положения 6 и 2 одинаково активны, так как две метоксильные группы одинаково активируют 2 и 6 положения.

Дополнительное количество хлора может быть введено в реакции замещения боковой цепочки. Протекание этой реакции возможно в том случае, если у а-углеродного атома имеется гидроксильная группа. Скорость этой реакции примерно в 10 раз ниже скорости реакции замещения в ароматическом кольце.

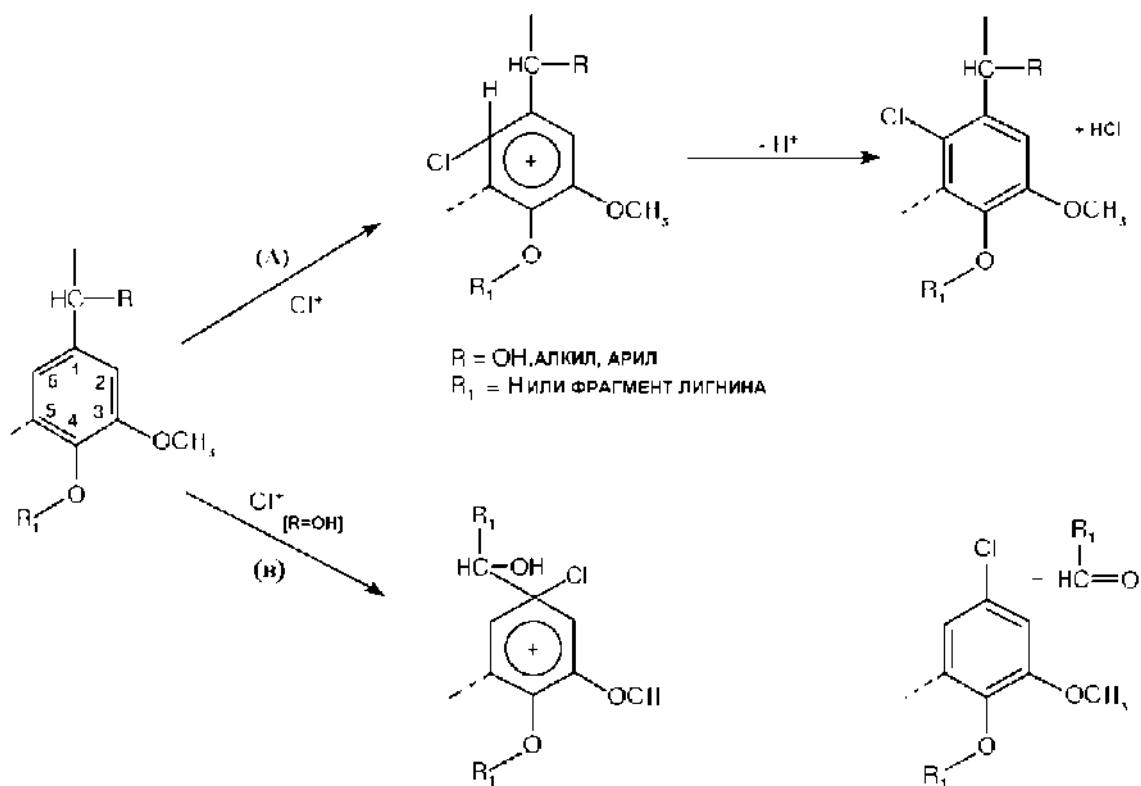


Рис. 9. Реакции замещения и электрофильного отщепления боковой цепи под действием катиона хлорония.

Замещение боковой цепи в молекуле лигнина имеет большое значение, поскольку при этом разрушается молекула лигнина.

Хлорированный лигнин плохо растворяется в воде, поскольку введение хлора в ароматическое кольцо повышает гидрофобность лигнина. Однако при щелочении хлор частично вытесняется гидроксильными группами, что повышает растворимость хлорлигнина в воде, и, особенно, в щелочи.

ГЛАВА 3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Задачей процесса получения целлюлозы (варки целлюлозы) является выведение в неповрежденном виде волокна как структурного элемента древесной ткани. Это достигается, прежде всего растворением срединной пластиинки или межклеточного вещества и удалении лигнина из растительного сырья.

Подготовка сырья. Первичная обработка заключалась в удалении коры древесины и рубке древесины на щепу.

Приготовление реагентов. Для приготовления щелочного раствора с лучшим выделения целлюлозы, приготовили 1.5 – 3% HNO_3 и 1.5 – 8 % NaOH .

3.1. ПРОЦЕСС ВАРКИ

Реактивы:

1. NaOH
2. Смачиватель RucogenFBL (этоксилат жирного спирта)

Таблица 9

Наименование		Расход химикатов		Выход целлюлозы, %
		Щелочи, %	Смачиватель, %	
1.	Павловния 2х летняя	20	0.3	73
		25	0.3	65
		30	0.3	50
2.	Павловния 3х летняя	20	0.3	72
		25	0.3	66
		30	0.3	51
3.	Павловния 80 летняя	20	0.3	60
		25	0.3	52
		30	0.3	47

Объем эксперимента проводился в 500 мл.автоклаве. Модуль ванны 1:10. Температура кипения 100 ° С, время – 4 часа.

Из таблицы видно, что после щелочной варки 2х летней Павловнии при использовании 25 % щелочи выход целлюлозы составляет 65 %.

Из таблицы видно, что после щелочной варки 3х летней Павловнии при использовании 25 % щелочи выход целлюлозы составляет 66 %.

Из таблицы видно, что после щелочной варки 80 летней Павловнии при использовании 25 % щелочи выход целлюлозы составляет 52 %.

3.2.КАЧЕСТВЕННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Реактивы:

- 1.Пероксид водорода
2. Смачиватель RucogenFBL (этоксилат жирного спирта)
3. Силикат натрия
4. NaOH

Таблица 10

Наименование		Расход химикатов				
		Пероксид водорода, %	Смачиватель, %	Силикат натрия, %	Вязкость, cPs	Белизна, %
1.	Павловния 2х летняя	20	0.1	0.5	25	57.42
		20	0.1	0.5	21	61.98
		20	0.1	0.5	20	69.20
2.	Павловния 3х летняя	20	0.1	0.5	26	55.16
		20	0.1	0.5	24	60.10
		20	0.1	0.5	22	64.10
3.	Павловния 80 летняя	20	0.1	0.5	32	48.10
		20	0.1	0.5	30	55.10
		20	0.1	0.5	27	58.90

Объем эксперимента проводился в 500 мл.автоклаве. Модуль ванны 1:10. Температура кипения 100 ° С, время – 2 часа.

Из таблицы видно, что после щелочной варки 2х летней Павловнии при использовании 20 % щелочи показатели качества целлюлозы составляют:

Вязкость – 21; Белизна – 61.98; Зольность - 5.30.

Из таблицы видно, что после щелочной варки 3х летней Павловнии при использовании 20 % щелочи показатели качества целлюлозы составляет:

Вязкость – 24; Белизна – 60.10; Зольность - 5.64.

Из таблицы видно, что после щелочной варки 80 летней Павловнии при использовании 20 % щелочи показатели качества целлюлозы составляет:

Вязкость – 30; Белизна – 55.10; Зольность - 7.50.

В процессе щелочной варки мы использовали экземпляры щепы 3 летней и 80 летней Павловнии.

3.3 ПОКАЗАТЕЛИ КОНЦЕНТРАЦИИ ЩЕЛОЧИ НА ВЫХОД ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

(2% HNO_3 , $\tau = 30$)

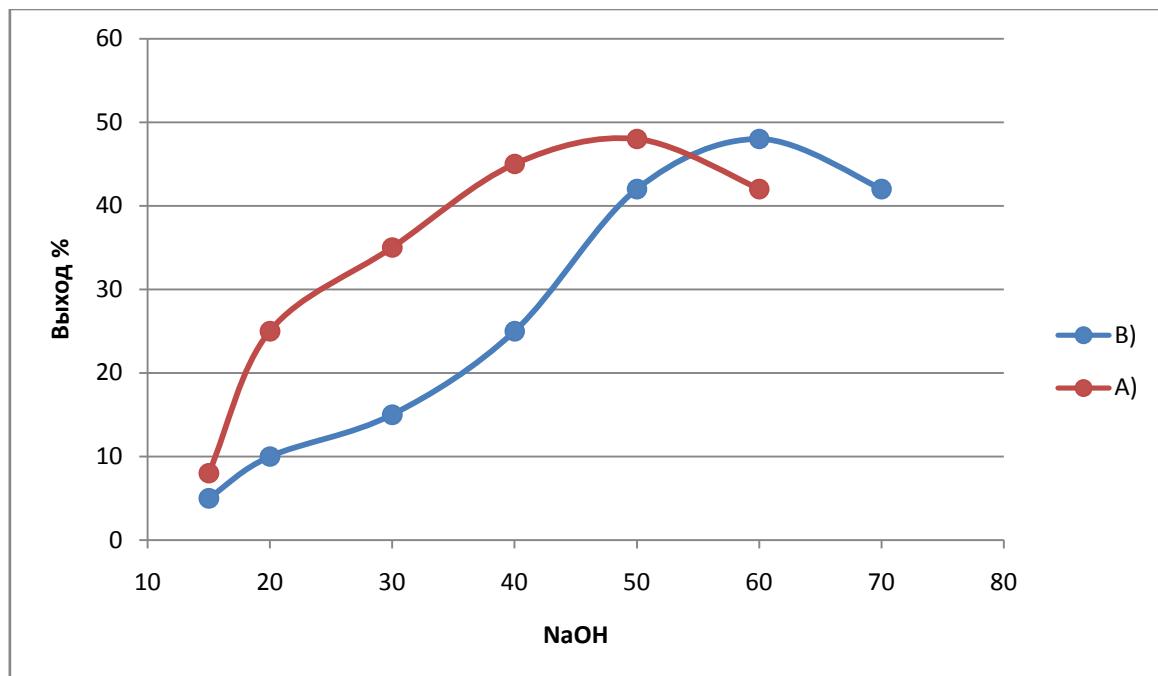


Рис. 10. А) –3 летняя Павловния (оптимальные режим 50гр./л.NaOH); В) - 80 летняя Павловния (оптимальные режим 60гр./л.NaOH).

На кривой видно, что концентрация щелочи повышает выход целлюлозы.

3.4. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЩЕЛОЧИ НА КАЧЕСТВО ЦЕЛЛЮЛОЗЫ (2% HNO_3 $\tau = 30$)

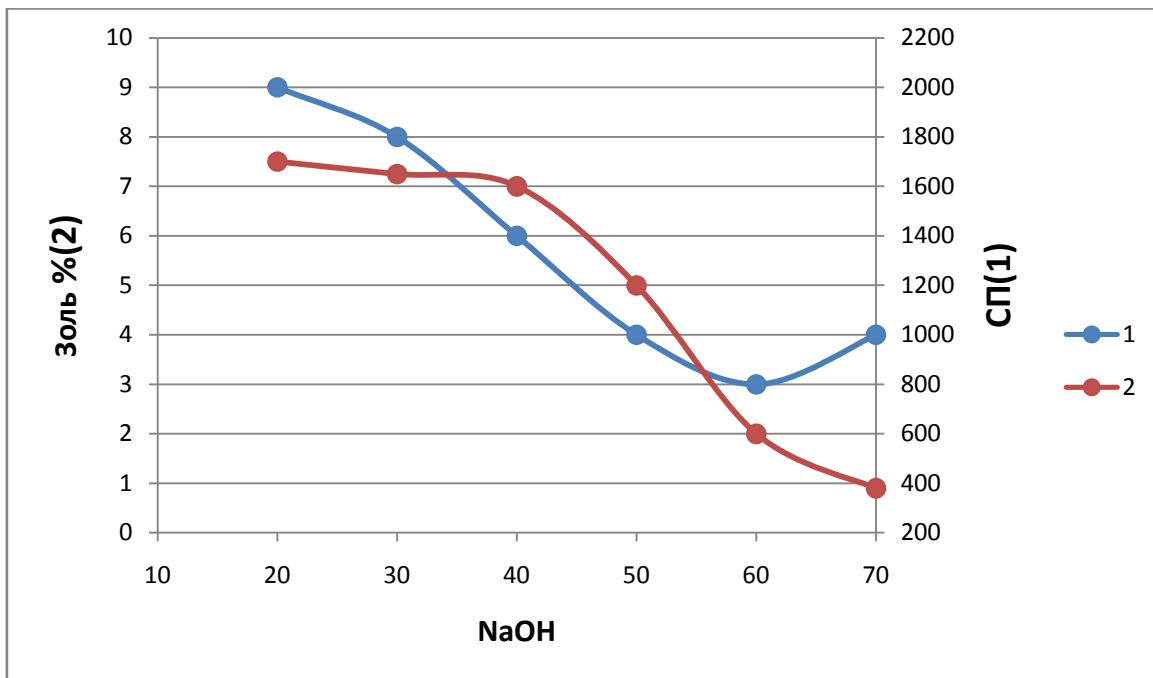


Рис. 11. 1) Степень полимеризации; 2) Зольность.

Повышение концентрации щелочи уменьшается зольность и степень полимеризации. Повышение степени полимеризации, которое видно на кривой, происходит за счет деструкции гемицеллюлозы и пентозанов, в разных фракциях.

3.5. ВЫВОД

1. Впервые нами в лабораторных условиях получена целлюлоза из древесины Павловния.
2. Определена качественные показатели получения целлюлозы.
3. Из целлюлозы древесины Павловния получено несколько видов бумаги в лабораторных условиях.
4. В ходе эксперимента впервые было использован смачиватель RucogenFBL (этоксилат жирного спирта).

ГЛАВА 3

ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Экономика предприятия — система знаний, связанных с процессом разработки и принятия хозяйственных решений в ходе деятельности предприятия.

Предприятие является самостоятельным хозяйственным субъектом, целью деятельности которого выступает удовлетворение общественных потребностей и получение прибыли. Предприятие является основным звеном рыночной экономики. Именно предприятие является основным производителем товаров и услуг, основным субъектом рынка, вступающим в различные хозяйствственные отношения с другими субъектами. Поэтому экономика предприятия, как система знаний и методов управления хозяйственной деятельностью предприятия, занимает важное место в организации производства и распределения благ в условиях любой экономической системы.

Изучению экономики предприятия уделяется первостепенное внимание при подготовке как экономистов, так и будущих инженеров и специалистов-не экономистов.

Экономика предприятия тесно связана с микроэкономикой и макроэкономикой, но не тождественна им. Отличие от микроэкономики состоит в том, что микроэкономический анализ изучает влияния рынка на отдельное предприятие и в действительности не является исследованием экономики и организации производства на уровне предприятия. В рамках микроэкономического анализа рассматриваются обе стороны рынка: спрос и предложение. С позиций экономики предприятия спрос рассматривается как заданная извне величина.

3.1. РАЗДЕЛЫ ЭКОНОМИКИ

В рамках экономики предприятия обычно рассматривают следующие разделы знаний в области экономики:

- Производственная структура предприятия, во взаимоувязке с типом производства, организация производственного цикла;
- Формирование основных и оборотных фондов, использование капитала, получение и распределение доходов (прибыли) предприятия;

- Разработка стратегии хозяйственной деятельности предприятия, планирование производства и реализации продукции;
- Формирование издержек производства, калькуляция себестоимости продукции, формирование ценовой политики предприятия;
- Финансовые ресурсы предприятия, эффективность хозяйственной деятельности, оценка риска в предпринимательстве;
- Экономика труда на предприятии, подбор кадров и приём их на работу, организация труда, система оплаты труда, вопросы стимулирования повышения производительности труда;
- Вопросы материально-технического обеспечения производства: поставка сырья, материалов, формирование запасов и рациональное их использование;
- Вопросы технической подготовки производства и создания необходимой производственной инфраструктуры;
- Инновационная деятельность предприятия, качество продукции, инвестиционная политика предприятия, вопросы экологии;
- Внешнеэкономическая деятельность предприятия;
- Организация процесса управления предприятием в целом.

3.2. АКТУАЛИЗАЦИЯ ВОПРОСОВ ЭКОНОМИКИ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ЦЕЛЛЮЛОЗНО – БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Энергоэффективность как составляющая экономической устойчивости предприятий целлюлозно-бумажной промышленности.

Актуализация вопросов энергоэффективности и энергосбережения в отраслях реального сектора экономики требует уточнения взглядов на сущность понятия экономической устойчивости предприятий целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП).

Устойчивость есть одно из основных свойств социально-экономических систем. Каждое предприятие обладает комплексом свойств, которые регулируют его функционирование таким образом, чтобы в

условиях воздействия внутренних и внешних изменений была сохранена его устойчивость. Если этого нет, предприятие может утратить свои системообразующие свойства и целостность.

В отечественной науке нет общего мнения о том, что такое «экономическая устойчивость» предприятия.

В современных условиях, когда внешняя по отношению к предприятию среда сложна и изменчива, увеличивается вероятность форс-мажорных ситуаций, нормой выступает не равновесное состояние, а непрерывная смена таких состояний. Экономическая устойчивость - это переход от одного состояния к другому, более прогрессивному, то есть динамический процесс. Нам представляется, что природе экономических отношений в большей степени отвечает динамическая модель устойчивости.

По нашему мнению, экономическая устойчивость связана не с ростом, а с развитием. «Рост», как правило, характеризуется увеличением количественных показателей, за которым может скрываться экологическая деградация. Экономический рост часто находится в противоречии со сложившимися в обществе человеческими ценностями и не отвечает концепции социальной ответственности бизнеса. «Развитие» же предполагает улучшение качественных индикаторов, в частности, рост конкурентоспособности предприятия и его продукции, включая ее экологичность.

Довольно часто понятие экономической устойчивости идентифицируется с понятием экономической безопасности. Однако между ними есть существенные различия. Экономическая безопасность – это состояние защищенности экономических интересов. Известно, что различие между этими понятиями не столько качественное сколько количественное. Устойчивости и экономической безопасности угрожают одни и те же факторы. Экономическая устойчивость и экономическая безопасность понятия взаимосвязанные, взаимозависимые и взаимообусловливаемые. Предприятие не может устойчиво функционировать, быть экономически устойчивым, если оно не защищено, и, наоборот, предприятие не может быть в безопасности, если оно развивается нестабильно, неустойчиво.

Помимо этого существует также понятие «устойчивое развитие», которое часто отождествляется с понятием «экономическая устойчивость».

Концепция устойчивого развития пытается соединить в целостную систему принципы обеспечения экономической эффективности, социальной защищенности и экологической безопасности.

Обобщая вышесказанное, сформулируем следующее определение: экономическая устойчивость предприятий целлюлозно-бумажной промышленности – это способность хозяйствующего субъекта динамически развиваться, осуществляя эффективную, экологически безопасную деятельность, адаптируясь к изменениям внешних и внутренних факторов, на основе устойчивого лесо- и водопользования, удовлетворяя потребности рынка в высокотехнологичной продукции.

Устойчивое лесопользование предполагает неистощимое лесопользование, совершенствование структуры потребления древесного сырья и комплексное его использование, сертификацию лесов.

Устойчивое водопользование означает сохранение запасов природных вод за счет снижения потребления свежей воды, обеспечения соответствующего качества сбрасываемых сточных вод.

Следует рассматривать экономическую устойчивость в коротком и долгом периоде, т.е. различать краткосрочную и долгосрочную устойчивость.

Экономическая устойчивость – это интегральная категория, объединяющая все виды устойчивости.

Экономическая устойчивость предприятий ЦБП, исходя из их назначения, функций, состоит из следующих видов устойчивости: производственной, энергетической, социально-экологической, финансовой, рыночной. Все виды (составляющие) устойчивости взаимосвязаны и взаимозависимы.

Под производственной устойчивостью предприятий ЦБП считаем их способность обеспечить выпуск конкурентоспособной продукции, рост производства высокопередельной и инновационной продукции, внедрение новых форм организации производства, использование современной техники, новых и лучших существующих технологий (в т.ч. малоотходных и ресурсосберегающих), эффективное использование материально-технических, информационных и трудовых ресурсов.

Из-за низкого уровня технологий в отечественном целлюлозно-бумажном производстве высокие удельные затраты на энергию, древесное сырье, химикаты, водопотребление; низкая степень улавливания волокна из

стоков и т.п. Внедрение энергосберегающих технологий обусловит не только производственную, но и энергетическую устойчивость предприятий ЦБП.

Целлюлозно-бумажное производство энергозатратное - доля энергозатрат в себестоимости может достигать 50%. Кроме того, на балансе целлюлозно-бумажных предприятий числятся теплоэлектростанции, обслуживающие не только производство, но и жителей городов, в которых они расположены. Ввиду этого необходимость оптимизации затрат целлюлозно-бумажных предприятий на энергоресурсы настоятельно требует выделения важнейшего компонента экономической устойчивости предприятий ЦБП – энергетической устойчивости.

Под энергетической устойчивостью предприятий ЦБП предлагаем понимать рост собственного энергетического потенциала и его максимально эффективное использование, рациональное и умеренное потребление энергоресурсов за счет снижения удельных потерь и расхода последних, утилизации древесных отходов и других отходов целлюлозно-бумажного производства, использования биотоплива.

При этом должна снижаться эмиссия парниковых газов (выбросы СО₂) и удельная нагрузка на окружающую среду для обеспечения экологической безопасности энергопроизводства. Строительство за рубежом утилизационных электростанций на целлюлозно-бумажных комбинатах, сжигающих кору, опилки, древесные отходы и другие биологические материалы, дает сокращение расхода энергии, мазута, а также уменьшение выделения в атмосферу СО₂ и других тепличных газов.

Рост объема собственной электроэнергии помимо экономического эффекта (снижения себестоимости продукции) и повышения экологической безопасности производства даст предприятиям еще независимость и автономность в энергоисточниках.

Энергетическая устойчивость должна подкрепляться экологической ответственностью, т.е. регулированием влияния деятельности предприятия на окружающую среду.

Экологическая устойчивость неразрывно связана с социальной ответственностью, которая находит отражение в отношении к своим сотрудникам.

Социально-экологической устойчивостью предприятий ЦБП считаем их способность создать необходимые условия для мотивированного, производительного и безопасного труда работников (в т.ч. за счет экологизации производства), обеспечить достойный уровень заработной платы и социальную защищенность работников; совершенствование природопользования, снижение экологической нагрузки на окружающую среду, переход к «зеленой экономике».

Эффективная производственная и энергетическая деятельность предприятия обеспечат финансовую устойчивость.

Под финансовой устойчивостью предприятия ЦБП понимаем способность предприятия обеспечить рост рентабельности финансовой деятельности, деловой и инвестиционной активности, сохранение платежеспособности и кредитоспособности в условиях допустимого уровня риска.

Для обеспечения экономической устойчивости, снижения достаточно высоких издержек производства целлюлозно-бумажной продукции необходима модернизация целлюлозно-бумажных предприятий. Особое место в программах модернизации предприятий ЦБП должно уделяться энергоэффективности и модернизации тепло- и энергогенерирующих мощностей.

ГЛАВА 4

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

4.1. ВОЗДЕЙСТВИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНО – БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

Целлюлозно-бумажная промышленность относится к ведущим отраслям народного хозяйства. Кроме того велика потребность в продукции этой отрасли, как в Узбекистане, так и за рубежом, и это определяет большой объём выпускаемой продукции. Продукцией целлюлозно-бумажной промышленности являются различные виды волокнистых полуфабрикатов (в т.ч. сульфитная и сульфатная целлюлоза), бумага, картон и изделия из них. Побочные продукты отрасли: кормовые дрожжи, канифоль, скрипидар, жирные кислоты и др.

С другой стороны, чем больше отрасль, тем сильнее её воздействие на окружающую среду. И действительно, по воздействию на окружающую среду эта отрасль остаётся одной из проблемных по величине токсичных выбросов в атмосферу и сбросов в воду и экологической опасности для природной среды.

Таблица 8

Группировка отраслей промышленности по коэффициенту токсичности выбросов в атмосферу

Отрасли промышленности	Коэффициент токсичности выбросов в атмосферу	Оценка токсичности выбросов
Цветная металлургия; Химическая.	$K_{T1} > 10.1$	Особенно токсичные выбросы
Нефтехимическая; Микробиологическая.	$K_{T1}=5.1 - 10.0$	Очень токсичные выбросы
Чёрная металлургия; Лесная, деревообрабатывающая и целлюлозно-бумажная.	$K_{T1}=1.6 - 5.0$	Токсичные выбросы
Теплоэнергетическая; Топливная; Машиностроение и металлообработка; Лёгкая промышленность; Пищевая промышленность.	$K_{T1} = 1.0 - 1.5$	Менее токсичные выбросы

Таблица 9

Группировка отраслей промышленности по коэффициенту токсичности сбросов в воду

Отрасли промышленности	Коэффициент токсичности выбросов в атмосферу	Оценка токсичности выбросов
Микробиологическая; Химическая; Нефтехимическая; Целлюлозно-бумажная.	$K_{T2} > 5.1$	Особенно токсичные выбросы
Цветная металлургия; Чёрная металлургия.	$K_{T2} = 2.1 - 5.0$	Очень токсичные выбросы
Пищевая; Топливная; Теплоэнергетическая.	$K_{T2} = 1.1 - 2.0$	Токсичные выбросы
Машиностроение и металлообработка; Лёгкая; Стройматериалов.	$K_{T2} = 0.5 - 1.0$	Менее токсичные выбросы

Таблица 10

Классификация отраслей промышленности по экологической опасности для природной среды.

Отрасли промышленности	Индекс экологической опасности, рассчитанный по отношению к валовой продукции	Оценка опасности отрасли
Цветная металлургия; Микробиологическая.	$I_{\mathcal{E}} > 10.1$	Особенно опасные
Химическая; Нефтехимическая; Чёрная металлургия; Теплоэнергетика	$I_{\mathcal{E}} = 5.1 - 10.0$	Очень опасные
Лесная, деревообрабатывающая,	$I_{\mathcal{E}} = 1.1 - 5.0$	Опасные

целлюлозно-бумажная; Топливная.		
Промышленность стройматериалов; Пищевая промышленность; Машиностроение и металлообработка; Лёгкая промышленность.	$I_E = 0.05 - 1.0$	Менее опасные

Кроме того отличительной особенностью промышленных предприятий являются устаревшие оборудование и технологический процесс. В связи с этим отрасль отличается большой отходностью, скудностью средств очистки и нейтрализации токсичных выбросов и сбросов, применением на производстве опасных химических веществ, наличием цехов, оказывающих вредное воздействие как на персонал, так и на окружающую среду. Кроме того, опасность представляют комплексные воздействия нескольких предприятий, размещенных на одной территории. Так крупные целлюлозно-бумажные комбинаты (ЦБК) размещены недалеко от лесоразработок и деревообрабатывающих предприятий. Но если это можно объяснить удобством и последовательностью операций по переработке ценного сырья – леса и схожими загрязнителями среды то, как объяснить соседство ЦБК с крупными предприятиями цветной и чёрной металлургии, опасность смешивания отходов которых с отходами ЦБК окажет ещё более губительное воздействие на экологию региона, где они размещены.

Также негативную роль играет тот факт, что многие предприятия отрасли являются предприятиями-гигантами. Это означает большие объёмы выбросов и сбросов, а также огромные концентрации токсичных веществ в атмосфере и речных системах в районе работы предприятия. А крупные предприятия, обычно имеют в своей инфраструктуре, находящиеся в непосредственной близости, жилые поселения, где живёт многочисленный персонал предприятия.

Рассмотрим, какие токсичные вещества присутствуют в процессе производства продукции целлюлозно-бумажной отрасли.

Все токсичные вещества отрасли можно разделить на вещества загрязняющие атмосферу и вещества загрязняющие гидросферу и педосферу. Кроме того, токсичные вещества подразделяются на вещества используемые при производстве и вещества возникающие в процессе производства.

То, какие вещества будут использоваться, либо появятся в процессе производства, зависит от технологического процесса и получаемого конечного продукта. Поэтому подробно остановимся на сульфат-целлюлозном производстве, как наиболее опасного с точки зрения экологии.

4.2. ВЫБРОСЫ В АТМОСФЕРУ В СУЛЬФАТ – ЦЕЛЛЮЛОЗНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Основными источниками загрязнения атмосферы с сульфат-целлюлозном производстве являются: содорегенерационный, варочно-промывной, известерегенерационный и отбельный цеха, окислительная установка, цех приготовления отбельных растворов.

В зависимости от принятой схемы производства могут возникнуть дополнительные источники загрязнения из отделений цеха переработки побочных продуктов (очистки и дезодорации скипидара, получение одоранта сульфана; ректификации скипидара; разложения сульфатного мыла; ректификации таллового масла и др.).

Варочно-промывной цех. В этом цехе имеется несколько источников выбросов. При периодическом методе варки с терпентинной сдувкой, вместе с паром удаляются; остаточный воздух из щепы, скипидар, сероводород, метилмеркаптан (ММ), диметилсульфид (ДМС), диметилдисульфид (ДМДС). Парогазовая смесь терпентинной сдувки, от которой в щёлокоуловителях отделяются захваченные капельки щёлока, конденсируется в теплообменниках. Отсюда непрерывно удаляются несконденсировавшиеся газы, количество и состав которых зависит от вида вырабатываемой целлюлозы и связанного с этим расхода щёлочи на варку, а также от температуры воды, подаваемой на теплообменник.

При непрерывной варке целлюлозы, выдувочные пары направляются в систему пропаривания щепы, откуда избыток паров поступает в холодильник, аналогичный терпентинному конденсатору. Кроме этих источников загрязнения, есть ещё вентиляционные выбросы из-под колпаков вакуум-фильтров, вытяжки из выдувного резервуара (при холодной выдувке), бака слабых щёлоков, бака-пеноуборника.

Выпарной цех. Главным источником выбросов в этом цехе является парогазовая смесь, которая удаляется вакуум-насосом из межтрубного пространства корпусов. Основной компонент, загрязняющий воздух, – сероводород. Кроме того, в выбросах содержится также метилмеркаптан и, в незначительных дозах, диметилсульфид, диметилдисульфид и метанол. Появление сероводорода и метилмеркаптана обусловлено изменением рН при упаривании и воздействием температуры и разрежения. Это приводит к разложению сульфида и меркаптида натрия и выделению этих кислых газов в паровое пространство.

Окислительная установка. Общее количество выбрасываемой ею газовоздушной смеси зависит от расхода воздуха на окисление, количества газов, подаваемых на установку, и типа окислительной установки.

Содорегенерационный цех. Дурнопахнущие компоненты в дымовых газах появляются в тех местах, где чёрный щёлок соприкасается с газами: в топке и в газоконтактном испарителе. Перегрузки содорегенерационных котлоагрегатов (СРК), также способствуют повышению количества выбросов дурнопахнущих компонентов с дымовыми газами. В дымовых газах СРК

содержатся не только газообразные соединения, но и твёрдые частицы, составляющие пылевой унос. Содержание пылевого уноса в дымовых газах СРК перед газоочистным аппаратом изменяется в зависимости от количества сульфата натрия, добавляемого к щёлочу перед сжиганием, от схемы СРК и аэродинамического режима его работы, а также от соотношения органической и минеральной частей сухого вещества чёрного щёлока и выхода целлюлозы из древесины.

Газоконтактный испаритель. Он предназначен для уплотнения чёрного щёлока 50 – 65 % сухих веществ. Щёлок, находясь в газоконтактном испарителе, поглощает из дымовых газов углекислый газ, сернистый и серный ангидриды, обуславливающие выделение сероводорода и метилмеркаптана вследствие понижения рН; выделению сероводорода при газоконтактной выпарке способствует также повышение концентрации остаточного сульфида натрия в чёрном щёлоче. Чем выше сульфидность белого щёлока, тем большее количество остаточного сульфида натрия и сероорганических соединений оказывается в чёрном щёлоче и тем загрязнённее дымовые газы.

Растворитель плава (РП). Плав, образующийся при сжигании чёрных щёлоков в СРК и состоящий из карбоната и сульфида натрия с небольшой примесью невосстановленного сульфата натрия, поступает в растворитель. Здесь плав растворяется в щёлоче. При контакте щёлока с плавом выделяется значительное количество парогазовой смеси, которая удаляется из растворителя плава через вытяжные трубы и выбрасывается в атмосферу. Пылевой унос из растворителя плава на 90 % состоит из соды. В зелёном щёлоче содержится значительное количество сульфида и меркаптида натрия, что предопределяет содержание сероводорода в газовой фазе.

Известрегенерационные печи (ИРП). В печах при обжиге каустизационного шлама и природного известняка образуются дымовые газы. Основными компонентами дымовых газов являются пыль кальциевых солей (12 г/нм³), образующаяся в результате механического уноса газовым потоком, и сернистый ангидрид (0.86 г/нм³ сухого газа), образующегося при сжигании высокосернистого мазута, а также сероводород и другие серосодержащие газы.

Отбелочный цех. В процессе отбеливания целлюлозы традиционно используют либо сам хлор, либо его производные (оксид хлора, хлораты и гипохлориты).

Одним из наиболее опасных с точки зрения охраны окружающей среды объектов сульфат-целлюлозного производства является содорегенерационный котлоагрегат и его технологический узел – бак-растворитель плава (РП СРК).

Из результатов обследования количества и состава парогазовых выбросов РП СРК ведущих предприятий сульфат-целлюлозного производства следует, что расходы выбросов зависят от мощности котлоагрегата, высоты и диаметра вытяжной трубы, по которой они выводятся из бака растворителя в атмосферу, угла раскрытия шиберных устройств на этих трубах, состава

слабого белого щёлока и уровня его в баке-растворителе, времени года и региона расположения производства.

Таблица 11

Вредные вещества, попадающие в атмосферу на сульфат-целлюлозном производстве.

Ингредиент	Источник выбросов	ПДК, мг/м ³
Пыль нетоксичная	Зола (сульфат и карбонат натрия) СРК, соли натрия из РП, пыль (соли кальция) ИРП.	0.5
Диоксид серы	СРК, ИРП	0.5
Сероводород	Дымовые газы СРК, ИРП, парогазы РП.	0.008
Метилмеркаптан	Сульфат-целлюлозное производство.	0.9*10 ⁻⁹
Диметилсульфид		0.08
Диметилдисульфид		0.7
Метанол		1.0
Скипидар	Сульфат-целлюлозное производство, производство побочных продуктов.	2.0
Оксид углерода	Утилизационные котлы, СРК, ИРП.	5.0
Хлор	Цех отбелки сульфат-целлюлозного производства.	0.1
Диоксид хлора		

Кроме того, режим работы, состав и количество выбросов из РП СРК зависят от:

- мгновенного выделения значительного количества парогазовой смеси, особенно при больших стоках плава;
- непрерывности и неравномерности подачи плава и белого щёлока в РП и отведения зелёного щёлока, что приводит к изменению свободного объёма над растворяющей жидкостью и влияет на количество подсосов воздуха.

Парогазовые выбросы из РП СРК согласно удельным отраслевым нормам состоят из:

- водяных паров 70...90 % (1.87 кг/м³ сухого газа (с.г.));
- подсосов воздуха 5...25 %;

- пылевых частиц плава – до 1.9 % (19 г/нм³ с.г., 4500 г/т целлюлозы);
- сероводорода – 0.006 % (0.25 г/нм³ с.г., 56.5 г/т целлюлозы);
- сернистого ангидрида – 0.005 % (0.18 г/нм³ с.г., 40.3 г/т целлюлозы);

Пылевые частицы состоят в объёмных процентах из:

- карбоната натрия – 70 %;
- сульфида натрия – 23 %;
- сульфата натрия – 5 %;
- нерастворимых частиц (огарка) – 2 %.

Температура парогазовых выбросов может меняться от 85 до 125 °С. В среднем, количество парогазовых выбросов из РП на 1т вырабатываемой целлюлозы составляет 226 нм³ с.г.

4.3. СБРОСЫ В ГИДРОСФЕРУ И ПЕДОСФЕРУ В СУЛЬФАТ – ЦЕЛЛЮЛОЗНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Основными источниками загрязнения гидросферы и педосферы в сульфат-целлюлозном производстве являются отбеленный, варочный и кислотный цеха.

Варочный и кислотный цеха. В сток попадают органические соединения, образующиеся при варке, и остаточные химикаты. Так при выпуске 3 млн. т. в год целлюлозы образуется 3.5 млн. т. в год отработанных щёлоков в пересчёте на сухое вещество или около 7 млн. т. в год в пересчёте на 50 % концентрат. Из них около 2 млн. т. в год можно утилизировать в виде спирта, кормовых дрожжей и технических лигносульфонатов. Остальные 70 – 75 % сухих веществ отработанных щёлоков сбрасывается в очистные сооружения или непосредственно в водоёмы.

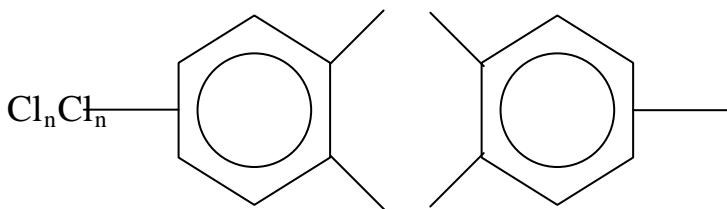
Отбеленный цех. В процессе отбеливания целлюлозы традиционно используют либо сам хлор, либо его производные (оксид хлора, хлораты и гипохлориты), а при делигнификации древесины содержащей фенольные фрагменты лигнин (содержание которого в древесине лиственных пород 20 – 30 %, в хвойных породах – до 50 %) взаимодействует с хлорными реагентами, образуя диоксины и фураны (или их предшественников), которые являются высокотоксичными экотоксикантами.

Сбросы в реки и почву с ЦБК увеличивают содержание взвешенных веществ, сульфатов, хлоридов, нефтепродуктов, органических соединений, ряда металлов, веществ метоксильных, карбоксильных и фенольных групп. По этим параметрам ПДК превышены в несколько раз.

Самыми опасными и заслуживающими дальнейшего рассмотрения токсинами, безусловно, являются диоксины и фураны.

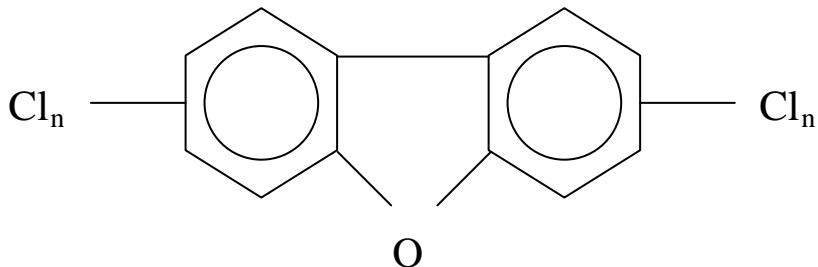
Диоксины – группа высокотоксичных экотоксикантов – полихлорированных дibenзодиоксинов (ПХДД, I) и дibenзофуранов (ПХДФ, II).

О



О

ПХДД (I)



ПХДФ (II)

Здесь $n = 2 \dots 4$. Причём фуранами мы называем дибензофураны, хотя это не совсем корректно. Диоксины и фураны могут иметь в своём составе чётное (обычно 4, 6 и 8) или нечётное (как правило, 5 или 7) число атомов хлора.

Для обозначения положения атомов хлора в бензольных кольцах диоксинов и фуранов используют цифры в соответствии с правилами «Женевской номенклатуры органических соединений». Нас интересуют следующие изомеры хлорзамещённых соединений:

ТХДД (III) – тетрахлор дибензодиоксин, ПХДФ (IV) – пентахлор дибензофуран, ГкХДД (V) – гексахлор дибензодиоксин, ГпХДФ (VI) – гептахлор дибензофуран и ОХДФ (VII) – октахлор дибензофуран.

Необходимо заметить, что предельно допустимая концентрация (ПДК) диоксинов и фуранов для взрослого человека составляет 320 триллионных частей грамма в день и что такая ежедневная доза приводит к риску возникновения рака и других онкологических заболеваний. Если сопоставить два вида смертельных доз диоксинов и фуранов: минимальную летальную дозу MLD (характеризующую общую токсичность) и половину полной летальной дозы LD₅₀ (при которой погибнет 50 % исследуемых живых организмов). Оказалось, что по общей токсичности (MLD, моль/кг) диоксины и фураны ($3.1 \cdot 10^{-9}$) превосходят самые сильные химические яды: кураре ($7.2 \cdot 10^{-7}$), стрихнин ($1.5 \cdot 10^{-6}$), цианистый натрий ($3.1 \cdot 10^{-4}$) и боевое отравляющее вещество диизопропилфторфосфат ($1.6 \cdot 10^{-5}$). Что касается значений LD₅₀ (мг/кг), то они для диоксинов и фуранов изменяются следующим образом: 0.5 (куры), 0.3 (собаки), 0.1 (кошки и мыши), 0.05 (крысы) и 0.001 (морские свинки).

Допустимая суточная доза диоксинов и фуранов. В США эта доза равна 0.006 пкг на килограмм веса человека, тогда как в России она существенно выше –

10 пкг/кг. Норма загрязнения питьевой воды в нашей стране – 20 пкг/л, а ПДК для атмосферы – 0.5 пкг/м³. Поэтому человек весом в 60 кг при условии, что он потребляет три литра воды в день, может получить с водой лишь 10 % диоксинов и фуранов от суточной нормы. В тоже время расчёты показывают, что при потреблении даже нежирной рыбы (с количеством жира до 5 %), в которой количество диоксинов и фуранов может быть около 50 пкг/г жира, 500 граммов рыбы даст уже 1250 пкг токсикантов, что в 2 раза превышает допустимую суточную дозу, а если речь идёт о рыбе с количеством жира 50 %, которая легко биоаккумулирует хлорорганические экотоксиканты, в этом случае имеют место существенно более высокие уровни накопления диоксинов и фуранов, а, следовательно, более серьёзные экотоксилогические эффекты.

Кроме химического загрязнения водоёмов происходит тепловое загрязнение воды. Это происходит вследствие использования больших объёмов воды в течение технологического процесса, а также использования воды в теплообменниках и конденсаторах для охлаждения, после чего нагретая вода попадает со стоком предприятия в гидросферу.

Таблица 12
Сбросы в водоёмы и почву в сульфат-целлюлозном производстве

Ингредиент	Источник сбросов
Взвешенные вещества.	Сульфат-целлюлозное производство (нерасторимые частицы).
Сульфаты (K ₂ SO ₄ , KHSO ₄ , диорганилсульфаты и органилсульфаты).	Сульфат-целлюлозное производство.
Хлориды (KCl, NaCl) и хлораты (KClO ₃ , NaClO ₃).	Отбелочный цех.
Нефтепродукты.	ИРП (мазут).
Фенолы.	Лигнин (Сульфат-целлюлозное производство).
Органические соединения (жирные кислоты, сульфатное мыло, ароматические соединения, клейкие вещества и др.).	Производство побочных продуктов, варочно-промывной цех, РП.
Диоксины и фураны.	(фенолы + хлорные реагенты). Сульфат-целлюлозное производство, отбелочный цех.
Металлы (Mg, Zn).	Сульфат-целлюлозное производство.
Тёплая вода.	Газоконтактный испаритель, варочно-промывной цех, выпарной цех, РП СРК, ИРП.

4.4. ПРИРОДОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Мы разобрались с тем, какие вредные и опасные вещества попадают в атмосферу, гидросферу и педосферу в процессе работы целлюлозно-бумажного комбината. Теперь необходимо разобраться, что необходимо сделать, чтобы уменьшить влияние на окружающую среду вредного производства. Для этого существуют два пути. Первый – совершенствование очистительных установок по очистке выбросов и сбросов от токсикантов. Второй – совершенствование технологического процесса производства, разработка экологически чистых методов производства, методов по уменьшению отходности предприятия и безопасных промышленных установок.

Кроме этого, необходимо затронуть вопросы переработки макулатуры, отходов бумажных фабрик (их уменьшения и переработки) и деревообрабатывающих предприятий, а также токсичности выпускаемой продукции.

4.5. Очистка выбросов в атмосферу на ЦБК

Очистка газов от паров летучих органических соединений (ЛОС).

Общая методология.

Адсорбционные методы: это, прежде всего классические рекуперационные методы очистки, основанные на улавливании паров ЛОС активным углем, с последующей десорбцией уловленных веществ водяным паром при повышенных температурах (105 – 120 $^{\circ}\text{C}$). После совместной конденсации паров воды и десорбированных ЛОС, полученный конденсат органических соединений отделяют в сепараторе от водной фазы. Если десорбируемые органические соединения растворимы в воде, то для выделения органических соединений конденсат подвергают дистилляции.

Если в очищаемом газе концентрация ЛОС мала ($<1 \text{ г/м}^3$), то нецелесообразно проводить регенерацию адсорбента водяным паром, а необходимо провести десорбцию горячим (200 – 250 $^{\circ}\text{C}$) инертным газом (обычно дымовыми газами).

Десорбированные пары ЛОС не утилизируют, а сжигают каталитическим либо термическим методом.

Адсорбционной разновидностью очистки газов является адсорбционно-кatalитический процесс. В этом случае в качестве адсорбента используются оксидные катализаторы, которые в процессе очистки накапливают пары ЛОС, а при регенерации, за счёт нагрева катализатора, происходит каталитическое окисление уловленных ЛОС, на этом же бифункциональном адсорбенте-катализаторе.

Окислительные методы – эта группа методов основана на полной окислительной деструкции молекул ЛОС до CO_2 и H_2O .

– Термические методы – методы сжигания органических загрязнителей воздуха. Обычно используется, когда источник выделения загрязнённого

воздуха располагается вблизи какого-либо топочного устройства. В этом случае загрязнённый воздух используется как дутьевой.

- *Каталитические методы* – методы дожигания конкретных органических соединений на известных катализаторах, в том числе блочных.
- *Гомогенные низкотемпературные окислительные процессы*.
 1. Введение озона в очищаемый газ. При концентрации озона 10 –20 мг/м³ очищаемого газа, эффективность очистки 90 –95 % по фенолу и формальдегидам.
 2. Очистка с помощью высокочастотного стримерного разряда. В зоне действия разрядов происходит эффективная очистка от паров органических соединений, таких как бензол, толуол, фенол, стирол. При этом фенол конвертируется в аэрозоль гидрохинона, а стирол в аэрозоль полистирола. Диоксины и фураны переходят в конденсированные соединения.
- *Жидкофазное окислени*:
 1. Процессы, основанные на абсорбции и последующем окислении паров ЛОС, обычно используют для очистки отходящих газов с малой концентрацией веществ с резким неприятным запахом.
 2. Очистка водным раствором гипохлорита натрия. Так сернистые соединения улавливаются на 99 %, карболовые кислоты на 98 %, альдегиды и кетоны на 90 %, а фенолы и спирты на 85 %.
- *Биохимические методы* – методы, основанные на способности некоторых организмов поглощать и окислять ЛОС.

4.6. ОСОБЕННОСТИ ОЧИСТКИ ВОЗДУЗА НА ЦБК

Из приведённого ранее, очевидна необходимость разработки несложного, доступного и эффективного способа и аппарата для очистки выбросов в атмосферу от пыли и серосодержащих соединений, ликвидации избыточной влаги парогазового потока и теплового загрязнения.

Отличительными особенностями выбросов сульфатно-целлюлозного производства являются многочисленность источников и многокомпонентность выбрасываемых газовых смесей. Кроме того, выбросы от различных источников отличаются по объёму, качественному составу и концентрациям вредных веществ. Подход к очистке выбросов в атмосферу различен в зависимости от качественных характеристик выбросов, подразделяемых на две группы, парогазовые и газопылевые. Такое разделение основывается на различных методах подхода к обезвреживанию выбросов данных групп. Парогазовым выбросам присуще наличие значительных количеств водяного пара, а для ряда выбросов характерно состояние насыщения водяным паром. Большинство вредных веществ в выбросах представляет собой серосодержащие соединения, которые являются токсичными веществами, неблагоприятно влияющими на жизнедеятельность растительного и животного мира.

В настоящее время к вопросу очистки дурнопахнущих парогазовых выбросов сульфат-целлюлозного производства существует двоякий подход: первое – обезвреживание с получением какого-либо ценного побочного продукта; второе – доведение выбросов вредного вещества до санитарных норм, в лучшем случае с рекуперацией уловленного компонента в производство.

Очистка газопылевых выбросов предусматривает несколько иной подход. Используют пылеулавливающие установки. Современные установки для улавливания серосодержащих газообразных компонентов, присутствующих в дымовых газах СРК, основаны на абсорбционном методе очистки. Различаются эти установки между собой аппаратурным оформлением, режимами управления и свойствами абсорбента, причём последние являются определяющими при выборе схемы газоочистки. В настоящее время для промывки дымовых газов СРК применяются как щёлочные, так и нейтральные растворы, в ряде случаев в щёлочную орошающую жидкость добавляются твёрдые вещества, способные сорбировать и окислять серосодержащие газообразные компоненты.

Однако возникает ряд трудностей, сопряжённых с традиционным подходом к проблеме очистки: образование труднообрабатываемых стоков и шламов при абсорбционном методе очистки, необходимость регенерации адсорбента, влияния высокого содержания водяных паров на эффективность пылеулавливания, отсутствие утилизации тепла парогазовых выбросов и, как следствие, тепловое загрязнение атмосферы.

В настоящее время в ЦБП для очистки выбросов из РП СРК применяются:

- Одноступенчатые схемы в целях утилизации тепла и очистки от пылевых частиц плава и серосодержащих газов;
- Двухступенчатые схемы, где первая ступень (секционный кожухотрубный теплообменник) служит для утилизации тепла, а вторая – для очистки от загрязняющих веществ.

Двухступенчатые схемы обычно состоят из теплообменных устройств в качестве первой ступени и скруббера или струйного газопромывателя – в качестве второй, например, принципиальная двухступенчатая схема: трёхходовой по ходу газов теплообменник является первой ступенью, струйный газопромыватель – второй. Анализ работы установок на Братском ЛПК и Байкальском ЦБК показывает, что эффективность улавливания пылевых частиц составляет 70...80 %, а абсорбция сероводорода 92...95 %. Реализация двухступенчатой схемы очистки выбросов из РП СРК связана со значительными капиталовложениями, так как кроме теплообменника и струйного газопромывателя он включает в себя каплеуловитель, промежуточные ёмкости, насосы, разветвлённую систему трубопроводов.

Установка энергоёмка и металлоёмка, требует значительного количества свежей воды для теплообменника и орошающих растворов. Необходимость применения тягодутьевых устройств в данной схеме приводит к большому выносу щёлочной капельной влаги в атмосферу, что снижает надёжность работы тягодутьевых устройств, увеличивает потери химикатов, разрушает кровлю цеха и загрязняет атмосферу.

4.7. КОНДЕНСАЦИОННЫЙ МЕТОД ОЧИСТКИ ГАЗОВ И АППАРАТ – ПОВЕРХНОСТНЫЙ КОНДЕНСАТОР

Метод основан на конденсации водяного пара на охлаждённой поверхности конденсатора. При этом пар, охлаждаясь, переходит в жидкую фазу, а образующийся конденсат непрерывно отводится. Аппарат действует при использовании самотяги вытяжной трубы. Симметричное расположение конденсатора и вытяжной трубы относительно оси движения парогазовой смеси вверх в межтрубном пространстве позволяет избежать застойных зон. Работа установки заключается в следующем: конденсатор представляет собой две трубы, одна внутри другой, между которыми располагается вытяжная труба, в которой идёт пылепарогазовая смесь. В полости двух труб конденсатора подаётся охлаждающий агент – вода, в результате находящийся внутри вытяжной трубы пылепарогаз начинает конденсироваться на охлаждаемых стенках и стекать по ней в отборник конденсата. Процесс газоочистки регулируется по температуре воды на выходе из аппарата. Большое значение имеет осуществление тепло- и массообмена в конденсаторе, где можно достичь взаимодействия между плёнкой конденсата, образующегося на поверхности охлаждаемых труб, и потоком пылепарогазовой смеси с минимальными энергозатратами.

В аппаратах этого типа можно достичь:

- Интенсивного взаимодействия между стекающей плёнкой жидкости, образующейся при конденсации паров воды из парогазовых выбросов на охлаждаемых трубах и парогазовой смесью;
- Наименьшего удельного сопротивления аппарата. Когда паровая смесь движется меж охлаждаемых труб (в межтрубном пространстве), её объём уменьшается в процессе конденсации водяного пара.

Трудности, возникающие при осуществлении метода:

Основной сложностью является определение площади теплообмена, которая должна обеспечить конденсацию парогазовой смеси при заданном расходе охлаждающей воды с заданной её температурой. Интенсивность конденсации парогазовых смесей обусловлена: изменением по высоте скорости парогазового потока и плотности орошения; диффузионными процессами на границе раздела пар – жидкость; влиянием поперечного потока вещества на гидродинамику плёнки; возможностью уноса жидкой фазы в поток пара и срыва плёнки парогазовым потоком – это сложные факторы, определяющие интенсивность тепломассоотдачи, и которые проявляются в зависимости от геометрических характеристик трубного пучка конденсатора.

Достоинства метода и установки:

- Уменьшение вредного воздействия на атмосферу содовой пыли и дурнопахнущих серосодержащих газов. Так как эффективность пылеуловителя 95 – 99 %.
- Уменьшение наличия водяного пара в парогазовой смеси, что облегчает её очистку.

- Возврат в производство ценного химического компонента – карбоната натрия.
- Возможность использования тепла конденсации. Охлаждающая вода, проходя по трубам конденсатора, подогревается до температуры требуемой в технологическом цикле.
- Для транспортировки выбросов по межтрубному пространству конденсатора можно пользоваться самотягой вытяжной трубы, предусмотренной в технологии растворения плава, так как поверхностный конденсатор обладает низким гидравлическим сопротивлением.

4.8. ОЧИСТКА СБРОСОВ В ГИДРОСФЕРУ С ЦБК

Наиболее эффективным следует считать включение в технологический процесс замкнутой системы водоснабжения ЦБК, где вода многократно проходит технологический цикл. После каждого цикла производится её очистка и отстаивание. Воду необходимо очищать от волокон, наполнителей, клейких веществ, загрязнений различными примесями и остаточными химикатами. Обработка воды осуществляется в несколько операций: сортирование, очистка, флотация, промывка. Одним из действенных методов очистки воды является её фильтрация через фильтр, но метод ограничен величиной дисперсности фильтра и наличием загрязнителей, диаметр молекул которых, меньше диаметра молекул воды. Другой метод – отстаивание воды позволяет только удалить взвешенные частицы. Также часто используются химические методы очистки сточных вод, где в воду добавляют химические вещества, которые вступают в химические реакции с загрязнителями, что приводит к их разложению до безопасных компонентов, нейтрализации либо выпадению в осадок. Существуют также биологические методы очистки, связанные со способностью некоторых организмов (бактерий, водорослей, микроорганизмов и др.) аккумулировать и перерабатывать отдельные химические соединения и элементы.

4.9. МЕТОД ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЯ С ПОМОЩЬЮ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Одним из эффективных методов является облучение воды бактерицидным ультрафиолетовым облучением. В его основе лежит обеззараживающая способность жёсткого ультрафиолетового облучения.

Технология очистки такова: в закрытой ёмкости, в которой в обрабатываемую воду предварительно вводят отмытый, и измельчённый кремень включают, находящиеся под крышкой ёмкости источник ультрафиолетового излучения и источник облучения дневным светом. Производится выдержка, удаление биосадка, отключение источников облучения. Очищенная таким способом вода удовлетворяет всем требованиям и нормативам по чистоте, вкусовым и цветовым качествам.

В качестве источника ультрафиолетового излучения используют лампу типа БУВ – 30. В качестве источника дневного света – гелий-неоновая лампа типа ЕВЗ ЛП – 2. Для контроля теплового режима используют встроенный термометр, а тепловой режим обеспечивается теплообменником. Размер фракций кремня 5...35 мм.

Данный способ наиболее эффективен для удаления органических веществ (в том числе фенолов и диоксинов), сульфатов и соединений хлора.

Его эффективность по этим и многим другим веществам равна 96 – 99 %.

4.10. ПРОБЛЕМА УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ЦЕЛЛЮЛОЗНО – БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ПЕРЕРАБОТКИ МАКУЛАТУРЫ

Очень остро стоит в настоящее время проблема отходности целлюлозно-бумажных комбинатов. Многотонные отходы этих предприятий складируются, занимая большие площади и отрицательно воздействуя на окружающую среду.

Наиболее остро в настоящее время стоит проблема утилизации лигнина и шламов.

Основными методами борьбы с отходами являются их сжигание либо переработка с целью получения полезных продуктов. Факторами ограничивающими возможность термической утилизации отходов являются высокая загрязнённость, низкая температура плавления некоторых отходов, наличие крупногабаритных включений и значительных колебаний насыпной плотности сжигаемых отходов. К приемлемым технологиям сжигания относят колосниковое сжигание и сжигание в кипящем слое. Основным достоинством же термических методов является их относительно низкая стоимость. Переработка отходов бумажных фабрик эффективна сточки зрения экологии, но убыточна по экономическим показателям. С другой стороны из отходов отрасли можно получить много ценных и полезных продуктов. Разберём это на примере переработки и использования лигнина. Лигнин присутствует в многотоннажных древесных отходах.

Таблица 13
Содержание компонентов в растительном сырье

	Общая зола %	Лигнин %	Гемицеллюлоза	Целлюлоза %
Мягкая древесина.	0.4	27.8	24	41
Твёрдая древесина.	0.3	19.5	35	39
Солома злаков.	6.6	16.7	28.2	39.9

Физические характеристики лигнина:

- Удельная масса – $0.2 \div 0.3 \text{ г/см}^3$.
- Влагоёмкость – $300 \div 450 \%$
- Кислотность – $1.9 \div 2.2$.

Таблица 14

Химический состав 100г сухого вещества лигнина

Вещество.	Вес, мг
Нитратный азот	5.4
Подвижный фосфор	7
Калий	167.5
Кальций	106
Магний	66
Цинк	>4
Марганец	1.8
Медь	0.33
Железо	2.5

Кроме того, лигнин содержит редуцирующие вещества, полисахариды метоксильных, карбоксильных и фенольных групп, золы и кислоты. Лигнин содержит 78 – 97 % органического сырья.

Лигнин – аморфное, полифункциональное высокомолекулярное ароматическое соединение, состоящее из фенилпропановых структурных единиц, и не является веществом постоянного состава. Лигнин – конечный продукт растительного метаболизма.

Гидролизный лигнин – универсальный сорбент, увеличивающий воздухопроницаемость и пористость, улучшающий структуру и другие физико-химические свойства почв. Лигнин используют при выращивании съедобных грибов, используют в качестве сорбента азот-фикссирующих бактерий, а также используется в качестве компоста в сельском хозяйстве.

В утилизации лигнин используется в составе органо-минеральных удобрений (наличие в шламовых отходах ростовых факторов, а также макро- и микроэлементов позволило рекомендовать их в качестве составных частей органо-минеральных удобрений). Органо-минеральные удобрения способны адсорбировать хлор и сульфат ионов, содержащихся в почве. Повышать накопление почвой азота, фосфора и калия.

Различные виды лигнинов в почве под воздействием почвенных бактерий постепенно превращаются в гумусовые вещества, которые способствуют плодородию почвы. Применяют также аммонизированный лигнин, где часть азота (25%) находится в виде сульфат аммония, а 75% азота химически связано с лигнином, поэтому он обладает пролонгированным характером действия. При внесении в почву он быстро не вымывается, а усваивается растениями постепенно, по мере разложения лигнина микроорганизмами до

низкомолекулярных соединений. Почва обогащается микро- и макроэлементами. Активируются микробиологические процессы, за счёт чего повышается плодородие почвы.

4.11. ПРОБЛЕМЫ, СВЯЗАННЫЕ С ПЕРЕРАБОТКОЙ МАКУЛАТУРЫ НА ЦЕЛЛЮЛОЗНО – БУМАЖНЫХ КОМБИНАТАХ

Применение ресурсосберегающих технологий, каковыми являются и переработка отходов ЦБК и переработка макулатуры, кроме положительных моментов связанных с уменьшением потребления лесных ресурсов, имеет и свои отрицательные стороны. Прежде всего, это связано с включением новых технологических циклов на предприятии, применением необходимых по технологии вредных химических веществ, а также отходы появляющиеся в процессе переработки макулатуры.

Процесс переработки макулатуры в бумагу включает в себя следующие стадии обработки: роспуск, очистка при высокой концентрации, предварительное сортирование, флотация, очистка от тяжёлых включений, тонкое сортирование с удалением лёгких инородных включений, сгущения на дисковом фильтре и винтовом прессе, диспергирования, окончательной флотации и последующего сгущения товарной массы на двухсеточном прессе, с последующей сушкой массы для внутреннего пользования на винтовом прессе с последующей передачей на хранение. Белизна 60 %, зольность 4%. Из-за присутствия в макулатурной массе смоляных веществ необходимо применять шлицевые сортировки и центриклиперы.

Макулатуру распускают гидроразбавителем высокой концентрации с добавками химикатов H_2O_2 - 1%, $NaOH$ - 0.75%, $NaSiO_3$ - 1.25%, ДТПА - 0.25%, жирные кислоты - 0.08%, также присутствуют NH и OH. Причём данные приведены для лучшей на данный момент технологии. При переработке на формовочных тканях и прессовых частях выпадает осадок полимерные компоненты («клейкие осадки»), но также много химикатов образуется при смывке типографской краски - 30% минеральных веществ (глина, тальк, диоксид титана); 20% канифоли, жирные кислоты и их производные; 20% полимерные материалы; 7% углеводородных масел; остальное - волокна и неидентифицированные материалы. В осадках обнаружено значительное количество мыл. Возникла проблема механических (накипь) и биологических (смолы и слизь) отложений на оборудовании и трубопроводах. В общем, отходы при переработке макулатуры составляют 16% (сухие вещества) из них 50% горючие вещества. Зола и отходы процесса смывки типографской краски содержат тяжёлые металлы. А при сжигании отходов переработки макулатуры выделяются хлорорганические вещества, также оказывающих неблагоприятное воздействие на окружающую среду.

Все отходы от переработки макулатуры можно разделить на:

1. отходы сит и сортировок;
2. шламы;

3. остатки от сжигания;
4. отходы бумаги;
5. сточные воды.

Один из методов уменьшения вредного воздействия - метод магнитной обработки для обесцвечивания макулатурной массы.

Состав концентрированной макулатурной массы 0.3...2%, с температурой $T=25\ldots65^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7\ldots11$, подвергают 10 минутной магнитной обработке. Степень обесцвечивания 99.2% и эффективная чистка от частиц краски диаметром > 200 мкм при минимальных потерях волокон.

ОГЛАВЛЕНИЕ:

Предисловие.....	3
Введение.....	4
Литературный обзор.....	6
Методическая часть.....	68
Основная часть.....	84
Выводы.....	88
Перечень использованной литературы.....	94
Приложение.....	100
Оглавление.....	112

Список использованной литературы

1. И.А. Каримов "Узбекистан на пороге XXI века: угрозы безопасности, условия и гарантии прогресса"
2. Кадыров Б.Г., Ташпулатов Ю.Т., Примкулов М.Т., Технология хлопкового линта, целлюлозы и бумаги. Ташкент Изд. «Фан Академии наук РУзб.» 2005
3. Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы. Изд. АН СССР, 1962.
4. Непенин Н.Н., Очистк, сушка и отбелка целлюлозы. - В. 3-х т. Том 3., 2 издание., Экология. 1994.4. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М.: «Химия». - 1972.
5. Карливан В.П., Методы исследования целлюлозы. Рига Изд., «Зинатне», 1981.
6. Ковернинский И.Н. “Комплексная химическая переработка древесины”. Учебник для вузов/ АГТУ. Архангельск, 2002;
7. Новикова А.И. “Производство волокнистых полуфабрикатов”. Учебное пособие/ ГОУВПО СПбГТУРП. СПб., 2006;
8. Славянский А.К. “Химическая технология древесины”. Учебное пособие/ ГОСЛЕСБУМИЗДАТ. Москва, 1962.
9. <http://paulownia.bg>
10. <http://ru.wikipedia>
11. <http://www.spbenergo.com>