

Ю.С. Иванов, А.Г. Кузнецов, В.В. Новожилов

**ТЕХНОЛОГИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
ПРОМЫВКА И ОТБЕЛКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
РЕГЕНЕРАЦИЯ ХИМИКАТОВ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ**

ЧАСТЬ II

Учебное пособие

Санкт-Петербург

2019

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ**

**«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»**

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

Ю.С. Иванов, А.Г. Кузнецов, В.В. Новожилов

**ТЕХНОЛОГИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
ПРОМЫВКА И ОТБЕЛКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
РЕГЕНЕРАЦИЯ ХИМИКАТОВ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ**

ЧАСТЬ II

Учебное пособие

Санкт-Петербург

2019

УДК 676.022.6(075)

ББК37.77я

И 208

Иванов Ю.С., Кузнецов А.Г., Новожилов В.В. Технология целлюлозы. Промывка и отбелка целлюлозы. Регенерация химикатов. Технологические расчёты: учебное пособие/ ВШТЭ СПбГУПТД. – СПб., 2019. Ч. II. – 86 с. ISBN 978-5-91646-187-9

Во второй части учебного пособия (в первой части представлены сведения о технической целлюлозе, древесном сырье, его свойствах, подготовке древесины для производства целлюлозы и др.) представлены сведения о промывке и отбелке сульфатной целлюлозы, а также о регенерации химикатов сульфат-целлюлозного производства.

Даны теоретические основы этих технологических процессов, основные типы применяемого оборудования.

Пособие предназначено для изучения курсов «Технология целлюлозы», «Технология производства целлюлозы», «Технология ЦБП», ч. 1, «Технологические процессы автоматизированных производств» студентами, обучающимися по направлению 29.03.03, 15.03.02, 15.03.04, а также 18.03.01 (заочное отделение).

Рецензенты: профессор кафедры технологии бумаги и картона ВШТЭ СПбГУПТД, д-р техн. наук Смолин А. С.;

профессор кафедры органической химии СПбГЛТУ им. С.М. Кирова, д-р хим. наук Пономарев Д. А.

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

ISBN 978-5-91646-187-9

© Высшая школа технологии и энергетики
СПбГУПТД, 2019

© Иванов Ю.С., Кузнецов А.Г.,
Новожилов В.В., 2019

Оглавление

Глава 1. Промывка сульфатной целлюлозы.....	4
1.1. Теория промывки	4
1.2. Материальный баланс и эффективность промывки.....	7
1.3. Техника промывки	9
Глава 2. Выпарка щелоков.....	15
2.1. Химический состав и физические свойства черного щелока. Подготовка щелока к выпарке	15
2.2. Теоретические основы выпарки.....	17
2.3. Техника выпарки щелоков	22
Глава 3. Сжигание щелоков.....	28
3.1. Общие сведения о сжигании щелоков	28
3.2. Теория сжигания щелоков.....	29
3.3. Тепловые процессы при сжигании щелоков.....	31
3.4. Технологическая схема отдела сжигания щелоков.....	33
3.5. Дымовые газы СРК, их состав и очистка	38
Глава 4. Каустизация щелока и регенерация извести.....	40
4.1. Общие сведения о каустизации. Основные факторы процесса	40
4.2. Техника каустизации.....	41
4.3. Регенерация извести из шлама.....	44
Глава 5. Круговорот химикатов в производстве сульфатной целлюлозы.....	46
5.1. Потери щелочи и серы в производственном цикле.....	46
5.2. Обезвреживание дурнопахнущих сернистых соединений	52
Глава 6. Отбелка сульфатной целлюлозы	55
6.1. Общие сведения об отбелке	55
6.2. Отбеливающие реагенты и принципы их производства.....	57
<i>Многоступенчатая отбелка</i>	60
6.3. Химические реакции при отбелке, физико-химические процессы и явления, сопровождающие отбелку.....	60
6.4. Отбелка сульфатной целлюлозы из хвойных и лиственных пород древесины	70
6.5. Оборудование для отбелки.....	71
6.6. Технология и оборудование для сушки целлюлозы	79
Библиографический список	84

Глава 1. ПРОМЫВКА СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

1.1. Теория промывки

Промывку целлюлозы можно считать первой стадией регенерации затраченных на варку химикатов. При промывке происходит отделение отработанного (чёрного) щелока от сваренной целлюлозы. В целлюлозной массе после сульфатной варки в 1 т воздушно-сухой целлюлозы содержится от 4 до 6 м³ чёрного щелока. Из этого количества около 75 % составляет свободный щелок, окружающий волокна. Довольно значительная часть щелока – 15-20 % находится во внутренних каналах и полостях клеток. Небольшая, но наиболее трудноудаляемая доля щелока - около 5 % содержится в порах клеточной стенки.

Основные задачи промывки целлюлозы:

- обеспечение максимально полного отделения чёрного щелока от сваренной целлюлозы, так как все не отмытые от целлюлозы вещества при последующих технологических операциях (сортирование, отбелка, обезвоживание) попадут в сточные воды, а не будут возвращены в производство;
- отбираемый на регенерацию щелок должен быть в минимальной степени разбавлен, поскольку затем этот щелок будет упариваться и сжигаться;
- по экономическим и экологическим причинам промывка должна проводиться с минимальным расходом воды.

При всех существующих методах отделения щелока от целлюлозной массы в качестве основного технологического приёма используется промывка горячей водой. При этом часть щелока отделяется от волокна без разбавления (вытесняется из целлюлозной массы), другая же часть щелока всегда смешивается с водой за счет взаимной диффузии. При промывке происходят следующие физико-химические процессы и явления: механический отжим, фильтрация, диффузия, набухание, адсорбция, пенообразование.

Механический отжим. Жидкость выдавливается из каналов и капилляров за счет приложенного внешнего давления, а щелок отделяется от массы без разбавления. Масса сжимается и происходит уменьшение сечения капилляров. При отжиге целлюлозная масса отдаёт жидкость до тех пор, пока увеличение внутреннего капиллярного давления за счёт спрессовывания массы и уменьшения диаметра капилляров не уравнивает внешнее давление.

Однако даже при внешнем давлении 15 МПа сухость массы повышается только до 70 %. Это означает, что одноступенчатый отжим не может обеспечить полную промывку.

Фильтрация. Это процесс разделения суспензии путём её пропускания через фильтрующую перегородку (сетку, ткань), задерживающую волокно и пропускающую жидкость. Скорость фильтрации можно вычислить по уравнению Пуазейля:

$$q = \frac{\Delta P}{Rl},$$

где q – скорость фильтрации (количество жидкости, проходящее через единицу поверхности фильтра в единицу времени);

ΔP - разность давлений по сторонам слоя;

R – коэффициент сопротивления фильтра;

l - толщина слоя.

Коэффициент сопротивления прямо пропорционален динамической вязкости жидкости и обратно пропорционален среднему диаметру капилляров и коэффициенту живого сечения фильтра.

Целлюлозная масса под влиянием давления фильтрации спрессовывается. По этой причине уменьшается коэффициент живого сечения фильтра и средний диаметр каналов. В результате увеличивается коэффициент сопротивления фильтрации R .

Промывка целлюлозы на барабанных фильтрах осуществляется через тонкий слой массы, когда степень уплотнения по толщине слоя волокна примерно одинакова. При фильтрации через толстый слой масса сильно спрессовывается только у перегородки. По толщине слоя сопротивление фильтрации падает. Из-за спрессовывания слоя по мере увеличения ΔP скорость фильтрации растёт всё медленнее. При некоторой критической ΔP скорость фильтрации перестаёт увеличиваться. Это явление известно как состояние «мёртвой запрессовки».

Диффузия. При отжиме и фильтрации отбирается только часть свободного щёлока. Щёлок из полостей и пор можно отделить только за счёт диффузии. Но при этом всегда происходит смешение отбираемого щелока и промывной жидкости.

Скорость диффузии можно определить из уравнения Фика:

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

где $\frac{dG}{d\tau}$ - скорость диффузии (количество диффундируемого вещества в единицу времени);

D – коэффициент диффузии;

F - площадь поверхности диффузии;

$\frac{dc}{dx}$ – градиент концентрации.

Так как скорость диффузии прямо пропорциональна площади поверхности и градиенту концентрации, то для ускорения извлечения щелока из волокна необходима быстрая смена промывной жидкости и соприкосновение с ней возможно большего числа волокон. Поэтому диффузия значительно ускоряется за счет перемешивания массы, так как при этом обновляется поверхность и увеличивается градиент концентрации. Когда целлюлозу промывают методом вытеснения, то масса не перемешивается. Поэтому для надлежащей диффузии необходимо хорошее сепарирование массы и равномерное распределение жидкости по сечению аппарата.

На диффузионные процессы большое влияние оказывает температурный фактор. При увеличении температуры на 10°С коэффициент диффузии возрастает в 1,3 раза. Поэтому промывку рационально проводить при высокой температуре.

Набухание. При набухании стенки волокна становятся толще, а канал уже, что затрудняет промывку. Набухание зависит от рН промывной жидкости. Так, при рН=11,5 целлюлоза промывается медленнее, чем при рН=9.

Адсорбция. Адсорбционная способность целлюлозных волокон обусловлена пористой структурой, сильно развитой внутренней поверхностью, а также наличием центров адсорбции, которыми являются полярные гидроксильные группы. Они создают отрицательный заряд и обладают обменной способностью по отношению к катионам натрия. Адсорбция щелочи зависит от степени делигнификации целлюлозы и составляет 0,6...2,5 кг Na₂O на 1 т в.с.целлюлозы. Эта часть щелочи уходит вместе с промытой массой и представляет собой один из источников потерь в производстве сульфатной целлюлозы.

Пенообразование. Вспенивание щелоков причиняет большие затруднения при промывке целлюлозы. Причиной пенообразования является присутствие в черном щёлоке поверхностно-активных веществ (сульфатного мыла, некоторых продуктов разрушения углеводов). Пена черного щёлока

трудно разрушается. Продолжительность ее саморазрушения около суток. Эффективным средством борьбы с пеной является введение в щёлок поверхностно-активных веществ (ПАВ), обладающих большей поверхностной активностью, чем мыла, но образующих менее стойкие пленки.

1.2. Материальный баланс и эффективность промывки

Для составления материального баланса щелоков и сухих веществ при промывке целлюлозы введем следующие обозначения:

V_o – объем черного щелока, поступающего вместе с целлюлозой на промывку, $\text{м}^3/\text{т}$ целлюлозы;

V – объем щелока после промывки, $\text{м}^3/\text{т}$;

G_o – количество растворенных веществ в щелоке, поступающем на промывку, $\text{кг}/\text{т}$;

G – количество растворенных веществ в щелоке после промывки, $\text{кг}/\text{т}$;

W – расход воды на промывку, $\text{м}^3/\text{т}$;

M – количество жидкости, уходящей с промытой массой, $\text{м}^3/\text{т}$;

C_o – концентрация растворенных веществ в щелоке, поступающем с массой на промывку;

C – концентрация растворенных веществ в щелоке после промывки.

Для оценки результатов промывки используются следующие относительные коэффициенты:

1. Относительная концентрация:

$$f = \frac{C}{C_o}.$$

2. Относительный объем:

$$m = \frac{V}{V_o}.$$

3. Степень отбора растворенных веществ или эффективность промывки:

$$\eta = \frac{G}{G_o} \quad \text{или} \quad \frac{C \cdot V}{C_o \cdot V_o} = f \cdot m.$$

4. Относительные потери растворенных веществ при промывке:

$$\xi = 1 - \eta.$$

Современные системы промывки целлюлозы замкнуты и не имеют сброса в канализацию, поэтому уравнение баланса жидкости при промывке имеет следующий вид:

$$V_o + W = V + M$$

Объем черного щелока после промывки составит:

$$V = V_o + W - M$$

Для материального баланса растворенных веществ справедливо аналогичное уравнение:

$$G_o = G + N,$$

где N – потери растворенных веществ при промывке, кг/т.

Концентрация черного щелока после промывки:

$$C = \frac{G}{V} = \frac{G_o - N}{V_o + W - M}.$$

Результаты промывки часто характеризуют фактором разбавления, под которым понимают разность между расходом промывной воды и объемом жидкости в промытой массе или разность между объемами черного щелока до и после промывки:

$$F = V - V_o = W - M.$$

Фактор разбавления показывает, какой объем воды разбавил черный щелок при промывке 1 т целлюлозы. Значения фактора разбавления в зависимости от типа промывного устройства от 1,5 м³/т до 3,5 м³/т.

При расчетах промывных установок часто пользуются коэффициентом промывки, представляющем собой отношение объема промывной жидкости к объему жидкости в промытой массе:

$$K_{\text{пр}} = \frac{W}{M}.$$

Для характеристики промывки целлюлозы в диффузорах, вакуум-фильтрах и варочных котлах непрерывного действия с зоной диффузионной промывки, осуществляемой методом вытеснения, применяют коэффициент вытеснения K_o [1].

При идеальном вытеснении промывная жидкость должна вытеснить исходный щелок из массы полностью, а концентрация оставшегося в массе щелока после промывки будет равна концентрации промывной жидкости. На практике концентрация остаточного щелока в массе несколько выше

теоретической. Поэтому остаточный щелок можно рассматривать как результат смешения соответствующего количества исходного щелока и определенного количества промывной жидкости. Коэффициент вытеснения выражается через концентрацию исходного и остаточного щелока и промывной жидкости:

$$K_v = \frac{C_0 - C_k}{C_0 - C_{ж}},$$

где C_0 – концентрация исходного щелока;

C_k – концентрация остаточного щелока;

$C_{ж}$ – концентрация растворенных веществ в промывной жидкости; если промывка ведется чистой водой, то $C_{ж}=0$.

При идеальном вытеснении $K_v=1$. На практике коэффициент вытеснения всегда меньше 1. Значение K_v показывает, какая часть щелока в уходящей массе вытеснена, т.е. заменена промывной жидкостью.

1.3. Техника промывки

Промывка на барабанных фильтрах. Барабанный фильтр (рис. 1) состоит из ванны, в которой вращается барабан. Цилиндрическая поверхность барабана выполнена из перфорированных стальных листов и обтянута снаружи фильтрующей сеткой. Ванна барабана заполнена целлюлозной массой концентрацией 1,0...1,5 %. На поверхности барабана при его вращении путем фильтрации жидкости через поверхность барабана формируется слой массы. Движущей силой фильтрации является разность давлений под фильтрующей сеткой и внешней средой. Эта разность давлений может создаваться либо за счет вакуума внутри барабана (вакуум-фильтры), либо за счет давления над слоем массы (фильтры давления).

Промывка осуществляется по многоступенчатой схеме с использованием принципа противотока. Целлюлозная масса с концентрацией 3,5 % из нижней части выдувного резервуара подаётся на вибрационные сучколовители. Перед сучколовителями масса разбавляется крепким обратным щелоком до 1 %. Отделённые сучки и непровар промываются горячей водой и направляются на переработку, например, на повторную варку в котлы.

После этого масса последовательно проходит три или четыре однозонных фильтра. На барабане фильтра образуется волокнистый слой (папка), который затем, попадая в зону sprays, промывается промывной жидкостью. Сухость папки, сходящей с барабана, составляет 14...15 %. Горячая вода с температурой 70...80°C подается только в sprays

последнего фильтра. На остальных фильтрах в качестве промывной жидкости используются промежуточные фильтраты. Отобранный на последнем фильтре слабый фильтрат используется для разбавления массы до 1 % перед поступлением на тот же фильтр и на spryski предпоследнего фильтра и т.д. до первого фильтра.

Крепкий щелок, отобранный на первом фильтре, идет на разбавление массы в выдувном резервуаре, а также поступает на варку и регенерацию. Система не имеет сбросов в канализацию и является замкнутой.

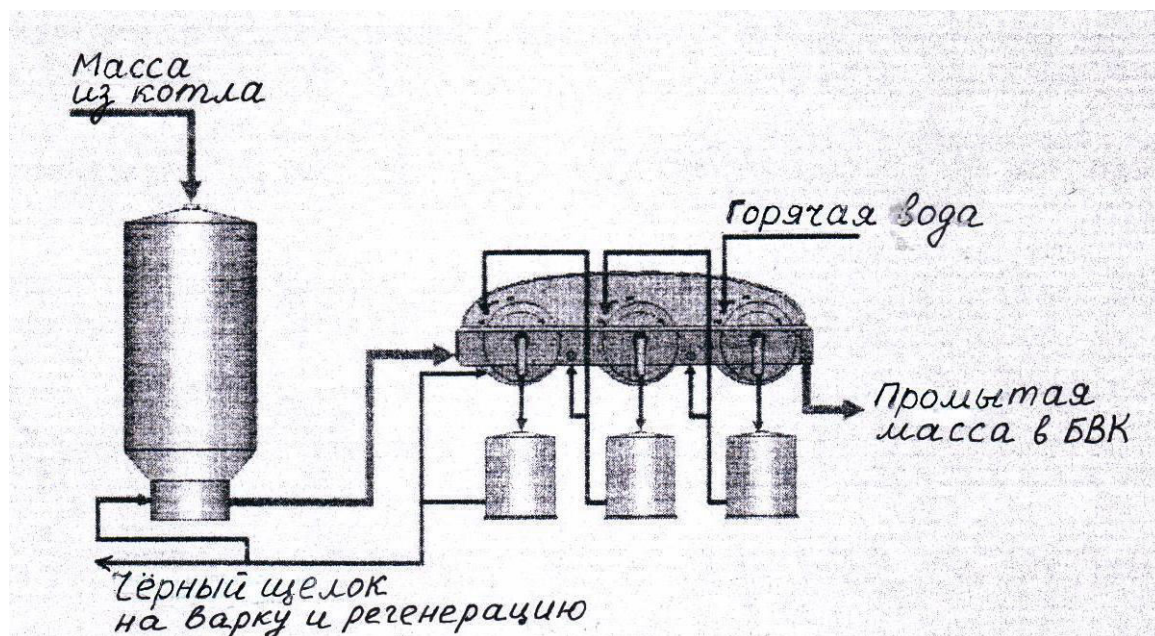


Рис. 1. Схема промывки целлюлозы на барабанных фильтрах

При промывке на барабанных фильтрах время пребывания массы на барабане небольшое (5...10 с), что недостаточно для диффузии. Поэтому извлечение из щелока целлюлозного волокна путем диффузии происходит в промежуточных мешалках между фильтрами при разбавлении массы с 14...15 % до 1...1,5 %. Чем больше в целлюлозе содержится лигнина, тем труднее происходит диффузия. Поэтому промывка жёсткой целлюлозы требует больше ступеней, чем промывка белимой целлюлозы.

Достоинством барабанных фильтров является простота их эксплуатации, надежность результатов – эффективность многоступенчатой промывки составляет 0,97...0,99 при относительной концентрации 0,65...0,8 и факторе разбавления 2...4 м³/т. Однако барабанные фильтры довольно громоздки и зачастую нестабильно работают из-за вспенивания щелока. Площадь фильтрующей поверхности барабанных фильтров от 20 до 80 м². Съём массы с единицы поверхности фильтра при промывке целлюлозы нормального выхода составляет 7...8 т с м² в сутки, а расход промывной воды 8...10 м³/т.

Промывка массы в диффузорах непрерывного действия. Промывка целлюлозы в диффузорах, работающих либо при повышенном, либо при атмосферном давлении осуществляется в закрытой системе, поэтому нет выбросов дурнопахнущих газов в атмосферу и исключается пенообразование. Промывка идет при концентрации массы 10...12 %, причем в процессе промывки концентрация не меняется, продолжительность вытеснения в несколько десятков раз превышает продолжительность вытеснения для фильтров. Промывка в диффузорах давления происходит при температуре более 100°С, что благоприятно сказывается на эффективности промывки. Диффузоры занимают мало места. Обычно их располагают над бассейнами высокой концентрации для хранения массы.

Диффузор непрерывного действия, работающий под давлением, представлен на рис. 3

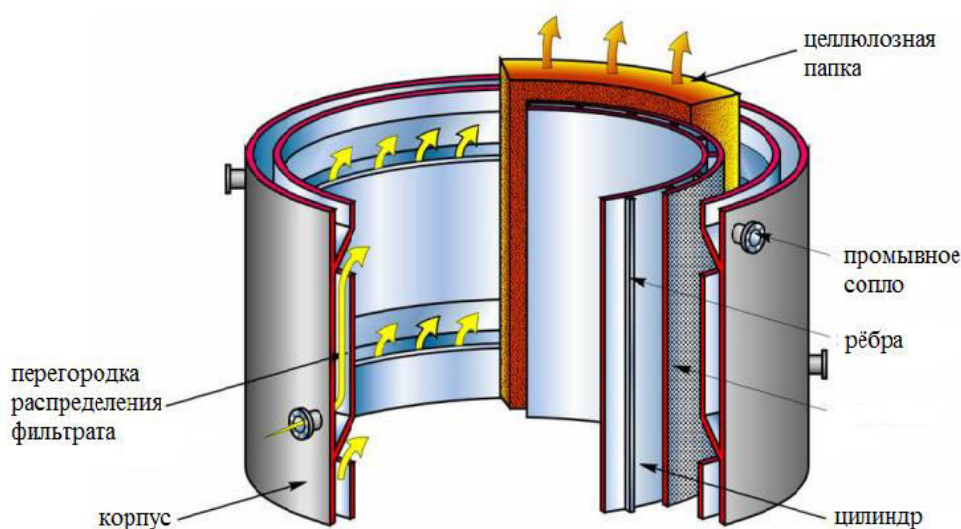


Рис.2. Секция диффузора непрерывного действия, работающего под давлением

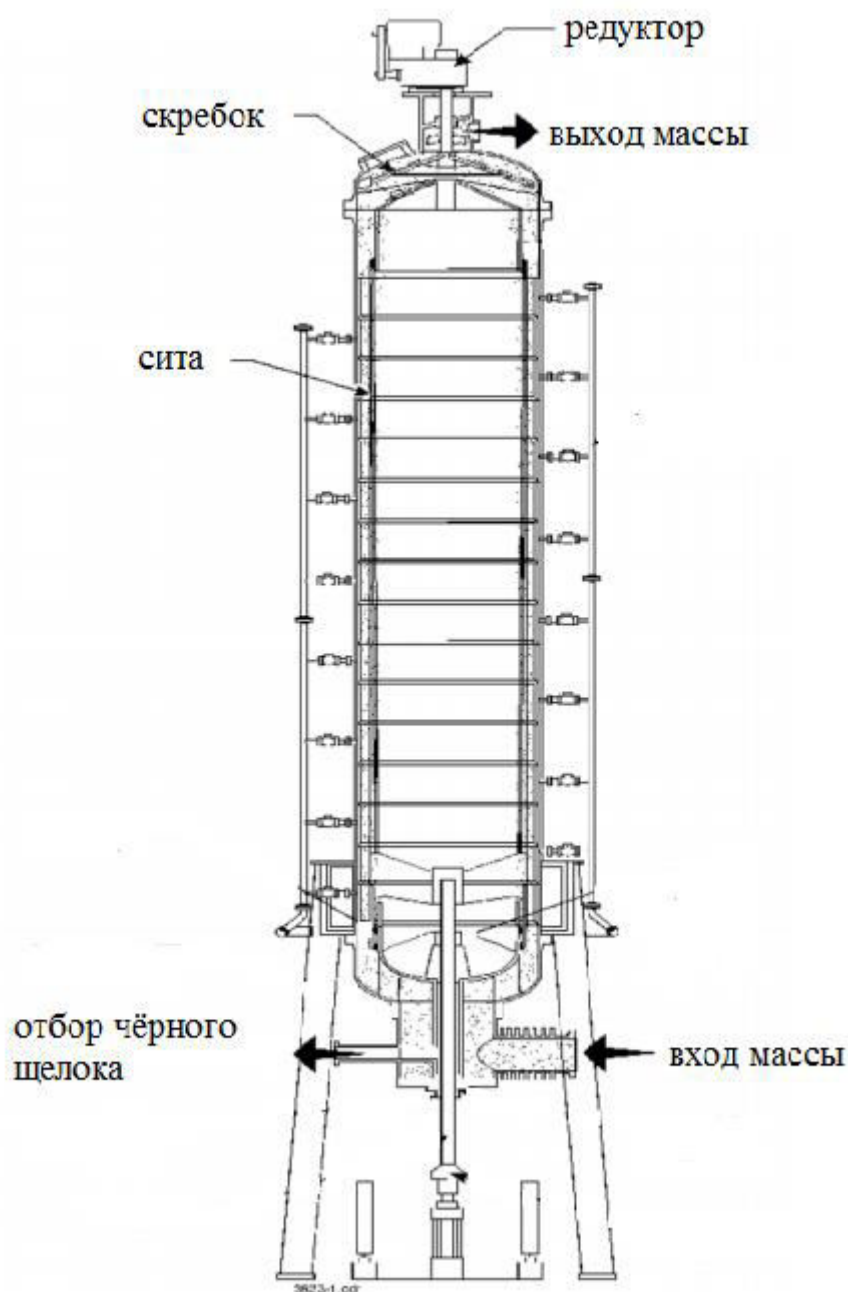


Рис.3. Диффузор непрерывного действия, работающий под давлением

Основные части диффузора – корпус и концентрично расположенные внутри его цилиндрические сита. Масса поступает в диффузор снизу с концентрацией 10...12 % и медленно движется вверх в кольцевые пространства между ситами. В зону промывки массы через сопла поступает промывная жидкость. Из нижнего положения сита с небольшой скоростью 80...100 мм/мин поднимаются вверх на высоту 100...150 мм. Вместе с ситами с такой же скоростью поднимается масса. В верхнем положении сита встряхиваются с помощью специального механизма и резко опускаются вниз в исходное положение. За счет трения о слой массы происходит самоочистка сит. Промытая масса в верхней части диффузора скребками удаляется в

бассейн промытой массы. Эффективность промывки в диффузоре такая же как на барабанных фильтрах, но фактор разбавления более низкий (до 2 м³/т целлюлозы).

Промывка целлюлозы в промывных прессах. Схема промывного пресса представлена на рис. 4. Он состоит из двух перфорированных барабанов, вращающихся навстречу друг другу [2].

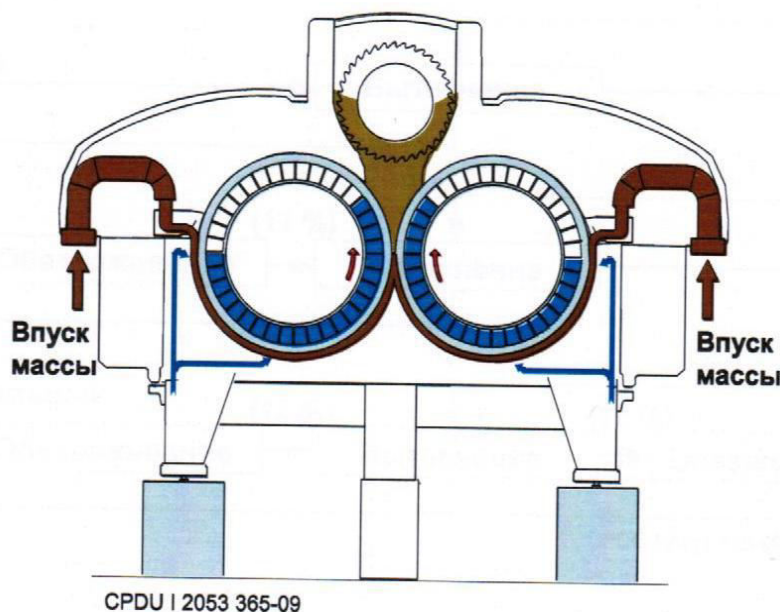


Рис. 4. Схема двухбарабанного промывного пресса TwiRoll

На рис. 5 представлена схема промывки прессом CompactPress. Целлюлозная масса поступает на промывной пресс с концентрацией 5-7 % на распределительные шнеки, с помощью которых целлюлоза равномерно расходуется по барабанам. Через промывные спрыски, находящиеся в низу пресса, подаётся промывной фильтрат с последующей ступени промывки с помощью дополнительного насоса фильтрата. Пресс оснащен трубопроводами спрысков для промывки поверхности барабанов. Для этой цели используется вытесненный фильтрат с последующей ступени промывки. Также осуществляется подача фильтрата в распределительные шнеки.

Целлюлозную массу с барабанов снимают шабера в выгрузной шнек. Концентрация массы составляет 30-35 %. В конце выгрузного шнека осуществляется разбавление массы фильтратом с последующей ступени промывки. Далее разбавленная масса с концентрацией 5-7 % поступает в приёмную насоса средней концентрации, в которой поддерживается постоянный уровень. Насос средней концентрации оснащен вакуум-насосом для удаления пузырьков воздуха из массы и перехода в «псевдожизженное» состояние.

После разбавления масса поступает на следующую ступень промывки.

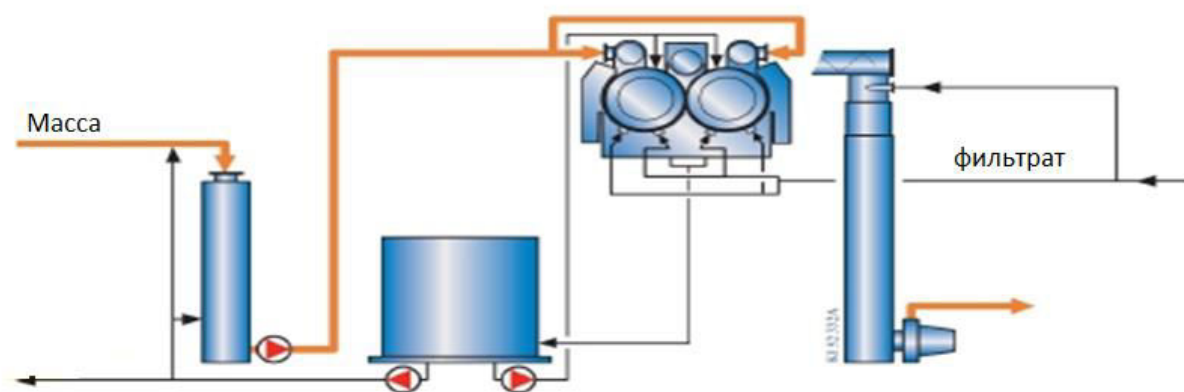


Рис. 5. Схема промывки при помощи пресса CompactPress

Промывка с использованием двух-четырех промывных прессов позволяет достигать высокой эффективности - более 0,99, при низком расходе воды ($4 \text{ м}^3/\text{т}$) и низком факторе разбавления ($2,0 \text{ м}^3/\text{т}$), а съём массы с единицы поверхности для промывных прессов в 4-10 раз выше, чем для барабанных фильтров. В целом, по сравнению с барабанными фильтрами, использование промывных прессов дает большие преимущества, однако стоимость их выше.

Промывка целлюлозы начинается в варочном цехе – современные варочные установки непрерывного и периодического действия позволяют проводить 1-2 ступени промывки непосредственно в варочном котле. Таким образом потребность в промывном оборудовании после варки (диффузоры, барабанные фильтры, промывные прессы) сокращается до 1-2 ступеней промывки. Однако, учитывая огромное значение промывки, предприятия стремятся минимизировать потери сухих веществ, поэтому увеличивают число ступеней промывки до 3-4, обеспечивая таким образом эффективность промывки более 0,99

Глава 2. ВЫПАРКА ЩЕЛОКОВ

2.1. Химический состав и физические свойства черного щелока. Подготовка щелока к выпарке

Черный щелок, поступающий на выпарку, представляет собой водный раствор органических и минеральных веществ. Концентрация растворенных веществ обычно составляет 15-20 %. Состав растворенных веществ зависит от породы древесины и степени провара целлюлозы. Количественное соотношение отдельных его компонентов представлено на рис. 6.

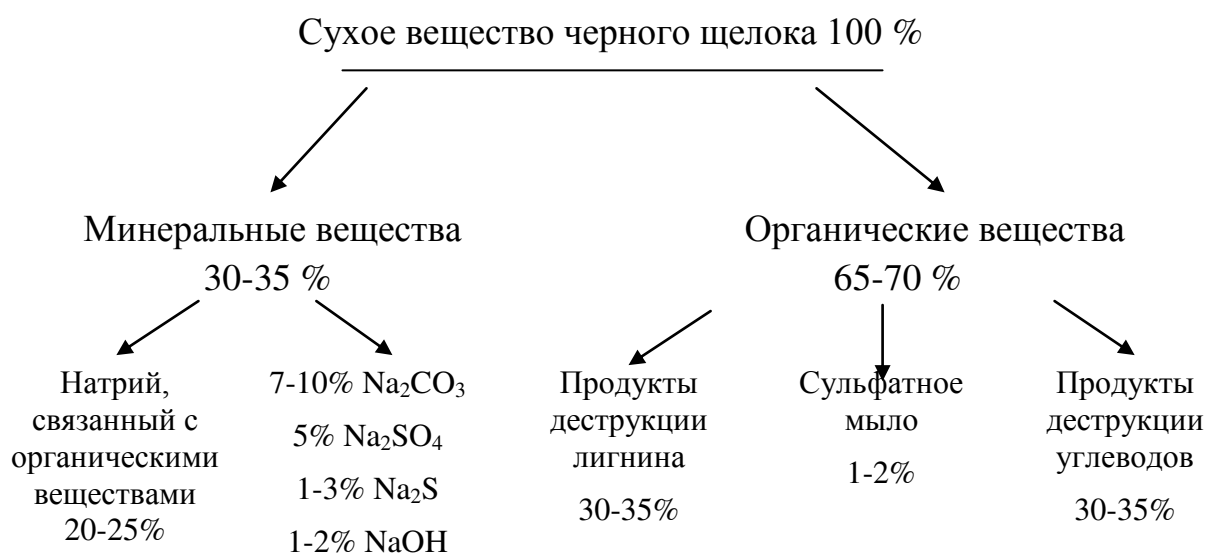


Рис. 6. Химический состав сухих веществ черного щелока

Задача выпарки состоит в концентрировании щелока до уровня, при котором возможно его сжигание (60 % сухого вещества и более).

Из физических свойств черного щелока для процесса выпарки наиболее важны плотность, вязкость, температура кипения, теплоёмкость и поверхностное натяжение [3].

Плотность щелока (масса единицы объема) зависит от концентрации и вычисляется по следующей формуле:

$$\gamma = 1 + \frac{0,473 P}{1000},$$

где γ – плотность черного щелока, г/см³,

P - концентрация сухого остатка в щелоке, г/см³.

Плотность черного щелока уменьшается при повышении температуры из-за объемного расширения воды. На предприятиях пользуются

специальными таблицами, которые отражают изменение плотности щелоков в зависимости от концентрации и температуры.

Вязкость щелока является характеристикой сил внутреннего трения, влияет на движение щелока по трубопроводам и теплопередачу. Вязкость зависит от концентрации щелока, состава и температуры. С увеличением концентрации свыше 40 % вязкость щелока резко возрастает, поскольку в растворе возникает структурная вязкость. При хранении высококонцентрированного щелока (70...85 %) без перемешивания в нем образуется пространственная структура, увеличивающая вязкость. Разрушить эту структуру можно при интенсивном перемешивании со скоростью сдвига около 4000 с^{-1} , тогда вязкость щелока снижается примерно в 1000 раз. На практике такие значения скорости сдвига не достигаются ни при перекачке щелока, ни при перемешивании его в баках.

Основной вклад в величину вязкости вносит высокомолекулярный лигнин. Поэтому, уменьшив молекулярную массу растворенного лигнина (это достигается при термообработке щелока, описанной в главе «Техника выпарки щелоков»), можно снизить вязкость щелока. Щелок от варок лиственных пород древесины должен иметь более низкую вязкость, чем щелок от варок хвойной древесины.

Существенное влияние на вязкость щелока имеют следующие факторы: режим варки, порода древесины, степень провара целлюлозы.

Теплоёмкость щелока снижается при увеличении концентрации и всегда ниже теплоемкости воды.

Температура кипения щелока выше, чем температура кипения воды при том же давлении за счет концентрационной депрессии. Повышение температуры кипения зависит от концентрации щелока и не зависит от давления.

Поверхностное натяжение щелока ниже поверхностного натяжения воды из-за присутствия поверхностно-активных веществ, главным образом сульфатного мыла.

Подготовку щелока к выпарке проводят с целью снижения производственных затруднений (отложение осадков, пенообразование, коррозия оборудования, выделение дурнопахнущих веществ).

Мелкое волокно вызывает образование отложений на поверхностях испарения, из-за этого падает коэффициент теплопередачи. При отделении мелкого волокна от щелока, направляемого на выпарку, его концентрация снижается с 60-100 мг/л до 10-15 г/л. Для улавливания мелкого волокна

используют барабанные фильтры, фильтры с волокнистым подслоем из длинного волокна.

Мыло необходимо отделять от щелока для уменьшения пенообразования. Удаление мыла осуществляется путем отстаивания в больших баках, которые одновременно служат запасными резервуарами. Сульфатное мыло – это смесь натриевых солей смоляных и жирных кислот. Плотность мыла значительно ниже плотности черного щелока, поступающего на выпарку (обычно 1,08...1,1 при концентрации 15-20 %). Поэтому мыло легко всплывает на поверхность. Под действием имеющихся в щелоке электролитов происходит коагуляция (отсолка) частиц мыла. В результате коллоидный раствор мыла превращается в эмульсию, способную расслаиваться. Лучшему отделению мыла способствует повышение концентрации щелока. Поэтому щелок, поступающий из варочного цеха, укрепляют до концентрации 20...24 % за счет добавления сгущенного щелока. Объем баков перед выпаркой рассчитывают, исходя из времени пребывания щелока 16-20 часов. Для счерпывания мыла с поверхности щелока баки снабжаются веслами с механическим приводом. Полнота выделения мыла от 50 до 85 %.

С целью более полного сбора мыла дополнительное отстаивание производят в промежуточных мылоотделителях, включенных в схему выпарной станции. Они работают при концентрации щелока 30-35 %, время отстаивания составляет 45-60 мин.

Окисление черного щелока перед выпаркой проводят с целью перевода свободного сульфида в тиосульфат, который так же как и сульфид может подвергаться гидролизу, но без выделения сероводорода. Окисление черного щелока использовалось многими предприятиями, однако в настоящее время почти все ЦБК России от него отказались, так как у окисленного черного щелока снижается теплотворная способность и увеличивается склонность к образованию накипей.

2.2. Теоретические основы выпарки

Для выпарки черного щелока применяют многокорпусные вакуум-выпарные установки, выпаривание в которых происходит путем передачи тепла от греющего пара к щелоку через стенку кипяtilьной трубы [4, 5]. Коэффициент теплопередачи K , $\text{кДж/м}^2 \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C}$ определяется по формуле:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2} + \frac{1}{\alpha_2}},$$

где α_1 – коэффициент теплоотдачи от пара к стенке, $\text{кДж/м}^2 \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C}$;

δ_1 – толщина стенки трубы, м;

λ_1 – коэффициент теплопроводности стенки трубы, $\text{кДж/м}^2 \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C}$;

δ_2 – толщина слоя накипи со стороны щелока, м;

λ_2 – коэффициент теплопроводности накипи, $\text{кДж/м}^2 \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C}$;

α_2 – коэффициент теплоотдачи от стенки щелоку, $\text{кДж/м}^2 \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C}$.

На величину коэффициента теплопередачи влияют многие факторы. Наиболее значимыми из них являются следующие:

- вязкость щелока и скорость его движения относительно греющей поверхности, влияющие на коэффициент теплоотдачи от стенки к щелоку;
- небольшие примеси воздуха и других неконденсирующихся газов, способные в несколько раз снизить коэффициент теплоотдачи от пара к стенке и понизить коэффициент теплопередачи.

Повышение вязкости щелока приводит к значительному снижению коэффициента теплоотдачи от стенок труб к щелоку. Как известно, вязкость щелока резко увеличивается при повышении его концентрации более 30...40 %. Вязкость щелока можно понизить за счет увеличения температуры. Поэтому на величину коэффициентов теплопередачи влияет система питания выпарной станции щелоком и паром. На рис. 7 представлены схемы питания выпарных корпусов. При прямоточной системе (рис. 7,а) щелок и пар двигаются от первого к последнему корпусу в одном направлении. Давление и температура при этом снижаются. Поэтому щелок перетекает из аппарата в аппарат самотеком и не подогревается между аппаратами. Такая схема работы корпусов проста. Однако с понижением давления от корпуса к корпусу падают температуры пара и щелока при одновременном росте его концентрации. Поэтому в последних корпусах вязкость щелока резко возрастает и ухудшаются условия теплопередачи. Это снижает производительность последних корпусов и установки в целом. В настоящее время прямоточные схемы можно встретить только на старых предприятиях.

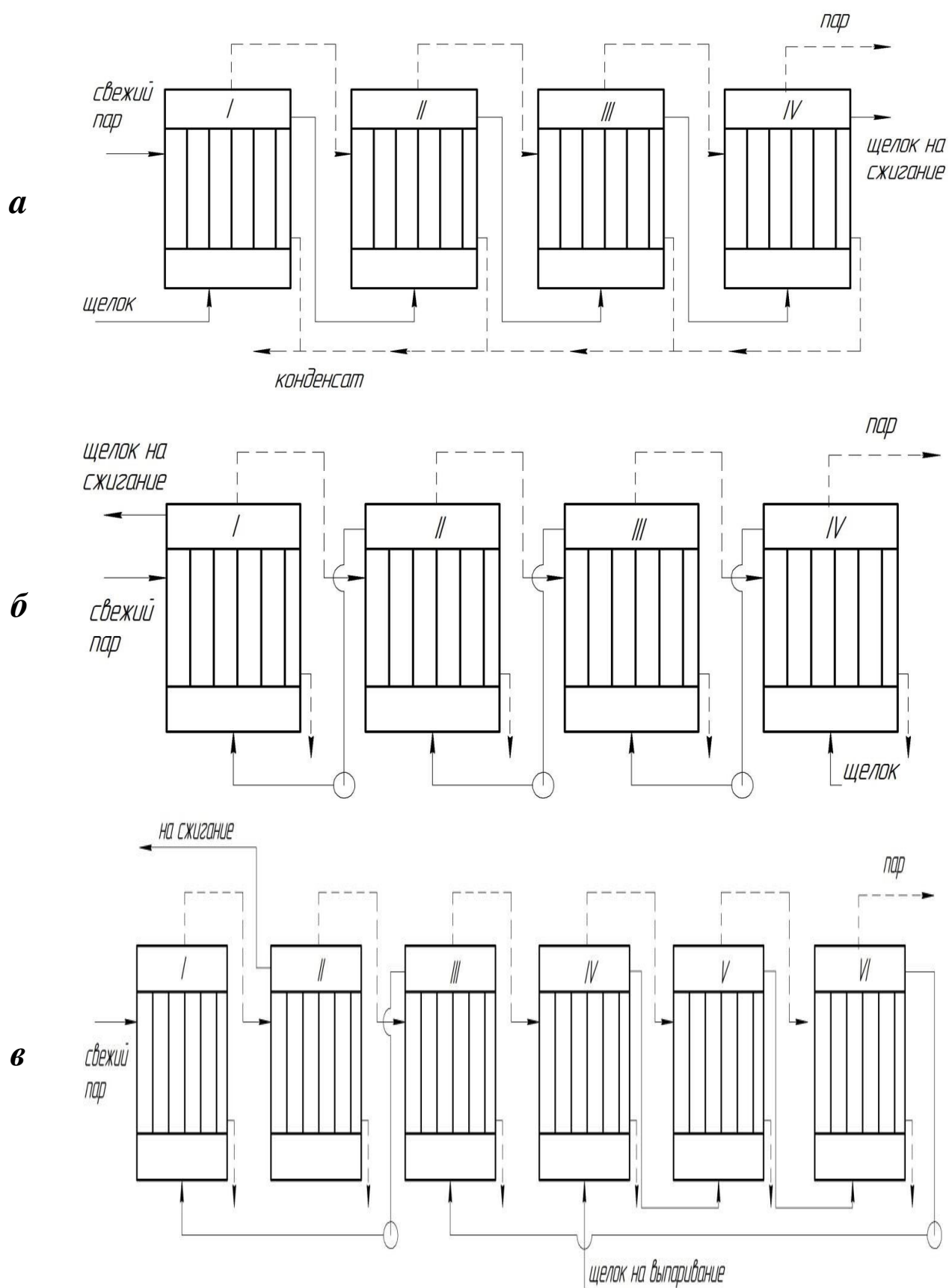


Рис. 7. Схемы питания выпарных корпусов:

а - прямоточная (1-2-3-4); *б* - противоточная (4-3-2-1);
в - смешанная (3-4-2-1); сплошные линии – щелок, пунктирные - пар

В противоточной выпарной установке (рис. 7,б) греющий пар и щелок двигаются в противоположных направлениях. По мере сгущения щелока повышается его температура, поэтому вязкость остается в пределах, обеспечивающих достаточно высокие значения коэффициентов теплопередачи. Производительность противоточных установок выше по сравнению с другими схемами. К недостаткам противоточных схем относятся необходимость установки дополнительных насосов и подогревателей щелока между корпусами. Противоточные схемы упаривания щелоков распространены в Северной Америке и Канаде.

Смешанные схемы питания (рис. 7,в) часто используются на европейских и российских предприятиях. Щелок с невысокой концентрацией (до 35...40 %) выпаривается в последних корпусах при низкой температуре по прямоточной схеме, а более концентрированный щелок – в первых корпусах при высокой температуре и противоточном движении относительно греющего пара. Смешанные схемы дают возможность сочетать преимущества прямотока (отсутствие насосов в первых корпусах по ходу щелока), а в последних корпусах обеспечить относительно высокие значения коэффициентов теплопередачи, характерные для противоточных схем.

На коэффициент теплоотдачи со стороны щелока влияет скорость его движения в трубах выпарного аппарата (коэффициент теплоотдачи пропорционален скорости щелока в степени 0,8). Относительно большая скорость щелока в аппаратах пленочного типа (1...2 м/с) и в аппаратах с принудительной циркуляцией (2...4 м/с), обеспечивает высокие значения коэффициентов теплопередачи в этих аппаратах. В последних корпусах по ходу щелока, а также в суперконцентраторах – отдельных корпусах, добавляемых к выпарной станции при выпарке щелока до высоких (60...75 %) и сверхвысоких концентраций (75...85 %), используется принудительная циркуляция щелока.

Осадки и накипи на кипящих поверхностях выпарных аппаратов значительно снижают коэффициент теплопередачи. Осадки образуются и со стороны щелока (минеральные соли и органические вещества) и со стороны пара. Осадок толщиной всего 1 мм снижает коэффициент теплопередачи в 2 раза.

Основной принцип выпарки – многократное использование пара. Поэтому выпаривание в современных выпарных станциях является многоступенчатым процессом. Свежий пар низкого давления ($P=0,3-0,4$ МПа, $t=130-140^{\circ}\text{C}$) поступает только в первые по ходу пара аппараты. В остальных корпусах выпаривание осуществляется вторичным

(соковым) паром из предыдущего корпуса. Выпарные станции имеют 6-7 ступеней, но только до 9 корпусов, так как в некоторых ступенях может быть 2-3 корпуса.

Количество тепла, передаваемое при выпарке щелоку паром, рассчитывают по следующей формуле:

$$Q=K \cdot F (t_1-t_2),$$

где Q – количество тепла, передаваемое паром щелоку, кДж/ч;

F – поверхность нагрева выпарного аппарата, m^2 ;

K – коэффициент теплопередачи, $кДж/м^2 \cdot ч \cdot ^\circ C$;

t_1 – температура пара, $^\circ C$;

t_2 – температура щелока, $^\circ C$.

Количество воды, W , кг, которое должно быть удалено при выпарке щелока, может быть определено по формуле:

$$W=G \cdot (1 - \frac{C_{нач}}{C_{кон}}),$$

где G – количество щелока, поступающего на выпарку, кг/т;

$C_{нач}$, $C_{кон}$ – концентрации поступающего (начального) и выходящего (конечного) с выпарки щелока, % с.в.

Очевидно, что при заданной концентрации конечного щелока количество испаряемой воды тем больше, чем ниже начальная концентрация щелока. Поэтому важно, чтобы при промывке целлюлозы происходило минимальное разбавление щелока.

Поверхность выпарной станции и каждого корпуса рассчитывается по формуле:

$$F = \frac{W}{q},$$

где F – поверхность выпарной станции (корпуса, m^2);

W – количество испаряемой при выпарке воды, кг;

q – паропроизводительность $1m^2$ поверхности выпарной станции (удельный съем воды), $кг/м^2 \cdot ч$.

Паропроизводительность $1 m^2$ поверхности выпарной станции зависит от типа станции и составляет 11-22 $кг/м^2 \cdot ч$.

Экономичностью выпарки называют количество воды (кг), которое можно выпарить из щелока за счет 1 кг свежего пара:

$$\Theta = \frac{W}{D_{\text{св}}},$$

где W – количество испаряемой воды, кг; $D_{\text{св}}$ – расход свежего пара, кг.

Теоретически экономичность выпарки равняется количеству ступеней выпарки. Однако, вследствие тепловых потерь, экономичность выпарки всегда несколько меньше.

2.3. Техника выпарки щелоков

При выпаривании черного щелока на современной выпарной станции пар используется многократно [6]. Для передачи тепла от греющего пара к щелоку необходимо обеспечить на каждой ступени определенную разность температур, между греющим паром и щелоком. Эту разность температур называют полезной. Выделяющийся из кипящего щелока вторичный (соковый) пар из-за концентрационной депрессии всегда имеет более низкую температуру, чем греющий пар в том же корпусе. Вторичный пар идёт на обогрев следующего корпуса. Поэтому в каждом последующем корпусе температура греющего пара, кипящего щелока и сокового пара будет меньше, чем в предыдущем. Следовательно, в многокорпусной батарее температуры греющего пара по корпусам непрерывно падают. Для того, чтобы вызвать это снижение температур по корпусам, создают разность давлений. Греющий пар первой ступени – это обычно отборный пар от паровых турбин давлением 0,25...0,40 МПа и температурой 125...140°C. В щелоковом пространстве последнего корпуса создают вакуум 8,0...8,5 кПа. Тогда общая разность температур (между греющим паром первого корпуса и вторичным паром последнего корпуса) составит 80...90 °C. Общая разность температур не полностью используется для передачи тепла, так как имеются тепловые потери из-за концентрационной депрессии, гидростатического давления и сопротивления в трубопроводах. Полезная разность температур – это разность между общей разностью температур и суммой температурных потерь.

$$\Delta t_{\text{пол}} = \Delta t_{\text{общ}} - \Sigma \Delta t_{\text{потерь}}.$$

Полезная разность температур в выпарной батарее составляет 50-75°C.

На большинстве современных предприятий используются выпарные аппараты пленочного типа. Более современными считаются выпарные

аппараты с падающей плёнкой, которые имеют некоторые преимущества перед аппаратами с восходящей пленкой:

- аппараты с падающей пленкой эффективней используют тепло – коэффициент теплопередачи у них более высокий;
- производительность аппаратов с падающей пленкой легко меняется в зависимости от потребностей производства;
- в суперконцентраторах, работающих на принципе падающей пленки, достигаются концентрации упаренного щелока до 85 %, чего нельзя добиться в аппаратах с восходящей пленкой.

Общий коэффициент теплопередачи в аппаратах с падающей пленкой выше из-за меньшего слоя накипи на наружных поверхностях труб, который легко смывается.

В недавнее время (25-30 лет назад) для выпаривания щелоков, а также в качестве суперконцентраторов стали применяться ламельные аппараты, в которых поверхность нагрева образована не кипяtilьными трубками, а плоскими нагревательными элементами (рис. 8).

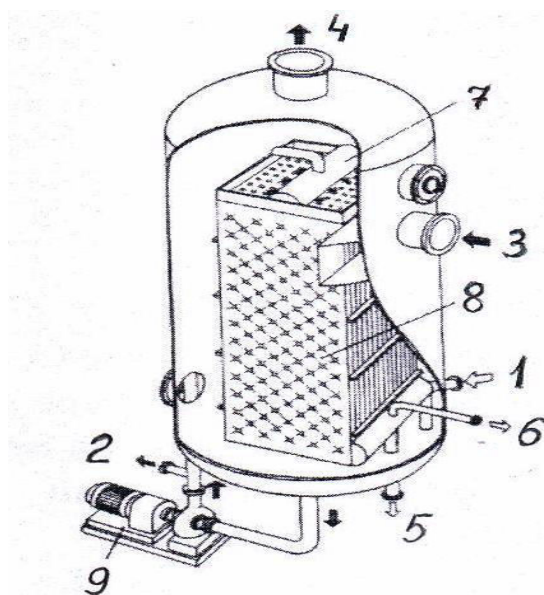


Рис. 8. Выпарной аппарат ламельной конструкции:

1 – вход щелока; 2 – выход щелока; 3 – вход пара; 4 – выход сокового пара; 5 – отбор конденсата; 6 – дренаж; 7 – распределительное устройство для черного щелока; 8 – пакет ламельных элементов; 9 – циркуляционный насос

Поверхность теплообмена аппарата состоит из профилированных двухлистовых ламелей (пластин), площадью 17,5 или 27 м². Греющий пар проходит внутри ламелей. Щелок циркуляционным насосом подается на

распределительное устройство в верхнюю часть, тонкой пленкой свободно стекает и кипит на наружной поверхности. Между ламелями одинаковый зазор – 20 мм, поэтому скорость пара равномерная. Соковый пар уходит в паровое пространство и почти не увлекает каплю щелока. Всё же в верхней части аппарата имеется каплеотделитель.

Выпарные станции с ламельными аппаратами обычно имеют 5...7 ступеней. Однако от современных выпарных установок требуется не только эффективное сгущение щелока до высоких концентраций 70...85 % сухих веществ, но и удаление из конденсатов загрязняющих примесей (метанола, сернистых соединений), что позволит использовать очищенный конденсат в производстве. Поэтому большое распространение на предприятиях получили ламельные выпарные аппараты с разделением конденсатов (рис 9). Процесс выпарки организован таким образом, что в некоторых выпарных аппаратах пар внутри ламелей подают не сверху, а снизу. Тогда конденсат, стекающий вниз, встречается с паром, который идет вверх. Происходит отгонка легколетучих фракций (метанола и сернистых соединений) из грязного конденсата вторичного пара. В верхней зоне ламелей предусмотрен дополнительный конденсатор. В нем конденсируется до 15 % пара, содержащего 80 % летучих загрязнений. Эти загрязнения включают в основном метанол (около 10 кг/т в.с. целлюлозы), сернистые соединения (сероводород, меркаптаны) и скипидар.

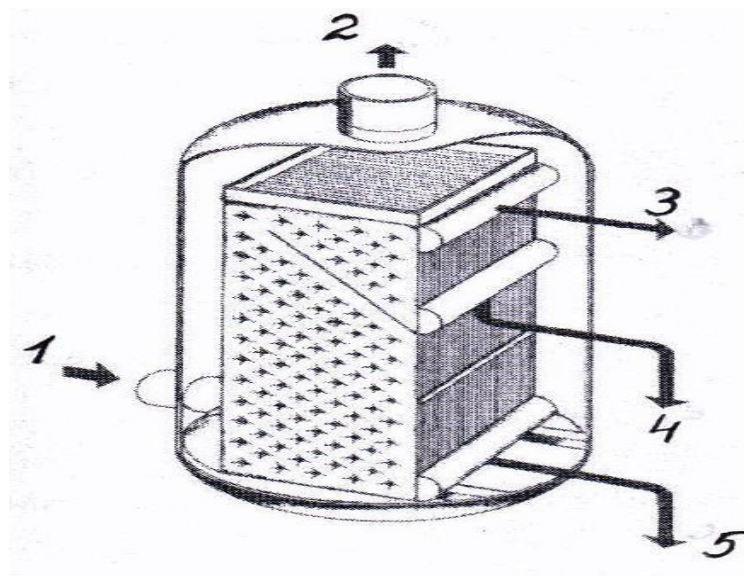


Рис. 9. Выпарной аппарат с разделением конденсатов:

1 – вход пара; 2 – выход пара; 3 – выход газов; 4 – загрязненный конденсат – 10 % от общего расхода, БПК – 80%; 5 – очищенный конденсат – 90 % общего расхода, БПК – 10 %

Очищенный конденсат можно использовать, например, в системе каустизации. Обогащенный метанолом конденсат имеет меньший объем, чем конденсат, полученный при выпаривании без разделений конденсатов. Поэтому сокращается общее количество загрязненных конденсатов, требующих очистки в отдельной отгонной колонне. Отгонка внутри выпарной станции увеличивает расход пара всего на 2...3 %, поскольку для нее используется вторичный пар. Концентрат метанола можно сжигать в известерегенерационной печи, сокращая расход мазута. Обогащенный метанолом конденсат имеет объем меньше, чем при обычной схеме выпарки и требует меньшей по производительности отгонной и укрепляющей колонны.

Выпаривание щелока до высокой концентрации 75...85 % остается основной тенденцией развития выпарных установок на протяжении последних десятилетий.

При сжигании такого щелока прекращаются выбросы сероводорода с дымовыми газами содорегенерационного котлоагрегата (СРК), сокращаются выбросы SO_2 (до 0 мг/нм³), повышается на 8 % теплотворная способность щелока, увеличивается до 96...99 % степень восстановления сульфата, упрощается управление процессом сжигания щелоков.

Среди суперконцентраторов, работающих на российских и зарубежных предприятиях, наибольшей популярностью пользуются ламельные аппараты, разработанные фирмой Andritz. Все они являются аппаратами с падающей пленкой, и принцип их работы аналогичен принципу работы ламельных выпарных аппаратов. Однако имеются и отличия. Суперконцентратор разделен на три блока А, В и С. Каждый из этих блоков имеет свой циркуляционный насос, и щелок подается в разные блоки по очереди в следующей последовательности: А-В-С; С-А-В; В-С-А и т.д. То есть самый слабый щелок подается в блок, который до этого обрабатывал самый крепкий щелок. Переключение осуществляется через 4...8 часов. Такая система подачи поддерживает блоки в чистоте. Поэтому в большинстве случаев дополнительная промывка блоков от отложений не требуется. Ламельная конструкция аппарата уменьшает отложение накипи, которая при промывке аппаратов легко вымывается водой или слабым щелоком из зазоров между ламелями. Выпарные станции с такими суперконцентраторами сгущают черный щелок до 70...85 % (рис. 10).

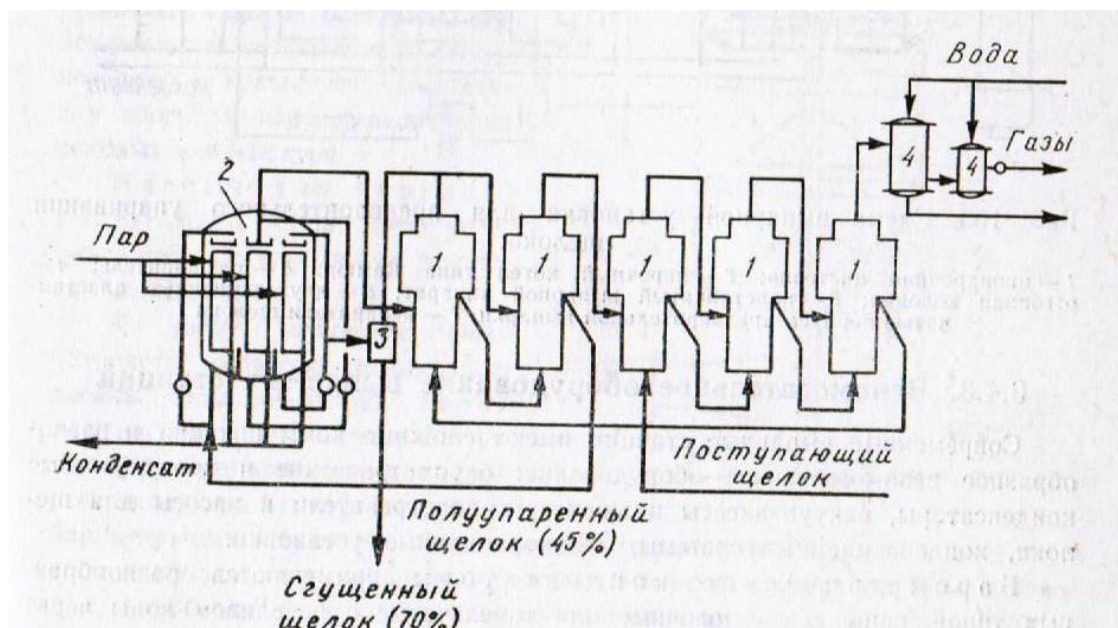


Рис. 10. Схема выпарной станции с ламельным суперконцентратором: 1 – выпарные аппараты; 2 – трехсекционный пластинчатый концентратор с падающей плёнкой; 3 – испаритель сгущенного щелока; 4 - конденсаторы

Основная трудность выпаривания в области высоких концентраций щелока (75...90 %) заключается в его аномально высокой вязкости. При этом теплопередача быстро ухудшается, затрудняется работа насосов, увеличивается опасность образования отложений.

Для снижения вязкости щелока используется термообработка щелока. В первоначальном варианте упаренный черный щелок концентрацией около 65 % выдерживался в многоступенчатом реакторе под избыточным давлением при температуре 170°C в течение 4 часов, а затем подавался в суперконцентратор. Под действием высокой температуры уменьшалась молекулярная масса лигнина, разрушались оставшиеся после варки лигноуглеводные связи. Благодаря этому снижалась вязкость щелока и 80 %-ный черный щелок по вязкости становился таким же как 70 %-ный щелок без термообработки. Недостатком этой технологии была большая длительность термообработки. Как уже отмечалось выше, при концентрировании щелока до уровня сухого вещества 70...75 % термообработка не проводится. В этом случае выпарная станция содержит ламельные выпарные аппараты и суперконцентраторы (их может быть 1-2). При выпаривании до концентрации 85-90% термообработка необходима. Она проводится в отдельном реакторе, куда подается концентрированный черный щелок (75...80 %). Температура в реакторе составляет 190-195°C, поэтому время термообработки небольшое (20...25 минут). После термообработки

щелок подается в выпарной аппарат «Ультра», температура в котором составляет 175-180°C.

Выходящий из выпарного аппарата щелок охлаждается на 5-10°C и далее направляется на сжигание. Если надо получить упаренный щелок с концентрацией 85 %, то реактор не требуется, а термообработка проводится внутри последнего выпарного аппарата (суперконцентратора) путем повышения температуры выпаривания до 180-185°C. Для этого необходима подача пара с давлением около 1,5 МПа, чтобы обеспечить достаточно высокую разность температур между паром и щелоком. Вторичный пар после суперконцентратора используется на выпарной станции в качестве греющего.

Таким образом, современные выпарные установки могут сгущать черный щелок до 85 % и более без образования отложений и потребности в непрерывной промывке или кипячении. Кроме того можно получать чистый конденсат, который пригоден для повторного использования в производстве.

Глава 3. СЖИГАНИЕ ЩЕЛОКОВ

3.1. Общие сведения о сжигании щелоков

Упаренный черный щелок сжигают в топке содорегенерационного агрегата (СРК). Перед сжиганием к щелоку для восполнения потерь щелочи и серы добавляют Na_2SO_4 .

Основные задачи сжигания:

- регенерация минеральной части щелока;
- восполнение потерь химикатов путем добавки сульфата;
- восстановление Na_2SO_4 до Na_2S ;
- получение пара за счет тепла сгорания щелока.

В сухом остатке черного щелока содержится 65...70 % органических и 30...35 % минеральных веществ. С увеличением степени провара это соотношение сдвигается в сторону минерального остатка.

Рассчитать количество минеральных и органических веществ в щелоке после варки (на 1 т в.с. целлюлозы) можно по следующим формулам:

$$G_{\min} = \frac{880 \cdot 100}{B} \cdot \frac{a}{100} \cdot 1,5, \text{ кг/т},$$

где B – выход целлюлозы, % к а.с. древесине;

a – расход активной щелочи на варку, % Na_2O к а.с. древесине;

1,5 – коэффициент перехода от единиц Na_2O к собственным единицам.

$$G_{\text{орг}} = 880 \cdot \frac{100-B}{B}, \text{ кг/т}$$

Общее количество сухих веществ:

$$G_{\text{св}} = G_{\text{орг}} + G_{\min} = \frac{880}{B} (100 - B + 1,5a)$$

Сухие вещества щелока теряются при варке, промывке и выпарке. Поэтому на сжигание поступит меньшее их количество. Потери сухих веществ можно принять около 10%.

Для процесса горения важно знать элементарный состав органической части щелока. Можно считать, что содержание углерода в сухом остатке щелока составляет 40-45 %, водорода – 3-5 %, органической серы – 2-4 %, кислорода – 15-20 %.

3.2. Теория сжигания щелоков

Сжигание щелока можно условно разделить на три последовательные стадии (рис. 11):

- 1) сушка щелока;
- 2) пиролиз и коксование;
- 3) выжигание кокса, плавление золы, восстановление Na_2SO_4 .

Первая стадия начинается с поступления щелока в топку СРК. Под действием высокой температуры (около 1000°C) происходит мгновенное испарение влаги. Щелок превращается в огарок аморфной структуры. CO_2 дымовых газов взаимодействует с натриевыми соединениями минеральной части. Главной реакцией первой стадии является карбонизация натриевых соединений, а основным продуктом реакции - сода (Na_2CO_3). Некоторая часть соединений натрия превращается в сульфат:

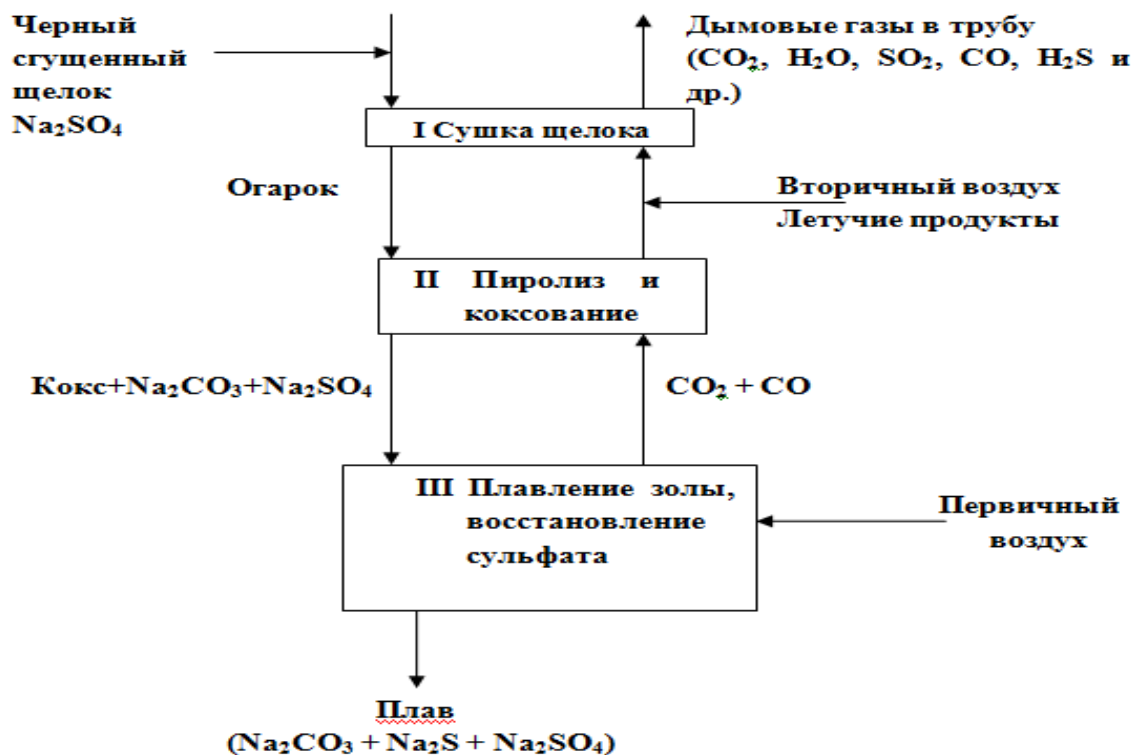
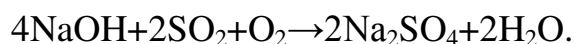
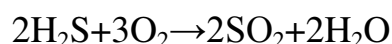
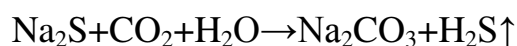
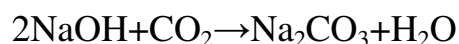
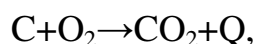


Рис. 11. Схема процессов, происходящих при сжигании сульфатного щелока

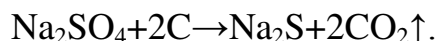
На второй стадии огарок накапливается в нижней части топки и образует «подушку» (слой высотой 2-4 м), на которую воздействует тепло, выделяющееся в третьей стадии. Происходит разложение органической части при недостатке кислорода. Такой процесс называют пиролизом или сухой перегонкой. Продуктами пиролиза являются летучие и горючие продукты: метан, метанол, ацетон, сероводород, меркаптан и др. На образование этих продуктов идёт 50 % углерода и 50 % органической серы, находящихся в щелоке перед сжиганием. Для сгорания летучих веществ в топку СРК подают вторичный воздух. В этот момент карбонизируется натрий, связанный с лигнином и другими компонентами древесины. При пиролизе все углеродсодержащие соединения превращаются в кокс. К началу третьей стадии процесса в виде кокса остается примерно половина углерода, содержащегося в исходном щелоке.

В третьей стадии главные реакции:

1) выжигание кокса:



2) восстановление сульфата:



Эти реакции сопровождаются плавлением минеральных солей – минеральная часть щелока превращается в плав, содержащий Na_2CO_3 , Na_2S и некоторые минеральные примеси. За счет примеси солей в плаве устанавливается эвтектическая точка плавления – около 800°C.

Расход воздуха, необходимый для сгорания кокса, можно определить по формуле:

$$L_{\text{теор}} = 4,31 \left(\frac{32}{12} \cdot C + \frac{16}{2} \cdot H + S - O \right), \frac{\text{кг воздуха}}{\text{кг сухого остатка}},$$

где C, H, S и O – содержание углерода, водорода, серы и кислорода в сухом остатке в %/100.

В СРК есть две зоны подачи воздуха:

- в зону горения кокса подается первичный воздух;
- в верхнюю зону - вторичный воздух, необходимый для сжигания продуктов пиролиза.

При теоретическом расходе воздуха добиться полного сгорания газообразных продуктов невозможно. Поэтому используют некоторый избыток воздуха:

$$\alpha = \frac{L_{\text{практ}}}{L_{\text{теорет}}} = 1,1 \div 1,25,$$

где α – коэффициент избытка воздуха;

$L_{\text{практ}}$ – практический расход воздуха;

$L_{\text{теорет}}$ – теоретический расход воздуха.

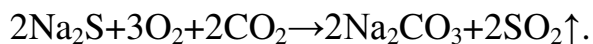
Основная реакция третьей стадии – восстановление сульфата – является эндотермической, т.е. идет с поглощением тепла. Восстановление 1 кг сульфата требует затраты 7140 кДж тепловой энергии. На восстановление сульфата оказывают влияние следующие факторы:

1. Температура. При 800°C реакция идет 3 мин, при 1100 - 4 секунды. Оптимальная температура 1127°C.

2. Соотношение $C:Na_2SO_4$ должно быть не менее 3÷3,5:1. В зону реакции требуется постоянный подвод тепловой энергии для восстановления сульфата и плавления солей. Единственным источником тепла является реакция горения углерода.

3. Необходим тесный контакт между углеродом и сульфатом, что достигается при хорошем перемешивании упаренного щелока, сульфата и уловленной золы в смесителе перед подачей в СРК.

4. Величина избытка воздуха должна быть такой, чтобы в третьей стадии была восстановительная среда, т.е. некоторый недостаток воздуха. Поэтому расход первичного воздуха составляет 60-65 % от общего расхода, а вторичного 35-40 %. При большом избытке воздуха идёт реакция, которая приводит к потере серы с SO_2 :



3.3. Тепловые процессы при сжигании щелоков

Теплотворная способность топлива рассчитывается по формуле Д.И. Менделеева:

$$Q_{c.o.} = 4,19[8100C + 24600H - 2600(O-S)], \text{ кДж/кг},$$

где $Q_{c.o.}$ – теплотворная способность сухого остатка;

C, H, O и S – содержание элементов, %/100.

Теплотворная способность сухого остатка находится в диапазоне 12,6...15,3 МДж/кг и во многом зависит от зольности. Поэтому щелок от варки мягкой целлюлозы (в сухом веществе которого больше минеральных веществ) имеет пониженную теплотворную способность.

Теплотворная способность упаренного щелока зависит от влажности:

$$Q_{\text{уп. щ.}} = Q_{\text{с.о.}}(1 - W/100),$$

где W – влажность упаренного щелока.

Обычно теплотворная способность упаренного щелока составляет 5000-7000 кДж /кг. Если она ниже 6400 кДж/кг, то приходится использовать дополнительное топливо (мазут, газ). Для того чтобы судить об использовании выделяющегося при сгорании щелока тепла составляют тепловой баланс СРК (табл. 1):

Таблица 1

Тепловой баланс СРК

Приход тепла	Расход тепла
Q – тепло горения сухого вещества щелока	Q_1 – тепло испарения воды Q_2 – тепло эндотермических реакций Q_3 – тепло плавления минеральных солей Q_4 – физическое тепло плава Q_5 – неполнота сгорания (уголь в плаве, CO и H ₂ в газах) Q_6 – потери тепла с газами в трубу Q_7 – потери тепла с теплоотдачей Q_8 – тепло на получение пара в котле

Работу СРК можно характеризовать теплотехническим или котельным КПД, который показывает, какая часть тепла пошла на выработку пара:

$$\eta_{\text{кот}} = \frac{Q_8}{Q} \cdot 100.$$

Технологический КПД показывает, какая часть выделившегося тепла используется полезно:

$$\eta_{\text{тех}} = \frac{Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_8}{Q} \cdot 100.$$

Котельный КПД обычно составляет 68...72 %, технологический 89...91 %. На величину теплотехнического КПД влияют затраты тепла на испарение воды из щелока Q_1 и потери тепла с дымовыми газами. Величина потерь тепла с дымовыми газами зависит от их температуры и от коэффициента избытка воздуха: чем больше избыток воздуха, тем больше количество газов, следовательно, тем больше тепла, которое с ними теряется. Количество пара, полученного при сжигании, зависит от степени провара целлюлозы. В среднем оно составляет при производстве:

- целлюлозы высокого выхода – 3,8 т/т;
- жесткой целлюлозы – 4,8 т/т;
- мягкой целлюлозы – 5,4 т/т.

Высокая температура отходящих дымовых газов позволяет получать с паровых котлов-утилизаторов пар повышенного давления 4-6 МПа и даже до 10 МПа (в современных СРК) с температурой перегрева 440-500°C. Такие высокие параметры пара дают возможность пропускать его через турбину с противодавлением, получая дополнительное количество электроэнергии. Если считать, что удельный расход пара для производства 1 кВт·ч составляет 15 кг, то при выработке целлюлозы высокого выхода может быть получено около 250 кВт·ч электроэнергии на 1 т в.с. целлюлозы, а при выработке жесткой и мягкой целлюлозы - 320 и 360 кВт·ч/т соответственно, что покрывает 75-80 % потребности целлюлозного завода.

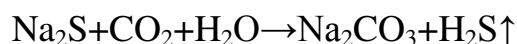
3.4. Технологическая схема отдела сжигания щелоков

СРК является паровым котлом, в топке которого сжигается упаренный щелок. Существует два типа СРК [7]:

- с испарителем (американского типа)
- без испарителей (шведского типа).

Испарители бывают газоконтактными и воздухоконтактными. В газоконтактных испарителях щелок доупаривается перед СРК за счет прямого контакта с горячими дымовыми газами.

Недостатком является выделение из черного щелока дурнопахнущих газов по реакции:



СРК с воздухоконтактным испарителем свободен от этого недостатка (рис. 12).

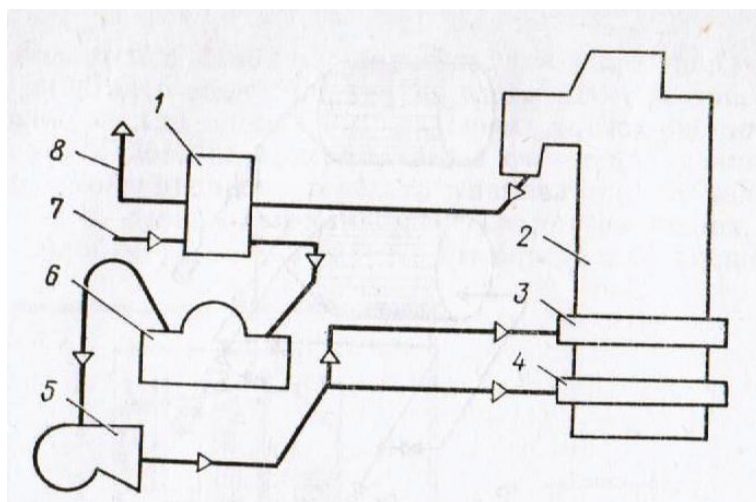


Рис. 12. Схема содорегенерационного агрегата с воздухоконтактным испарителем:

1 – воздухоподогреватель; 2 – топка; 3 – подвод вторичного воздуха;
4 – подвод первичного воздуха; 5 – вентилятор; 6 – воздухоконтактный каскадный испаритель; 7 – подвод свежего воздуха; 8 – отвод газов к электрофильтру

Воздух перед подачей в топку нагревается дымовыми газами СРК в воздухонагревателе до температуры 250-300°C. Затем нагретый воздух пропускается через каскадный испаритель, где его тепло используется для упаривания щелока с 50-55 до 60-65 % сухого вещества. Одновременно окисляется содержащийся в щелоке сульфид. Недостатком этой схемы является увлажнение поступающего в топку воздуха. Дымовые газы после СРК с таким испарителем содержат в 10 раз меньше дурнопахнущих соединений, чем при использовании газоконтактных испарителей.

В настоящее время наибольшее распространение получила шведская схема СРК без использования испарителей. В этом случае щелок выпаривается на выпарных станциях, оснащенных суперконцентраторами до концентрации 70-85 %. Дымовые газы после СРК проходят двухступенчатую очистку: в сухих электрофильтрах и мокрых скрубберах. Схема СРК шведского типа представлена на рис. 13.

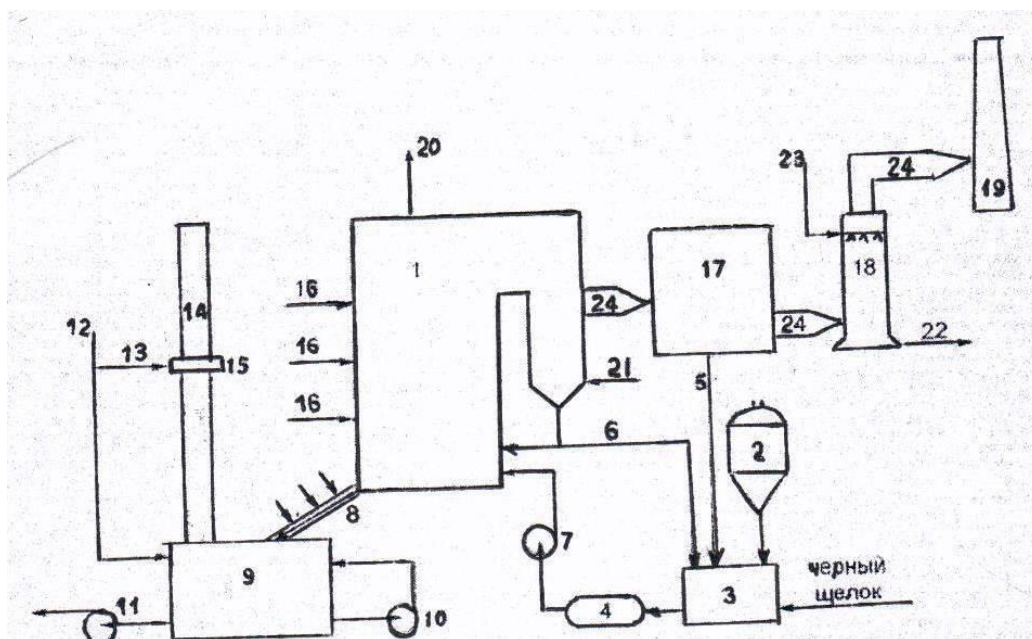


Рис. 13. Схема СРК без испарителей:

1 – СРК; 2 – бункер Na_2SO_4 ; 3 – турбосмеситель; 4 – теплообменник;
 5 – унос из электрофилтра; 6 – унос с экономайзера; 7 – насос для подачи щелока в СРК; 8 – летка для стекания плава из СРК; 9 – растворитель плава; 10 – циркуляционный насос; 11 – насос для зеленого щелока;
 12 – подача слабого белого щелока; 13 – слабый белый щелок на орошение скруббера; 14 – труба для паров и газов; 15 – скруббер; 16 – подача воздуха в СРК; 17 – электрофилтр; 18 – мокрый скруббер; 19 – дымовая труба;
 20 – пар на турбины; 21 – питательная вода в водотрубный котел;
 22 – стоки; 23 – раствор на спрыск; 24 – дымососы

Топка СРК представляет собой шахту прямоугольной формы высотой от 10 до 30 метров. Стенки и под топки экранированы трубками парового котла. По высоте топка делится на две зоны: окислительную и восстановительную.

Восстановительная зона включает горн, заполненный плавом и огарком (до уровня сопел первичного воздуха), и газовое пространство (между соплами первичного и вторичного воздуха).

В восстановительной зоне недостаток кислорода и высокие температуры 1100-1200 °С.

Окислительная зона занимает пространство от сопел вторичного воздуха до фестонного (расположенного прямо над топкой) пучка труб парового котла.

СРК работает с коэффициентом избытка воздуха $\alpha=1,1\dots1,2$. Первичный воздух (60-70 % от общего) подается в топку вентилятором или воздуходувкой. Подогрев воздуха осуществляется в особом паровом калорифере или в воздушном экономайзере. Черный щелок с концентрацией 70÷85 % поступает в смеситель, где перемешивается с сульфатом, золой и уносом. Полученная вязкая смесь нагревается в теплообменнике до температуры 115÷135°C (чем выше концентрация щелока, тем выше температура). Растворение в щелоке золы и сульфата, а также нагревание снижает вязкость щелока и облегчает подачу в топку. По способу подачи имеется два типа топок:

- щелок подается струей на боковые поверхности. По мере подсушки огарок падает вниз на под топки;
- щелок поступает в топку в виде мелких капель.

В любом из этих типов топок щелок мгновенно превращается в огарок и образует «подушку» высотой 2-4 м. Пиролиз начинается уже при сушке щелока, в результате этого углеродсодержащие вещества превращаются в кокс. При температуре 1100-1200°C в восстановительной зоне СРК кокс выгорает, а для горения кокса в топку через специальные окна в стенках топки подают первичный воздух. В этой же зоне идет восстановление сульфата до сульфида. Для реакции нужна восстановительная среда (недостаток кислорода), поэтому зона называется восстановительной.

В верхнем слое «подушки» для сжигания кокса и дожигания горючих газообразных продуктов реакции в топку подают вторичный воздух. Иногда вторичный воздух подают в две зоны – верхнюю (верхнюю зону называют зоной третичного воздуха) и нижнюю. Начиная с зоны вторичного воздуха, в топке избыток кислорода. Поэтому зону называют окислительной.

Конечным продуктом сгорания щелока является сульфатный плав, который содержит 70÷80 % Na_2CO_3 , 15÷20 % Na_2S , 1-4 % невосстановленного Na_2SO_4 . Из других натриевых соединений в небольшом количестве присутствует Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaCl (примесь в сульфате, загружаемом в печь), силикаты, хроматы и алюминаты (результат побочных реакций плава с материалами футеровок топок). Кроме того, в плав могут попасть мелкие частички невыгоревшего угля.

Плав растворяют слабым белым щелоком и получают зеленый щелок, который направляется на каустизацию. Состав зеленого щелока отличается от состава плава тем, что в нем имеется небольшое количество NaOH (за счет

слабого белого щелока). Степень восстановления сульфата ($\frac{Na_2S}{Na_2S+Na_2SO_4}100$) определяют по данным анализа белого щелока.

Однако при растворении плава соотношение между Na_2S и Na_2SO_4 не меняется. Степень восстановления на современных предприятиях превышает 92 %, а на заводах, которые сжигают черный щелок с высокой исходной концентрацией (70-85 %), степень восстановления возрастает до 96-99 %.

Плав собирается на поду топки, а затем через отверстие в стенке и по стальной полой лётке стекает в растворитель плава. Растворитель представляет собой закрытый стальной бак, снабженный вертикальной рамной мешалкой, вращающейся с частотой 0,5-0,6 с⁻¹. Днище растворителя для предохранения истирания делают двойным, а боковые стенки защищают от преждевременной коррозии тонким слоем щелочеупорного цемента. К верхней кромке растворителя присоединяется трубопровод для отвода в атмосферу газов и паров, выделяющихся при растворении плава. Для глушения треска, возникающего при попадании раскалённого плава в щелок, устанавливают небольшой циркуляционный насос, который непрерывно подает зеленый щелок на струю плава, разбивая ее и заглушая треск. Иногда для глушения шума дополнительно вводят пар.

Распределение температур в топке в зоне:

- горения кокса 1100-1200°C;
- нижнего вторичного дутья 700°C;
- пароперегревателя 600°C;
- водяного экономайзера 450-500°C.

Дымовые газы отдают тепло воде, циркулирующей в трубках парового котла, затем охлаждаются в экономайзере (аппарат для нагрева питательной воды перед ее поступлением в паровой котел) до температуры 150-180°C и идут в электрофильтр, а далее в мокрый скруббер, где они нагревают щелочной раствор, который затем охлаждается в теплообменнике и направляется в растворитель плава. Охлажденные до температуры 60-80°C газы уходят в дымовую трубу.

Содорегенерационные котлоагрегаты без каскадного испарителя имеют существенные преимущества перед СРК с испарителем:

- они проще и экономичнее. Расход тепла на испарение влаги в 6-корпусной выпарной станции в 4-5 раз ниже, чем в каскадном испарителе;

- хорошо сочетаются с мокрыми скрубберами, которые снижают унос после электрофильтров на 80-90 %, абсорбируют 90-95 % серосодержащих газов, снижают потери тепла с дымовыми газами.

К недостаткам можно отнести удорожание выпарной станции, необходимость усиления хвостовой части СРК, увеличение нагрузки на электрофильтр.

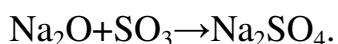
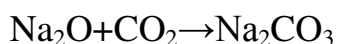
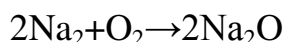
3.5. Дымовые газы СРК, их состав и очистка

Дымовые газы СРК содержат унос – твердые частички размером от 1 до 30 мкм. Концентрация уноса в дымовых газах 3-9 г/м³. На 1 т целлюлозы образуется около 8000 м³ дымовых газов, с которыми уходит около 80 кг Na₂SO₄. В составе уноса 70-85 % Na₂SO₄, 10-15 % Na₂CO₃, 4-5 % сажи. Унос загрязняет атмосферу, зашлаковывает трубы парового котла, нарушает режим работы СРК. Из-за уноса имеют место значительные потери щелочи и серы при сжигании щелоков. Наряду с твердыми частичками в дымовых газах присутствуют газообразные соединения – SO₃, SO₂, H₂S, меркаптаны, с которыми теряется сера. Основной причиной появления уноса является механическое увлечение твердых частиц горячими дымовыми газами, а не происходящие в СРК химические реакции, в результате которых образуются возгоняющиеся вещества (химический унос).

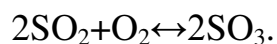
Химический унос натриевых солей обусловлен диссоциацией карбоната натрия при температурах выше 1000°С с образованием элементарного натрия:



В хвостовой части агрегата происходит конденсация паров, и в результате реакций с компонентами дымовых газов возникает мелкодисперсная зола, которая частично осаждается в дымоходах и зольниках, а частично уходит в трубу. В летучей золе основными компонентами являются карбонат и сульфат, появляющиеся за счет следующих реакций:



Присутствие в дымовых газах триоксида серы (SO₃) является результатом окисления диоксида серы (SO₂) при температурах 400-600°С при избытке кислорода:



Реакция образования триоксида серы обратима, но при избытке кислорода равновесие сильно сдвинуто вправо.

Для очистки газов применяют электрический и мокрый методы. Электрическая очистка от пылевидных частиц производится в многопольных электрофильтрах при скоростях газа 1 м/с с эффективностью 96-99 %. Мокрая очистка осуществляется в мокрых скрубберах, которые орошаются водным раствором NaOH или Na₂CO₃. Щелочной раствор поглощает серосодержащие газы (H₂S, SO₂, меркаптаны). Дымовые газы охлаждаются в скруббере до температуры ниже точки росы (60-80°C при атмосферном давлении). Тепло конденсации идет на нагревание скрубберного раствора, который охлаждается в теплообменнике, нагревая воду, направляемую затем на технологические цели. После теплообменника скрубберный раствор используется для растворения плава, а дымовые газы выбрасываются в атмосферу.

Глава 4. КАУСТИЗАЦИЯ ЩЕЛОКА И РЕГЕНЕРАЦИЯ ИЗВЕСТИ

4.1. Общие сведения о каустизации. Основные факторы процесса

После растворения плава в слабом белом щелоке образуется зеленый щелок – цвет ему придают незначительные примеси соединений железа. Концентрация общей титруемой щелочи в зеленом щелоке 115-140 г/л в единицах Na_2O .

Состав зелёного щелока (в г/л в ед. Na_2O):

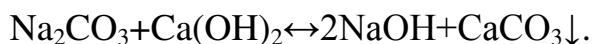
Na_2CO_365-85;

Na_2S20-25;

NaOH10-15;

Na_2SO_41-3.

Основной компонент зеленого щелока (Na_2CO_3) плохо растворяет лигнин, поэтому задачей процесса каустизации является перевод карбоната натрия в активный NaOH . Реакция каустизации обратима и никогда не доходит до конца, так как в обеих частях уравнения реакции присутствуют плохо растворимые вещества ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaCO_3):



Результат реакции оценивают степенью каустизации – отношением эквивалентных концентраций гидроксида натрия к сумме гидроксида и карбоната в полученном белом щелоке:

$$K = \frac{NaOH}{NaOH + Na_2CO_3} \cdot 100.$$

Теоретически при каустизации содового раствора (без примесей) возможна степень каустизации 99 %. На практике степень каустизации много ниже и составляет 75-88 %.

Основные факторы процесса каустизации:

- температура;
- концентрация;
- состав раствора (присутствие посторонних ионов);
- относительное количество извести, взятой для реакции.

Температура реакции мало влияет на равновесную степень каустизации. Однако увеличение температуры снижает продолжительность реакции. Поэтому в производственных условиях стремятся вести процесс при достаточно высоких температурах (около 100°C).

Увеличение концентрации раствора ускоряет реакцию, но снижает равновесную степень каустизации чистых содовых растворов. При каустизации производственного зеленого щелока получены аналогичные результаты, но величина степени каустизации более низкая из-за влияния посторонних соединений (Na_2S , Na_2SO_4 и др.) Среди этих соединений наибольшее отрицательное воздействие на степень каустизации оказывает Na_2S . Это значит, что щелок с высокой сульфидностью будет каустизироваться с меньшей степенью каустизации, чем щелок с низкой сульфидностью.

Количество извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ оказывает значительное влияние на процесс. Увеличение расхода извести благоприятствует каустизации и ускоряет процесс, однако при этом увеличивается масса шлама (CaCO_3), что создает трудности, связанные с его отделением. Поэтому избыток извести выше 10 % сверх теоретического расхода нежелателен.

4.2. Техника каустизации

Каустизация в промышленных условиях включает следующие технологические операции [8]:

- 1) отделение зеленого щелока от шлама (осветление зеленого щелока);
- 2) гашение извести зеленым щелоком (получение реакционной смеси);
- 3) очистку реакционной смеси от песка, камней, недожога извести);
- 4) завершение каустизации реакционной смеси (получение смеси белого щелока и шлама);
- 5) отделение белого щелока от шлама;
- 6) промывку шлама белого и зеленого щелоков (получение слабых щелоков).

Технологическая схема отдела каустизации представлена на рис. 14. Зеленый щелок из растворителя плава поступает в осветлитель, для удаления так называемого «черного шлама» - твердых частиц, содержащих сульфиды, сульфаты и силикаты железа, марганца, алюминия. Эти частицы имеют зелено-бурый цвет и определяют цвет самого щелока. Концентрация шлама 3-5 кг/м³. Черный шлам затрудняет последующие технологические операции. Отделяют его от зеленого щелока методом отстаивания, используя для этого одноярусные отстойники. Осветленный крепкий зеленый щелок из отстойника направляют на гашение извести в гаситель-классификатор.

В гасителе-классификаторе происходит реакция между измельченной после известерегенерационной печи извести (CaO) и осветленным зеленым щелоком. Эту реакцию называют гашением извести:

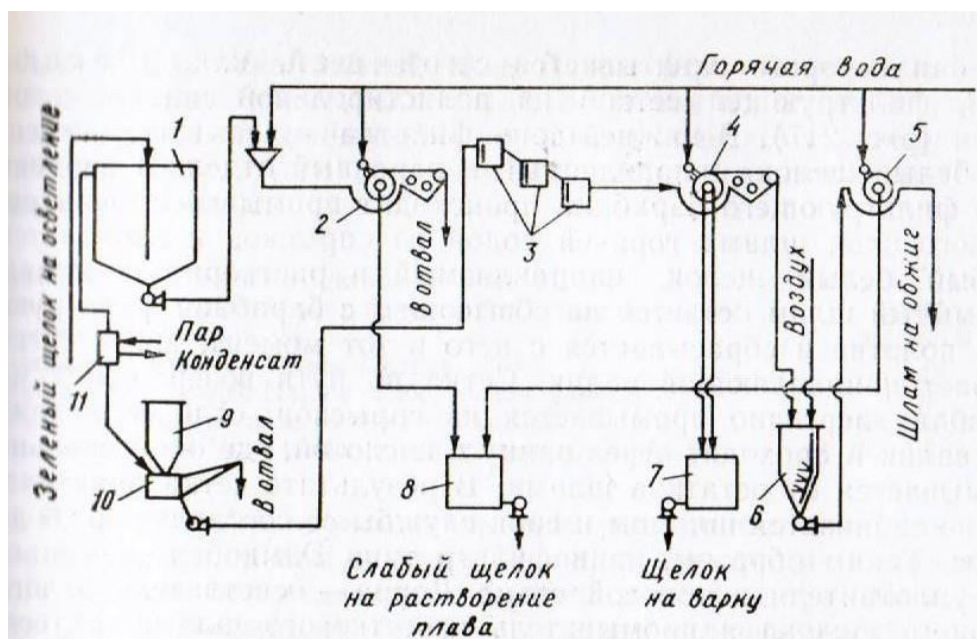
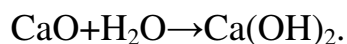


Рис. 14. Технологическая схема отдела каустизации:

1 – осветлитель зеленого щелока; 2 – фильтр со сходящим полотном для промывки черного шлама; 3 – каустизаторы; 4 – фильтр со сходящим полотном для отбора крепкого белого щелока; 5 – вакуум-фильтр; 6 – бункер шлама; 7 – бак крепкого белого щелока; 8 – бак слабого белого щелока; 9 – бункер извести; 10 – гаситель-классификатор; 11 – подогреватель щелока

Полученное известковое молоко очищается от песка и мелких камней в классификаторе и направляется в батарею из нескольких каустизаторов, работающих последовательно. Реакция каустизации начинается во время гашения извести и продолжается в каустизаторах, которые обогреваются паром и рассчитаны на время пребывания суспензии 1,5-3 часа. Каустизаторы снабжены мешалкой. Температура в первом каустизаторе 90°C, в последнем 100-102°C.

Из каустизаторов выходит суспензия шлама в белом щелоке концентрацией 10-12 %, а белый щелок для варки целлюлозы должен содержать не более 50 мг/л взвесей. Для отделения шлама применяют методы отстаивания и фильтрации. Сейчас более распространены аппараты, работающие с использованием метода фильтрации жидкости. Широкое распространение получили фильтры со сходящим полотном (Эймко-Белт) (рис. 15). Фильтр состоит из вращающегося перфорированного барабана, поверх которого натянута полипропиленовая ткань. Барабан погружен в ванну. Полипропиленовая ткань выходит за пределы барабана в особую ванну, где она промывается водой, а иногда соляной кислотой. Это

позволяет поддерживать ткань в чистом состоянии. В двух зонах барабана поддерживается вакуум. В нижней зоне происходит фильтрация крепкого щелока и на полотне формируется папка (слой) шлама. В верхней зоне идет промывка шлама горячей водой. Получаемый при этом фильтрат содержит 60-70 г/л активной щелочи и его обычно присоединяют к крепкому щелоку, увеличивая выход белого щелока. Преимуществом фильтров Эймко-Белт является небольшие габариты, недостатком – некоторая сложность в эксплуатации.

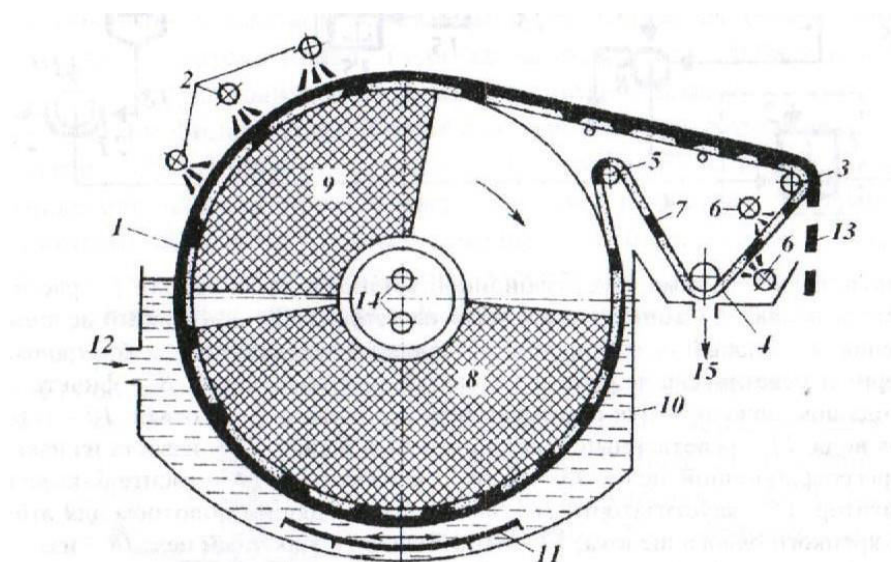


Рис. 15. Двухзонный вакуум-фильтр Эймко-Белт:

1 – барабан; 2 – спрыски; 3 – сетководущий валик; 4 – направляющий валик; 5 – натяжной валик; 6 – спрыски для промывки и продувки сетки; 7 – сетка из синтетической ткани; 8 – нижняя вакуумная зона; 9 – верхняя вакуумная зона; 10 – ванна; 11 – мешалка; 12 – вход суспензии; 13 – сход промытого шлама; 14 – отвод фильтрата из зон 8 и 9; 15 – отвод промытой воды

После фильтрации шлам идет в бункер, а затем на окончательную промывку перед обжигом. Отделенный от зеленого щелока черный шлам промывается на фильтре со сходящим потоком и вместе с отходами гасителя-классификатора идет в отвал. Полученный при промывке черного шлама слабый зеленый щелок вместе со слабым белым щелоком, полученным в результате окончательной промывки шлама белого щелока, идет на растворение плава.

Технико-экономические показатели работы отдела каустизации:

- Расход извести 85 % CaO кг/т в.с.целлюлозы.....250...270
- Количество шлама, кг/т в.с. целлюлозы.....420...490
- Выход белого щелока, % от зеленого.....75...88

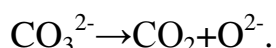
- Расход пара, т/т в.с. целлюлозы.....0,15...0,20
- Расход горячей воды, м³/т в.с. целлюлозы.....3...4

4.3. Регенерация извести из шлама

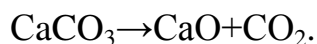
При каустизации зеленого щелока на 1 т в.с. целлюлозы образуется около 500 кг шлама (CaCO_3). Поэтому все современные предприятия регенерируют известь из шлама по реакции: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ и возвращают CaO на каустизацию. Такая регенерация является экономически эффективной и экологически оправданной. Для получения извести из шлама и известняка применяются известерегенерационные печи, в которых за счет сжигания топлива (расход тепла на обжиг составляет 3170 кДж на 1 кг CaO) создается определенный температурный режим со следующими тепловыми зонами:

1. Зона сушки ($t=45-200^\circ\text{C}$). В этой зоне материал, поступающий в печь, нагревается. Благодаря этому уменьшается вязкость воды. При температуре выше 100°C происходит усиленное испарение воды, сухость шлама увеличивается. При содержании влаги 20-25 % шлам превращается в твердые куски, а при влажности 10 % прочность кусков падает, и при контакте с цепями куски могут измельчаться в пыль.

2. Зона нагрева ($t=200-850^\circ\text{C}$). В этой зоне удаляется вся влага, в том числе и кристаллическая вода из оксидов, содержащихся в шламе. Происходит связывание полуторных оксидов в следующие соединения $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $2 \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. При температуре 600°C начинается распад ионов CO_3^{2-} :



3. Эта реакция идет на поверхности кристалла в активных центрах. По мере роста температуры начинает идти реакция:



4. Зона обжига ($t=850-1200^\circ\text{C}$). С увеличением температуры ускоряется разложение CaCO_3 . Появляющиеся CaO и CO_2 образуют поверхности раздела, возникает слой CaO , состоящий из кристаллов размером 0,03-0,3 мкм. С увеличением толщины слоя с ростом температуры происходит укрупнение кристаллов.

5. Зона охлаждения ($t=1200-1000^\circ\text{C}$). Предварительное охлаждение происходит за счет контакта материала с вторичным воздухом и с охлаждаемой воздухом футеровкой. Время пребывания материала в зонах 2,5-4 часа, в том числе в зоне обжига 1,5-2 часа.

Для обжига извести используются вращающиеся известерегенерационные печи (ИРП), представляющие собой стальной цилиндр, диаметром 2,6-3,5 м, длиной 40-110 м. Внутри печь имеет обмуровку из жаростойкого бетона (в зоне сушки) и огнеупорного кирпича (в остальных зонах). Во избежание налипания шлама на стенки в загрузочном конце печи в футеровку заделаны концами висячие металлические цепи. Они при вращении печи со скоростью 0,5-2 об/мин сбивают ударами о стенки налипшие комья. Цепи набирают на себя пастообразный шлам, увеличивая поверхность соприкосновения с газами и ускоряют сушку шлама. Для передвижения материала от холодного к горячему концу печи предусмотрен уклон 2-4°. Режим обжига поддерживается за счет сжигания газа или мазута. Печь оборудована устройствами для окончательного охлаждения извести, улавливания уноса и мокрой очистки дымовых газов, а также системой конвейеров для транспортировки материала на обжиг и готовой продукции на каустизацию.

На рис. 16 представлена схема отдела регенерации извести из шлама. Шлам после промывки направляется в печь. К нему добавляют свежий известняк для восполнения потерь извести. После обжига в печи известь идет на охлаждение, либо в рекуператор, встроенный в горячий конец печи, либо в барабанный холодильник извести. Охлажденная известь ($t=150-200^{\circ}\text{C}$) транспортируется в бункеры отдела каустизации.

Дымовые газы из печи поступают в пыльную камеру, где улавливается за счет снижения скорости около 50 % уноса. Далее газы идут на мокрую очистку (эффективность 97 %) в скруббер Вентури. Очищенные газы выбрасываются в атмосферу, а горячая вода поступает на очистку отстаиванием.

Глава 5. КРУГОВОРОТ ХИМИКАТОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

5.1. Потери щелочи и серы в производственном цикле

Производство сульфатной целлюлозы – процесс с замкнутой системой регенерации химикатов. После каустизации затраченная на варку активная щелочь снова возвращается в процесс в виде белого щелока. Но всю щелочь вернуть в производство не удастся, часть ее теряется. Эти потери возмещают добавкой свежих химикатов – сульфата (Na_2SO_4) и соды (Na_2CO_3).

Потери щелочи бывают случайными и технологически неизбежными. Случайные происходят из-за утечек, переливов щелока, при чистке и промывке оборудования. Их можно полностью устранить путем правильной организации труда. Технологически неизбежные потери полностью устранить невозможно, но необходимо стремиться свести их к минимуму.

Сумма потерь щелочи при наличии эффективной улавливающей аппаратуры составляет от 20 до 40 кг Na_2SO_4 /т целлюлозы. Технологически неизбежными являются следующие потери:

1. При сдувах и выдувке (с брызгами щелокоуловителя) – 0,4 кг Na_2SO_4 /т.
2. При промывке (с промытой массой) – 8-10 кг Na_2SO_4 /т.
3. При счерпывании мыла (натриевые соли смоляных и жирных кислот) – 10 кг Na_2SO_4 /т.
4. При выпарке (с перебросом щелока и пены, с конденсатами) – 1,2 кг Na_2SO_4 /т.
5. С уносом из топок СРК – 5-8 кг Na_2SO_4 /т.
6. При каустизации (с промытым известковым шламом) – 7-10 кг Na_2SO_4 /т.

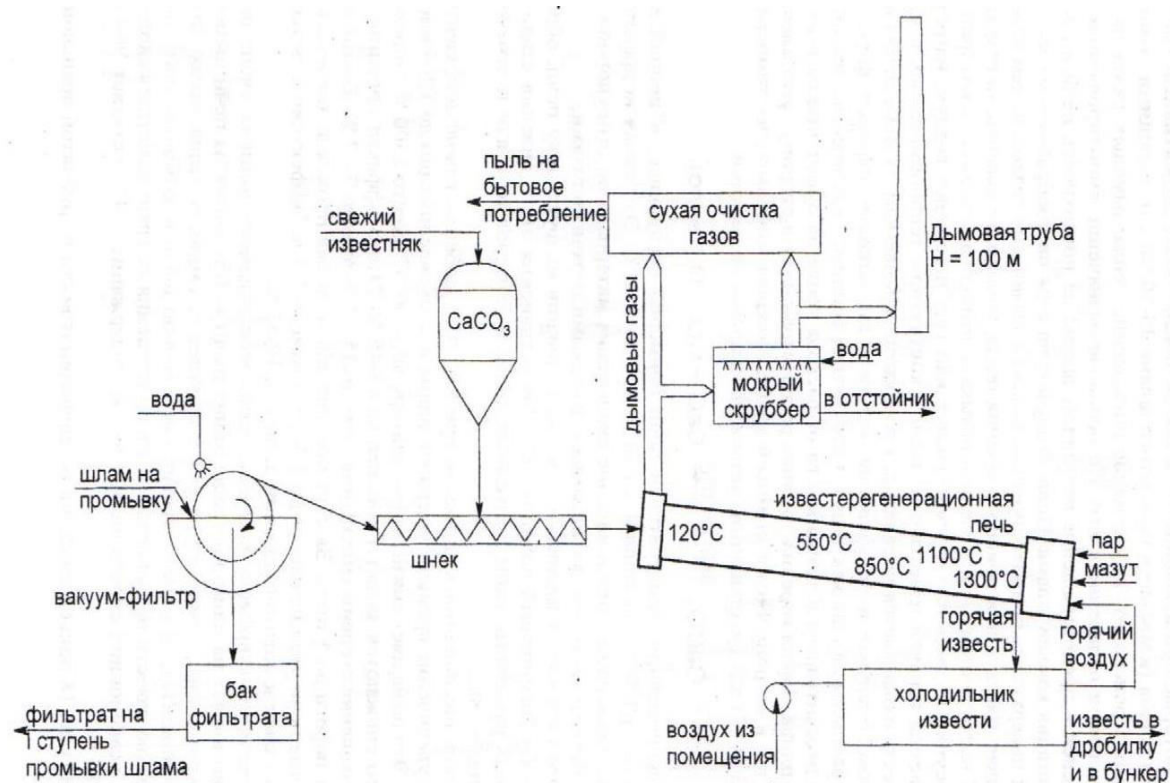


Рис. 16. Схема отдела регенерации извести

Потери щелочи с сульфатным мылом могут быть значительно снижены, если на заводе производится разложение сульфатного мыла серной кислотой. В этом случае значительная часть потерь возвращается обратно в баки щелоков перед выпаркой. Потери щелочи с уносом из СРК могут быть минимизированы путем установки электрофильтров. Поскольку в производственном процессе щелочь находится в постоянном кругообороте, т.е. после цикла регенерации химикатов снова возвращается на варку, принято составлять круговой баланс щелочи, рассчитанный на 1 т целлюлозы в кг всей Na_2O . Круговой баланс щелочи показывает не только безвозвратные потери, восполняемые добавкой сульфата, но и все количества щелочи, циркулирующие в производственном цикле. На рис. 17 представлен круговой баланс щелочи (по данным проф. Ю.Н.Непенина) для завода, вырабатывающего целлюлозу средней жесткости.

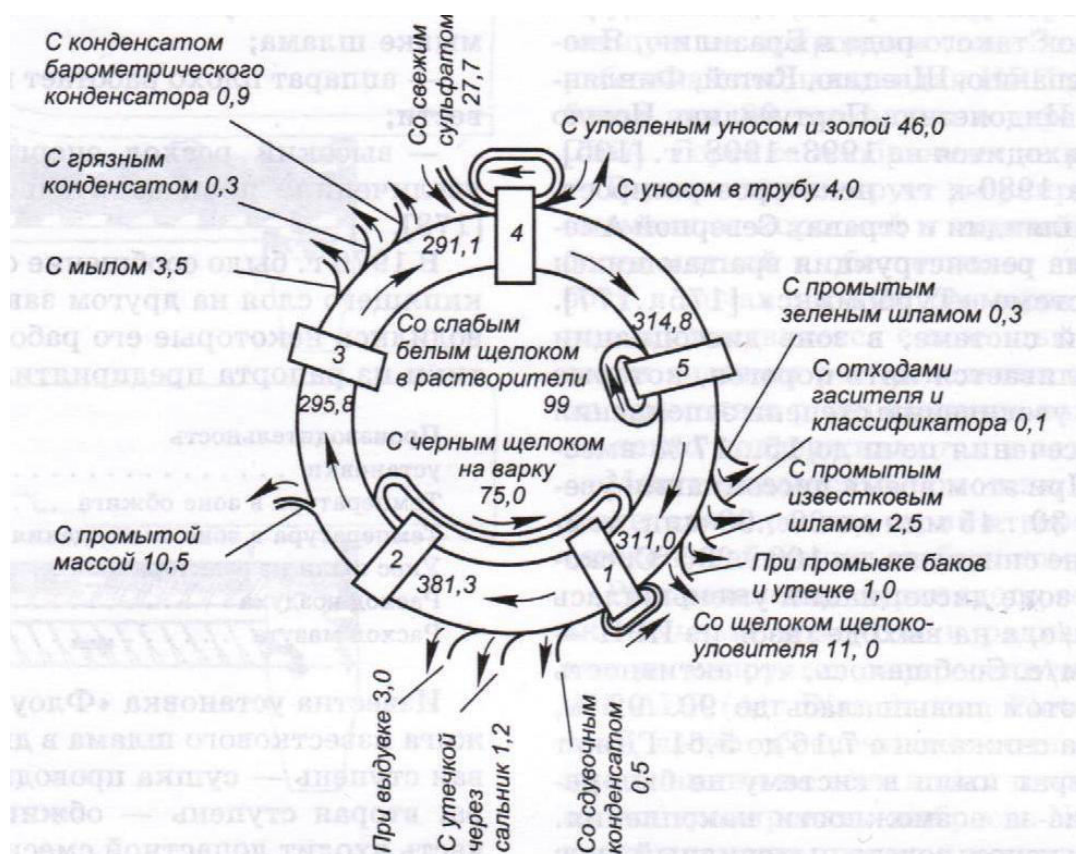


Рис. 17. Баланс щелочи по цехам завода сульфатной целлюлозы (кг всей Na₂O/т в.с. целлюлозы): 1 – варочный; 2 – промывной; 3 – выпарной; 4 – содорегенерационный; 5 – каустизационный

Для характеристики относительной величины потерь щелочи и расхода свежих химикатов существует понятие степень регенерации щелочи:

$$R_A = 100 - \frac{n}{N} \cdot 100,$$

R_A – степень регенерации щелочи, %,

где n – потери щелочи или расход свежих химикатов, кг всей Na₂O/т;

N – количество щелочи, поступающее в котел с белым щелоком, кг всей Na₂O/т.

Степень регенерации щелочи показывает, какая ее часть по отношению к количеству, загруженному в котел, возвращается после регенерации на варку. На современных предприятиях степень регенерации щелочи 92-97 %. В рассмотренном примере (рис 17) минимальные потери щелочи составляют 27,7 кг Na₂O/т. При производстве сульфатной целлюлозы средней жесткости из древесины хвойных пород в котел с белым щелоком поступает около 311 кг Na₂O /т. Степень регенерации щелочи в этом случае будет равна:

$$R_A = 100 - \frac{n}{N} \cdot 100 = 100 - \frac{27,7}{311} \cdot 100 = 91,1 \, \%.$$

Удельный расход 95 % сульфата составит:

$$311 \cdot (100-91,1):100 \cdot (142:62) \cdot (100:95) \sim 67 \text{ кг/т.}$$

Заводы, вырабатывающие мягкую целлюлозу, при той же степени регенерации будут иметь более высокий расход свежего сульфата, так как при производстве такой целлюлозы удельный расход свежих химикатов выше.

На передовых предприятиях, имеющих эффективно работающее оборудование для промывки целлюлозы и надежную улавливающую аппаратуру, удельные расходы сульфата очень низкие – 20-30 кг на 1 т жесткой целлюлозы.

В производстве сульфатной целлюлозы потери щелочи возмещаются сульфатом. Поэтому в технологическом цикле вместе со щелочью циркулирует сера. После восстановления сульфата в топке СРК образуется сульфид натрия. Потери серы в производственном цикле восполняются также добавкой сульфата. В сульфате содержание эквивалентных количеств серы и щелочи одинаково ($S:Na_2O=1:1$). Поэтому потери щелочи и серы по абсолютной величине (в пересчете на сульфат) равны между собой. Но по относительной величине (т.е. по отношению к количествам серы и щелочи, циркулирующим в цикле регенерации химикатов) потери серы всегда больше, чем потери щелочи. Причина этого заключена в том, что на некоторых участках производства (при выпарке, сжигании щелоков) часть серы теряет связь со щелочью и образуются натриевые соединения, не содержащие серы, - Na_2CO_3 , $NaOH$, а также серосодержащие газы – H_2S , SO_2 , CH_3SH , не содержащие натрия. Чем больше разница между относительными потерями серы и щелочи, тем меньше сернистых соединений содержит белый щелок, тем ниже его сульфидность. На рис. 18 представлен баланс серы (в кг серы на 1 т в.с. целлюлозы) по цехам сульфатцеллюлозного завода:

На участке от каустизации до счерпывания мыла относительные потери серы могут лишь немного превысить относительные потери щелочи. Наибольшие потери серы происходят при выпарке и сжигании щелоков, когда образуются летучие вещества – сероводород, сернистый газ,

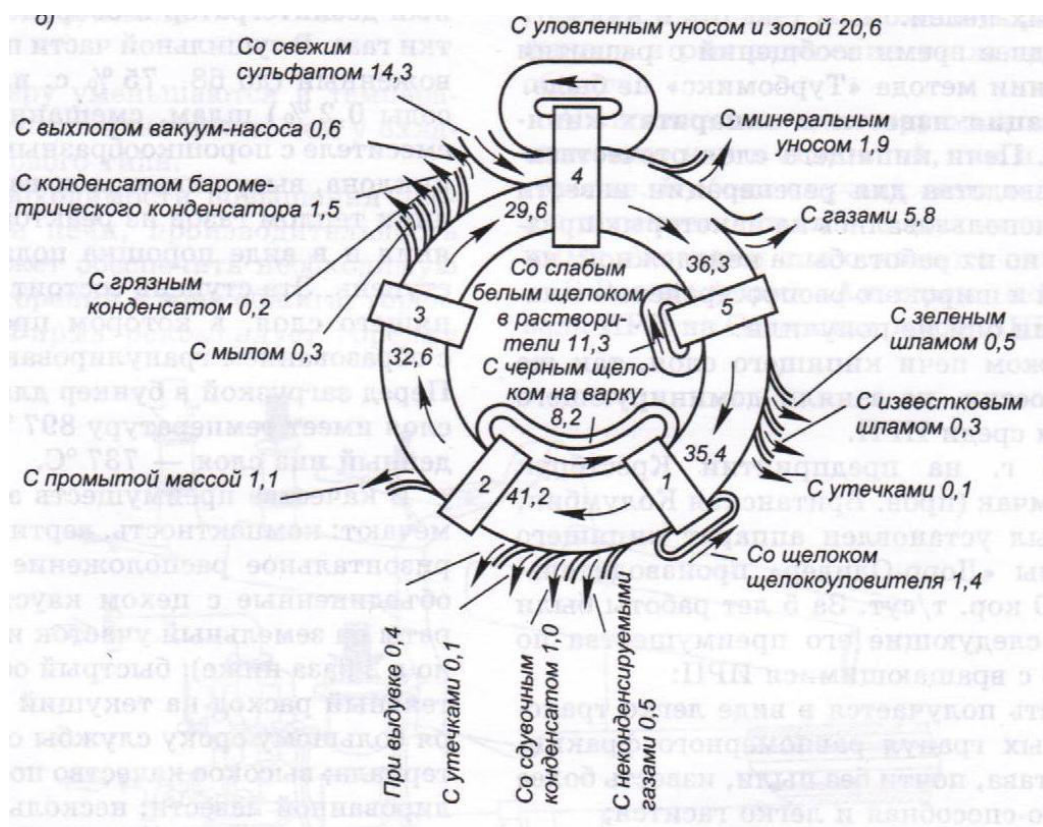
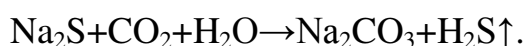
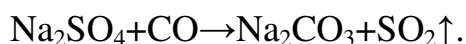


Рис. 18. Баланс серы по цехам сульфат-целлюлозного завода (1 кг всей серы на 1 т в.с. целлюлозы): 1 – варочный; 2 – промывной; 3 – выпарной; 4 – содорегенерационный; 5 – каустизационный

меркаптаны и органические сульфиды. Особенно велики потери серы при сжигании щелоков. В первой стадии сжигания – сушки щелока - в результате карбонизации сульфида образуется сероводород:



Во время пиролиза огарка выделяются значительные количества других сернистых соединений – меркаптанов, органических сульфидов, которые затем сгорают до SO_2 и SO_3 . Летучие продукты могут появляться и на третьей стадии процесса за счет реакции разложения сульфата:



Кроме того, сера теряется из-за уноса твердых частиц из СРК в виде Na_2SO_4 .

Для характеристики относительных потерь серы служит понятие степень регенерации серы:

$$R_S = 100 \frac{m}{M} \cdot 100,$$

где R_S – степень регенерации серы, %;

m – потери серы в кг серы (или Na_2SO_4);

M – количество серы в белом щелоке, поступающем на варку в тех же единицах.

Сумма потерь серы на заводах колеблется от 10 до 25 кг S/т, а степень регенерации серы от 60 до 90%.

Зная R_A и R_S , можно найти абсолютные потери щелочи и серы:

$$n = \frac{100 - R_A}{100} \cdot N,$$

$$m = \frac{100 - R_S}{100} \cdot M.$$

Эти величины, выраженные в единицах сульфата, должны быть равны между собой:

$$(100 - R_S) \cdot M = (100 - R_A) \cdot N$$

Отсюда можно найти эквивалентное отношение количеств серы и щелочи в белом щелоке:

$$\frac{S}{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{M}{N} = \frac{100 - R_A}{100 - R_S}$$

Отношение $S:\text{Na}_2\text{O}$ дает возможность судить о сульфидности белого щелока, но не вполне точно выражает сульфидность. Необходимо в формулу ввести поправки. Так, в числителе должна присутствовать не вся сера, а только Na_2S , поэтому выражение в числителе нужно умножить на степень восстановления P . А знаменатель для перехода к активной щелочи (от всей щелочи) надо умножить на степень активности A . Тогда выражение для сульфидности белого щелока через степени регенерации серы и щелочи будет иметь следующий вид:

$$C = \frac{P(100 - R_A)}{A(100 - R_S)}.$$

Формула показывает, что при высокой степени регенерации щелочи (более 90%) получить щелок нормальной сульфидности (около 30 %) можно, лишь обеспечив высокую степень регенерации серы (более 65 %). Например, при степени регенерации щелочи 90 % и сульфидности 30 % степень регенерации серы должна быть 66 %.

Поскольку наибольшие потери серы происходят при сжигании щелоков, то улучшить степень регенерации серы можно за счет сокращения потерь серы в содорегенерационном отделе. Упаривание щелоков перед сжиганием до высокой концентрации (70-85 %) в значительной степени меняет механизм горения щелока – большая часть серы остается в плаве и

существенно сокращается образование летучих сернистых соединений. Установка за содорегенерационными агрегатами электрофильтров и мокрых скрубберов также улучшает степень регенерации серы. Применение этих мер часто приводит к увеличению сульфидности белого щелока свыше 40 %, что нежелательно для варочного процесса. Есть несколько способов уменьшения сульфидности. Один из них заключается в сокращении расхода свежего сульфата и частичной замене его содопродуктами. Таким образом, увеличение степени регенерации химикатов (щелочи и серы) имеет как экономический смысл (снижается расход свежих химикатов), так и экологическое значение, так как резко сокращается количество дурнопахнущих выбросов, вызывающих отравление окружающего воздуха.

5.2. Обезвреживание дурнопахнущих сернистых соединений

На различных этапах производства сульфатной целлюлозы (при варке, выпарке, сжигании щелоков) образуются токсичные летучие сернистые соединения: сероводород, метилмеркаптан, диметилсульфид, диметилдисульфид. Они уходят из производственного цикла с газами и конденсатами и загрязняют природу.

На многих предприятиях концентрация дурнопахнущих серосодержащих газов превышает допустимую санитарную норму. Летучие сернистые соединения, содержащиеся в газовых выбросах сульфат-целлюлозных заводов, разносятся на значительное расстояние вокруг предприятий, а сдувочные и выпарные конденсаты, содержащие сероводород, метанол и метилсернистые соединения, попадают в водоемы, создают угрозу для жизни рыб и людей, поскольку ухудшают качество питьевой воды.

Причина появления вредных летучих соединений заключается в химических реакциях, происходящих при варке целлюлозы, между метоксильными группами лигнина и сульфидной серой. В результате этих реакций и образуются метилсернистые соединения, сероводород, метанол, которые выделяются из щелока при сдувках, выдувках, а также при промывке целлюлозы, выпаривании и сжигании отработанного щелока.

Большинство заводов, вырабатывающих сульфатную целлюлозу, для сбора дурнопахнущих конденсатов и газов имеют закрытые колодцы. Газы из сборников дурнопахнущих вод направляются на обезвреживание, а вода – на дезодорационные установки.

Уничтожение дурнопахнущих газов может быть достигнуто путем сжигания, обработки хлором, отбельными растворами, окисления воздухом, абсорбции водой, щелоком или другими поглотителями.

Обработка дурнопахнущих газов хлорной водой или отбельным раствором разрушает летучие сернистые соединения. Однако использование хлора на многих предприятиях прекращено из-за большой токсичности хлорированных органических соединений.

Дурнопахнущие сернистые соединения довольно хорошо абсорбируются щелочными растворами (черным щелоком, белым щелоком, водным раствором NaOH). Предпочтительным является использование водного раствора NaOH, так как применение белого или черного щелока, например, в мокрых скрубберах после СРК приводит к обратному выделению сероводорода из имеющегося в щелоке сульфида натрия углекислотой.

Наиболее действенным методом обезвреживания дурнопахнущих газов является их сжигание, при котором сернистые соединения превращаются в сернистый газ (SO_2). Поглощение SO_2 в скруббере щелочным раствором позволяет вернуть серу в систему регенерации. Однако это часто приводит к возрастанию сульфидности белого щелока и для регулирования сульфидности приходится частично заменять сульфат натрия содопродуктами.

В производстве сульфатной целлюлозы формируются три типа систем неконденсируемых газов [9]:

- высококонцентрированные (ВК ДПГ) малого объема высокой концентрации;
- низкоконцентрированные (НК ДПГ) большого объема низкой концентрации;
- отходящие газы из отгонной колонны («стриппинг-колонны») установки очистки сильнозагрязненных конденсатов.

Большая часть дурнопахнущих газов приходится на долю первой и третьей систем.

Основные источники неконденсируемых газов малого объема и высокой концентрации на сульфатцеллюлозных заводах:

- сдувочные и выдувочные газы варочных установок;
- сборники грязных конденсатов выпарных установок;
- сборник грязных конденсатов установок очистки грязных конденсатов.

В потоке ВКДПГ основная составляющая часть – воздух, в котором содержится пониженное количество кислорода. Общая концентрация кислорода в ВКДПГ менее 10 %. Из сернистых соединений в ВК ДПГ присутствует большое количество органической серы. ВК ДПГ собираются от источников и паровым эжектором подаются на сжигание в ИРП через специальную форсунку.

Поток низкоконцентрированных ДПГ представляет собой воздух, загрязненный сернистыми соединениями. Источники НК ДПГ – бункер щепы, вакуум-фильтры, баки черных щелоков, сборники пены и мыла.

Для очистки сильнозагрязненных конденсатов используются отгонные колонны, в которых конденсаты обрабатываются водяным паром. Очищенный конденсат может использоваться в отделе каустизации. Неконденсированные газы после отгонной колонны содержат метанол, поэтому они транспортируются на сжигание отдельным потоком при температуре 90-95°C, влажности газа около 40 % под давлением, образующимся в колонне. Для безопасности сбора и транспортировки неконденсируемых газов, которые содержат H_2S , CH_3SH , $(CH_3)_2S$, скипидар, метанол и образуют с воздухом взрывоопасные смеси, их разбавляют воздухом или водяным паром для того, чтобы работать вне пределов взрываемости. В системах утилизации ВК ДПГ и НК ДПГ для транспортировки газов применяют парозежекторы, исключаящие возможность искрообразования.

Использованные для сжигания ВКДПГ известерегенерационные печи по сравнению с автономной печью для сжигания имеют определенное преимущество, поскольку капиталовложения в этом случае гораздо меньше. Тепло, выделяющееся при сгорании газов, обеспечивает экономию топлива.

Глава 6. ОТБЕЛКА СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

6.1. Общие сведения об отбелке

Основная цель отбелки – это придание целлюлозе белого цвета, т.е. повышение ее белизны. Белизна поверхности определяется коэффициентом отражения света. Чем он выше, тем белее поверхность для человеческого глаза. По российскому стандарту белизну целлюлозы определяют с помощью прибора лейкометра при синем свете. В качестве эталона 100 % белизны используется баритовая пластинка (BaSO_4).

В небеленых целлюлозах окрашивающими веществами являются хромофорные группы остаточного лигнина (рис.19):

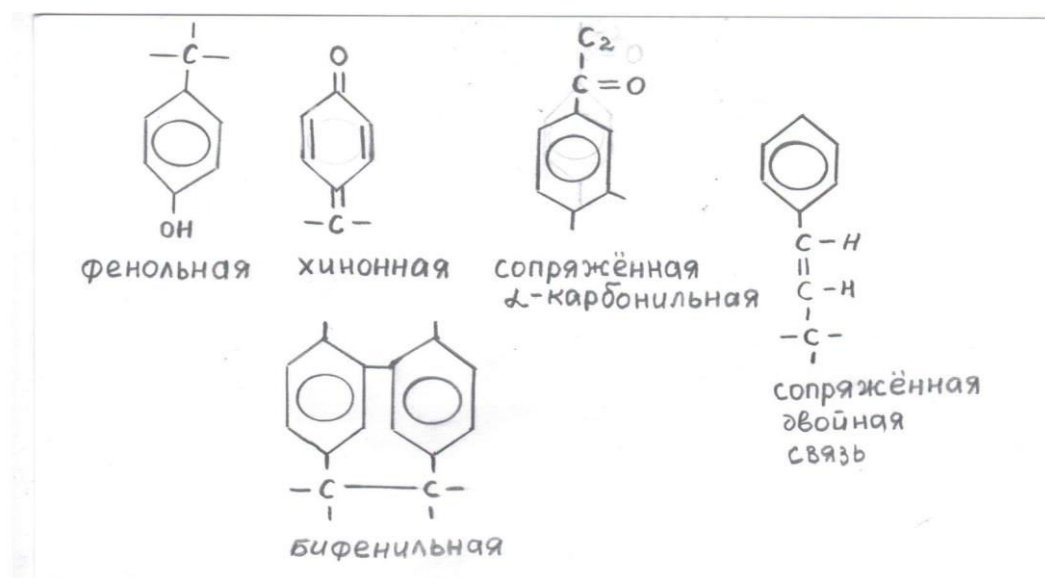


Рис. 19. Хромофорные группы лигнина

Кроме увеличения степени белизны целлюлозы при отбелке надо обеспечить стабильность белизны, под которой понимается сохранение белизны в течение длительного времени на достигнутом уровне. Стабильность белизны характеризуют показателем реверсии белизны при ее искусственном старении (выдерживании при 105°C в течение 72 часов).

Отбелку можно осуществлять путем превращения и стабилизации хромофорных групп лигнина без его удаления из полуфабриката. Такую отбелку называют оптической и широко используют в производстве полуцеллюлозы и механической массы. Для отбелки целлюлозы такая обработка недостаточна. Высокая белизна может быть достигнута только при завершении процесса делигнификации, начатом при варке. При отбелке целлюлозы делигнификация происходит полностью, а в беленой целлюлозе можно обнаружить лишь следы остаточного лигнина.

Кроме лигнина при отбелке удаляются смолы, другие экстрактивные вещества, зольные элементы, частично гемицеллюлозы, а также недостаточно делигнифицированные частицы (костра, кусочки коры). Суммарные потери веществ при отбелке целлюлозы для бумаги составляют от 6 до 10 %.

При отбелке целлюлозы для химпереработки необходимо кроме высокой белизны придать целлюлозе определенные физико-химические свойства:

- высокое содержание α -целлюлозы,
- низкое содержание гемицеллюлоз,
- низкую зольность и смолистость,
- определенную вязкость.

В общем виде задачу отбелки можно сформулировать так [10]:

повышение белизны целлюлозы, завершение делигнификации, придание беленой целлюлозе определенных физико-химических свойств в соответствии с ее назначением.

По существу происходящих процессов отбелку можно рассматривать как продолжение варки. Однако при отбелке делигнификация протекает в более мягких условиях, чем при варке и с большей селективностью.

Современная отбелка является многоступенчатым процессом – на отдельных ступенях используют различные делигнифицирующие и отбеливающие реагенты, а между ступенями целлюлозную массу промывают горячей водой для удаления отбельных реагентов и продуктов реакции. В недавнем прошлом отбелка всегда начиналась с обработки молекулярным хлором – хлорирования. В результате образовывались хлорпроизводные лигнина, растворимые при последующей щелочной обработке – щелочении. Эти две первые ступени отбелки значительно снижали содержание остаточного лигнина, однако белизна целлюлозы при этом почти не изменялась. В настоящее время для делигнификации целлюлозы перед отбелкой используют главным образом кислород, озон и пероксид водорода. Отказ от хлорирования продиктован токсичностью образующихся продуктов (хлорированные диоксины и фураны). Имеются несколько разновидностей современных схем отбелки (без использования ступени хлорирования):

- схемы без применения молекулярного хлора и гипохлорита (ECF);
- схемы с оптимизированным расходом диоксида хлора и пероксида водорода (mild ECF).

- схемы без применения молекулярного хлора, гипохлорита и диоксида хлора (TCF);

Оценка схем отбелки производится с точки зрения экономичности и экологической безопасности. Об экологической безопасности схемы отбелки можно судить по показателю АОХ (абсорбированные органические галогены). Количество АОХ в остаточных водах отбельного цеха (в кг на 1 т в.с. целлюлозы) пропорционально расходу хлорсодержащих отбеливающих реагентов и может быть ориентировочно рассчитано по формуле Гермгарда:

$$\text{АОХ}=(0,07\dots0,1) \left(\text{Cl}_2 + \frac{\text{NaClO}}{2} + \frac{\text{ClO}_2}{5} \right),$$

где Cl_2 – расход молекулярного хлора, кг/т активного хлора;

NaClO – расход гипохлорита, кг/т в ед. активного хлора;

ClO_2 – расход диоксида хлора, кг/т в ед. активного хлора.

В большинстве развитых стран количество АОХ в сбрасываемых сточных водах регламентируется экологическими нормативами и составляет не более 0,2...0,25 кг/т.

Расход реагентов на отбелку зависит от степени делигнификации целлюлозы, которая оценивается числом Каппа. Фактор Каппа (KF) – это отношение активного хлора, заданного на ступень делигнификации к числу Каппа небеленой целлюлозы, поступающей на отбелку.

Чем фактор Каппа ниже, тем безопаснее с экологической точки зрения схема отбелки. При отбелке сульфатной лиственной целлюлозы этот показатель составляет 0,15...0,18, при отбелке хвойной целлюлозы 0,20...0,22.

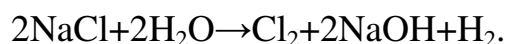
Другой показатель, по которому оценивается экологическая безопасность схемы отбелки – химическое потребление кислорода (ХПК) сточных вод отбельного цеха. Для современной схемы отбелки этот показатель не должен превышать 30...40 кг/т. На многих современных предприятиях ХПК сточных вод отбельного цеха много ниже 10...15 кг/т. Снизить ХПК стоков можно за счет применения кислородно-щелочной делигнификации, рационального использования фильтратов, образующихся при промывке целлюлозы между ступенями отбелки.

6.2. Отбеливающие реагенты и принципы их производства

Первыми отбеливающими реагентами были хлор и его соединения (гипохлориты, диоксид хлора), которые избирательно воздействовали на

лигнин, превращая его в вещества, хорошо растворимые в воде и в щелочных растворах. Целлюлоза при такой обработке разрушалась лишь в незначительной степени.

Хлор (Cl_2) – ядовитый газ желто-зеленого цвета с резким запахом, в 2,5 раза тяжелее воздуха. При растворении в воде образует хлорную воду. При 0°C и давлении 0,37 МПа превращается в жидкость. Часто на целлюлозные заводы хлор поступает в жидком виде в стальных баллонах или в вагонах – цистернах, где находится под давлением 1,5 МПа. Основным промышленным методом получения хлора является электролиз хлорида натрия:



Выход продуктов электролиза до 97% по отношению к теоретическому. Некоторые целлюлозные заводы имеют собственные хлорные заводы для производства Cl_2 и NaOH .

Гипохлорит натрия (NaClO) – это раствор, который получают путем насыщения растворов гидроксида или карбоната натрия хлором в хлораторах периодического или непрерывного действия:

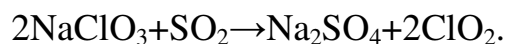


Раствор гипохлорита и других соединений хлора характеризуют концентрацией активного хлора (обычно на уровне 25...40 г/л).

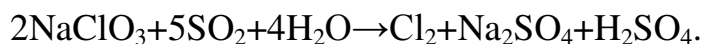
Диоксид хлора (ClO_2) при нормальных условиях представляет собой зеленовато-желтый газ. При охлаждении превращается во взрывоопасную красно-белую жидкость. Газ ClO_2 чрезвычайно ядовит. Максимально допустимая для человека концентрация ClO_2 составляет 0,1 мг/л воздуха в течение 8 часов. Диоксид хлора хорошо растворим в воде. Для отбеливания целлюлозы используют его водные растворы с концентрацией до 10 г/л, которые взрывобезопасны и устойчивы.

Диоксид хлора получают из хлората натрия (NaClO_3) путем его восстановления в кислой среде. В качестве восстановителей используют диоксид серы, сульфат хрома и другие.

В США и России широко применяется способ Мэтисона, в котором восстановителем служит SO_2 в присутствии концентрированной H_2SO_4 :



Одновременно идет побочная реакция, в результате которой образуется молекулярный хлор:



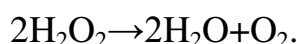
Недостатком способа Мэтисона является образование кислого остатка ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$). Этот отход используют для разложения сырого сульфатного мыла вместо бисульфата и серной кислоты. Однако при этом в систему вводится заметное количество хлоридов, которые, попадая в варочный котел, вызывают коррозию.

Другим распространенным способом получения ClO_2 является способ Дея и Кестинга—восстановление хлората соляной кислотой:



Модификацией этого способа является установка фирмы Кребс, работающая в филиале АО «Группа «Илим» в г. Усть-Илимске. Восстановление происходит в титановом реакторе цилиндрической формы, диаметром 2,3 м, высотой 10,4 м.

Пероксид водорода H_2O_2 имеет вид сиропообразной жидкости, легко разлагается на воду и кислород:



При низком рН H_2O_2 довольно стабилен, но в присутствии некоторых металлов (Fe, Cu, Cr) легко разлагается. Разложение ускоряется при повышении температуры и увеличении рН. Пероксид водорода взрывоопасен, его поставляют в алюминиевых бочках при концентрации 30...60 %.

Кислород O_2 . Кислород применяется для отбели cellulose в газообразном состоянии. Кислород сжижается при температуре -183°C , затвердевает при $218,7^\circ\text{C}$. Кислород плохо растворим в воде: при 20°C и атмосферном давлении в 1 л воды растворяется $3,1 \text{ см}^3 \text{ O}_2$. Кислород образует соединения со всеми химическими элементами, кроме инертных газов. Кислород способствует горению.

В промышленности кислород получают из воздуха путем его разделения на отдельные составляющие криогенным, адсорбционным или мембранным способами. Обращение с кислородом требует соблюдения специальных правил по технике безопасности, так как в атмосфере кислорода многие материалы воспламеняются.

Озон O_3 . Сильный окислитель и очень токсичный газ, поэтому отходящие газы из установки для отбели озоном должны пройти через систему, разрушающую озон. Разрушение озона происходит при температуре

выше 300°C, либо на специальных катализаторах. Озон получают непосредственно на целлюлозных заводах при электрическом разряде в озонаторах.

Многоступенчатая отбелка

Одним реагентом невозможно добиться высокой белизны целлюлозы. Поэтому отбелку ведут по многоступенчатой схеме, включающей несколько ступеней (многоступенчатой схеме). Между ступенями проводят промывку целлюлозы для удаления остатков химикатов и продуктов реакции. Число ступеней отбелки составляет от 3 до 10. Применяют следующие виды обработки:

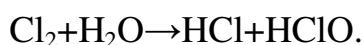
- ✓ Хлорирование (сокращенное обозначение Х)
- ✓ Кислородно-щелочная обработка (КЩО)
- ✓ Озонирование (О₃)
- ✓ Щелочение (Щ) с окислительными добавками (ЩО, ЩОП, ЩП)
- ✓ Гипохлоритная отбелка (Г)
- ✓ Отбелка диоксидом хлора (Д)
- ✓ Горячее облагораживание (ГО) } только для растворимой
- ✓ Холодное облагораживание (ХО) } целлюлозы
- ✓ Кисловка.

Схему многоступенчатой отбелки условно можно разделить на две части:

- первичную обработку (завершение процесса делигнификации);
- окончательную отбелку (добелку), задача которой придать целлюлозе необходимую белизну и требуемые физико-химические свойства.

6.3. Химические реакции при отбелке, физико-химические процессы и явления, сопровождающие отбелку

Хлорирование, как правило, является первой ступенью отбелки. В специальных смесителях хлор или хлорную воду смешивают с суспензией целлюлозы и направляют в башню хлорирования. Хлор в водном растворе гидролизуется:



Поэтому хлорирование идет в кислой среде при $\text{pH}=2$. При хлорировании происходит замещение атомов водорода в бензольном кольце атомами хлора. Образуется хлорлигнин, придающий массе ярко-оранжевую окраску(рис.20):

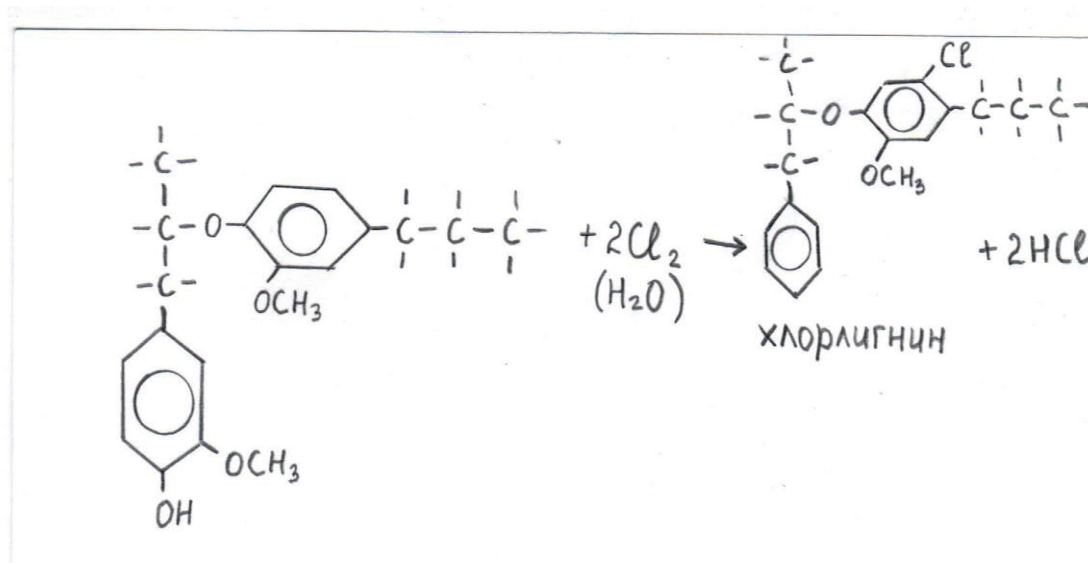


Рис. 20. Реакции лигнина при хлорировании

Хлорирование проводят при температуре $20\ldots 60^\circ\text{C}$, концентрации массы $3\ldots 4,5\%$, продолжительности $40\ldots 60$ мин. Расход хлора на хлорирование $50\ldots 70\%$ общей потребности на отбелку.

Хлорирование воздействует, главным образом, на лигнин, почти не затрагивая целлюлозу. Часть лигнина растворяется в воде, а часть в щелочной среде при последующем щелочении. Однако в продуктах хлорирования целлюлозы присутствуют токсичные соединения группы полихлорфенолов. В связи с этим во многих странах перестали использовать молекулярный хлор при отбелке.

Щелочение

Для завершения процесса делигнификации используется схема X – Щ. При процессе хлорирования (X) и обработки диоксидом хлора проходят реакции с образованием блокирующих групп.

Данные блокирующие группы не растворяются в условиях кислых ступеней отбелки (ступени, которые проводятся при низком pH), а также создают так называемый барьер для дальнейшего окисления волокна.

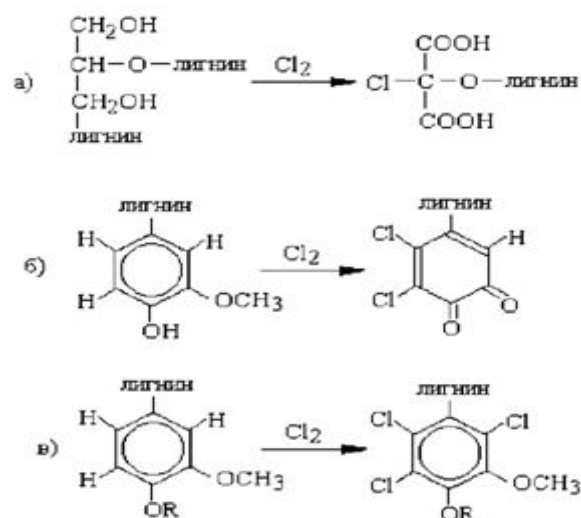


Рис. 21. Реакции образования блокирующих групп при хлорировании лигнина

Для устранения барьера проводится щелочная обработка хлорированного лигнина.

При щелочении происходит удаление органических веществ, а также увеличение реакционной способности лигнина.

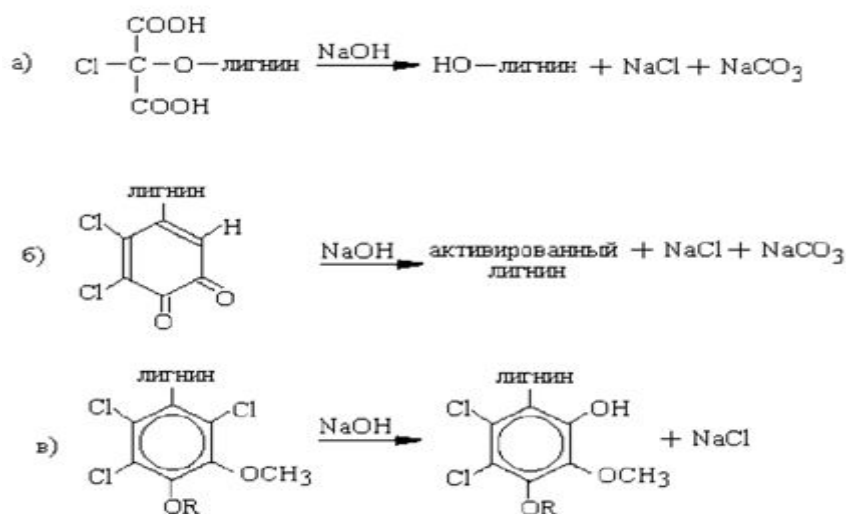


Рис.22. Реакции активации блокирующих групп при щелочении

Кроме реакций с лигнином, в ходе процесса щелочения происходят другие химические преобразования:

- Омыление жирных и смоляных кислот;
- Деструкция и растворение углеводов.

Основными факторами на ступени щелочения являются:

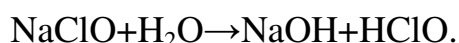
- концентрация массы;
- степень делигнификации массы;
- расход щелочи;

- температура;
- продолжительность обработки;
- использование окислительных добавок (перекись водорода, кислород).

Условия щелочения:

Расход щелочи – 10-20 кг/т в.с.ц., концентрация массы – 8-12 %, температура – 60-80 °С, продолжительность обработки – 1-2 часа.

Отбелка гипохлоритом обычно следует после хлорирования и щелочения. Ее используют для растворения остатков лигнина, придания целлюлозе белизны, определенной вязкости и реакционной способности. Гипохлорит в водном растворе гидролизуется:



Отбелку гипохлоритом ведут при pH 9÷11. В этом случае в растворе преобладают ионы гипохлорита ClO^- , обеспечивающие мягкое окислительное воздействие на лигнин и не разрушающее целлюлозу. При снижении pH ниже 9 образуется много HClO , которая, являясь сильным окислителем, разрушает целлюлозу.

Условия гипохлоритной отбелки:

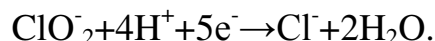
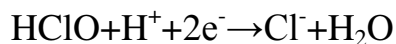
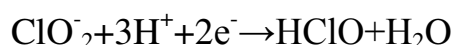
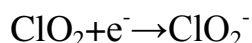
температура 38...42°С, pH≥9, концентрация массы 12...14 %, продолжительность 1,5...2 часа. В современных схемах гипохлорит используется только для отбелки целлюлозы для химической переработки для регулирования вязкости.

Отбелка диоксидом хлора используется очень часто, так как позволяет отбелить целлюлозу до высокой степени белизны без потери прочности. При отбелке ClO_2 образуется небольшое количество хлорорганических соединений с низкой степенью токсичности. ClO_2 можно использовать в качестве единственного реагента или же только при добелке. Если диоксид хлора применяют в качестве делигнифицирующего реагента, это обеспечивает снижение смолистости целлюлозы, высокую степень белизны, повышенный выход беленой целлюлозы. В табл.2 приведены технологические параметры при отбелке диоксидом хлора. Делигнифицирующая ступень отбелки обозначается D_0 , ступени отбелки диоксидом хлора D_1 и D_2 .

Технологические параметры при отбелке диоксидом хлора (Д₀, Д₁ и Д₂)

Степень	Концентрация массы, %	Температура, °С	Продолжительность, мин	рН
Д ₀	10...12	50...60	40...60	<3
Степень	Концентрация массы, %	Температура, °С	Продолжительность, мин	рН
Д ₁	10...12	70...75	180...240	3...5
Д ₂	10...12	75...80	180...240	3...5

Диоксид хлора избирательно реагирует с лигнином и почти не разрушает целлюлозу. При взаимодействии с целлюлозным волокном ClO_2 участвует в окислительных реакциях, принимает пять электронов, превращаясь в хлорид-анион Cl^- :



Если рН снижается до 4, то в реакциях окисления принимает участие ион ClO_2^- , который, присоединяя 4 электрона, также превращается в хлорид (две последние реакции). В промышленных условиях раствор ClO_2 всегда содержит молекулярный хлор, который тоже участвует в отбелке. Присутствие Cl_2 в количестве 25 % от ClO_2 не влияет на отбелку, а в количестве до 15 % улучшает белизну целлюлозы, однако в этом случае образуется больше хлорорганических веществ, чем при отбелке чистым ClO_2 . В пересчете на активный хлор 1 г ClO_2 по своей окислительной способности эквивалентен 2,63 г Cl_2 .

Кислородно-щелочная обработка (КЩО) в настоящее время является делигнифицирующей степенью отбелки для технологии ЕСФ и ТСФ. Метод КЩО предложен в 1955 году В.М. Никитиным и Г.Л. Акимом и основан на окислении лигнина кислородом в щелочной среде. При этом возможно удаление из целлюлозы до 95 % лигнина, однако такая глубокая делигнификация приводит к значительной деструкции целлюлозы. Поэтому на практике ограничивают степень делигнификации до 50...70 %, а для уменьшения разрушения углеводного комплекса вводят стабилизаторы

(соединения магния). КЩО обеспечивает следующие преимущества по сравнению с традиционной отбелкой: уменьшение химических потерь, снижение общего расхода хлора на отбелку, более глубокое удаление смолистых веществ, отбеливание костры, возможность использования отработанных растворов в системе регенерации, снижение объема и токсичности сточных вод, экономическую эффективность.

Начальной стадией реакций компонентов целлюлозы является активация под действием щелочи. Кроме того, щелочь нейтрализует кислые продукты реакции. Окисление лигнина начинается с образования феноксильного радикала (рис.23):

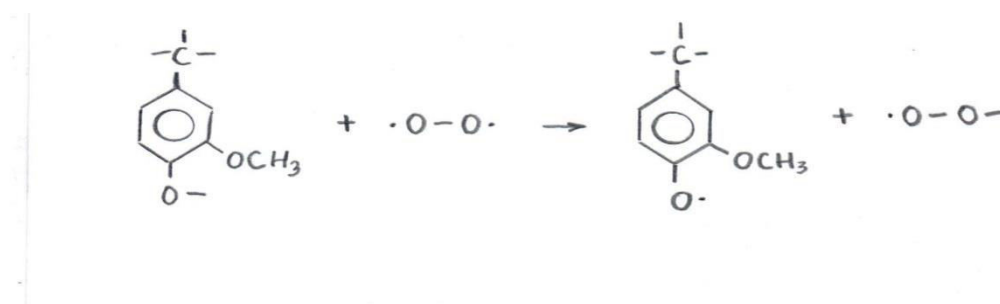


Рис. 23. Реакции лигнина при КЩО

Дальнейшие реакции феноксильных радикалов могут идти в нескольких направлениях, результатом этих реакций является деструкция и растворение лигнина. Углеводы при КЩО стабилизируются при окислении кислородом до устойчивых к щелочи альдоновых кислот. Поэтому химические потери углеводов по сравнению со щелочной обработкой без кислорода снижаются. Процессы окислительной деструкции углеводов при КЩО катализируют ионы железа, меди, никеля, кобальта. Лучшим стабилизатором деструкции углеводов являются соединения магния (MgCO_3 , MgSO_4), которые дезактивируют перечисленные выше ионы.

Факторы, влияющие на процесс кислородно-щелочной делигнификации

Расход щелочи

Количество щелочи, задаваемое на КЩО, должно обеспечить нейтрализацию кислых продуктов и величину конечного значения pH около 10. В целом, расход щелочи несущественно влияет на снижение числа Каппа, если обеспечивается уровень конечного значения pH.

Увеличение расхода щелочи приводит к усилению деструкции углеводов и снижению выхода целлюлозы.

Примерный расход щелочи для проведения КЩО определяется формулой:

$$C = 2\Delta\text{Каппа},$$

где G - расход щелочи кг/т;

$\Delta\text{Каппа}$ - снижение числа Каппа на стадии КЩО.

Расход кислорода

Из-за того, что в химической реакции участвует только растворенный кислород, то фактором, определяющим возможный расход кислорода, является давление в реакторе.

Количество кислорода, поступающего в реактор, может быть подсчитано по известному уравнению Менделеева-Клапейрона:

$$G = \frac{P \cdot V \cdot 32}{R \cdot T \cdot Q},$$

где G - расход кислорода, кг/т;

P - давление в нижней части реактора, Па;

V - объемный расход кислорода, определенный по расходомеру, м³ /ч;

R - газовая постоянная, равная 8,313 Дж/моль-град;

T - температура обработки, °K;

Q - расход массы, т/ч;

32 - молекулярная масса кислорода.

Температура

Процесс кислородно-щелочной делигнификации, как любой процесс окисления органических веществ кислородом, сопровождается выделением тепла. Количество выделяемого тепла оценивается в 12000 - 14000 кДж на тонну целлюлозы на каждую единицу снижения числа каппа. В результате, конечная температура обработки выше на 5...7°C.

Влияние температуры определяется величиной энергии активации. Значения эффективной энергии активации свидетельствуют о том, что на процесс кислородно-щелочной делигнификации влияет диффузия, а процесс делигнификации находится в переходной зоне. Повышение температуры несколько ускоряет этот процесс.

Концентрация массы и условия смешения с кислородом.

При повышении концентрации массы до 25-30 % на поверхности волокна отсутствует пленка жидкости, что позволяет провести процесс КЩО более быстро и эффективно, однако, в этом случае существует проблема эффективного перемешивания целлюлозы с кислородом и раствором щелочи.

При обеспечении тщательного перемешивания целлюлозной суспензии с химикатами при заданном расходе щелочи влияние концентрации массы в интервале 7...25 % не существенное.

В настоящее время, в соответствии с представлениями о двухстадийном механизме химических реакций в условиях КЩО, рядом фирм разработаны новые технологии обработки, которые позволяют повысить избирательность и эффективность процесса делигнификации целлюлозы до 60-70 %.

Такие установки включают две ступени с промежуточной промывкой массы между ступенями или без нее.

Примерами служат технологии ОхуТгас™ компании Valmet и DUALOX компании GL&V(рис.24, 25).

Система ОхуТгас™ включает двухступенчатую кислородную обработку без промежуточной промывки при средней концентрации массы 10-12 %.

Основное преимущество процесса Оху Тгас™ заключается в том, что большое количество и высокая концентрация активных реагентов (кислорода и щелочи) на первой ступени обеспечивают достаточно высокую степень деструкции лигнина.

Для предотвращения отрицательного влияния высокой начальной концентрации щелочи на целлюлозу температура на первой ступени поддерживается на сравнительно низком уровне и несколько повышается перед второй ступенью (табл.3, 4).

На второй, более медленной стадии процесса, увеличение степени делигнификации может быть достигнуто за счет повышения температуры и/или увеличения продолжительности обработки.

Таблица 3

Схема процесса двухступенчатой кислородно-щелочной делигнификации ОхуТгас™

Стадия обработки	Процесс	Условия
1	Разрушение лигнина	Высокая концентрация щелочи
		Высокая концентрация кислорода
		Низкая температура
2	Экстрагирование лигнина	Высокая температура
		Большая продолжительность
		Низкая концентрация химикатов

Таблица 4

Условия проведения процесса двухступенчатой кислородно-щелочной делигнификации Оху Тгас™

Стадия	Концентрация, %	Продолжительность, мин	Давление, МПа	Температура, °С
1	12	30	0,8	80-85
2	12	60	0,5	95-100

Компанией GL&V предлагается технология DUALOX™.

На первой стадии процесса удаляется легкоразрушаемый лигнин, а на второй – трудноудаляемый (табл.5).

Таблица 5

Условия проведения процесса двухступенчатой кислородно-щелочной делигнификации DUALOX™

Стадия	Концентрация, %	Продолжительность, мин	Давление, МПа	Температура, °С
1	12	5	0,7	85
2	12	60	1,0	95-105

Таблица 6

Влияние системы делигнификации DUALOX™ на показатели хвойной сульфатной целлюлозы

Характеристика	Изменение характеристик в зависимости от исходного числа Каппа	
Число Каппа до DUALOX™	27	30
Число Каппа после DUALOX™	12,0	10,5
Степень делигнификации, %	56	65
Δ вязкости/Δ каппа	12	13

Кислородно-щелочную обработку лиственной целлюлозы целесообразно проводить в одну стадию, хвойной – в две стадии. Это связано с низким числом Каппа лиственной целлюлозы и наличием гексоуроновых кислот, которые препятствуют процессу КЩО.

Для повышения избирательности процесса двухступенчатой кислородной делигнификации разработаны несколько модификаций обработок:

- двухступенчатая КЩО с промежуточной обработкой надуксусной кислотой или хелатирующими реагентами (Q);
- двухступенчатая КЩО с усиленной пероксидом водорода второй ступенью

Отбелка озоном (O_3) проводится на стадии делигнификации (обычно после КЩО) с целью снижения расхода диоксида хлора. Озон – очень активный окислитель, однако воздействует на целлюлозную массу не селективно, разрушая наряду с лигнином и целлюлозу.

Условия озонирования целлюлозы: рН 2...3, температура 20...60°C, концентрация массы 30...45 %, расход 5...10 кг/т. Сульфатная целлюлоза из лиственных пород древесины более устойчива к озону, чем хвойная целлюлоза. При отбелке ее по схемам O_3 -Щ-П или O_3 -Щ-Д может быть получена целлюлоза с высокой белизной и хорошими показателями механической прочности.

Щелочение (Щ) не является самостоятельной ступенью отбелки и обычно следует за обработкой хлором, диоксидом хлора или озоном. Продукты реакции от этих ступеней хорошо растворяются в щелочной среде, а затем удаляются при промывке целлюлозной массы горячей водой. Различают обычное щелочение (Щ), щелочение с пероксидом водорода (ЩП), щелочение с пероксидом водорода и кислородом (ЩОП). Эти ступени щелочной обработки проводят при температуре 50...90°C в течение 1 часа и применяют при отбелке целлюлозы для бумаги. При получении растворимой целлюлозы кроме такой щелочной обработки используют горячее и холодное облагораживание, необходимое для придания этой целлюлозе определенных физико-химических свойств.

Окислители (H_2O_2 , O_2) на ступени щелочения позволяют лучше растворять лигнин после делигнифицирующих ступеней (Х, Д и O_3) и сократить общий расход диоксида хлора, что приводит к его экономии и снижению сброса хлорорганических соединений со сточными водами.

Отбелка пероксидом водорода (П, ОП, ПО)

Пероксид водорода используется и на стадии делигнификации и на стадии добелки. Отбелку пероксидом водорода проводят при температуре 80...95°C, расходе H_2O_2 20...35 кг/т, концентрации массы 10...12 %, расходе NaOH 20...30 кг/т.

При пероксидной отбелке для снижения деструкции целлюлозы в массу добавляют соли магния или силикат натрия, которые подавляют каталитическую активность ионов металлов переменной валентности (Fe, Cu, Mn, Ni, Co).

Хелатирование (Q) применяется для защиты целлюлозы от окислительной деструкции, катализируемой металлами переменной валентности. Последние поступают на отбелку с целлюлозой и водой. Катионы металлов снижают белизну целлюлозы и вызывают разложение раствора H_2O_2 .

Наиболее распространенными хелатирующими (комплексообразующими) реагентами, применяемыми для отбелки, являются диэтилтриаминпентауксусная (ДТПА) и этилендиаминтетрауксусная кислоты (ЭДТА) и их соли. Параметры процесса хелатирования: расход реагента 2...3 кг/т, концентрация массы 3...10 %, pH 4,0...4,5, температура 40...70°C, продолжительность 30...60 мин.

Кисловка (K) – обработка целлюлозной массы водным раствором SO_2 является конечной ступенью отбелки. Кисловка ведется в течение 30...60 мин при концентрации массы 4...6 %. Кисловка стабилизирует белизну целлюлозы, снижает зольность и нейтрализует остаточный хлор.

6.4. Отбелка сульфатной целлюлозы из хвойных и лиственных пород древесины

Современная отбелка ЕСF хвойной целлюлозы (без применения кислородно-щелочной делигнификации) обычно проводится в пять ступеней D_0 -(ЩОП)-Д-(ЩП)-Д, где:

D_0 – делигнифицирующая ступень отбелки диоксидом хлора;

ЩОП – щелочение с кислородом и пероксидом водорода;

Щ – щелочение;

ЩП – щелочение с пероксидом водорода;

Д – отбелка диоксидом хлора.

В случае применения кислородно-щелочной делигнификации после варки (перед отбелкой) схема отбелки сокращается на одну ступень: Д-ЩОП-Д-Д.

Расходы химикатов на отбелку без КЩО составляют:

диоксид хлора (в ед. активного хлора) – 86 кг/т,

H_2O_2 – 7 кг/т,

NaOH – 25 кг/т

Введение кислородно-щелочной обработки значительно сокращает расход реагентов:

ClO_2 (в ед. активного хлора) – 39 кг/т,

H_2O_2 – 3 кг/т,

NaOH – 15,5 кг/т.

Для отбелки сульфатной лиственной целлюлозы применяются те же схемы, что и для хвойной. Однако расходы реагентов ниже, а зачастую сокращается число ступеней отбелки. Для примера - отбелка лиственной целлюлозы на Светогорском ЦБК проводится по схеме: Д-ЩОП-Д.

Расходы:

ClO_2 – 12...18 кг/т

H_2O_2 – 3 кг/т

NaOH (на щелочение) – 14 кг/т.

Перед отбелкой проводится кислородно-щелочная обработка.

Отбелка TCF не получила большого распространения. В мире без хлора и его соединений отбеливают около 5 % целлюлозы. Отбелка TCF значительно дороже, чем ECF отбелка и не дает больших экологических преимуществ. Схемы отбелки TCF обычно содержат ступени КЩО, обработки озоном и пероксидом водорода. Например, КЩО- O_3 -Q-ПО; КЩО-Q-ОП- O_3 -Q-ПО.

6.5. Оборудование для отбелки

Кислородно-щелочная обработка

Из-за низкой растворимости кислорода в жидкой среде определяется специфика аппаратного оформления. Для повышения растворимости процесс проводится при избыточном давлении 0,5...1,0 МПа. Увеличение поверхности межфазного контакта (увеличивает эффективность массопередачи) достигается диспергированием кислорода в жидкой фазе с образованием устойчивой системы целлюлозная масса – дисперсия газообразного кислорода.

Кислород смешивается с целлюлозной массой с помощью динамических смесителей, работающих при средней концентрации массы (8...15%). Установка для кислородно-щелочной обработки целлюлозы состоит из следующих узлов :

- устройства для сгущения целлюлозной массы;
- питающего устройства (насоса массы средней концентрации);
- устройства для смешения массы с химикатами и ее нагрева;
- реактора;
- системы разгрузки (разгрузочная емкость, устройство для промывки (отжима) массы, вспомогательных устройств (насосы, баки, теплообменники).

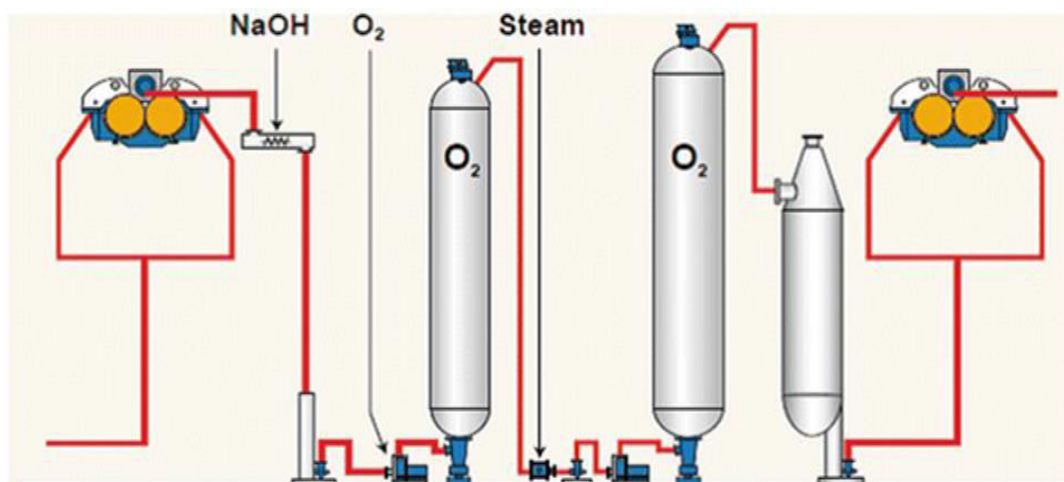


Рис. 24. Технологическая схема процесса кислородно-щелочной обработки OxyTrac

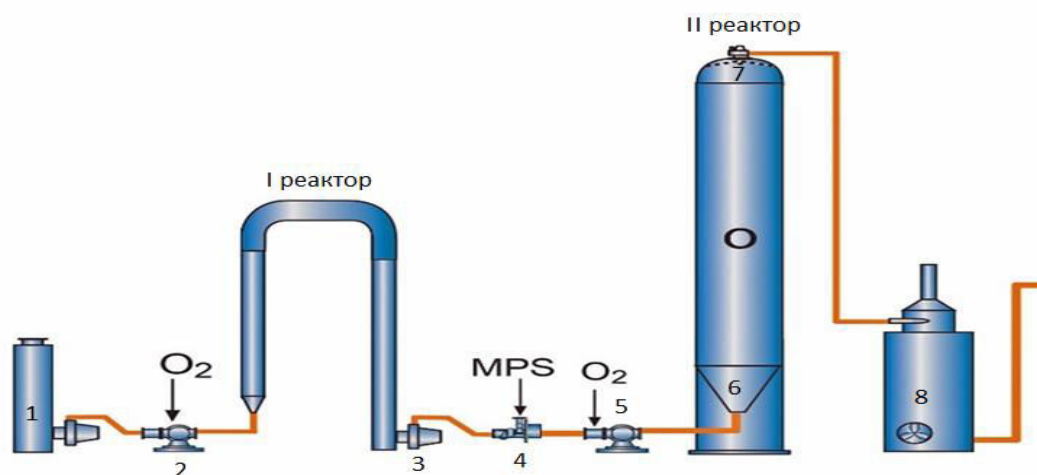


Рис. 25. Технологическая схема процесса кислородно-щелочной обработки DUALOX (1- насос средней концентрации, 2 – I кислородный смеситель 3 – насос, повышающий давление, 4 – паровой смеситель; 5 – II кислородный смеситель; 6 – распределитель массы; 7 – выгрузатель; 8 – выдувной резервуар).

Описание технологической схемы (рис.25)

С помощью насоса 1 целлюлоза поступает в кислородный смеситель, где происходит смешение массы с кислородом. На I кислородный смеситель 2 подаётся 25 % от общего расхода кислорода.

Смешенная с кислородом целлюлозная масса попадает в I реактор. Время прохождения – 6 минут. Давление в верхней части реактора – 0,5-0,65 МПа, температура – 85-93 °С.

После I реактора целлюлозная масса подаётся насосом 3, повышающий давление, в паровой смеситель, где масса подогревается паром высокого давления в паровом смесителе 4.

Далее масса смешивается с оставшимся кислородом в II кислородном смесителе и поступает в распределитель массы, находящийся в II реакторе.

Загрузочное устройство реактора служит для равномерного распределения массы по сечению реактора во избежание каналообразования и создания плотного столба массы.

В верхней части II реактора поддерживается давление – 0,5-0,65 МПа, температура – 100-105 °С. Время прохождения – 60 минут.

Из реактора транспортируется выгрузателем 7 в выдувной резервуар 8, где происходит выброс паров, углекислого газа и избыточного кислорода в атмосферу.

В выдувном резервуаре поддерживается постоянный уровень массы для стабильной работы пресса после КИЦО.

Из резервуара с помощью насоса средней концентрации целлюлоза поступает в промывной пресс после КИЦО. Принцип действия аналогичен предыдущей ступени промывки.

Оборудование для отбели ClO_2 , H_2O_2 и другими реагентами

В настоящее время отбелку ведут при средней концентрации массы в отбельных башнях непрерывного действия. Существует три типа башен:

1. Башни с движением массы сверху вниз (рис. 26).

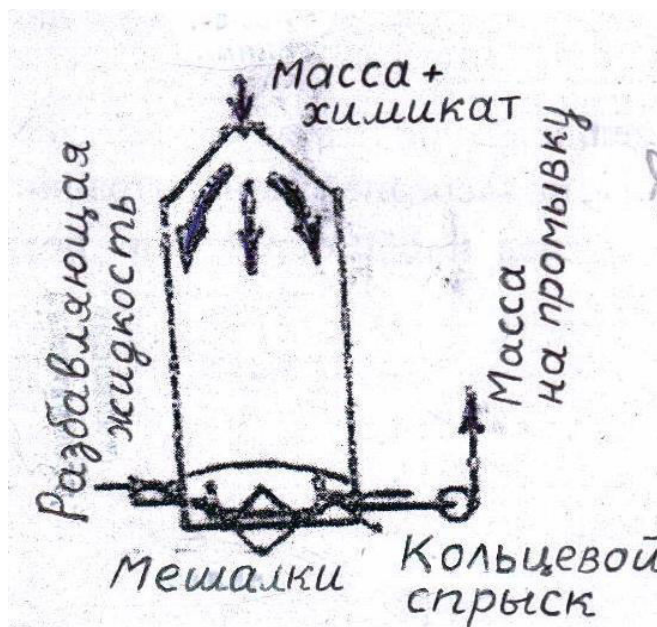


Рис. 26. Башня с движением массы сверху вниз

Башня представляет собой металлический цилиндр. Внутри она обрезинена (гуммирована) или покрыта защитным слоем из титанового листа. Целлюлоза и водный раствор химиката, двигаясь в башне, реагируют друг с другом, в нижней части масса разбавляется оборотной водой и из башни выходит отбеленная масса.

2. Башни с движением массы снизу вверх (рис. 27)

В этих башнях днище коническое, иногда там установлен радиальный смеситель массы с химикатами. Масса в башне двигается снизу вверх до верхней кромки корпуса, перегружается шабером в кольцевой желоб, разбавляется и идет на промывку.

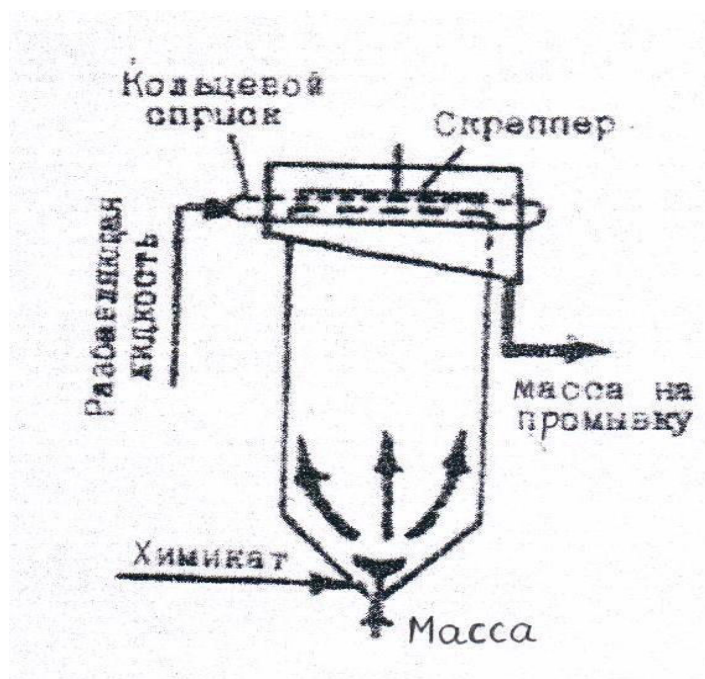


Рис. 27. Башня с движением массы снизу вверх

3. Комбинированные башни

Внутри башни находится поглотительная колонна. В нее снизу насосом подают массу и химикат. Масса поднимается по внутренней колонне до ее верхней кромки, перегружается шабером в кольцевое пространство между колонной и корпусом башни. Опустившись в кольцевом пространстве в нижнюю часть башни, масса перемешивается, разбавляется оборотной водой и выгружается (рис.28).

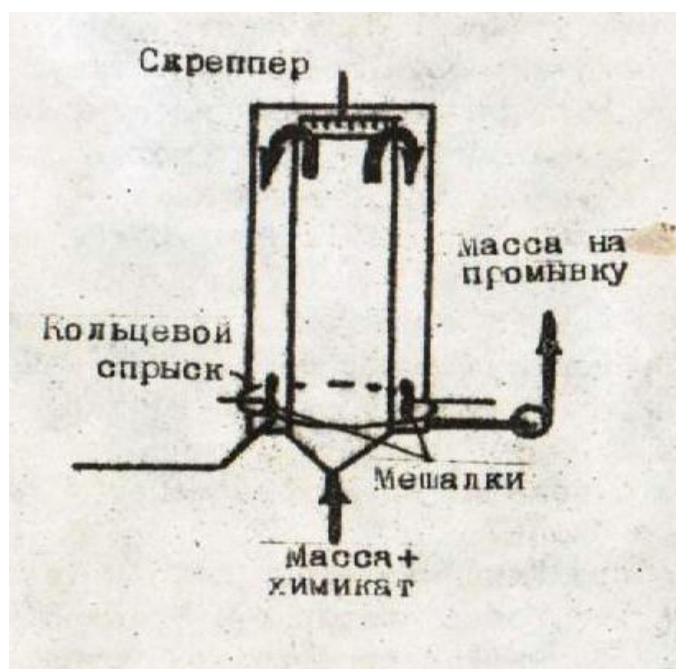


Рис. 28. Башня комбинированная

Смесители для перемешивания массы с паром и химикатами

Назначение смесителей состоит в смешении массы с химикатами и паром. По своему конструктивному решению смесители разнообразны. Имеются роторные, дисковые смесители, а также одно- и двухвальные смесители. Выбор смесителя зависит от его назначения. Так, одно- и двухвальные смесители используются для смешения массы с диоксидом хлора, а роторные и дисковые смесители - для смешения массы с газообразными реагентами.

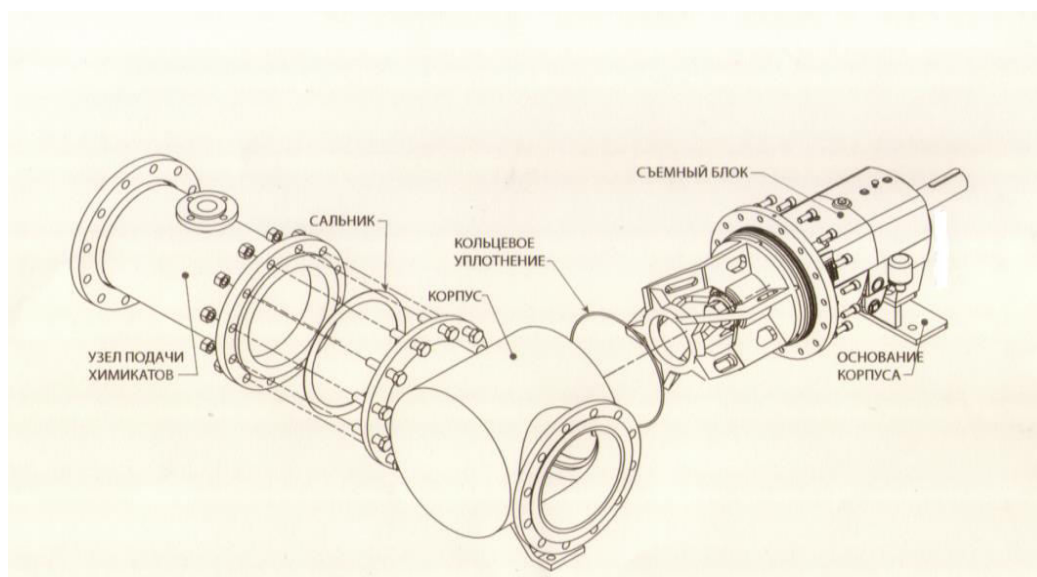


Рис. 29. Смеситель химикатов

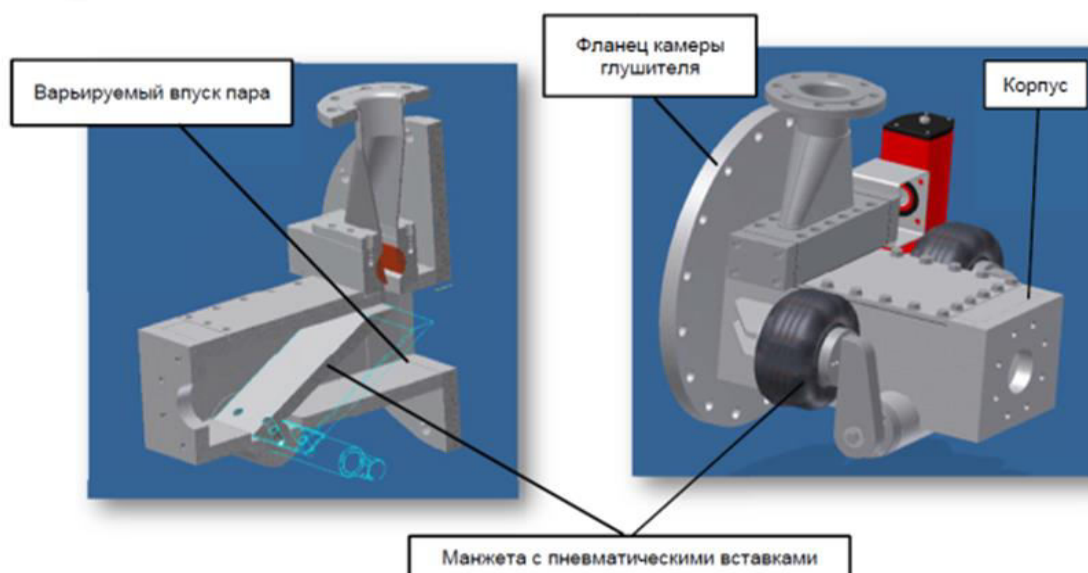


Рис. 30. Паровой смеситель

Насос средней концентрации

Насос средней концентрации представляет собой центробежный насос с рабочим колесом специальной конструкции, имеющим ротор, который выдвинут по оси из входного отверстия насоса и заведен в стояк. Данная часть насоса служит в качестве генератора турбулентности для подводимой целлюлозной массы.

Целлюлозная масса средней концентрации при воздействии сильных турбулентных условий сжижается, т.е. приобретает свойства жидкости, благодаря чему обеспечивается срезающее усилие, достаточное по силе для того, чтобы разорвать связи между волокнами массы.

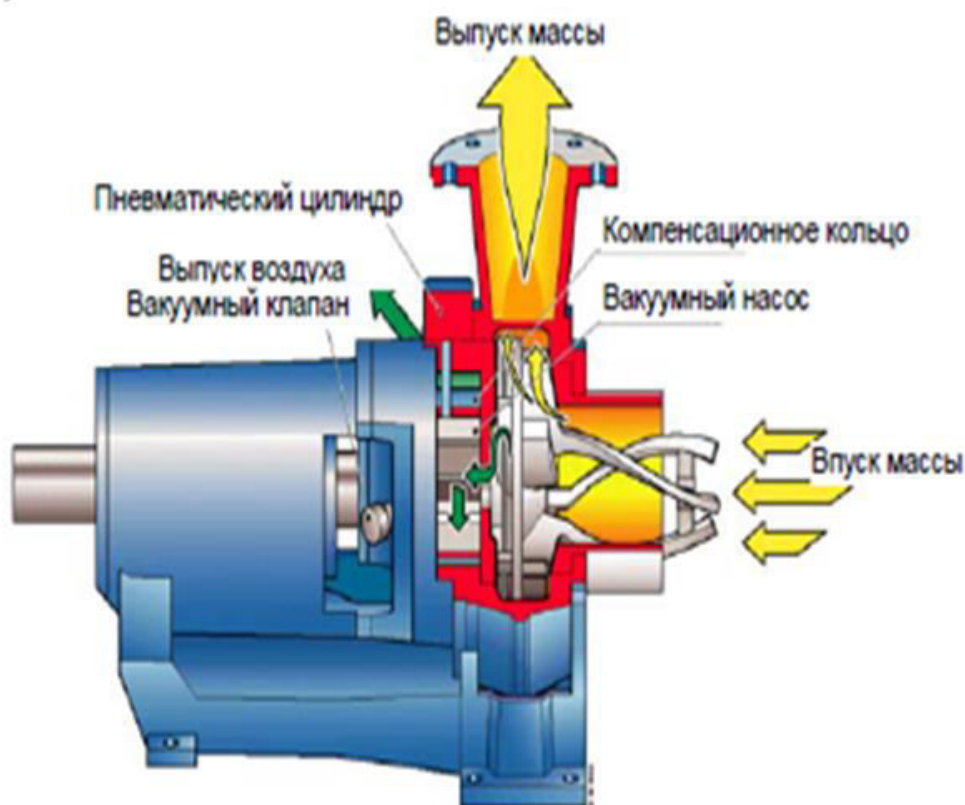


Рис.31. Насос средней концентрации

Распределитель массы

Распределитель массы устанавливается в нижней части реактора КЦО. Данное технологическое оборудование служит для равномерного распределения массы по всей площади реактора, чтобы создать плотную пробку массы. Пробка массы необходима для предотвращения пропуска кислорода.

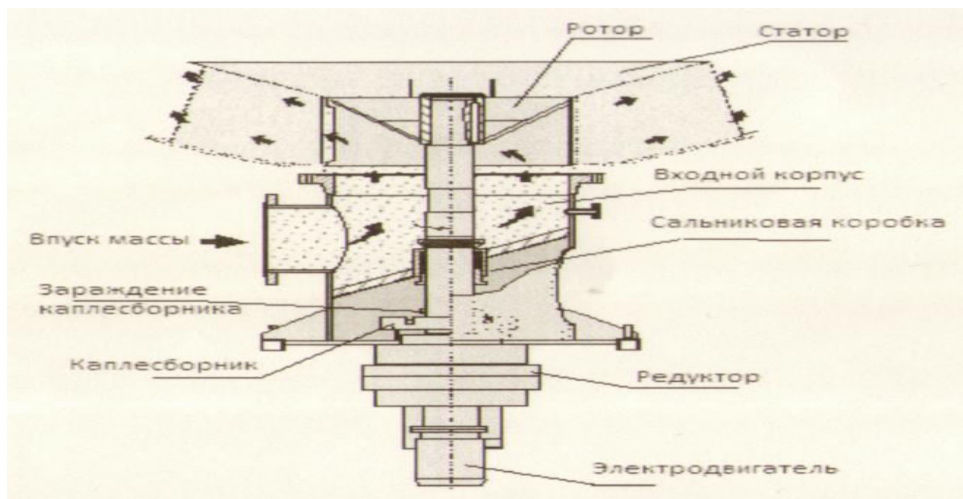


Рис. 32. Распределитель массы

Выгрузатель массы

Данное технологическое оборудование устанавливается в верхней части реактора КЦО и служит для выгрузки массы.

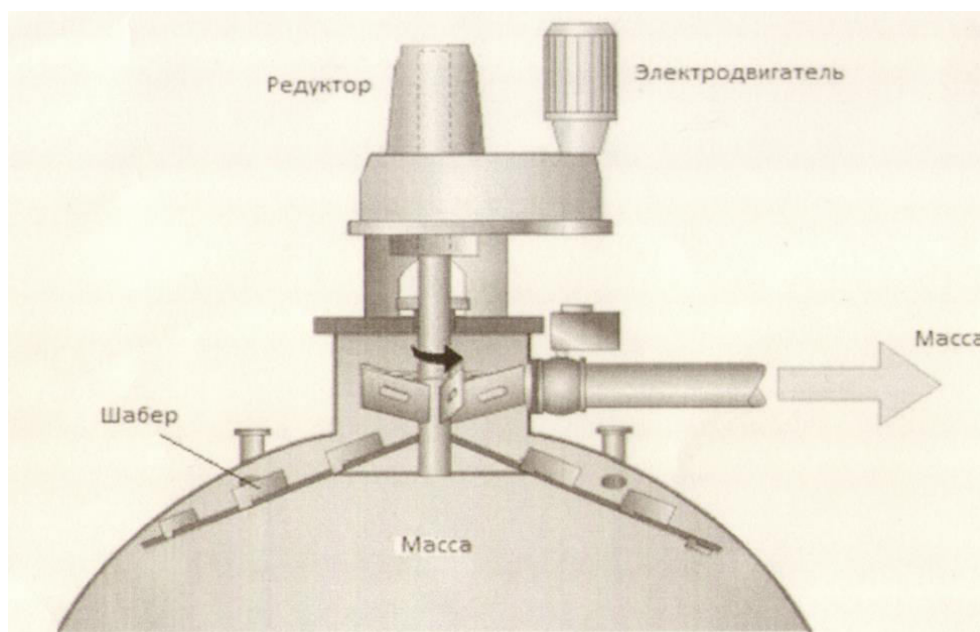


Рис. 33. Выгрузатель массы

В настоящее время для промывки белёной целлюлозы используются вакуум-фильтры и прессы.

6.6. Технология и оборудование для сушки целлюлозы

Задачей этих процессов является превращение целлюлозы в товарный продукт. Современный пресспат или сушильная машина для выработки сухой бесконечной целлюлозной папки массой от 300 до 500 г/м² подобен бумагоделательной машине и делится на две части: мокрую и сушильную. Для сокращения расхода тепла на сушку целлюлозы в мокрой части стремятся ее обезводить до сухости 40÷50 %. Эта степень обезвоживания достигается в две ступени, и в соответствии с этим мокрая часть делится на сеточную и прессовую части. На сетке из жидкой целлюлозной массы формируется и обезвоживается до 19÷22 % полотно целлюлозы, а в прессовой части сухость полотна доводится до 40÷50 %. Кроме сеточного стола и мокрых прессов в состав мокрой части пресспата входят устройства для аккумуляции массы перед пресспатом и подачи ее на сетку, насосы для оборотной воды, вакуум-насосы и другое оборудование. Схема сеточного стола представлена на рис 34.

В начале сеточного стола установлен грудной вал, в конце - гауч-вал. Между валами натянуто бесконечное полотно сетки, которая в начале сеточного стола поддерживается рядом регистровых валиков. Во второй половине стола сетка скользит над крышками отсасывающих ящиков, в которых создается вакуум.

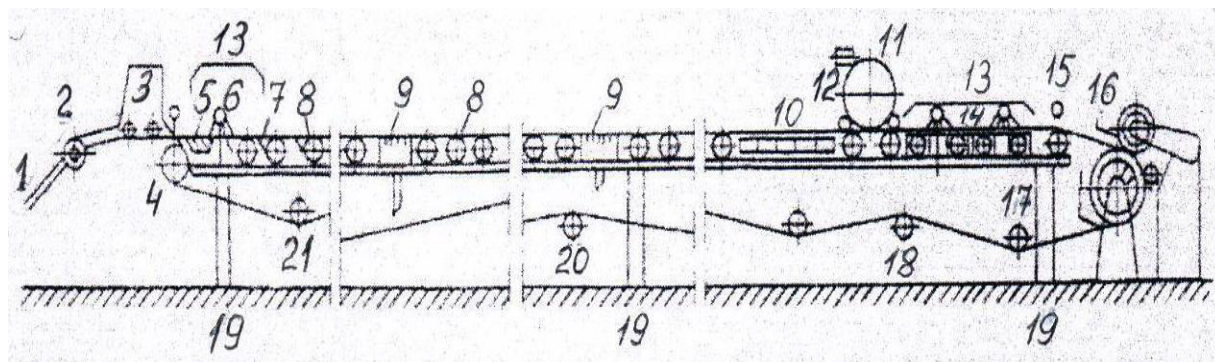


Рис. 34. Схема сеточного стола сушильной машины:

- 1 – подача массы; 2 – коллектор; 3 – напорный ящик; 4 – грудной вал; 5 – форматный ящик; 6 – спрыск с горячей водой; 7 – планки; 8 – регистровые валики; 9 – мокрый вакуумный отсасывающий ящик; 10 – отсасывающие ящики; 11 – равнитель; 12 – подъемный механизм равнителя; 13 – вытяжные колпаки; 14 – две установки Ротабельт с горячими спрысками; 15 – гидрожок и гидроотсечки; 16 – гауч-пресс; 17 – сеткоправка; 18 – сетконатяжка; 19 – гидродомкраты стола; 20 – ручная сетконатяжка; 21 – ручная сеткоправка

В сеточной части происходит формирование целлюлозного полотна и его частичное обезвоживание за счет отвода воды в регистровой части и с помощью отсасывающих ящиков. Из гауч-вала полотно выходит с сухостью $23 \div 25$ %, что достаточно для того, чтобы снять его с сетки и передать для окончательного отжима воды в прессовую часть. Прессовая часть пресспата включает 3-4 мокрых прессы. Различают обычные мокрые прессы, отсасывающие прессы и прессы высокого давления (рис. 35).

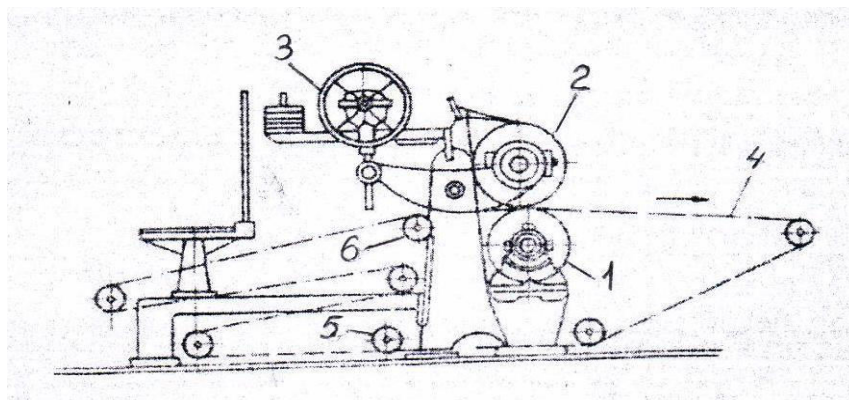


Рис. 35. Схема обычного мокрого прессы:

1 – нижний вал прессы; 2 – верхний вал; 3 – грузовой механизм; 4 – сукно; 5 – натяжной валик; 6 – правильный валик

Верхний чугунный вал покрыт медной оболочкой, нижний вал выполняется обрешиненным. Целлюлозное полотно вместе с поддерживающим ее сукном проходит между валами прессы, которые отжимают из полотна воду. По ходу прессовой части степень обезвоживания при отжиме в обычных прессах возрастает: после первого прессы $25 \div 32$ %, после второго $30 \div 38$ %, после третьего $36 \div 42$ %.

Сушка целлюлозы происходит главным образом контактным способом на поверхности сушильных цилиндров, обогреваемых изнутри паром. Открытая сушильная часть пресспата включает от 40 до 90 сушильных цилиндров диаметром около 1500 мм, расположенных в два или три горизонтальных ряда. Цилиндр отлит из чугуна: наружная цилиндрическая поверхность отшлифована до зеркального блеска (рис. 36).

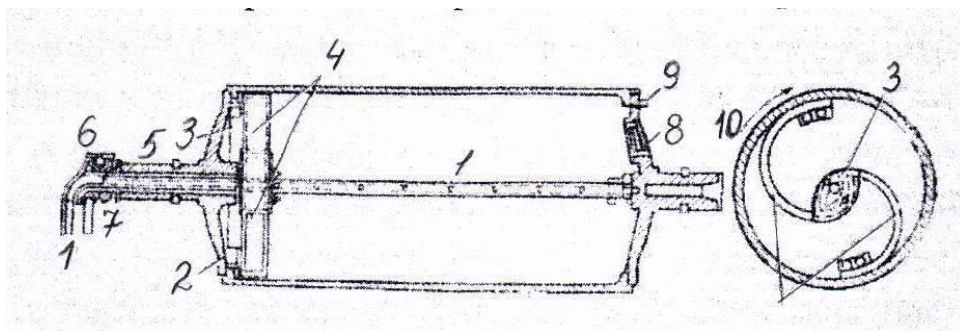


Рис. 36. Устройство сушильного цилиндра:

1 – подвод пара; 2 – крышка; 3 – сборник для конденсата; 4 – черпаки;
5 – задняя цапфа; 6 – отвод воды; 7 – отвод конденсата; 8 – люк; 9 – кран для
выпуска воздуха; 10 – передняя цапфа

В цилиндр подается пар. Образующийся конденсат захватывают черпаки 4 и по желобам сливают его в коробку 3, из которой конденсат удаляется по водоотводной трубе 7. Высушиваемая лента целлюлозы последовательно огибает один цилиндр за другим. Обычно сушка целлюлозы производится без сукон.

На рис. 37 изображен горизонтальный сушильный шкаф, в котором сушка осуществляется горячим воздухом при воздухоопорном движении полотна целлюлозы.

Шкаф представляет собой многоярусную воздушную сушилку, вдоль которой целлюлозное полотно проходит взад-вперед нечетное число раз. Передача полотна из этажа в этаж идет с помощью приводных приворотных валиков. В каждом ярусе полотно движется между двумя рядами алюминиевых воздушных коробов и ящиков, установленных в поперечном направлении плотно друг к другу. Каждый короб имеет крышку и днище

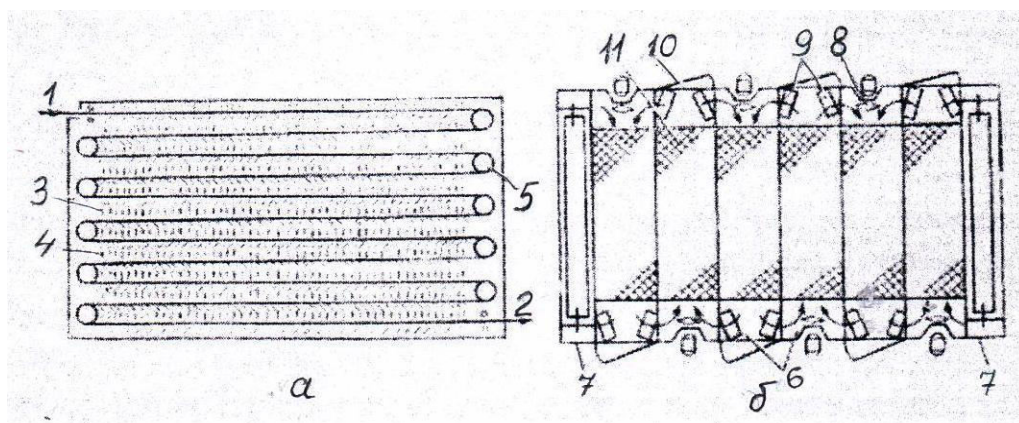


Рис. 37. Схема устройства горизонтального сушильного шкафа с воздухоопорным движением полотна:

а – разрез шкафа; б – план; 1 – вход полотна в сушилку; 2 – выход полотна; 3 – наклонные воздушные сопла; 4 – вертикальные сопла; 5 – приводной валик; 6 – средние секции шкафа; 7 – концевые секции шкафа; 8 – циркуляционный осевой вентилятор; 9 – паровые калориферы; 10 – смотровая дверца; 11 – перфорированная крышка распределительных коробок

с перфорацией, через которую выходят струи воздуха под углом 30° . Вертикальными перегородками короб разделен на отдельные секции, в торце которых с помощью вентиляторов нагнетается горячий воздух. Выходя из отверстий в крышке и днище, воздух поддерживает полотно на весу и протягивает полотно по камере. Таким образом осуществляется передвижение полотна и сушка.

Достоинства:

- меньшие габариты по сравнению с цилиндровой сушкой;
- снижение расхода тепла на сушку.

Недостатком является наличие большого количества электродвигателей, что увеличивает расход электроэнергии.

В производстве сульфатной целлюлозы используется метод аэрофонтанной сушки. Целлюлозная масса обезвоживается в прессе или на мокром пресспате, а затем поступает в разрыватель, где получают лепестки в виде треугольников (наибольший размер 2-4 см). Эти лепестки подхватываются током газов и поступают последовательно на три ступени сушки. После последней ступени лепестки охлаждаются воздухом до температуры ниже 100°C и поступают в плиточный пресс, где из них получают плиты 600×800 мм толщиной 100÷150 мм. Несколько плит

образуют кипу, которая взвешивается, обертывается проволокой и отправляется на склад.

Установка легко пускается и останавливается. Характеризуется малыми затратами на строительство помещений, так как громоздкое оборудование (циклоны и вентиляторы) может быть установлено вне здания.

Резка и упаковка целлюлозы (рис. 38)

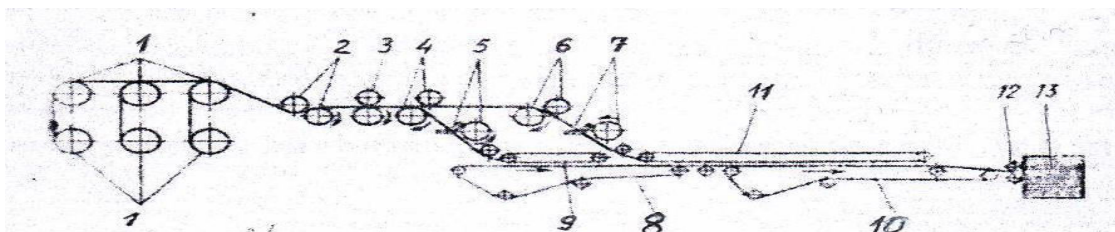


Рис. 38. Схема двухформатной ротационной саморезки:

1 – тамбуры с навитой целлюлозой; 2 – тяговые валики; 3 – продольная резка; 4 – первый тяговый пресс; 5 – первая поперечная резка; 6 – второй тяговый пресс (второго формата); 7 – вторая поперечная резка; 8 – первый конвейер; 9 – его прижимные ленты; 10 – второй конвейер (второго формата); 11 – его прижимные ленты; 12 – листоукладчик; 13 – автоматический конвейер – кипоукладчик

Целлюлозное полотно на пресспатах сматывают на накате в рулоны, которые затем кранами переносятся на станки для разрезания. На саморезке разрезание осуществляется одновременно с нескольких тамбуров (на схеме шесть). Полотно с нескольких тамбуров подается на устройство для продольного разрезания. Разрезанное полотно тяговыми валиками подается в ротационное поперечно-резательное устройство. Саморезка оборудована стоком, автоматически опускающимся по мере накопления листов в кипах. Разрезанные листы подаются транспортными лентами на конвейер, а затем перегружаются на подъемник. Кипы целлюлозных листов затем подаются в пресс и на упаковочный станок.

Библиографический список

1. Непенин Ю. Н., Технология целлюлозы. В 3 т. Т. II. Производство сульфатной целлюлозы: учеб. пособие для вузов.—2-е изд., перераб.— М.: Лесная промышленность, 1990.— 600 с.
2. Комплексная химическая переработка древесины: учебник для вузов. / И.Н. Ковернинский, В.И. Комаров, С.И. Третьяков и др.; под ред. проф. И.Н. Ковернинского. – 3-е изд., испр. и доп. - Архангельск: Изд-во АГТУ, 2006. – 374 с.
3. Пен Р.З., Шапиро И.Л. Технология целлюлозы. Примеры технологических расчетов: учеб. пособие - Красноярск: СибГТУ, 2011. – 336 с.
4. Технология целлюлозно-бумажного производства: справочные материалы. В 3 т. / ВНИИ ЦБП; редкол.: П. С.Осипов (отв. ред.) и др. – СПб.: ЛТА, 2002.
5. Технология целлюлозно-бумажного производства. Т.1. Сырье и производство полуфабрикатов. Ч. 2. Производство полуфабрикатов. / Г. Л. Аким и др. – СПб.: Политехника, 2003. – 633 с.
6. Выпарка – современные достижения // Целлюлоза. Бумага. Картон, 2005. - № 9. - С. 56-60.
7. Переработка черных щелоков сульфатного производства: учеб. пособие / О.Б. Григорай, Ю.С. Иванов, А.А. Комиссаренков и др. - 2-е изд., испр. - СПб.: СПбГТУРП. - 2012. – 105 с.
8. Каустизация щелоков: тенденции современной технологии // Целлюлоза. Бумага. Картон, 2005. - № 3. - С. 56-59.
9. Мандре Ю.Г., Аким Э.Л. Сжигание дурнопахнущих газов – логический этап эколого-технологической реконструкции // Целлюлоза. Бумага. Картон, 2005. - № 7. - С. 24-27.
10. Иванов Ю.С., Никандров А.Б. Технология целлюлозы. Варочные растворы, варка и отбелка целлюлозы: учебно-практическое пособие / СПб.: СПбГТУРП. – 2014. – 41 с.

- 11.Компакт-пресс 1041. Руководство пользователя. GL&V Sweden AB, 2017.
- 12.Технология DUALOX. Описание процесса. Руководство по эксплуатации GL&V Sweden AB, 2018.

Учебное издание

Юрий Сергеевич Иванов
Антон Геннадьевич Кузнецов
Виктор Владимирович Новожилов

ТЕХНОЛОГИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
ПРОМЫВКА И ОТБЕЛКА
РЕГЕНЕРАЦИЯ ХИМИКАТОВ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ

ЧАСТЬ II

Учебное пособие

Редактор и корректор Т.А.Смирнова
Техн. редактор Л.Я.Титова

Темплан 2019 г., поз.91

Подп. к печати. 16.09.19 Формат 60х84/16.
Печать офсетная. 5,5 уч.-изд. л.; 5,5 печ. л.
Цена «С». Заказ

Бумага тип. № 1.
Тираж 30 экз. Изд.№91

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД, 198095, Санкт-Петербург,
ул. Ивана Черных, 4.