

## **ПРОИЗВОДСТВО СУЛЬФИТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Термин «сульфитные варки» объединяет группу промышленных способов де-лигнификации древесины, в которых основными варочными реагентами являются диоксид серы (сернистый ангидрид –  $\text{SO}_2$ ), сернистая кислота –  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , ее кислые соли (бисульфиты –  $\text{M}(\text{HSO})_n$ , средние соли  $\text{MSO}_3$ , где М обозначает катионы металлов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  и их обычно называют натриевым, кальциевым, магниевым и аммониевым основанием.

### Одноступенчатые методы варки:

1. Варка с сернистой кислотой без основания (рН 1,0);
2. Сульфитная варка (рН 1,5 – 2,0);
3. Бисульфитная варка (рН 3,0 – 5,0);
4. Нейтрально-сульфитная варка (рН 7,0);
5. Моносульфитная (щелочно-сульфитная) (рН 8,0 – 10,0).

### Многоступенчатые методы варки:

#### Двухступенчатые способы:

1. Сульфитно-сульфитный способ (применяется сульфитная кислота с различным содержанием основания на разных ступенях);
2. Бисульфитно-сульфитный способ;
3. Моносульфитно-сульфитный способ;
4. Моносульфитно-бисульфитный способ;
5. Бисульфитно-моносульфитный способ.

#### Многоступенчатые комбинированные методы:

1. Сульфитно-сульфатный;
2. Сульфитно-содовый;
3. Бисульфитно-содовый;
4. Натронно-сульфитный.

В зависимости от рН, сульфитные растворы бывают:

Кислые рН=1,5-2,0	Бисульфитные рН=3,5 – 5,0	Нейтрально-сульфитные рН=7,0-10,0
$\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NaHSO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_4\text{HSO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_4\text{HSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NaHSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NaHSO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Таблица – Основные сульфитные процессы, используемые в Европе

Процесс	рН	Осно- вание	Актив- ный реагент	Т, С°	Выход, % от а.с.д.	Применение
Кислый сульфитный	1-2	$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Na}^+$	$\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , $\text{H}^+$ , $\text{HSO}_3^-$	125- 143	40-50	Растворимая целлюлоза, санитарно- гигиеническая, писчие и печатные бумаги, специаль- ные бумаги
Бисульфитный	3-5	$\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Na}^+$	$\text{HSO}_3^-$ , $\text{H}^+$	150-170	50-65	Писчие и печатные бумаги, санитарно- гигиеническая бумага
Нейтрально- сульфитный (НСПЦ)	5-7	$\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$	$\text{HSO}_3^-$ , $\text{SO}_3^{2-}$	160-180	75-90	Средний слой гофрированного картона, полуцеллюлоза
Щелочно- сульфитный	9-13,5	$\text{Na}^+$	$\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{OH}^-$	160-180	45-60	Целлюлоза типа сульфатной

Используемое основание влияет на выбор способа регенерации химикатов и энергии, а также и на схему водопользования. Из вариантов сульфитной варки доминирующим процессом является варка на магниевом основании, некоторые заводы исполь-

зуют натриевое основание. Как натриевое, так и магниевое основание позволяют использовать процесс регенерации химикатов. Дешевое кальциевое основание не используется в последнее время, главным образом, в связи с невозможностью его регенерации, а также из-за пониженного выхода и качества целлюлозы. В Европе имеется только один завод (Франция), использующий аммониевое основание.

Из отработанного сульфитного щёлочка могут выделяться лигносульфанаты и использоваться для производства различных химических продуктов. Углеводы, содержащиеся в щёлочке кислой сульфитной варки, можно посредством биохимической переработки превращать в этанол и дрожжи.

Объем производства сульфитной целлюлозы намного меньше, чем объем производства сульфатной целлюлозы. Сульфитная целлюлоза в основном используется для химической переработки и производства бумаги.

Основные причины ограниченного применения сульфитной целлюлозы:

- ограниченная сырьевая база;
- проблемы охраны окружающей среды – дорогостоящее оборудование для очистки сточных вод.

Однако, при применении современных технологий, этот метод по сравнению с СФА имеет ряд преимуществ:

1. Большой, на 3-5 % выход целлюлозы из древесины;
2. Более светлый цвет целлюлозы, она легче отбеливается и в ряде случаев может использоваться без отбелики (белизна после варки 60÷70 %);
3. СФИ целлюлоза легко размалывается и имеет лучшие бумагообразующие свойства;
4. СФИ целлюлоза имеет высокую реакционную способность, беленая облагороженная целлюлоза широко используется для химической переработки;
5. При СФИ способе происходит более рациональное использование органических компонентов отработанного щелочка.

Процесс производства сульфитной целлюлозы характеризуется большей гибкостью по сравнению с процессом производства сульфатной целлюлозы. Использование сульфитного процесса позволяет производить целлюлозу многих различных типов и с различными качествами, что делает широким спектр ее применения.

СФИ целлюлоза вырабатывается трех видов: небеленая (для газетной бумаги, бумаги для печати, обоев, мундштучной, оберточной, тетрадной, упаковочной жиронепроницаемой бумаги и других видов); беленая (для прочной бумаги различных видов, печатной типографской бумаги, писчей, чертежной, рисовальной, папиросной, прозрачной, кальки); и целлюлоза для химической переработки (эта целлюлоза используется для производства вискозного и ацетатного волокна, химических производных целлюлозы, для долговечных и специальных видов бумаги и картона).

Небеленая сульфитная целлюлоза производится в соответствии с ГОСТ 6501-82 следующих марок:

Марка	Ж0	Ж1	Ж2	Ж3	Ж4	Ж5
Число Каппа	27	27	37-27	35-27	27	27

Области применения сульфитной небеленой целлюлозы приведены в таблице:

Марка	Область применения
Ж0	Тонкая для печати, высокопрочная упаковочная
Ж1	Другие виды высокопрочных бумаг
Ж2	Жиронепроницаемая
Ж3	Газетная, цветная писчая
Ж4	Обойная, мундштучная
Ж5	Для бумаг санитарно-гигиенического назначения

Беленая сульфитная целлюлоза из хвойных пород производится в соответствии с ГОСТ 3914-89 следующих марок:

Марка	Области применения
AK1	Прочные бумаги различных типов
AK2	Прочные бумаги различных типов
A1	Высокозольные печатные бумаги
A2	Основа для мелования
B1	Писчая, тетрадная
B2	Упаковочная
C1	Чертежная, рисовальная
C2	Картографическая
C3	Папиросная
C4	Основа для кальки

Сульфитную беленую целлюлозу для химической переработки выпускают в соответствии со следующими стандартами: ГОСТ 21101-83 «Сульфитная кордная целлюлоза», ГОСТ 5982-84 «Сульфитная вискозная целлюлоза».

Основными производственными операциями при производстве сульфитной целлюлозы являются: (БЛОК-СХЕМА)

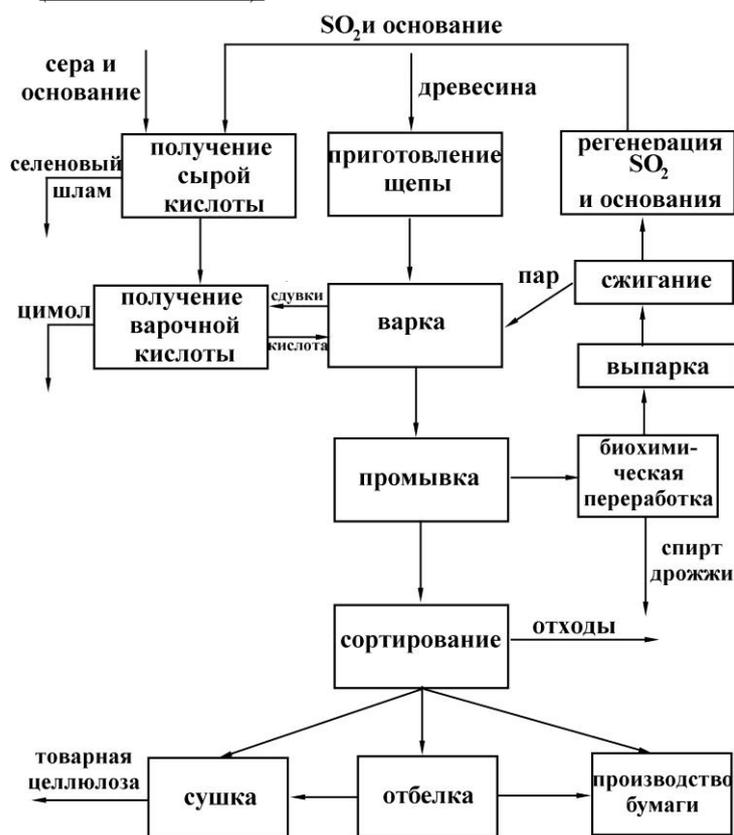
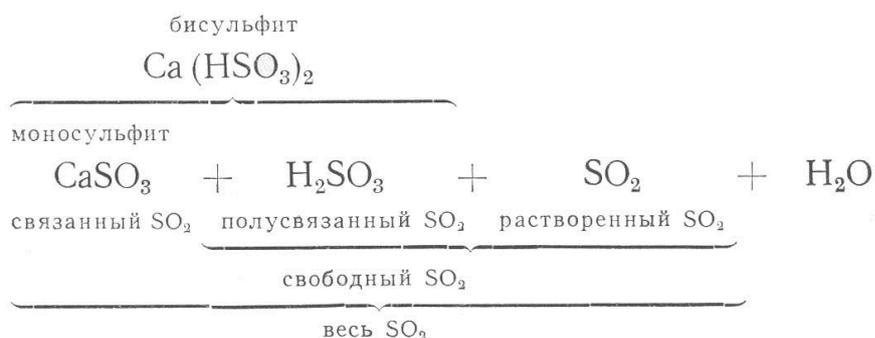


Рисунок 1 – Принципиальная схема производства сульфитной целлюлозы

### **СОСТАВ СУЛЬФИТНОЙ КИСЛОТЫ**

В состав сульфитной кислоты, входят следующие компоненты:  
 $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$



Таким образом, в варочном растворе одновременно присутствуют молекула SO<sub>2</sub>, недиссоциированная кислота H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, ионы бисульфита, водорода и основания.

Для характеристики состава сульфитной кислоты существует определенная терминология. Концентрацию компонентов кислоты выражают в единицах SO<sub>2</sub>.

Состав кислоты обычно характеризуют:

- Содержание всего SO<sub>2</sub>
- Содержание связанного SO<sub>2</sub> в виде CaSO<sub>3</sub>
- Содержание свободного SO<sub>2</sub> - растворенный в кислоте в виде молекулярного SO<sub>2</sub>

Общее содержание диоксида серы, входящего в состав, как сернистой кислоты, так и бисульфита, называют «весь» SO<sub>2</sub>. Под «связанным» SO<sub>2</sub> понимают количество SO<sub>2</sub>, эквивалентное содержанию в кислоте основания, условно допуская, что это количество SO<sub>2</sub> содержится в виде моносульфита. Дополнительное количество SO<sub>2</sub>, входящее в состав присутствующего в кислоте бисульфита, называют «полусвязанным» или «полусвободным» SO<sub>2</sub>. Имеющийся в растворе избыток SO<sub>2</sub>, соответствующий содержанию сернистой кислоты, называют «растворенным» SO<sub>2</sub>. Растворенный и полусвязанный SO<sub>2</sub> образуют свободный SO<sub>2</sub>.

Содержание компонентов кислоты выражают в процентах, относя их к объему кислоты, т.е. условно принимают плотность кислоты, равной 1. Для характеристики кислоты достаточно указать содержание всего и свободного SO<sub>2</sub> или всего и связанного SO<sub>2</sub>. Вместо содержания связанного SO<sub>2</sub> часто выражают содержание основания в собственных единицах:

$$\% \text{CaO} = 56 \times \% \text{связ. SO}_2/64 \quad \% \text{MgO} = 40 \times \% \text{связ. SO}_2/64$$

$$\% \text{Na}_2\text{O} = 62 \times \% \text{связ. SO}_2/64$$

Кислота, получаемая в кислотном отделе, называется «сырой». «Варочная» кислота получается в отделе регенерации диоксида серы при смешении сырой кислоты с продуктами сдувок из котла. Примерный состав сырой кислоты: 2,8 до 4,0 % всего SO<sub>2</sub>; и 0,9 до 1,6 % - связанный SO<sub>2</sub>. Состав кислоты, приготовляемой в кислотном отделе, определяется видом получаемой целлюлозы и для каждого предприятия является постоянным. Свойства сырой кислоты определяются свойствами ее основных составляющих SO<sub>2</sub> и бисульфитов.

Варочная кислота получается при насыщении сырой кислоты сдувками SO<sub>2</sub> из варочного котла. Варочная кислота всегда имеет более высокое содержание всего SO<sub>2</sub>, содержит конденсат водяного пара и некоторое количество органических веществ типичных для сдувочных газов. Состав варочной кислоты: всего SO<sub>2</sub> – 5,5-12 % и связанной SO<sub>2</sub> – 0,8-1,2 %.

Кальциевое основание принято называть нерастворимым, т.к. бисульфит кальция может существовать в растворе только при наличии в нем избытка растворенного SO<sub>2</sub>. Иначе он разлагается:



Магниевое основание принято называть полурстворимым, поскольку бисульфит магния может существовать в растворе и без избытка SO<sub>2</sub>, но при нагревании он разлагается с образованием труднорастворимого MgSO<sub>3</sub>



Основная и ценная особенность магнезиевого основания это то, что его можно регенерировать при сжигании.

Натриевое и аммониевое основание называют растворимыми, т.к. их бисульфиты хорошо растворимы в воде. Варка на этих основаниях проходит лучше, целлюлоза получается более высокого качества.

Количество  $\text{SO}_2$  на варку определяется из расхода серы на химические реакции, потери со щелоком и в системе регенерации. Для лучшей пропитки щепы принимают избыток  $\text{SO}_2$ .

### ***ПРИГОТОВЛЕНИЕ СЫРОЙ КИСЛОТЫ***

При приготовлении сырой кислоты  $\text{SO}_2$  реагирует с основаниями, при этом в условиях избытка  $\text{SO}_2$  образуются бисульфиты, в условиях избытка основания – сульфиты. Легче всего с основаниями идут в водных растворах, сначала образуется сернистая кислота, которая затем нейтрализуется щелочью с образованием бисульфита (сульфита).

### ***ХАРАКТЕРИСТИКА СЕРОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ***

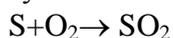
Прежде, чем перейти к описанию технологических процессов приготовления кислоты кратко остановимся на характеристике химикатов и необходимого сырья.

Двуокись серы в нормальных условиях представляет собой бесцветный газ с характерным острым запахом, сильно действующий на слизистые оболочки носа, гортани и глаз. ПДК  $\text{SO}_2$  в рабочей зоне составляет 10 мг/м<sup>3</sup>.

К серосодержащему сырью относятся:

#### **1. Сера – природная или газовая**

Содержит 98,9-99,9% элементарной серы. Не допускается примесь мышьяка.  $\text{SO}_2$  получают сжиганием серы:



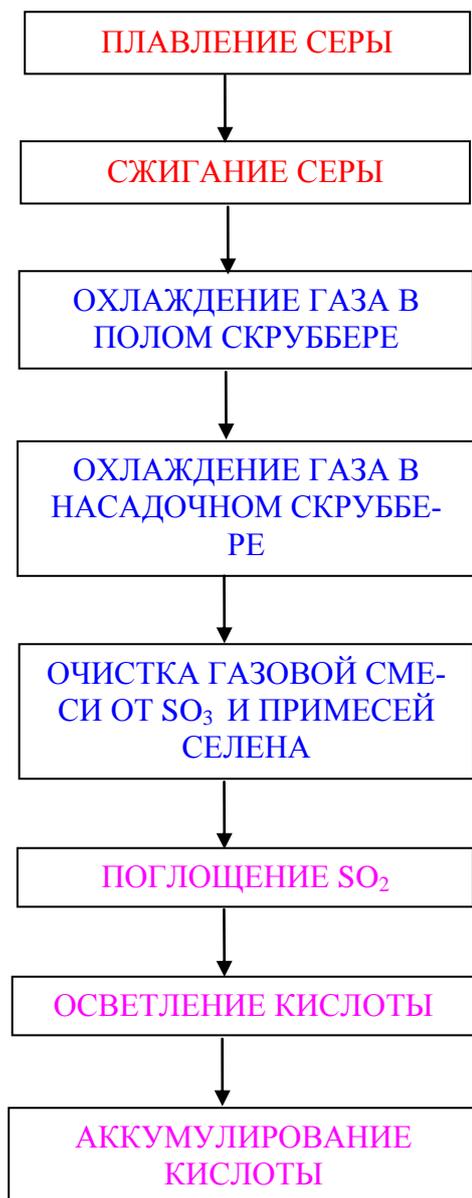
Это наиболее распространенный способ. Печные газы содержат 16-18%  $\text{SO}_2$ .

#### **2. Серный колчедан (пирит) $\text{FeS}_2$ . $\text{SO}_2$ получают обжигом колчедана:**



Концентрация  $\text{SO}_2$  в газе составляет 9-11%, т.е. заметно в 2 раза меньше чем при сжигании серы

**3. Жидкий диоксид серы ( $\text{SO}_2$ ).** 100%-ный сжиженный  $\text{SO}_2$  поставляют на комбинат в цистернах.



Необходимую для приготовления кислоты газообразную двуокись серы путем получения путем сжигания серы в печах. Сера существует в двух молекулярных видоизменениях: ромбическая и моноклинная. Перед сжиганием сера подвергается плавлению в специальных плавильниках, например, бункерного типа. Температура расплавленной серы поддерживается 130-135 °С, так она легче перекачивается, при температуре 150-250 °С расплавленная сера темнеет и густеет. Для эффективного сгорания серы, необходимо распылить её капли в воздухе и обеспечить прогрев каждой капли и испарение серы. Так как содержание кислорода в воздухе составляет 21 %, то и максимальное содержание SO<sub>2</sub> в печном газе тоже 21 %. Но на практике крепость газа ниже и составляет 12-18 %. Сжигание проводят с избытком воздуха. Коэффициент избытка  $\alpha$  определяется:

$$\alpha = \frac{21}{C}, \text{ где}$$

$C$  – концентрация SO<sub>2</sub> в газе в %.

Коэффициент  $\alpha$  для печей различного типа может составлять от 10 и 50 % . Для повышения содержания SO<sub>2</sub> в печном газе используют кислородное дутье.

В качестве теплоносителя используют пар с давлением 0.4...0.5 МПа, расход пара 0,1 т/т серы. Расплавленная сера стекает в отстойник, снабженный паровыми змеевиками. Шлам из отстойника удаляется через нижний люк. Расплавленная сера плунжерным насосом подается на сжигание в серную печь.

Для получения SO<sub>2</sub> из серы применяются различные типы печей: вращающиеся; камерные; циклонные; с кипящим слоем. Чаще используются печи циклонного типа, поскольку они имеют небольшие габариты, обеспечивают высокую концентрацию SO<sub>2</sub> в газе, а уходящие газы не содержат несгоревшей серы.

Циклонная печь представляет собой стационарную горизонтальную печь с внутренним диаметром 1 м, длиной 3.5 м. Посредине длины печи имеется перегородка с центральным отверстием для прохода газов диаметром 0.5 м. Вокруг этого отверстия устроен кольцевой канал для подачи вторичного воздуха. Расплавленная сера через механическую форсунку, направленную тангенциально, подается в переднюю часть печи под давлением 0.4...0.5 МПа. Капли серы (50-80 мм) подхватываются вихрем первичного воздуха, поступающего через три тангенциально направленных сопла. Полнота сгорания обеспечивается подачей вторичного воздуха в кольцо перегородки. Доля вторичного воздуха составляет 10 % от общего расхода. Воздух в печь нагнетается вентилятором, и перед поступлением в печь подогревается за счет теплоотдачи в кожухе печи.

Печные газы, содержащие 16...18 % диоксида серы и имеющие температуру 1200...1400 °С через пристроенный к печи газоход, поступают на охлаждение и очистку. Производительность печей от 45...50 до 150 т серы в сутки.

Печной газ, получаемый при сжигании серы, содержит ряд примесей (серный ангидрид, сублимированная сера, огарковая пыль), которые вызывают разложение сульфитной кислоты. Примеси должны быть удалены из газовой смеси до поглощения SO<sub>2</sub>. Кроме того, газ должен быть охлажден до температуры, при которой можно получить необходимую концентрацию SO<sub>2</sub> в растворе. Охлаждение печного газа производится одновременно с его очисткой и осуществляется в две ступени. Для очистки газа могут использоваться сухие и мокрые методы.

Сухая очистка – механическая или электрическая – проводится в пылеосадочных камерах, а затем газ охлаждают на теплообменниках.

Однако чаще на производстве применяют мокрую очистку в аппаратах, где происходит прямой контакт между очищаемым газом и водой, за счет чего одновременно происходит и охлаждение. Недостатком мокрой очистки являются потери SO<sub>2</sub> вследствие растворения. Такая очистка может осуществляться в:

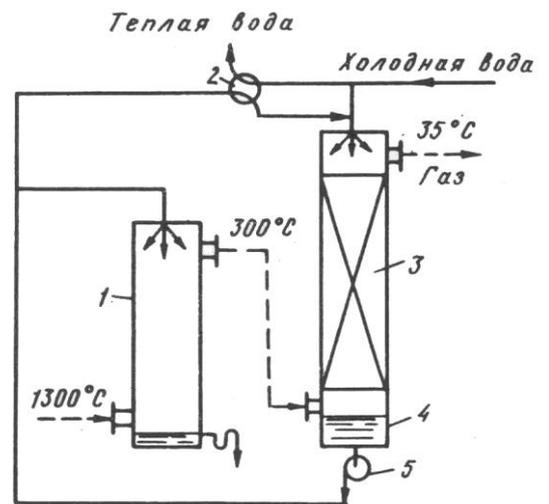
- аппаратах пленочных и насадочных скрубберах (на поверхности жидкой пленки)
- в аппаратах полых скрубберах и скрубберах Вентури (на поверхности капель)
- барботажные и пенные аппараты (на пузырьках газа).

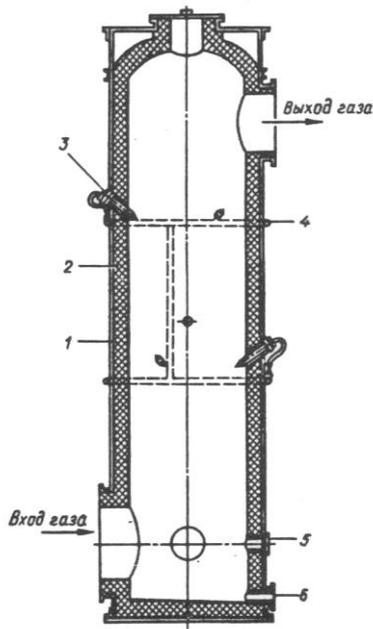
Мокрая очистка благодаря простоте конструкции используемой аппаратуры и сравнительно высокой эффективности нашла самое широкое применение. Для сокращения потерь SO<sub>2</sub> используют оборот воды, воду с повышенной температурой для снижения растворимости SO<sub>2</sub>, сокращают расход воды за счет лучшего распыления воды.

Процесс очистки и охлаждения ведут в две ступени:

1 ступень – охлаждение от 1200 до 300-350 °С, 2 ступень – охлаждение до 30-35 °С.

На первой ступени устанавливается полый скруббер, представляющий собой полый стальной цилиндр, футерованный шамотным кирпичом. Газ поступает в скруббер через футерованный штуцер в нижней части корпуса.





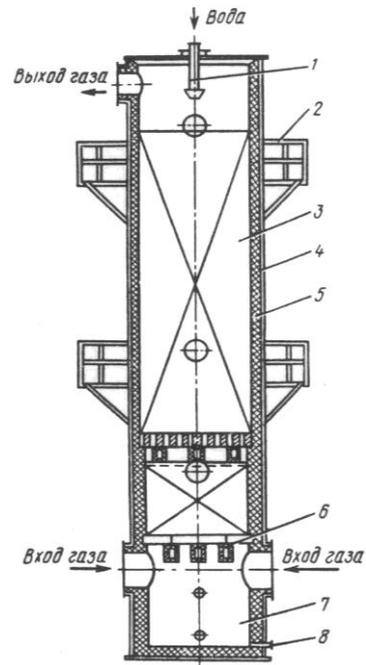
- 1 - корпус; 2 - футеровка; 3 - форсунка;  
4 - трубопровод воды; 5 - смотровое окно;  
6 - промывной штуцер

Рисунок 1 – Полый скруббер (скруббер 1 ступени)

Промывную воду, нагретую до температуры 80...90 °С, под давлением 0.6...0.7 МПа подают через форсунки в верхней части скруббера. Температура газа понижается до 300...350 °С. Поступающая на охлаждение вода в значительной степени испаряется. На второй ступени используется насадочный скруббер, также работающий по принципу противотока. В этом скруббере газы охлаждаются до температуры 35 °С. Часть воды из второго скруббера поступает на орошение первого скруббера. Остальную часть воды пропускают через теплообменник и с температурой 20 °С возвращают в насадочный скруббер. Основным недостатком мокрой очистки газа является потеря SO<sub>2</sub> с промывными водами.

Для более глубокого охлаждения и очистки используют скрубберы с насадкой. Их обычно устанавливают за полыми скрубберами. Эти аппараты также работают по принципу противотока. В процессе охлаждения газа выделяют 3 зоны: В 1 зоне (нижняя зона) газ насыщается водой и

охлаждается до температуры мокрого термометра;



- 1 - распылитель; 2 - площадка для обслуживания; 3 - насадка; 4 - корпус; 5 - футеровка; 6 - колосниковая решетка; 7 - сборник-отстойник промывных вод; 8 - штуцер для промывки

Рисунок 2 - Скруббер с насадкой (скруббер 2 ступени)

Во 2 зоне идет конденсация паров воды при температуре мокрого термометра. Здесь происходит укрупнение капель тумана серной кислоты.

В 3 зоне газ охлаждается до температуры 30-35 °С. Здесь происходит доочистка от капель тумана и воды.

Насадка в скруббере обычно двухъярусная из керамических колец Рашига.

Для обеспечения нормальной работы скруббера необходимо, чтобы плотность орошения его водой составляла 18-25 м<sup>3</sup> на 1 м<sup>2</sup> сечения скруббера или 2,7-3,0 м<sup>3</sup> на 1 т серы. Скорость газа на выходе не более 0,8-1,3 м/с. Степень очистки от серного ангидрида и селена достигает 60 %.

## **ПРИГОТОВЛЕНИЕ КИСЛОТЫ НА РАЗЛИЧНЫХ ОСНОВАНИЯХ**

### **СЫРЬЕ КАТИОНОВ ОСНОВАНИЯ**

Для приготовления кислоты на кальциевом основании используют:

- известняк  $\text{CaCO}_3$
- известь  $\text{CaO}$

В качестве магниевое сырьё используют:

- каустический магнезит  $\text{MgCO}_3$  после обжига  $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$ .  $\text{MgO}$  растворяют в воде (чищают)  $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$

- брусит – природный  $\text{Mg}(\text{OH})_2$

В качестве натриевого сырья используют:

- кальцинированную соду  $\text{NaCO}_3$

Аммиачная вода – раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  с концентрацией аммиака ( $\text{NH}_3$ ) 20-25 %. Поступает на комбинат в цистернах в жидком виде.

При приготовлении кислоты идет поглощение  $\text{SO}_2$  водой и взаимодействие катиона основания с  $\text{SO}_2$  (**абсорбция**). В абсорбционных процессах участвуют две фазы – жидкая и газообразная и происходит переход вещества из одной фазы в другую. Различают физическую абсорбцию и хемосорбцию.

**При физической абсорбции** растворение газа не сопровождается химической реакцией. В этом случае над раствором существует равновесное давление компонента, который поглощается до тех пор, пока его парциальное давление в газовой фазе выше равновесного давления над раствором.

**При хемосорбции** абсорбируемый компонент связывается в жидкой фазе в виде химического соединения, при этом, возможно, его полное поглощение. При абсорбции массообмен происходит на поверхности соприкасающихся фаз. Применяемые на практике аппараты абсорберы можно разделить на три группы:

- поверхностные абсорберы
- барботажные
- распыливающие.

При растворении  $\text{SO}_2$  в воде часть его образует сернистую кислоту  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , а часть присутствует в молекулярном виде. Максимальная концентрация  $\text{SO}_2$  в водном растворе при температуре 0 °C и атмосферном давлении составляет 22,8 %. Дальнейшее насыщение приводит к расслоению раствора: Верхний водный раствор  $\text{SO}_2$  с концентрацией 22,8 %, нижний – жидкий  $\text{SO}_2$ . Технологические схемы приготовления кислоты различаются аппаратным оформлением в зависимости от вида основания. Для приготовления кислоты на кальциевом основании используются кислотные башни или турмы, на натриевом, магниевом основаниях – абсорберы различной конструкции.

Растворимость диоксида серы в водных растворах бисульфитов определяется эмпирической формулой Гумма:

$$X = 0.03 \times P_{\text{SO}_2} \times 1.0363^{-1} \times 0.89^{2c} + 2c.$$

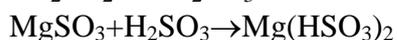
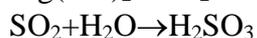
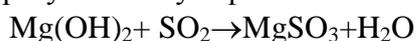
где: X – концентрация всего  $\text{SO}_2$  в растворе, %

C – концентрация связанного  $\text{SO}_2$ , %

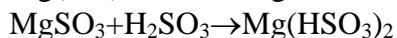
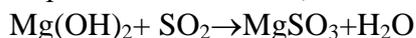
$P_{\text{SO}_2}$  – парциальное давление  $\text{SO}_2$  в газе, мм рт. ст.

T – температура °C.

При поглощении  $\text{SO}_2$  щелочами и растворами карбонатов, сначала образуется сульфит, затем  $\text{SO}_2$  реагирует с водой с получением сернистой кислоты, и при реакции сульфита с которой образуется бисульфит:

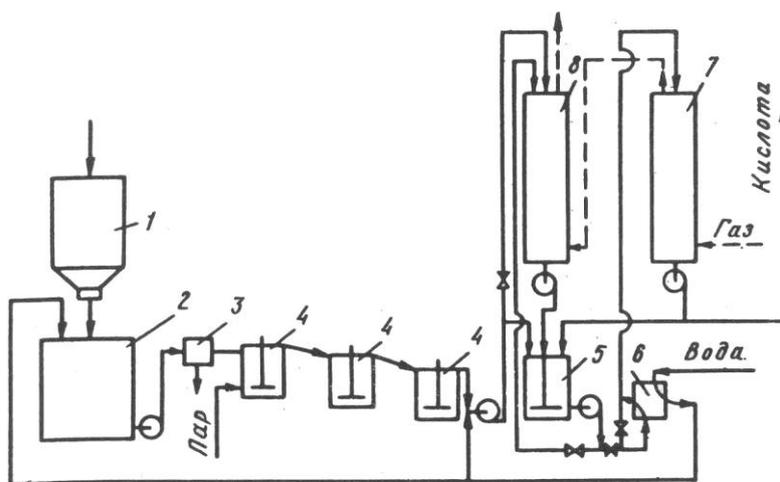


Для приготовления кислоты на магниевом основании используют MgO, который получают путем обжига каустического магнезита  $MgCO_3$  при температуре  $800\text{ }^{\circ}C$ . Оксид магния гасится водой (температура  $95\text{ }^{\circ}C$ , продолжительность 6 часов). Образовавшийся гидроксид магния плохо растворяется в воде и представляет собой суспензию – магнезимальное молоко, которое подвергают насыщению, очищают на гидроциклонах и подается в барботажные колонки.



Процесс экзотермичен, т.е. за счет тепла реакций температура раствора повышается на  $11,9\text{ }^{\circ}C$  на каждый 1 % связанного диоксида серы в виде бисульфита магния.

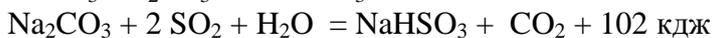
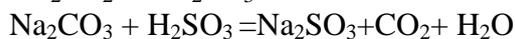
Упрощенная схема приготовления кислоты на магниевом основании приведена на рисунке.



1- бункер для каустического магнезита, 2 – мешалка-смеситель, 3 – фильтр, 4 – мешалки-гасители, 5 – мешалка-реактор, 6 теплообменник, 7 барботажная колонка для приготовления кислоты, 8 – барботажная колонка для приготовления полукислоты

Рисунок - Схема приготовления кислоты на магниевом основании

Приготовление кислоты на натриевом основании. Для этого применяют кальцинированную соду. Рабочие растворы соды с концентрацией 1,8-2,3 % готовят в расходных баках. Эти разбавленные растворы подают в абсорберы, чаще всего барботажные, в которых происходят следующие реакции:



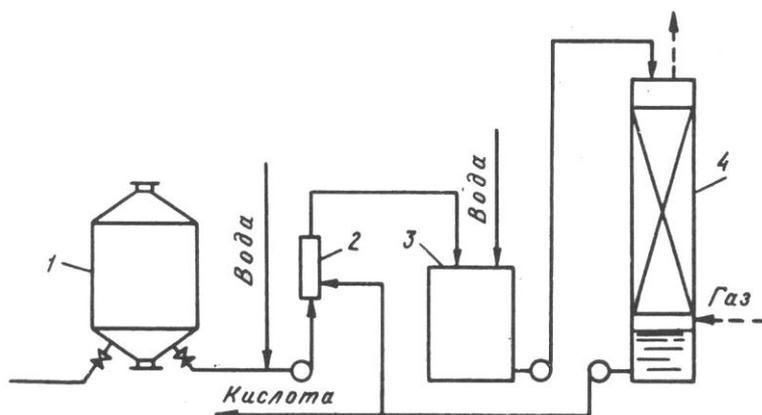
Процесс также экзотермичен. Температура кислоты повышается на  $6,9\text{ }^{\circ}C$  на каждый 1% связанного диоксида серы в виде бисульфита натрия. Упрощенная схема приведена на рисунке. При приготовлении кислоты на натриевом основании используются насадочные абсорберы с насадкой в виде керамических колец Рашига, барботажные и турбулентные абсорберы, которые орошают раствором соды.

Для приготовления кислоты на аммониевом основании используют аммиачную воду. Орошение абсорбера можно проводить раствором моносульфита аммония, получаемого при смешении аммиачной воды и сернистой кислоты.

При приготовлении кислоты на аммониевом основании в абсорбере протекают следующие реакции:

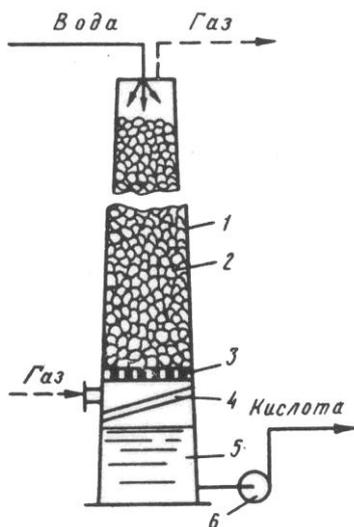


Температура кислоты повышается на 6,3 °С на каждый 1 % связанного диоксида серы в виде бисульфита аммония.



1 – бак аммиачной воды, 2 – смеситель. 3 – бак раствора моносульфита. 4 - абсорбер  
Схема приготовления кислоты на аммониевом основании

Для приготовления кислоты на кальциевом основании сырьем служит известняк  $\text{CaCO}_3$ . Известняк не должен содержать более 1 % оксида магния, а содержание оксида кальция должно быть не менее 56 %. Существуют два способа приготовления сырой кислоты на кальциевом основании – известково-молочный и башенный.



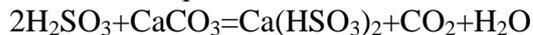
1 – корпус, 2 – известняк, 3 – несущая колосниковая решетка, 4 – задерживающая решетка, 5 – отстойник кислоты, 6 насос  
Схема работы кислотной башни

При известковомолочном способе сернистый газ вводят для поглощения в известковое молоко. Поглощение происходит по принципу противотока в абсорбционном аппарате.

Молочко подается на верхнюю тарелку абсорбера (барботажной колонки).  
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SO}_2 = \text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 219 \text{ кДж}$   
 $\text{CaSO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{HSO}_3)_2 + 19.6 \text{ кДж}$

Башенным способ приготовления называется, потому что в качестве оборудования используют высокие башни (турмы), заполненные известняком, в которые снизу подается охлажденный сернистый газ, а навстречу ему – холодная вода.

В башне роль активной насадки выполняет известняк, из которого образуется бисульфит кальция в результате протекания химических реакций:



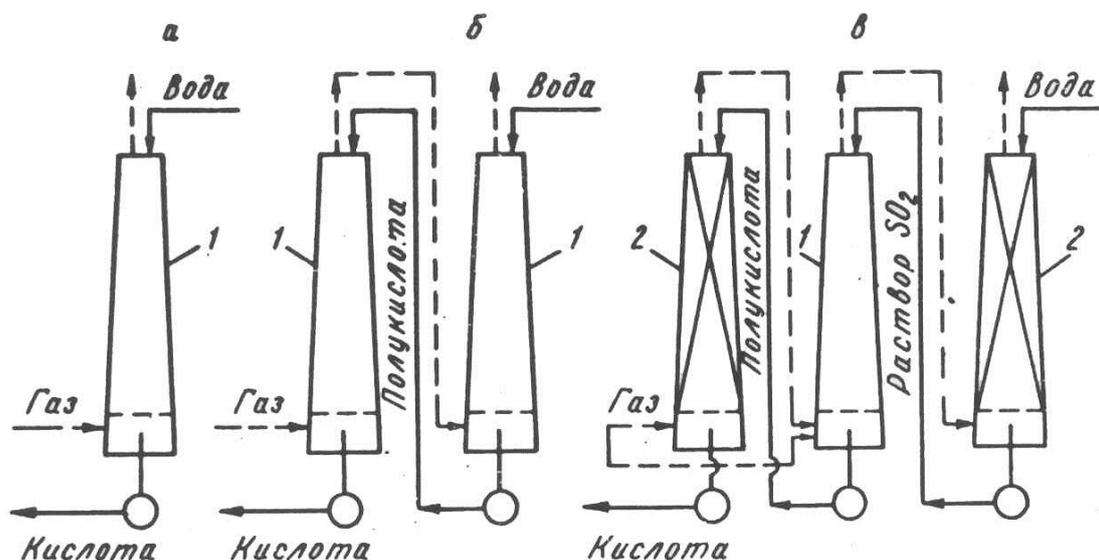
Благодаря избытку сернистой кислоты бисульфит переходит в раствор, образуя сырую кислоту. Кислотная башня имеет высоту 35-50 м и средний диаметр 1,5-2,5 м. Башни обычно изготавливают из железобетона, а изнутри облицовывают кислотоупорными плитками. В нижней части башни устанавливают две деревянные колосниковые решетки. На верхней решетке находится столб известняка высотой 20-40 м, а нижняя необходима для улавливания падающих кусков известняка.

Обычно на производстве работают по трем схемам:

- Однобашенный (система Митчерлиха)
- Двухбашенный более производительный, и при получении кислоты этим методом снижаются потери  $\text{SO}_2$ . Печной газ поступает в первую башню, где поглощается 85-90 % его коли-

чества. Остатки не поглощенного газа подаются во вторую башню, где орошаются свежей водой. Полученная слабая кислота подается на орошение первой башни. Примерно через 3 суток башни переключают.

- Трехбашенный способ, где используют три башни.



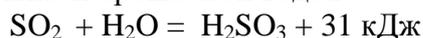
а - система Митчеллиха; б - система Иенсена; в - трехбашенный способ

1 - башня с известняком; 2 - башня с инертной насадкой

Схемы работы кислотных башен

Нормальной выработкой в сутки считается  $150 \text{ м}^3$  кислоты в сутки с  $1 \text{ м}^2$  башни. Обычно для завода производительностью 150-200 т целлюлозы в сутки достаточно одной пары башен.

Для приготовления кислоты на смешанном кальциево-натриевом основании, на орошение подают раствор соды. Готовая кислота поступает на осветление и хранение. При башенном способе поглощение  $\text{SO}_2$  происходит в высокой башне, заполненной кусками измельченного известняка и орошаемой водой.



Вода, стекая по камням, реагирует с сернистым газом с образованием сернистой кислоты. Сернистая кислота реагирует с известняком с образованием бисульфита кальция. При этом часть диоксида серы непременно остается в растворе бисульфита в растворенном виде.

На процесс получения кислоты в башнях влияют следующие факторы: температура воды, качество известняка, концентрация диоксида серы в газе, интенсивность орошения. При повышении температуры воды растворимость диоксида серы в ней уменьшается, возрастает содержание связанного  $\text{SO}_2$ , а концентрация свободного  $\text{SO}_2$  снижается при одновременном уменьшении концентрации всего  $\text{SO}_2$ . Одновременно увеличиваются потери диоксида серы с отходящими газами. Количество орошающей воды оказывает непосредственное влияние на концентрацию всего диоксида серы (крепость кислоты) и является основным средством регулирования состава кислоты. Для уменьшения потерь серы, как правило, устанавливают сдвоенные башни, работающие по принципу противотока.

## **МЕХАНИЗМ СУЛЬФИТНОЙ ВАРКИ**

Процесс сульфитной варки можно представить в виде нескольких последовательных стадий:

- пропитка щепы варочным раствором;
- адсорбция активных реагентов на реакционной поверхности древесины, сопровождаемая проникновением воды в стенки древесных клеток, то есть набуханием;
- предварительная стадия химических реакций в твердой фазе: протонная активация реакционноспособных групп, эфирных, гликозидных связей в молекулах лигнина и гемицеллюлоз;
- основная стадия химических реакций в твердой фазе: сульфирование и сульфитолиз лигнина, частичный гидролиз и сульфитолиз гемицеллюлоз;
- заключительная стадия химических реакций: гидролиз и сульфитолиз твердой лигносульфоновой кислоты (ЛСК); гидролиз и растворение гемицеллюлоз; частичный гидролиз и растворение целлюлозы;
- вторичные реакции в растворе: дальнейшее сульфирование ЛСК, инверсия олигосахаридов, побочные реакции.

Назначение пропитки – привести варочный раствор в соприкосновение с древесиной на возможно большей поверхности и тем самым обеспечить возможность химических реакций. Проникновению варочного раствора способствует пористое строение древесины. Компоненты варочной кислоты могут проникать в древесину двумя путями:

- вместе с жидкостью, в которой они растворены за счет капиллярного всасывания, движущей силой которого является поверхностное натяжение жидкости;
- путем диффузии из жидкой фазы в жидкую, движущей силой которой является разность или градиент концентраций.

Растворенный диоксид серы может проникать в древесину за счет диффузии в виде сернистого газа при выделении его из жидкой фазы в газовую и обратного растворения в жидкости внутри щепы. Скорость газовой диффузии на 4 порядка больше, чем в жидкой. Этим объясняется более быстрое проникновение в щепу свободного диоксида серы.

Жидкостная пропитка происходит в основном в направлении волокон, причем скорость пропитки в этом направлении в 50...200 раз выше, чем в поперечном направлении. Скорость диффузии вдоль волокон в 10...12 раз больше, чем поперек.

**На процесс пропитки оказывают влияние следующие факторы:**

- *длина щепы* определяет продолжительность жидкостной пропитки;
- *толщина щепы* имеет значение в основном для диффузионной пропитки;
- *плотность древесины*, т.е. степень пористости. Чем выше плотность древесины, тем труднее происходит пропитка, особенно, диффузионная. Трудно пропитывается сучковая древесина, имеющая плотность, имеющая плотность  $700 \text{ кг/м}^3$ , что приводит к получению после варки непровара;
- *повышенная начальная влажность щепы*. Существенно сокращается объем кислоты, который может впитаться в щепу за счет жидкостной пропитки. Диффузионная пропитка такой щепы протекает равномерно, но требуется применять кислоту с повышенной крепостью;
- *крепость кислоты*. С повышением содержания свободного диоксида серы скорость пропитки возрастает;
- *температура*. С повышением температуры уменьшается вязкость кислоты, увеличивается подвижность ионов и скорость диффузии. Однако из-за опасения вызвать заметную конденсацию лигнина температуру пропитки не поднимают выше  $105...110^{\circ}\text{C}$ , и дальнейший подъем температуры ведут лишь тогда, когда есть уверенность в том, что щепка полностью насыщена химикатами, необходимыми для сульфирования лигнина;
- *давление или разность давлений* используется на практике как мощный фактор усиления принудительной пропитки (вакуумирование, предварительная пропарка щепы).

Основными факторами, определяющими продолжительность варки, выход и качество целлюлозы являются:

- температура варки;
- состав кислоты;
- вид основания;
- порода древесины и качество щепы.

**Температура варки** определяет скорость реакций, которые, в свою очередь, зависят от рН. При кислой сульфитной варке можно использовать более низкие температуры (130...150 °С) по сравнению с бисульфитной варкой (150...160 °С) или нейтрально-сульфитной варкой (160...180 °С) для достижения примерно одинакового содержания остаточного лигнина при одинаковом времени варки. Повышение температуры ускоряет пропитку, сульфирование, гидролиз лигносульфоновой кислоты (ЛСК) и углеводов. Однако, при повышении температуры снижается выход целлюлозы до одинакового числа Каппа, что объясняется ухудшением избирательности варки, то есть с увеличением температуры гидролиз гемицеллюлоз ускоряется в большей степени, чем растворение лигнина. При повышенной температуре варят целлюлозу для химической переработки, полуфабрикат с повышенным содержанием  $\alpha$ -целлюлозы.

**Состав варочной кислоты** определяет рН варочного раствора. Все виды оснований (Ca, Mg, Na) являются растворимыми при рН 1.5...2.5 и могут использоваться без всяких ограничений. Бисульфит кальция является солью с очень небольшой растворимостью при более высоких значениях рН, и не может быть использован как основание при рН выше 3,0. Бисульфит магния также ограниченно растворим при рН более 5,5. Только натриевое основание может применяться во всем интервале рН, включая нейтральную и щелочную среду. Степень сульфирования лигнина снижается с увеличением рН варочного раствора. Сравнение выхода и степени делигнификации показывает, что наихудшая избирательность делигнификации наблюдается при рН 4.

Концентрация всего  $SO_2$

Содержание всего  $SO_2$  в варочной кислоте 6-8 %. Крепкая кислота позволяет ускорить пропитку и снизить температуру варки, что способствует сохранению выхода и прочности целлюлозы. Концентрация всего  $SO_2$  должна быть повышена при использовании древесины повышенной влажности.

Концентрация свободного  $SO_2$

Свободный  $SO_2$  – активный варочный реагент обычно составляет 80-85 % всего  $SO_2$ . При проведении варок без сдувок содержание свободного  $SO_2$  в котле по ходу варки практически не изменяется и до начала конечной сдувки остается постоянной, поскольку согласно теории сульфитных варок, в реакции сульфирования участвует только  $SO_2$  эквивалентный бисульфиту. Повышение концентрации свободного диоксида серы (снижение рН) в варочной кислоте ускоряет процесс пропитки, повышает начальную концентрацию ионов  $H^+$ , и таким образом ускоряет сульфирование лигнина и все реакции гидролиза. Результатом этого может быть ускорение варочного процесса в целом. При использовании крепкой кислоты может быть снижена температура варки без замедления процесса делигнификации. При повышении крепости кислоты ускорение делигнификации и гидролиза углеводов идут в одинаковой степени.

Для получения целлюлозы с одним и тем же числом каппа конечная температура варки может быть снижена, что сопровождается увеличением выхода целлюлозы. Или же, не снижая конечную температуру варки, можно сократить продолжительность варки до одинакового значения числа каппа.

Вид и концентрация основания

Присутствие основания в варочном растворе обуславливает повышенное содержание ионов  $HSO_3^-$ , ускоряя тем самым сульфирование лигнина и предотвращая его конденсацию, что позволяет повысить температуру варки с целью её ускорения без нарушения избирательности процесса.

Основание обуславливает буферность варочного раствора и поддерживает активную кислотность на допустимом уровне. Одновременно, регулируя уровень рН, в ходе химических

реакций происходит снижение концентрации  $H^+$ , что замедляет гидролитические процессы как ЛСК так и углеводов. Идут взаимно противоположные процессы, направление которых зависит от соотношения связанного и свободного  $SO_2$ .

Вид основания. Для двухвалентных оснований – кислота на магниевом основании более стабильна, что позволяет вести варочные процессы при повышенных температурах и снизить потери серы. Для одновалентных оснований – одновалентные катионы более подвижны, быстрее проникают в щепу, при этом пропитка происходит равномернее, в твердой фазе создается более низкий рН сульфированный лигнин быстрее гидролизуется.

Скорость сульфирования лигнина для одно- и двухвалентных катионов оснований одинакова, но скорость растворения ЛСК для одновалентных оснований выше.

**Порода древесины и качество щепы.** Сырьем для производства сульфитной целлюлозы являются малосмолистые хвойные породы древесины ель и пихта, так как варочная кислота плохо растворяет экстрактивные вещества. После заготовки древесина в виде балансов должна выдерживаться на складе в течение 8...12 месяцев, в виде щепы – 6...8 недель для того, чтобы снизит содержание экстрактивных веществ.

Влажность щепы. При длительном хранении существенно понижается влажность древесины, причем однородность распределения влаги в щепе становится критическим фактором. Пропитка сухой древесины затруднена, с другой стороны пропитка же очень влажной щепы протекает медленно, поскольку основным способом доставки химикатов внутрь щепы является диффузия. Оптимальной влажностью щепы является влажность 30...40 %.

Толщина щепы также оказывает влияние на скорость диффузионной пропитки, также как и любое повреждение щепы, которое влияет на ее способность к пропитке (качество срезов).

## **ТЕХНИКА СУЛЬФИТНОЙ ВАРКИ**

### ***Последовательность операций при сульфитной варке***

Варка сульфитной целлюлозы осуществляется периодическим способом в стационарных биметаллических котлах сварной конструкции вместимостью от 160 до 400 м<sup>3</sup>. Варочные котлы снабжены системой принудительной циркуляции, которые делятся на системы прямого и непрямого обогрева. В системах с прямым обогревом щелок забирается через перфорированную кольцевую трубу, расположенную при переходе цилиндрической части в верхний конус и подается в нижнюю горловину котла. Система не имеет теплообменника, подогрев осуществляется острым паром, подаваемым в котел. Циркуляционные трубы могут быть расположены снаружи котла и внутри. В более совершенных системах с прямым обогревом пар вводится через пароструйный аппарат в напорный трубопровод кислоты. Кратность циркуляции 5-6 раз в час. Системы с непрямым обогревом котла более совершенны, так как:

- отсутствует разбавление кислоты конденсатом пара;
- более высокие концентрации щелоков после варки;
- появляется возможность большего уплотнения щепы в котле;
- более равномерное распределение температуры по объему котла;
- возможность использования пара низкого давления.

Кислота в котлах с непрямым обогревом отбирается через циркуляционное сито, расположенное в цилиндрической части котла в месте присоединения нижнего конуса. Меньшая часть кислоты направляется циркуляционным насосом в нижнюю горловину котла без подогрева, большая часть - через теплообменник подается в верхний конус котла, т.о. в нижней части котла поддерживается температура на 1-2 °С ниже, чем в верхней, что компенсирует влияние повышенной концентрации  $SO_2$  в нижней части котла, а также предотвращает присасывание массы. Кратность циркуляции 4,5-6 раз в час. Для подогрева кислоты используются кожухотрубные двухходовые или пластинчатые с волнистыми пластинами теплообменники. Верхняя горловина котла закрывается крышкой, конструкции крышек разнообразны.

Котел загружают щепой из бункера или с транспортера. Продолжительность загрузки котла щепой составляет 40...60 минут. От количества щепы, загруженной в котел, зависит количество целлюлозы, получаемой из котла за одну варку. Процесс загрузки должен обеспечить равномерное распределение щепы по всему объему котла, постоянство количества загружаемой щепы и высокую плотность загрузки на  $1 \text{ м}^3$  емкости котла.

Количество воздуха находящегося в щепе зависит от её влажности. При влажности 0 % -  $1,6 \text{ м}^3$ , 15 % -  $1,5 \text{ м}^3$ , 33 % -  $1,3 \text{ м}^3$ , 50 % -  $0,9 \text{ м}^3$ . Даже небольшое количество воздуха, оставшееся в древесине, закупоривает капилляры и препятствует пропитке. Для увеличения степени объемного заполнения котла щепой и удаления из нее воздуха используются паровые уплотнители, встроенные в горловину котла. Удаление остатков воздуха в значительной степени затруднено из-за малых размеров пор и действием торусов, закупоривающих поры. Для того, чтобы избежать этих явлений используют прогрев щепы паром и резкие перепады давлений. Одна из наиболее распространенных конструкций уплотнителей – уплотнители типа Свенсона. В уплотнителе потенциальная энергия пара преобразуется в кинетическую энергию, используемую для увеличения живой силы падения щепы. Таким образом, используется 30-35 % энергии пара, 70-65 % используется на нагрев щепы. Распределение щепы по сечению котла происходит под действием центробежных сил, вызванных вихрем паровоздушной смеси. Неравномерное уплотнение ухудшает циркуляцию во время варки и снижает равномерность провара. Расход пара на уплотнение щепы  $0,15...0,25 \text{ т/т}$  в.с. целлюлозы. (Пар  $0,35...0,45 \text{ МПа}$ , температура –  $138...147 \text{ }^\circ\text{C}$ , можно использовать перегретый пар  $0,8...1,0 \text{ МПа}$  с температурой не более  $200-250 \text{ }^\circ\text{C}$ , иначе возможен подгар щепы). При уплотнении степень загрузки возрастает на  $25...30 \%$  (до  $0,40...0,45 \text{ м}^3/\text{м}^3$ ), влажность щепы после уплотнения 50 %.

После загрузки котла щепой проводят пропарку щепы. Для этого в котел снизу через штуцер или сверху через уплотнитель подают пар. Пар конденсируется в котле, щепка впитывает конденсат, делается тяжелее и оседает. Дополнительное уплотнение при пропарке составляет 5...10 %. Продолжительность пропарки составляет 20...30 минут. Пропарку снизу ведут до пара через верхний штуцер. При пропарке сверху паровоздушную смесь удаляют из котла через циркуляционное сито вакуум-насосом, температура пропаренной щепы –  $80...100 \text{ }^\circ\text{C}$ . При более низкой температуре не обеспечивается достаточное удаление воздуха, при более высокой – ухудшаются показатели механической прочности целлюлозы. При температуре  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  происходит вскипание жидкости в капиллярах и вытеснение воздуха из них. При закачке кислоты пар конденсируется и кислота быстрее впитывается в щепу за счет создающегося при конденсации вакуума. Для удаления воздуха из щепы также используется вакуумирование, его возможно только в биметаллических котлах, при этом из закрытого крышкой котла насосом отбирают воздух, вакуум составляет  $90...95 \text{ кПа}$ , продолжительность этой операции 30...40 минут. Наиболее эффективным является проведение вакуумирования после пропарки.

После завершения загрузки щепы закрывают верхнюю крышку котла и насосом закачивают в котел варочную кислоту. Количество заливаемой кислоты зависит от степени объемного заполнения котла щепой. Если в  $1 \text{ м}^3$  котла загружено  $0,44 \text{ пл.м}^3$  щепы, то, следовательно, объем кислоты, который может быть введен в  $1 \text{ м}^3$  котла будет равен  $0,56 \text{ м}^3$ . Фактически, количество кислоты, закачиваемой в  $1 \text{ м}^3$  котла больше, так как благодаря пористой структуре древесины часть кислоты поглощается древесиной в процессе закачки кислоты в котел. Повышение температуры кислоты увеличивает ее впитывание при закачке. При использовании кислоты на кальциевом основании в верхней части котла оставляют воздушное пространство для размещения конденсата пара, так как в этом случае используется прямой обогрев котла. При непрямом обогреве котла, котел закачивается кислотой под крышку. При обогреве острым паром не закачивают на  $2...3 \text{ м}^3$  от расчетного.

Далее осуществляют нагрев содержимого котла до температуры  $105...110 \text{ }^\circ\text{C}$  (стадия заварки) и выдерживают содержимое котла при этой температуре до завершения пропитки щепы кислотой (стадия пропитки). Для интенсификации пропитки щепы кислотой после заполнения котла варочным раствором применяется ряд методов интенсификации варочных процессов.

Метод гидронадавливания. При этом закрывают сдувочные жидкостные вентили и кислотным насосом за 3..5 минут поднимают давление в котле до 0,5...0,6 МПа. Давление выдерживают в течение 10 минут при работающем насосе, за этот период в щепу впитывается 0,35..0,40 м<sup>3</sup> кислоты на 1 т в.с. целлюлозы и удаляется такой же объем воздуха. После открывают вентиль на линии жидкостной сдувки и в течение 3..5 минут сбрасывают давление до 0,2..0,25 МПа. Газовоздушная смесь с небольшим количеством жидкости направляется в бак сырой кислоты.

Метод прокачки. После заполнения котла кислотой горячая варочная жидкость в течение 30 минут подается из расходной жидкости в котел, избыток её сливается в цистерну по линии жидкостной сдувки. При этом запас закачиваемой кислоты должен быть не менее чем на 2 варки. При использовании этого метода обеспечиваются наиболее благоприятные условия пропитки щепы, т.к. кислота, разбавленная конденсатом пара, подаваемого на уплотнение, вытесняется из котла и заменяется более крепкой.

При наличии на предприятии жидкого SO<sub>2</sub> или 100 % газа может применяться метод вытеснения воздуха сернистым газом. После заполнения котла щепой в него закачивают 8..10 м<sup>3</sup> регенерационной кислоты, подают небольшое количество пара для подъема температуры до 70 °С и при атмосферном давлении проводят обработку SO<sub>2</sub> в течении 20...30 минут, её заканчивают при концентрации SO<sub>2</sub> в отходящем по сдувочной линии из котла газе 85 %. Сдувки направляют в регенерационную цистерну, котел заполняют варочной кислотой и начинают варку.

Отбор кислоты проводят после окончания стоянки при 110 °С. Отобранную жидкость перекачивают или в следующий котел, где закончена загрузка (это называется перепуск) или в систему регенерации SO<sub>2</sub>, (это называется оттяжка). После заварки перепускная жидкость содержит растворенные сахара, которые ведут себя как поверхностно-активные вещества, и улучшают смачиваемость щепы, что улучшает пропитку. Перепуск щелока увеличивает содержание сухих веществ в СФИ щелоке после варки. Недостатком перепуска щелока является увеличение разложения кислоты. Объем перепуска обычно составляет 10-40 % от объема котла. В начале варки гидромодуль варки (это соотношение количества жидкости к количеству щепы) составляет 5:1, а после проведения перепуска 3,5-4:1, что позволяет снизить расход пара, а щелок после варки будет более концентрированные (будет больше содержание сухих веществ).

После завершения пропитки щепы в котле уплотняется и над щепой оказывается достаточно большой объем варочного раствора с довольно высоким содержанием всего SO<sub>2</sub>, который можно отобрать из котла без ущерба для процесса варки. В том случае, если отбираемую из котла варочную жидкость направляют в другой котел, находящийся на стадии закачки кислотой, то эта операция называется перепуском. При небольшом количестве котлов в цехе (3-4) отбираемую жидкость направляют в специальную емкость, а операция носит название «оттяжки». Продолжают нагрев до конечной температуры, величина которой определяется видом основания и назначением получаемой целлюлозы сразу же после завершения пропитки (таблица). Продолжительность заварки составляет от 2 до 6 часов в зависимости от крепости кислоты и влажности щепы. До 105..110 °С – 1,5...2 часа, стоянка на 110 °С – 1,5...2,5 часа, подъём до 135 °С – 1,5..2,0 часа, стоянка на 135 °С – до достижения требуемой степени делигнификации (40...60 минут). Рабочее давление в котле поддерживают на уровне 1 МПа, для чего в процессе варки из котла производят сдувки, то есть удаляют водяной пар и избыточный диоксид серы в систему регенерации диоксида серы.

Таблица – Конечная температура варки

Назначение целлюлозы	Конечная температура варки для различных оснований, °С		
	Са	Na	Mg
Для бумаги	130	140	145
Для химической переработки	135	148	155

Варка целлюлозы проводится по определенному режиму, устанавливаемому в соответствии с показателями целлюлозы. На продолжительность варки оказывают влияние состав вид основания, температура варки, состав кислоты в зависимости от условий, (прежде всего, от крепости кислоты и температуры варки, числа каппа целлюлозы после варки) она колеблется от 5 до 12 часов. Для характеристики выбранного режима пользуются температурным графиком в координатах «температура-продолжительность варки». Варка условно делится на два периода: заварку, совпадающую с процессом пропитки и реакций компонентов древесины с варочной кислотой в твердой фазе (подъем температуры до 110 °С, стоянка при этой температуре) и собственно варку, охватывающую остальной период варки. График варки во многом определяется формой и размерами котла, распределением в нем греющего пара при варке непрямым (острым) паром, системой циркуляции варочного раствора. В отечественной практике чаще всего используют температурный график со ступенью пропитки.

При использовании крепкой кислоты и непрямого обогрева котла может быть применен график с непрерывным подъемом температуры до конечной, при этом обеспечивается наилучшая равномерность провара и минимальное содержание непровара. Подъем температуры следует вести так, чтобы к 115 °С ЛСК была полностью нейтрализована катионами основания.

Продолжительность стоянки на конечной температуре зависит как от значений температуры, так и от длительности заварки, чем длительнее и тщательнее период заварки, тем быстрее может быть проведена собственно варка.

*Режим сдувок.* При сульфитной варке в котел с целью интенсификации пропитки вводится в 3,0...3,5 раза больше SO<sub>2</sub>, чем требуется на химические реакции. Избыточный SO<sub>2</sub> удаляют из котла в систему регенерации SO<sub>2</sub>. При варке рост давления в котле опережает рост температуры, поэтому при использовании котлов рассчитанных на рабочее давление 0,6 МПа сдувку начинают при достижении температуры 90...100 °С и продолжают непрерывно в течение всей варки. В котлах сварной конструкции автоматически поддерживается рабочее давление равное 1 МПа и проводят только конечную сдувку, однако рекомендуют на начальной стадии варки удалить воздух из котла. При прямом обогреве котла частично отбирается излишек жидкости. Сдувки по сдувочной линии непрерывно поступают в отдел регенерации диоксида серы. На первой стадии варки в газовой фазе котла содержится воздух, SO<sub>2</sub>, пары воды, на следующих этапах варки в парогазовой фазе появляются органические кислоты, метиловый спирт, терпены и продукты их превращений, CO<sub>2</sub>. Конечная сдувка проводится по особым линиям, подразделяющимся на линии сдувок низкого и высокого давления. Её делят на сдувку высокого давления (с 0,6..1,0 МПа до 0,3...0,4 МПа, сухая сдувка газы содержат до 80..85 % SO<sub>2</sub>) и сдувку низкого давления (0,2..0,25 до 0 МПа).

Конец варки устанавливается по результатам анализа варочной жидкости и органолептически, то есть по цвету, запаху и даже вкусу. Отработанный варочный раствор при сульфитной варке называется сульфитным щелоком.

Опорожнение котла производят по способу выдувки или по способу вымывки. При выдувке давление в котле снижают до 0,15...0,25 МПа, открывают шабер на выдувном трубопроводе и под действием остаточного давления в течение 10...20 минут целлюлоза вместе с сульфитным щелоком выдувается в выдувной резервуар или закрытую ссезу. При вымывке давление в котле снижают до 0,25...0,35 МПа и отбирают из котла сульфитный щелок, который отправляется в цех биохимической переработки. Котел доверху заливают водой или слабым щелоком еще какое-то время продолжают отбор крепкого щелока, а затем выпускают массу вместе с оставшимся слабым щелоком в вымывной резервуар. В последние годы опорожнение котлов ведут вымывкой, так как в этом случае исключено вскипание щелока при перепаде давления и выброс в атмосферу диоксида серы.

## ***Регенерация диоксида серы и тепла.***

За время варки в систему регенерации возвращается 45...60 % диоксида серы от поступившего в котел с варочной кислотой. Кроме диоксида серы в состав сдувочных газов входят: водяные пары, инертные газы, летучие органические вещества. Одновременно с насыщением кислоты диоксидом серы в системе регенерации происходит ее нагрев частично за счет тепла сдувок, частично – за счет свежего пара.

Общими принципами устройства регенерационных установок являются следующие:

- использование противотока, согласно которому газы, содержащие наибольшее количество диоксида серы поглощаются более крепкой кислотой, а газы с низкой концентрацией диоксида серы – слабой или сырой кислотой;
- запас кислоты в системе должен быть достаточно большим для выравнивания концентрации сырой и варочной кислоты. Общий запас должен быть не менее, чем на 36 часов, в том числе сырой кислоты – на 18 часов, варочной – 18 часов;
- для улучшения контакта сдувочных газов с кислотой используют барботеры и эдукторы. Барботер в виде кольцевой кислотоупорной трубы с отверстиями диаметром 3...4 мм располагается в нижней части бака кислоты. Эдуктор – это выполненный из кислотоупорной стали струйный эжектор для смешения сдувок низкого или высокого давления с кислотой;
- равномерное поступление в систему кислоты и сдувочных газов.

В регенерационных установках используют два различных способа поглощения газа – холодный и горячий, и соответственно различают холодную и горячую системы регенерации.

В холодной системе регенерации парогазовые сдувки поглощаются сырой кислотой после их предварительного охлаждения, что дает возможность вести процесс при атмосферной давлении. Но при этом способе получается кислота с крепостью не более 5...6 % и теряется тепло сдувок. Закачиваемая кислота имеет относительно низкую температуру, что ведет к перерасходу пара на варку. При горячей регенерации тепло сдувок используется для нагрева варочной кислоты, что сокращает расход пара на варку на 15...20 %. Парогазовые сдувки и жидкостные оттяжки без охлаждения направляются в регенерационные цистерны, где диоксид серы поглощается при повышенном давлении (0.35 МПа).

## ***ХИМИЗМ СУЛЬФИТНОЙ ВАРКИ***

### *Реакции лигнина при сульфитной варке*

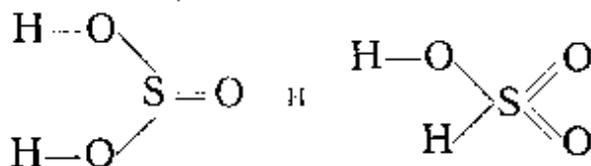
Реакции лигнина при сульфитной варке могут быть разделены на три стадии: сульфирование, гидролиз, конденсация. Основной реакцией лигнина при сульфитной варке является реакция сульфирования, т.е. присоединение сульфитной серы к лигнину с образованием ЛСК (лигносульфоновой кислоты). Сульфирование делает лигнин более гидрофильным в результате образования групп ЛСК, в то время как гидролиз разрушает арилэфирные связи между фенилпропановыми структурами лигнина, что приводит к снижению молекулярной массы и образованию новых фенольных гидроксильных групп. Обе эти реакции увеличивают гидрофильность лигнина и способность растворяться в воде.

Сера (или  $SO_2$ ), присоединенная к лигнину, не может быть отщеплена действием кислот или щелочей и поэтому называется прочносвязанной серой (или  $SO_2$ ). Большинство исследователей признает, что в условиях нормальной сульфитной варки сульфирование лигнина происходит под действием аниона бисульфита  $HSO_3^{2-}$ . В образующейся лигносульфоновой кислоте, содержащей сульфогруппы –  $HSO_3^-$ , сера является шестивалентной. Как известно, для сернистой кислоты признается возможность существования двух структур: с четырех- и шестивалентной серой, причем вторая считается более вероятной для кислых солей. Если это так, то для объяснения образования лигносульфоновой кислоты нет необходимости допускать изменения

валентности серы в процессе сульфирования, и реакция бисульфита с лигнином оправдывается большой реакционной способностью атома водорода, непосредственно связанного с серой.

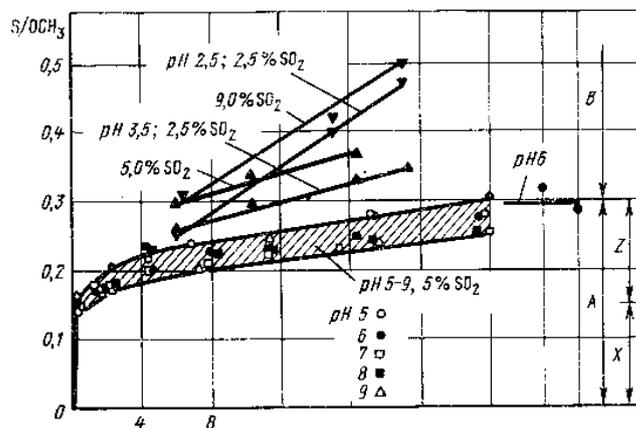
Сульфирование лигнина с возникновением прочносвязанной  $\text{SO}_2$  может происходить как в кислой, так и в нейтральной и даже слабощелочной среде. Достижимая степень сульфирования находится, однако, в зависимости от pH варочного раствора. Линдгрэн [7] показал, что в среде, близкой к нейтральной при pH от 5 до 9 степень сульфирования лигнина еловой древесины долгое время не превышает отношения 0,3 атома серы на одну метоксильную группу. Количество переходящего в раствор лигнина остается при этом весьма незначительным, составляя, например, после 20 ч варки при  $135^\circ\text{C}$  20...30 % от содержания его в древесине. Таким образом, варка в среде близкой к нейтральной при  $135^\circ\text{C}$  приводит к образованию твердой лигносульфоновой кислоты с ограниченной степенью сульфирования (0,3 S/ $\text{CH}_3\text{O}$ ). Последняя может в указанных условиях рассматриваться как предел, при котором лигносульфоновая кислота сохраняет в основном свойства нерастворимости.

Дальнейшее сульфирование, сопровождаемое растворением лигнина становится возможным при более низких значениях pH, когда скорость и степень сульфирования, как и количество растворенного лигнина, возрастают. Эти наблюдения служат убедительным подтверждением, что процесс сульфитной варки протекает в две стадии, первая из которых завершается сульфированием лигнина в твердой фазе. Для дальнейшего сульфирования и перевода сульфированного лигнина в раствор требуется воздействие дополнительного ускоряющего фактора — понижения pH или повышения температуры. Воздействие это, по современным воззрениям, рассматривается как процесс гидролиза, вызывающий разрушение связей, удерживающих лигнин вместе с другими компонентами в древесине и маскирующих его реакционноспособные группы.

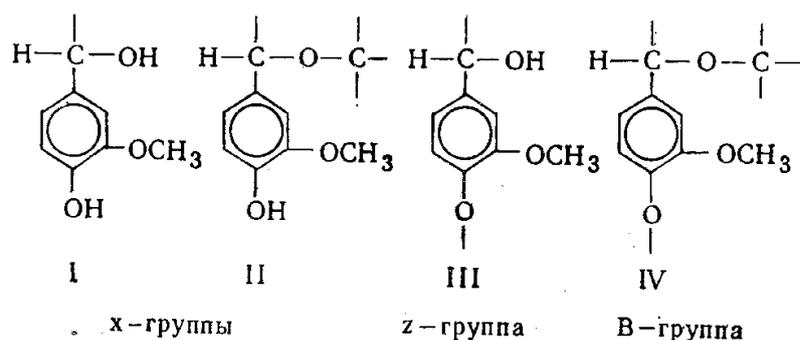


Такое представление о процессе сульфирования приводит к допущению о существовании в природном лигнине еловой древесины по крайней мере двух типов способных сульфироваться групп. Группы первого типа, названные А-группами, способны сульфироваться как в кислой, так и в близкой к нейтральной среде. Группы второго типа, называемые В-группами в нейтральной среде не сульфонируются и приобретают эту способность лишь в результате предварительного гидролитического воздействия на них кислого варочного раствора с превращением их в реакционноспособные В-группы, способные сульфироваться как в кислой, так и в нейтральной среде.

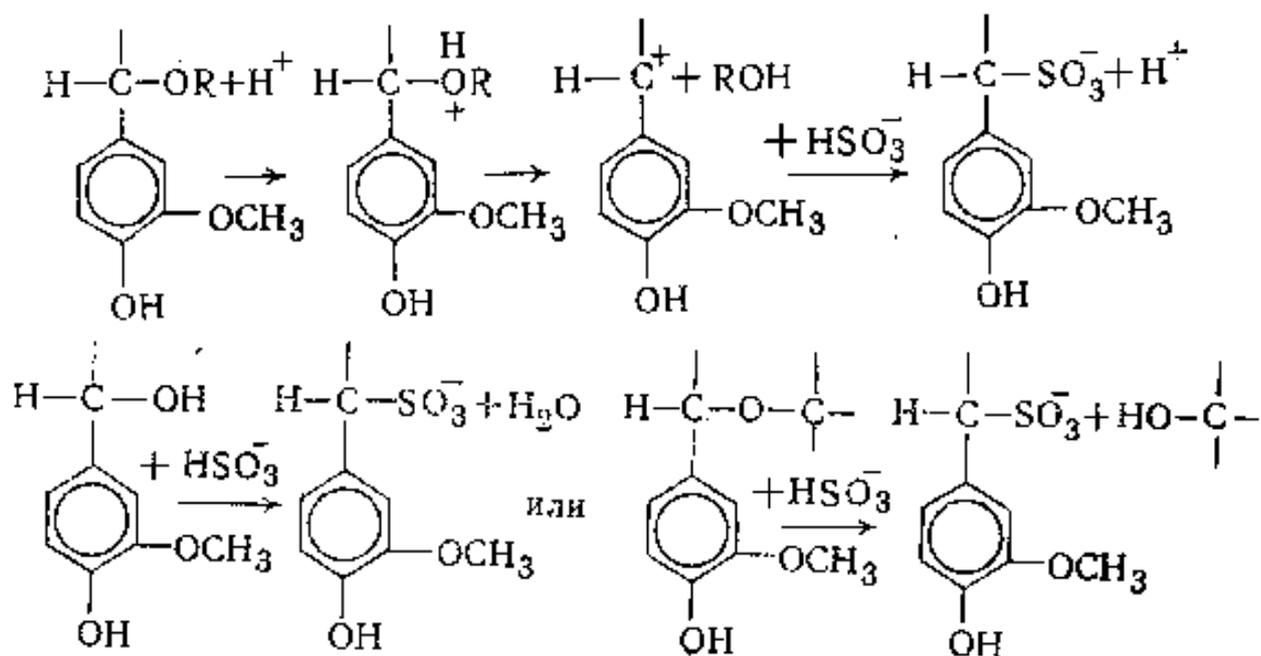
Предельная степень сульфирования елового лигнина, достигаемая за счет сульфирования В-групп, по-видимому, близка к отношению 1 сульфогруппа на 1 метоксил или 1 атом серы на 10 атомов углерода.



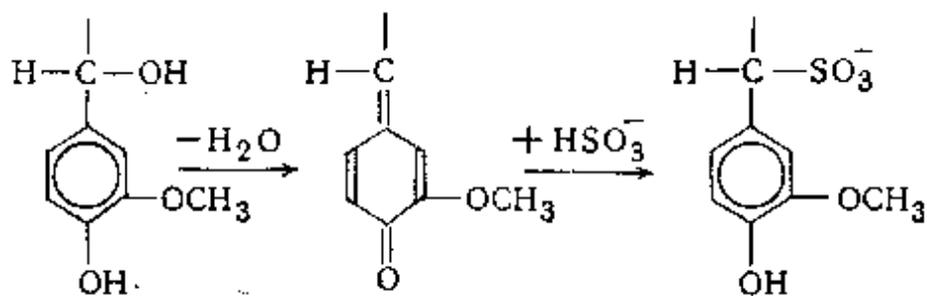
Сульфирование лигнина еловой древесины при сульфитной варке в зависимости от pH варочного раствора (при температуре  $135^\circ\text{C}$ )

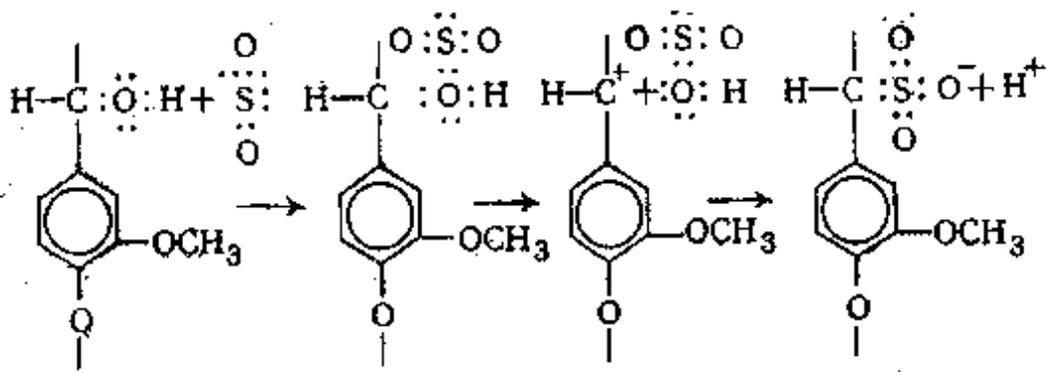


Как видно из рисунка, сульфонирование лигнина за счет А-групп, которое условно можно отнести целиком к твердой фазе, в нейтральной среде происходит с неодинаковой скоростью: вначале очень быстро достигается степень сульфонирования, соответствующая отношению 0,15 S/CH<sub>3</sub>O, а затем очень медленно степень сульфонирования повышается до отношения 0,3 S/CH<sub>3</sub>O. Соответственно этому А-группы в лигнине делятся на две группы: быстро сульфонируемые х-группы и медленно сульфонируемые группы.

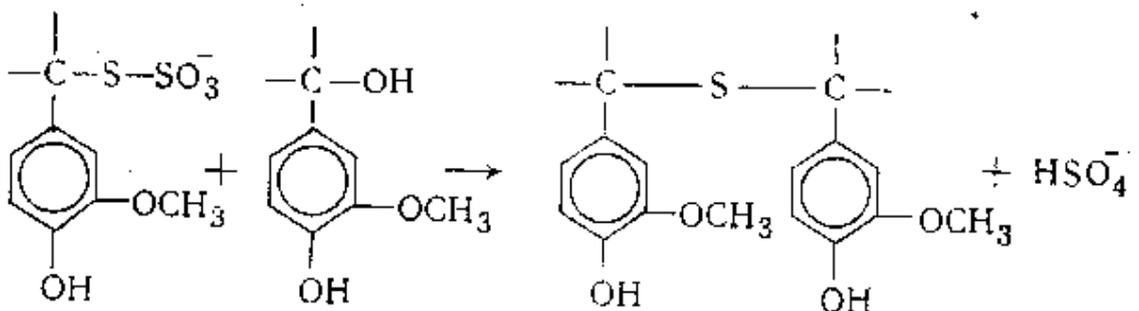
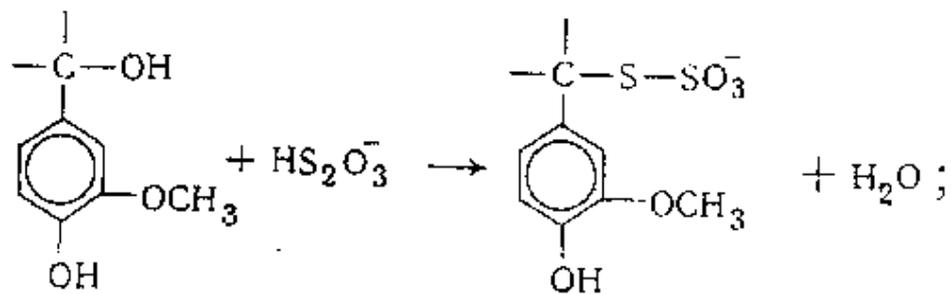
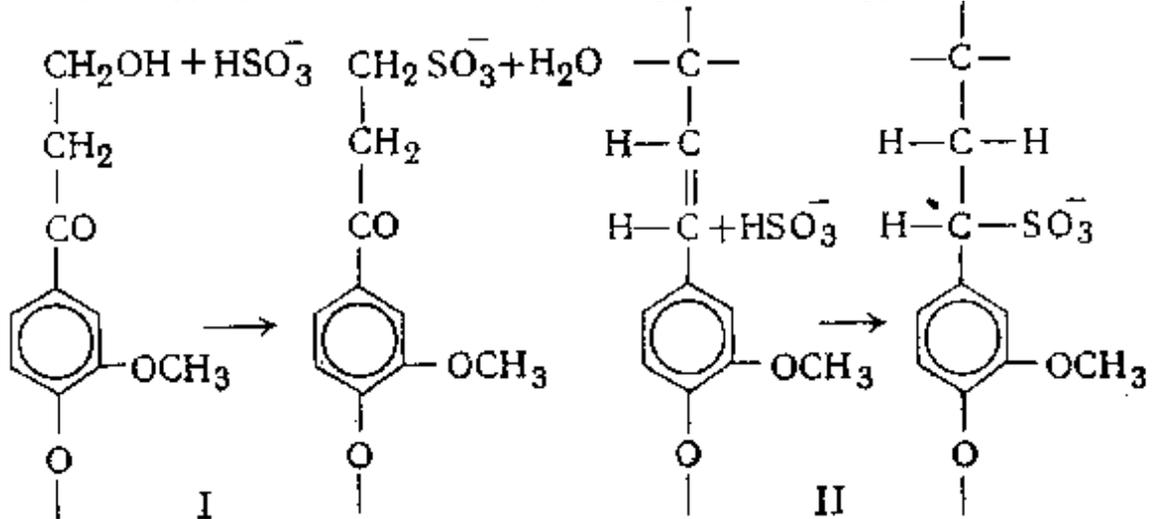


Чем выше степень сульфонирования, тем легче переходит в раствор лигносульфовая кислота в процессе последующего ее гидролиза.





Наиболее реакционноспособные х-группы представляют собой бензилспиртовые группировки у а - углеродного атома пропановой цепочки, активированные фенольными гидроксильными в я-положении. Активирующее действие фенольного гидроксильного оказывает настолько значительным, что оно проявляется даже, если бензилспиртовая группировка прикрыта эфирной связью. Гораздо слабее активируется бензилспиртовый гидроксил фенольно-эфирной группировкой в z-группе. В В-группе и фенольный и бензилспиртовый гидроксильные прикрыты эфирными связями, после гидролиза которых в кислой среде В-группа превращается в реакционноспособную В-группу, чаще всего являющуюся х-группой или z-группой.



На рис.1 показаны наиболее важные структуры лигнина, которые могут быть просульфированы. Для того, чтобы лигнин начал растворяться, по крайней мере треть всех фенилпропановых структурных единиц, должна быть просульфирована. Большая часть групп сульфоновой кислоты вводится в молекулу лигнина путем замещения гидроксильной группы или этерифицированного заместителя у  $\alpha$ -углеродного атома в боковой цепи. Структуры со свободным фенольным гидроксидом (X и Z-группы) быстро сульфатируются при любых значениях pH. В кислой среде такие структуры сульфатируются достаточно быстро независимо от того, свободный или этерифицированный  $\alpha$ -бензилспиртовый гидроксид. В кислой среде  $\alpha$ -бензилспиртовый гидроксид и  $\alpha$ -эфирная группа легко отщепляются с одновременным образованием промежуточного карбониевого иона ((рис.12,ТЗ, направление реакции а), который сульфатируется присоединением иона бисульфита.

При кислой сульфитной варке скорость гидролиза существенно выше скорости сульфирования, хотя в этом случае степень сульфирования лигнина достаточно высокая и обеспечивает интенсивное растворение лигнина. В нейтральной и слабощелочной среде делигнификация протекает медленнее, так как скорость реакций гидролиза значительно ниже по сравнению с кислой сульфитной варкой, и степень сульфирования лигнина довольно низкая.

### *Гидролиз*

Итак, гидролиз разрушает арилэфирные связи между фенилпропановыми единицами в лигнине, что приводит к снижению молекулярной массы и образованию новых свободных фенольных гидроксидов. Образуются новые, более мелкие растворимые фрагменты молекулы лигнина.

Наиболее важные связи в лигнине  $\beta$ -эфирные сульфатируются, но не разрушаются в достаточной степени при кислой сульфитной варке. Ароматические арилэфирные связи стабильны в условиях кислой сульфитной варки. Алифатические арил-эфирные связи разрушаются более легко, и эта реакция является самой важной реакцией разрушения лигнина при сульфитной варке.  $\alpha$ - и  $\beta$ -арилэфирные связи способны разрушаться в значительной степени при более высоких значениях pH (близким к нейтральному). Механизм делигнификации сильно зависит от pH при сульфитной варке.

Температура является наиболее важным фактором, определяющим скорость сульфитной варки. Повышение конечной температуры варки приводит к увеличению pH, снижению растворимости диоксида серы, и увеличению растворимости лигнина и разрушения углеводов. На рис.4 (73) показано, как температура, уровень числа каппа, состав кислоты влияют на продолжительность варки. В соответствии с уравнением Аррениуса константа скорости делигнификации определяется в соответствии с уравнением первого порядка. Энергия активации равна 84...90 кДж/моль. Константа скорости реакции увеличивается в два раза при повышении температуры на 10<sup>0</sup>С в случае варки на кальциевом основании. Зависимость константы скорости от температуры более сильная при высоких значениях pH. Для бисульфитной варки на натриевом основании (pH 4.5) скорость варки увеличивается в 3...4 раза при повышении температуры от 160<sup>0</sup>С до 170<sup>0</sup>С. Скорость делигнификации также зависит от состава варочного раствора. В некоторых случаях наблюдается прямо пропорциональная зависимость между скоростью варки и парциальным давлением диоксида серы, рис.5 (74).

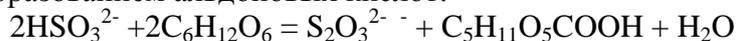
### *Реакции углеводов*

Гидролитические реакции углеводов являются очень важными при сульфитной варке. Как целлюлоза, так и гемицеллюлозы принимают участие в этих реакциях. Но целлюлоза в меньшей степени подвергается гидролизу из-за меньшей доступности. Растворение гемицеллюлоз в результате гидролиза при сульфитной варке существенно меньше по сравнению с сульфатной варкой, особенно когда получают целлюлозу с высоким содержанием остаточного лигнина. На рис.6 (75) приведены кривые изменения содержания различных гемицеллюлоз, целлюлозы, степени их полимеризации, длины волокна в зависимости от выхода полуфабриката. Углеводы переходят в раствор в виде простых сахаров, которые можно использовать для полу-

чения побочных продуктов. Этанол и дрожжи могут быть получены из гексоз (хвойная древесина).

#### *Побочные реакции*

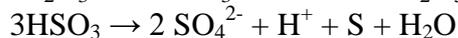
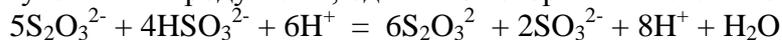
Наиболее важной побочной реакцией является образование тиосульфата в результате автокаталитического разрушения бисульфита, или реакций взаимодействия ионов бисульфита и органических веществ (простых сахаров, терпенов). Ионы бисульфита окисляют простые сахара с образованием альдоновых кислот:



Примерно 15...20 % простых сахаров участвуют в этой реакции, вызывая чрезмерное расходование бисульфита.

При сульфитной варке образуется небольшое количество муравьиной кислоты, которая также окисляется ионами бисульфита с образованием тиосульфата и диоксида углерода.

Реакция разложения бисульфит ионов автокаталитически ускоряется образующимися промежуточными продуктами, одним из которых является тиосульфат:



Ионы тиосульфата образуются при окислении бисульфитом простых сахаров, муравьиной кислоты, терпенов, а также поступают в котел с рециркулирующим перепуском. Разложение бисульфита приводит к быстрому снижению pH, что в свою очередь инициирует конденсацию лигнина. Лигнин теряет растворимость и осаждается на целлюлозе, придавая ей черный цвет. Это явление получило название «черной» варки.

#### *Конденсация лигнина*

Вероятность конденсации лигнина возрастает при снижении концентрации ионов бисульфита. Это может иметь место, если пропитка щепы проведена плохо, а концентрация тиосульфата достаточно высока. Конденсация лигнина приводит к потемнению целлюлозы, снижает однородность делигнификации, способствует образованию костры, и затрудняет отбелку. В конце концов, целлюлоза может почернеть и разрушиться. На рис.7 (76) приведены условия, при которых черная варка может иметь место. Потемнения целлюлозы можно избежать, поддерживая концентрацию связанного диоксида серы достаточно высокой. Концентрация связанного диоксида серы должна быть более 0.75 %, что соответствует расходу диоксида серы 30 кг/т при гидромодуле варки 4:1.

## Расчет объема варочной и сырой кислоты, количества котлов

Исходные данные:

1. В - выход целлюлозы, % от древесины	- 50
2. $\alpha$ -степень объемного заполнения котла щепой, пл. м <sup>3</sup>	- 0.35
коэффициент уплотнения для жестких целлюлозы	- 1.25
коэффициент уплотнения для мягких целлюлоз	- 1.20
3. Коэффициент регенерации, $K_{рег}$ , %	- 8... 10
4. Коэффициент впитываемости, $K_{впит.}$ , %	- 35.0
5. Коэффициент перепуска, $K_{пер.}$ , %	- 25.0
6. Плотность древесины, $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	- 375.0
7. Объем котла, $V$ м <sup>3</sup> ,	- 320

Количество варочной кислоты, закачиваемой в 1 м<sup>3</sup> котла рассчитывается по формуле:

$$V = V_2 - V_2 \times K_{пер.}/100, \text{ где}$$

$V$  – объем варочной кислоты, закачиваемой в котел с учетом перепуска;

$$V_2 = V_1 + (1 - V_1) \times K_{впит.}$$

$V_2$  – объем варочной кислоты, который может быть закачен в 1 м<sup>3</sup> котла;

$$V_1 = 1 - 0.35 \times K_{упл.}$$

$V_1$  – свободный объем котла

$$V_3 = V - V_2 \times K_{рег.}/100$$

$V_3$  – расход сырой кислоты на 1 м<sup>3</sup> котла

$$V_1 = 1 - 0.35 \times 1.25 = 1 - 0.44 = 0.56 \text{ м}^3$$

$$V_2 = 0.56 + (1 - 0.56) \times 0.35 = 0.56 + 0.15 = 0.71 \text{ м}^3$$

$$V = 0.71 - 0.71 \times 0.25 = 0.71 - 0.18 = 0.53 \text{ м}^3$$

$$V_3 = 0.53 - 0.71 \times 0.08 = 0.53 - 0.06 = 0.47 \text{ м}^3$$

Все расчеты были выполнены на 1 м<sup>3</sup> котла. Для того, чтобы рассчитать объем варочной и сырой кислоты на 1 т в.с. целлюлозы, необходимо оценить выход из 1 м<sup>3</sup> котла:

$$G = (\alpha \times K_{упл.} \times \rho \times v) / 0.88 \times 100, \text{ кг/м}^3$$

$$G = 0.35 \times 1.25 \times 375 \times 50 / 0.88 \times 100 = 93.2 \text{ кг/м}^3$$

$$V_{вар.} = V \times 1000 / G = 0.53 \times 1000 / 93.2 = 5.68 \text{ м}^3/\text{т}$$

$$V_{сыр.} = V_3 \times 1000 / G = 0.47 \times 1000 / 93.3 = 5.04 \text{ м}^3/\text{т}$$

$$V_{пер.} = V_2 \times K_{пер.} \times 1000 / G = 0.18 \times 1000 / 93.2 = 1.93 \text{ м}^3/\text{т}$$

$$V_{общ.} = V_{вар.} + V_{пер.} = 5.68 + 1.93 = 7.61 \text{ м}^3/\text{т}$$

**Выход целлюлозы за 1 котловарку =  $93.2 \times 320 / 1000 = 29.8$  т**

Объем варочной кислоты, закачиваемой в котел =  $29.8 \times 5.68 = 169.3 \text{ м}^3$

Объем перепуска, закачиваемого в котел =  $29.8 \times 1.93 = 57.5 \text{ м}^3/\text{т}$

Удельный расход серы на тонну целлюлозы:

$$S = V_{сыр.} \times a \times 32 / 100 \times 64 = 5040 \times 3.5 \times 32 / 100 \times 64 = 88.2 \text{ кг/т}$$

Удельный расход соды равен:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = V_{сыр.} \times v \times 106 / 100 \times 64 = 5040 \times 1.4 \times 106 / 100 \times 64 = 116.8 \text{ кг/т}$$

Суточная производительность одного котла:

$$M_{сут.} = G \times V \times 24 / 1000 \times \lambda = 93.2 \times 320 \times 24 / 1000 \times 10 = 71.57 \text{ т/сут}$$

$\lambda$ - оборот котла, час

$$M_{год.} = M_{сут.} \times 345 / K = 71.57 \times 345 / 1.05 = 23\,518 \text{ т/сут.}$$

$K$  – коэффициент простояного времени = 1.05... 1.08

Количество котлов:

$$N = \Pi / M_{год.} = 220\,000 / 23\,518 = 9.35 = 10 \text{ котлов.}$$

### *БИСУЛЬФИТНАЯ И НЕЙТРАЛЬНО-СУЛЬФИТНАЯ ВАРКИ*

Варочными реагентами для бисульфитной варки являются водные растворы бисульфитов натрия и магния. Наибольшее распространение получил магний бисульфитный способ, запатентованный за рубежом по названию «Магнефит». Бисульфитные варочные растворы не содержат растворенного диоксида серы и имеют рН в интервале 3.5...5.0. При рН 4.5 диоксид серы присутствует в растворе исключительно в виде ионов бисульфита, что благоприятствует процессу сульфирования лигнина при варке. Бисульфитные варочные растворы с концентрацией всего  $\text{SO}_2$  5 %, связанного  $\text{SO}_2$  - 2,5 % готовят в кислотном отделе. Пропитка щепы такими варочными растворами протекает относительно медленно и для ее ускорения применяют специальные мероприятия: пропарку или вакуумизацию щепы, пропитку под гидравлическим давлением. Сульфирование растворами бисульфита протекает медленнее из-за более низкой концентрации ионов водорода. Снижение рН к концу варки практически не происходит из-за высокого содержания связанного диоксида серы.

Бисульфитный способ варки при рН 3,5...5,0 позволяет перерабатывать практически любые древесные породы. Содержащиеся в ядровой части древесины сосны и лиственницы простые фенолы в условиях бисульфитной варки не конденсируются с лигнином, который в этих условиях достаточно глубоко сульфuriруется. В результате варки получается целлюлоза, которая легко разделяется на волокна при выходе 60...62 % целлюлозы из хвойной древесины, и 54...57 % - целлюлозы из лиственных пород древесины. Однако бисульфитная целлюлоза труднее размалывается, а прочность ее на разрыв сравнима с прочностью сульфатной целлюлозы. Используется небеленая бисульфитная целлюлоза в производстве газетной бумаги, беленая – в композиции писчих, книжно-журнальных видов бумаги.

Растворы бисульфита менее стабильны по сравнению с сульфитной варочной кислотой, что особенно проявляется при относительно высоких температурах варки 155...165 °С. Поэтому расход серы при бисульфитной варке выше, как за счет более глубокого сульфирования лигнина, так и за счет большего разложения бисульфита.

Для бисульфитной варки используют биметаллические стационарные варочные котлы вместимостью 320 м<sup>3</sup>, оборудованные системой принудительной циркуляции щелока с непрямым обогревом. Конечная температура варки может достигать 155...165 °С. Подъем температуры до конечной осуществляется без промежуточной стоянки. Поскольку варочный раствор не содержит растворенного диоксида серы, давление в котле соответствует парциальному давлению водяных паров при данной температуре, и газовые сдувки в ходе варки в систему регенерации не производятся. Тепло конечной сдувки и паров вскипания используется для нагрева варочного раствора в системе регенерации тепла.

Нейтрально-сульфитный способ варки применяется для производства полуцеллюлозы из лиственных пород древесины. Нейтрально-сульфитная полуцеллюлоза – это полуфабрикат с выходом 80...85 % от древесины. В качестве варочного реагента используют моносульфит натрия при расходе от 9 до 15 % от массы а.с. древесины. Для нейтрализации образующихся при варке органических кислот в варочный раствор добавляют соду  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , благодаря чему рН в конце варки не опускается ниже 7, что способствует стабилизации гемицеллюлоз и повышению выхода полуфабриката. Соотношение  $\text{Na}_2\text{SO}_3 : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 4:1$  или 7:1 (при варке полуцеллюлозы с выходом более 80 %, предназначенной для производства тарного картона). Конечная температура варки 175-182 °С.

Для варки полуцеллюлозы на отечественных предприятиях используют непрерывно действующие варочные установки шнекового типа Пандия (слайд). Щепы пропариваются парами вскипания в бункере щепы при температуре около 100<sup>0</sup>С и далее с помощью специального шнекового питателя подается в пропиточную трубу. Варочный реагент подается (примерно 1.5 м<sup>3</sup>/т) подается в питатель. Продолжительность пропитки составляет 5...15 минут при температуре около 100 °С. Далее щепы транспортируются в варочные трубы. Продолжительность варки регулируется частотой вращения шнеков (2...5 оборотов в минуту) и количеством труб. Обычно продолжительность варки составляет от 15 до 40 минут. Варка ведется с прямым обогревом, поэтому степень заполнения труб щепой составляет 0.5...0.7, а начальный гидромодуль

2.0...2.5. Опорожнение варочного аппарата производится выдувкой в выдувной резервуар. Концентрация выдуваемой массы составляет 20...25 %. Так как после варки щепы сохраняет свою форму, ее подвергают размолу в дисковой мельнице перед промывкой и сортированием.

Нейтрально-сульфитный процесс хорошо подходит для получения полуцеллюлозы, производство которой совмещает в себе черты производства обычной целлюлозы и химико-механической массы. Древесина может использоваться без окорки. В процессе производства щепы неглубоко варится, в результате чего ослабляются связи между лигнином и волокнами. Затем полупроваренная щепы размалывается в рафинёре. Некоторые европейские предприятия по производству НСПЦ не имеют регенерации химикатов, на других заводах имеется перекрестная регенерация, в которой отработанный щелок сжигается совместно с черным щелком от сульфатной варки в содорегенерационных котлах.