ПРОИЗВОДСТВО СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ. ОБЩАЯ СХЕМА

Сульфатная целлюлоза является одной из разновидностей волокнистых полуфабрикатов, получаемых щелочными способами. На ее долю приходится свыше 95% целлюлозы, вырабатываемой щелочными способами и более половины из всего производства волокнистых полуфабрикатов. Все вновь строящиеся предприятия ориентированы на выпуск СФА целлюлозы. Предпочтение, отданное сульфатному способу, обусловлено рядом преимуществ. Это:

- Не ограниченная сырьевая база (может использоваться древесина хвойных и лиственных пород, в том числе опилки, пни, однолетние растения – тростник, солома)
- 85 % химикатов, используемых для варки, регенерируются, обеспечивая небольшой расход свежих химикатов
- меньшая продолжительность процесса варки по сравнению с СФИ варкой, что повышает производительность варочного аппарата
- использование, как правило, непрерывных процессов, что позволяет применять для управления автоматизированные системы управления технологическим процессом

Однако, сульфатному способу присущи и свои недостатки, которые позволяют конкурировать с ним другим способам получения целлюлозы. Это:

- Понижение выхода целлюлозы на 2…4 % по сравнению с СФИ целлюлозой при одинаковой степени делигнификации
- Образование дурнопахнущих газов (метилмеркаптан, сероводород)
- Полученная целлюлоза имеет более темный цвет и труднее поддается отбелке.

Условия сульфатной варки характеризуются высокой щелочностью варочных растворов и высокой температурой (порядка 150…175 ºС) и повышенном давлении 0,7-1,2 МПа, что придает целлюлозе специфические свойства, весьма отличающие ее от СФИ целлюлозы:

- Сульфатная целлюлоза содержит меньше легкогидролизуемых гемицеллюлоз и меньше экстрактивных веществ (смолы)
- СФА целлюлоза имеет пониженную химическую реакционную способность, меньше набухает, имеет небольшую степень полимеризации и более высокое содержание α-целлюлозы
- СФА целлюлоза труднее размалывается, что требует повышенного расхода энергии на размол

Схема сульфатного производства

Современные методы варки и отбелки позволяют получать СФА целлюлозу с различными свойствами.

Общая блок-схема производства СФА целлюлозы представлена на рисунке 1.

Щепа из ДПЦ поступает в варочный цех, где происходит варка в котлах периодического или непрерывного действия. Затем следует промывка массы, сортирование, очистка, а в дальнейшем масса поступает либо по технологии на сушку, либо в отбельные цеха и затем сушку, либо без сушки до отбелки или после на бумажно-картонную фабрику, если все производится в пределах одного предприятия.

В отделе сортирования и промывки от массы отделяется черный щелок, который направляется в цех регенерации для восполнения потерь щелочи и получения варочного раствора. Переработка побочных продуктов сульфатной варки осуществляется в лесохимическом цехе.

<u>СОСТАВ ВАРОЧНЫХ ЩЕЛОКОВ</u>

При сульфатной варке, активный варочный реагент называется *<u>Белый щелок</u>*. В его состав входят различные натриевые соединения:

$NaOH+Na_2S+ Na_2CO_3+Na_2SO_4$ при сульфатной варке

Гидроксид+сульфид+карбонат+сульфат

Кроме этих соединений, в состав белого щелока могут присутствовать другие соли натрия:

Силикат – Na_2SiO_3

Тиосульфат – $Na_2S_2O_3$

Сульфит – Na_2SO_3 и другие

Так как соединений много, для выражения количественной характеристики (концентрации) применяют единицы NaOH в лабораторных условиях и единицы Na_2O – в производственных условиях. Путем пересчета через эквиваленты можно определить содержание компонентов щелока.

В этой таблице даны соотношения молекулярных масс натриевых соединений

Соединение	Коэффициент перевода в Na_2O	Коэффициент перевода Na_2O в данное соединение
Na_2O	1,000	1,000
NaOH	0,775	1,290
Na_2CO_3	0,585	1,710
Na_2S	0,795	1,258
Na_2SO_3	0,437	2,290

При характеристике белого щелока применяют термины:

$NaOH+Na_2S+ Na_2CO_3+Na_2SO_4+K^0$, где

$NaOH+Na_2S$ – активная щелочь

$NaOH+Na_2S+$ Na2CO3 - общая титруемая щелочь

$NaOH+Na_2S+ Na_2CO_3+Na_2SO_4+K^0$ – вся щелочь.

В технической литературе иногда встречается термин «эффективная щелочь» - это

$NaOH+1/2Na_2S$

Суммарное количество активной щелочи, выраженное в единицах Na_2O и отнесенное к массе а.с. щепы, называют *<u>расход активной щелочи на варку.</u>* Расход активной щелочи обычно выражают в процентах от массы абсолютно сухой щепы.

<u>Концентрация</u> активной щелочи в белом щелоке перед подачей в котел обычно составляет от 70 до 120 г/л в единицах Na_2O.

Концентрация компонентов белого щелока в среднем составляет:

NaOH – 60-80 г/л в единицах Na_2O

Na_2S – 20-30 г/л в единицах Na_2O

Na_2CO_3 – 10-15 г/л в единицах Na_2O

Na_2SO_4 – 1-3 г/л в единицах Na_2O

Производственный белый щелок характеризуется следующими эквивалентными характеристиками:

- Степень сульфидности $\frac{Na_2S}{NaOH + Na_2S} = 0{,}25 – 0{,}33$

- Степень каустизации $\frac{NaOH}{NaOH + Na_2CO_3} = 0{,}82 – 0{,}86$

- Степень восстановления $\frac{Na_2S}{Na_2S + Na_2SO_4}$ = 0,90-0,95

- Степень активности $\frac{NaOH + Na_2S}{всящелочь}$ = 0,80-0,82

Гидромодуль – это как мы уже говорили раньше при изучении СФИ варки, соотношение жидкости в котле к массе абсолютно сухой щепы.

Варочный щелок - представляет собой смесь белого щелока, воды, содержащейся в щепе, и отработанного черного щелока, добавляемого до гидромодуля при периодической варке 4:1, а при непрерывной варке – 2,5:1.

Объемная доля черного щелока в общем объеме жидкости, заливаемой в котел, может составлять от 20 до 50 %. Концентрация активной щелочи в начале варки составляет 40-60 г/л в единицах Na_2O, что соответствует pH = 13…14.

Пример расчета расхода белого и черного щелока на варку.

Исходные данные:

Выход целлюлозы из древесины березы (B), %	52
Расход АЩ на варку (a), % Na_2O	17
Концентрация АЩ (c), кг/м^3	100
Влажность древесины (W), %	35
Гидромодуль варки (ГМ)	3.5

Расчет ведем на 1 тонну воздушно-сухой целлюлозы (влажность 12 %, содержание абсолютно-сухого волокна 880 кг).

1. Расход древесины на 1 т в.с.целлюлозы

$$G_{др.} = \frac{880 \times 100}{B} = \frac{880 \times 100}{52} = 1692 кг/т$$

$$G_{воды} = \frac{G_{др.} \times W}{100 - W} = \frac{1692 \times 35}{65} = 911 кг/т \square 0.91 м^3$$

2. Объем белого щелока

$$G_{ащ} = \frac{G_{др.} \times a}{100} = \frac{1692 \times 17}{100} = 287.6 кг/т$$

$$V_{бщ} = \frac{G_{ащ}}{c_{ащ}} = \frac{287.6}{100} = 2.88 м^3/т$$

3. Объем черного щелока

$$V_{общ.} = G_{др.} \times ГМ = 1692 \times 3.5 = 5922 кг/т / \rho = 5922/1.11 = 5.33 м^3/т$$

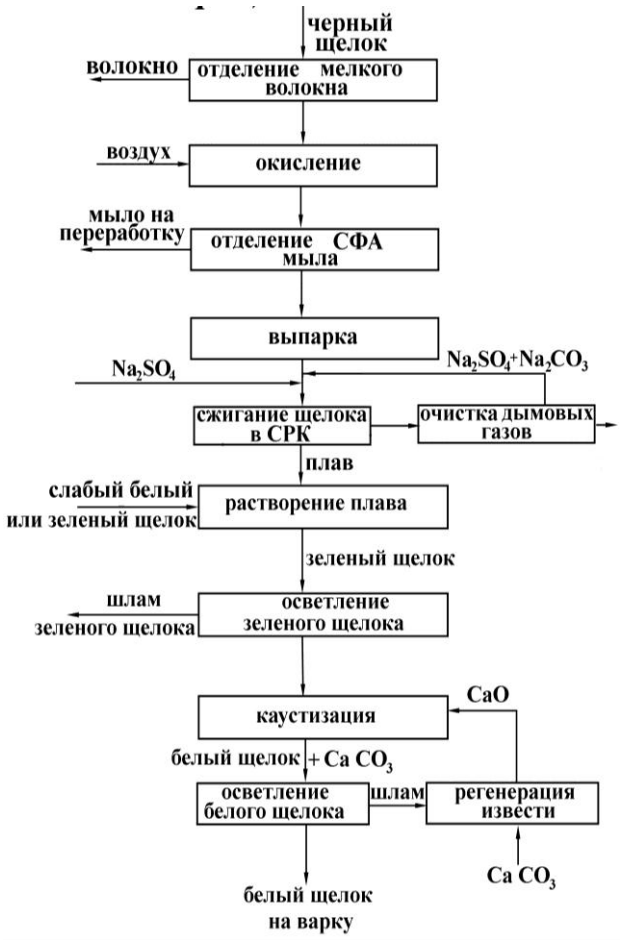
$$V_{чщ.} = V_{общ.} - (V_{бщ.} + V_{воды}) = 5.33 - (2.88 + 0.91) = 1.54 м^3/т$$

4.Концентрация активной щелочи в варочном растворе:

$$C_{ащ.} = \frac{G_{ащ.}}{V_{общ.}} = \frac{287.6}{5.33} = 54.0 кг/м^3$$

РЕГЕНЕРАЦИЯ ХИМИКАТОВ при СФА. ВЫПАРИВАНИЕ И СЖИГАНИЕ ЧЕРНОГО ЩЕЛОКА. ПРОЦЕССЫ КАУСТИЗАЦИИ И РЕГЕНРАЦИИ ИЗВЕСТИ

Схемы регенерации химикатов составляют существенную часть технологического процесса производства сульфатной целлюлозы. Основной целью регенерации химикатов является возвращение реагентов, израсходованных на варку, что определяет эффективность сульфатного способа и его экологическую чистоту.



При производстве СФА целлюлозы на 1 т образуется от 7 до 12 м^3 черного щелока. Черный щелок отделяется от целлюлозы при промывке в виде водного раствора с концентрацией сухих веществ 14…18 % в зависимости от выхода целлюлозы и эффективности промывки. Этот слабый щелок содержит довольно много воды, чтобы его можно было использовать непосредственно в качестве топлива в регенерационном котле. Поэтому основной задачей в области выпаривания щелоков является максимально возможное увеличение концентрации сухих веществ в щелоке перед подачей его на сжигание в СРК. Эта концентрация обычно составляет 65…80 %. Черный щелок это – высокозольное органическое топливо. Состав черного щелока можно разделить на органическую часть, куда входят органические кислоты, продукты разрушения углеводов, щелочной лигнин и натриевые соли смоляных и жирных кислот, и минеральную часть, куда входят соли Na.

Примерное соотношение органических и минеральных веществ в сухом остатке выглядит примерно так:

Органические вещества – 60-70 %

Минеральные вещества – 30-40 %

Физические свойства черного щелока.

К основным физическим свойствам черного щелока относятся: плотность, вязкость, температура кипения, поверхностное натяжение, теплоемкость.

Плотность. Зависит от концентрации в щелоке сухих веществ (при данной температуре). Между массовой долей сухих веществ в щелоке, их концентрацией и плотностью существует следующая зависимость:

$A = c/10 \times \rho$,

где: A – массовая доля сухих веществ, %

c – концентрация сухих веществ, г/л

ρ – плотность щелока, г/см^3

Щелок при концентрации сухих веществ 16 % имеет плотность 1.05 т/м^3, при 70 % - 1,43 т/м^3 при температуре 90 °С.

Вязкость. Является функцией концентрации и температуры. Вязкость щелока зависит от породы древесины, способа варки, условий термической обработки и т.д. Вязкость щелока возрастает с увеличением концентрации сухих веществ. С увеличением температуры вязкость щелока снижается. Вязкость щелока должна быть ниже 300…500 спз, поскольку при более высокой вязкости возникают трудности с его перекачкой. Если упаренный щелок хранится при атмосферном давлении, то его максимальная концентрация может достигать 70…75 % при температуре 115 °С. Если же упаренный щелок хранится в емкости под давлением, то его конечная концентрация может достигать 75…85 % и даже выше при температуре 125…150 °С. Тепловая обработка при 180 °С в течение 30 минут может снизить вязкость щелока за счет разрушения больших органических молекул.

Температура кипения. Жидкость, в которой растворены органические, минеральные вещества, будет иметь более высокую температуру кипения, по сравнению с температурой кипения воды при одинаковом давлении. Эта разница в температурах кипения является специфической для каждого вида черного щелока и зависит от количества и состава растворенных веществ.

Плотность, т/м^3	Температура кипения, °С
1.09	104
1.18	106
1.38	110

Поверхностное натяжение. Низкое поверхностное натяжение увеличиваеть способность щелока к пенообразованию. Поверхностное натяжение возрастает с увеличением концентрации сухих веществ и снижается с повышением температуры. Пенообразование является проблемой для выпарных аппаратов, работающих на слабом щелоке, чтобы избежать пенообразования концентрацию питательного щелока часто повышают путем возвращения части упаренного щелока в расходные баки выпарной станции. Сульфатное мыло понижает поверхностное натяжение, поэтому оно должно быть удалено из щелока перед выпаркой.

Теплоемкость щелока - это отношение количества тепла, передаваемого телу в каком-либо процессе к соответствующему изменению температуры. Теплоемкость зависит от содержания сухих веществ, при их увеличении теплоемкость снижается.

$C_p = 0{,}98 – 0{,}0040*c$,

где: с – концентрация сухих веществ, %.

При упаривании черного щелока до более высокой концентрации сухих веществ встречаются затруднения: это образование осадков и накипи, пенообразование, коррозия оборудования, черный щелок содержит от 60 до 100 мг/л мелкого волокна, которое может стать причиной образования осадка на греющих трубах выпарных аппаратов.

Основными стадиями процесса регенерации щелока являются:

1. Подготовка щелока к выпариванию;
2. Упаривание черного щелока;
3. Сжигание черного щелока в СРК, растворение плава и получение зеленого щелока;
4. Проведение каустизации зеленого щелока с целью получения крепкого зеленого щелока;
5. Регенерация извести В ИРП.

1. В комплекс операций по подготовке черного щелока к выпариванию входят:

- отделение мелкого волокна;
- съем сырого сульфатного мыла;
- окисление щелока.

Для снижения концентрации мелкого волокна до уровня 10…15 мг/л черный щелок фильтруют на специальных фильтрах.

Содержащиеся в древесине смоляные и жирные кислоты в ходе варки омыляются щелочью и переходят в черный щелок в виде натриевых солей. Мыло вызывает пенообразование при выпарке, и нарушает тем самым режим работы выпарной станции. Кроме того, мыло способствует отложению осадков на поверхности греющих труб. Выделение мыла из щелока основано на коллоидно-химическом процессе высаливания, скорость и полнота которого зависят от температуры, концентрации сухих веществ в щелоке, вязкости щелока.

Продолжительность отстаивания, час

Концентрация сухих веществ, %

10	48
20	12
38	1

На практике отстаивание мыла производится в расходных баках выпарной станции. Черный щелок в расходных баках предварительно укрепляется добавкой упаренного щелока до концентрации сухих веществ 20 %. После отстаивания в течение 10…12 часов снимается примерно 70 % мыла. Выделение мыла из частично упаренного щелока ($c_{св}$=32…35 %) осуществляется в специальных плоских мылоотделителях. Количество снимаемого мыла зависит от качества промывки целлюлозы, породы древесины. При варке сосновой древесины собирают до 130 кг/т мыла, при выработке еловой целлюлозы съем мыла ниже.

Окисление черного щелока. При выпарке сульфид натрия, содержащийся в черном щелоке, подвергается гидролизу с образованием сероводорода, удаляющегося из выпарной станции с конденсатом сокового пара и неконденсируемыми газами, что ведет к потерям серы (до 15…20 кг/т в зависимости от сульфидности). Для сокращения потерь серы сульфид натрия окисляют в более стабильное соединение – тиосульфат натрия.

$2\ Na_2S + O_2 + H_2O \rightarrow Na_2S_2O_3 + 2\ NaOH + 900$ кДж

Летучие сернистые соединения в этих условиях превращаются в менее летучие: метилмеркаптан окисляется до диметидсульфида.

$4\ CH_3SH + O_2 + H_2O \rightarrow 2\ CH_3SSCH_3 + 4\ NaOH$

Теоретический расход воздуха для полного окисления сульфида натрия и метилсернистых соединений составляет от 5 до 15 $м^3$ на 1 $м^3$ щелока. На практике для достижения степени окисления 85…95 % используют примерно 10-кратный от теоретического расход воздуха. Окисление щелока проводят на окислительных установках трех типов: пенных, пленочных, турбулентных, окислителем служит воздух.

Наиболее распространены установки пленочного типа, в которых щелок и воздух движутся в одном направлении. Окислительная установка состоит из 2-х секционной башни прямоугольного сечения башни, заполненной насадкой из набранных в пакеты асбоцементных плит. Щелок из промывного отдела, профильтрованный и укрепленный до концентрации сухих веществ 20…22 % подается в верхнюю часть башни 1-ой ступени окисления через систему форсунок и в виде тонкой пленки стекает по поверхности пластин в нижнюю часть, служащую приемником окисленного щелока. Воздух нагнетается вентилятором в верхнюю часть башни и движется в промежутках между пластинами прямотоком по отношению к щелоку. Полуокисленный щелок из левой половины бака-пеноотстойника откачивается в башню 2-ой ступени окисления. Отработанный воздух и пары отводятся по центральному каналу между секциями и направляются в дезодорационный скруббер, орошаемый хлорной водой и щелочью.

2. Задача выпарки **–** это удаление основного количество воды для обеспечения горения щелока. Количество воды, удаляемой из щелока при выпарке, можно рассчитать по формуле:

$W = G\ (1 – c_н/c_к)$,

где: W – количество выпаренной воды, в кг/т в.с. целлюлозы;

G – масса щелока, направляемого на выпарку, кг/т

$c_н$, $c_к$ - концентрация сухих веществ в черном щелоке до и после выпарки, %

Чем выше концентрация и температура черного щелока, поступающего на выпарку, тем меньше расход пара и экономичнее работа выпарной станции, поэтому щелок укрепляют полуупаренным щелоком.

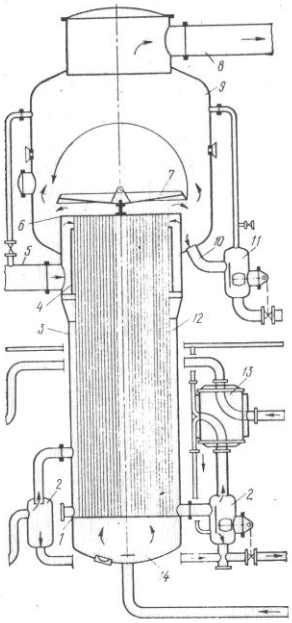
Выпарку щелока производят на выпарных аппаратах различной конструкции, объединенных в выпарные батареи или станции от 5 до 8 штук. Экономичность выпарки и расход тепла на испарение воды зависят от количества корпусов в выпарной станции. Дальнейшее увеличение корпусов уже не повышает экономичность установки.

Таблица - Экономичность выпарки и удельное потребление тепла

Число корпусов	Экономичность выпарки, кг воды/кг пара	Удельное потребление тепла, МДж/т воды
4	3,7-3,6	630-650
5	4,3-4,1	550-570
6	5,1-4,9	460-480
7	6,2-5,9	390-400

Обычно применяют вертикальные длиннотрубные выпарные аппараты пленочного типа различных видов:

- с соосным сепаратором рисунок
- с выносным сепаратором рисунок



Выпарной одноходовый аппарат системы Розенблад:

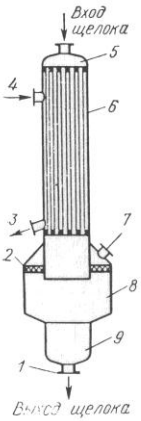


Рис. 15. Выпарной аппарат с падающей пленкой системы Лурги:

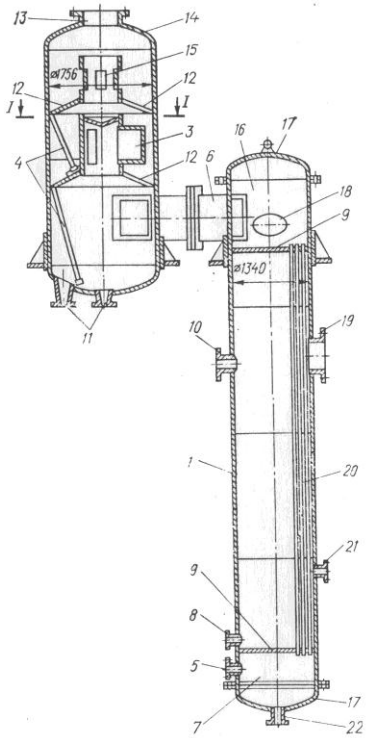


Рис. 11. Выпарной аппарат системы Кестнера с выносным сепаратором:
1 — кипятильный корпус; 2 — централь-

По устройству их можно разделить на одно-, двух-, и трехходовые

По принципу действия: с восходящей или падающей пленкой.

На современных заводах применяют выпарные аппараты, имеющие поверхность нагрева более 1500 м^2, и длину трубок до 9 м. Общая высота аппаратов до 14 м. Производительность вакуум-выпарных установок по упариваемой воде составляет 100-350 т/час, температура 135-145 °С. Как правило, в СФА производстве применяют вакуум-выпарные станции.

Работа установки основана на многократном использовании тепла, отдаваемого свежим паром на испарение воды.

При работе выпарных станций возникают затруднения, связанные с образованием осадков на поверхности труб со стороны пара – это окислы железа и соединений серы, их удаляют промывкой труб белым щелоком. И со стороны щелока – органическая накипь, состоящая из мелкого волокна и лигнина. Удаляют такую накипь кипячением корпусов с водой или белым щелоком или ручной чисткой.

В 80-х годах прошлого века появились выпарные аппараты, в которых поверхность нагрева образована не кипятильными трубками, а плоскими нагревательными элементами - ламелами размером 1.2×7.3 м, расположенными параллельно с шагом около 40 мм к оболочке. Пар конденсируется с внутренней стороны ламелей, щелок циркулирует из днища в верхнюю часть, где при помощи распределительного ящика равномерно распределяется по наружной поверхности ламел и равномерно стекает на дно аппарата. Образовавшийся пар выходит из промежутков между ламелей равномерно по всей высоте ламелы в паровое пространство. Благодаря циркуляции система подачи щелока является независимой от нагрузки на станцию и позволяет концентрацию сухих веществ в щелоке 65…66 %. Экономичность выпарки составляет 4.6 кг воды на 1 кг пара. За счет внутреннего стрипинга уменьшается нагрузка по БПК выпарной станции. Пакет ламелей делится на 2-е зоны: соковый пар пода-

ется в 1-ю зону снизу, частично конденсируется и конденсат стекает навстречу пару. При этом из конденсата отдуваются метилсернистые соединения, которые вместе с неконденсируемым газом переходят по 2-ю зону последовательного конденсирования, где газы и конденсат движутся в одном направлении. В результате, образуется два потока конденсата: 1-й составляет по объему 80…90 % и содержит всего 20 % нагрузки по БПК, 2-ой по объему составляет 20…10 % и содержит 80 % нагрузки по БПК. Используются ламельные выпарные аппараты в качестве суперконцентраторов для выпарки щелоков до концентрации выше 70 %.

Описание технологической схемы выпарной станции

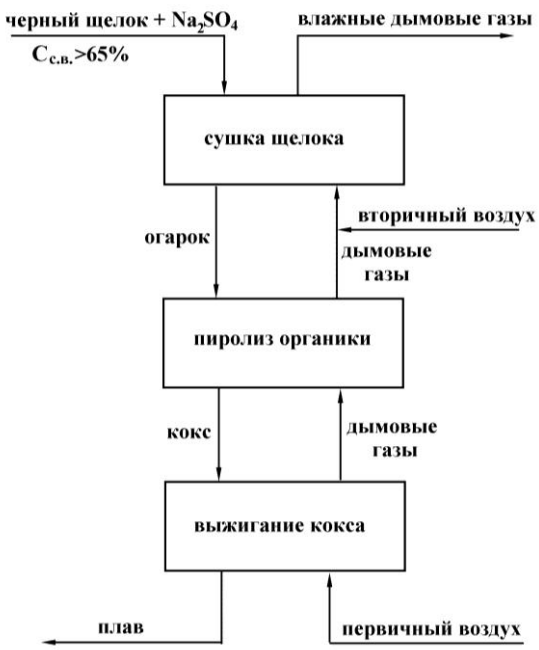
Наибольшее распространение на предприятиях ЦБП получили многокорпусные (4-7) вукуум-выпарные установки производительностью от 100 до 350 т/час по выпариваемой воде. Как правило, на предприятиях используют выпарные станции со смешанной схемой питания (4→5→6→3→2→1), когда часть выпарных аппаратов работает по принципу прямотока, часть аппаратов – по принципу противотока, или противоточной схемой питания. Схема предназначена для упаривания щелока до концентрации сухих веществ 52…55 %.

Выпарные станции являются одним из основных источников загрязнения окружающей среды летучими метилсернистыми соединениями, часть из которых после сепаратора последнего корпуса попадает в парогазовую фазу, часть – в грязный конденсат. Парогазовая смесь из последнего корпуса поступает сначала в поверхностный, а затем в барометрический конденсатор, куда подается 40…50 м^3 холодной воды. Конденсат барометрического конденсатора менее загрязнен, чем конденсат сокового пара, который нельзя сбрасывать в общую канализацию без предварительной очистки. Потери серы с грязным конденсатом составляют примерно 1 кг серы на тонну целлюлозы.

Далее упаренный черный щелок направляется на сжигание в топку содорегенерационного котла (СРК).

3. Сжигание щелока идет в три стадии и можно представить условной схемой:

К задачам процесса сжигания относятся:



Регенерация минеральной части черного щелока

Восстановление всех потерь щелочи путем добавки сульфата Na_2SO_4

Восстановление сульфата до сульфида

Получение тепла за счет развивающегося тепла

Содорегенерационный котел представляет собой обычный паровой котел. Непосредственно перед подачей в топку СРК упаренный черный щелок проходит газоконтактный каскадный испаритель, где дополнительно удаляется вода из щелока. Под высоким давлением горячий черный щелок через форсунки вспрыскивается в топку СРК, (форсунки расположены в зоне подачи вторичного воздуха над подом), где при контакте с горячими дымовыми газами быстро высыхает и сгорает с выделением тепла, используемого для получения пара высокого давления и одновременным восстановлением неорганических химикатов в расплавленном виде.

Сжигание черного щелока в топке содорегенерационного котлоагрегата (СРК) идет в три стадии и условно может быть представлено следующей схемой:

Первая стадия начинается при поступлении черного щелока в топку путем распыления через форсунки, размер капель составляет 2-3 мм. Под действием горячих дымовых га-

зов происходит испарение остатков влаги (сушка щелока), и щелок превращается в твердое вещество – «огарок» аморфной природы. Диаметр капель увеличивается в 1.3…1.6 раза за милисекунды. По мере испарения воды плотность щелока снижается, но диаметр капель остается постоянным. При этом происходят химические превращения: дымовые газы реагируют со свободной щелочью минеральной части щелока, происходит множество реакций (см. схему), в результате чего происходит карбонизация свободной щелочи.

Вторая стадия - образующийся огарок скапливается на поду печи, образуя подушку, на которую воздействует тепло, выделяющееся на третьей стадии. Происходит пиролиз органической части щелока. В результате сухой перегонки образуются летучие вещества: метиловый спирт, ацетон, метан, фенол. Диаметр капель начинает увеличиваться за счет выделения летучих веществ. После удаления из щелока всей воды растет температура и начинаются реакции с самой низкой энергией активации. Освобождаются такие низкомолекулярные газы как метан, водород, сероводород, диоксид углерода. При удалении газообразных веществ капли увеличиваются в диаметре и появляется видимое пламя, появление которого является типичным критерием для определения продолжительности пиролиза. На образование летучих веществ расходуется примерно 50 % углерода и до 50 % органической серы. Для обеспечения сгорания летучих веществ, образующихся при пиролизе в СРК, подают вторичный воздух. Кроме того, в этот период идет карбонизация натрия, связанного с лигнином и органическими кислотами. Все углеродсодержащие соединения превращаются в кокс. Испарение влаги заканчивается к началу окисления подушки кокса. Это означает, что весь водород прореагировал во время пиролиза.

Третья стадия начинается с выжигания кокса. Для осуществления этих реакций подается первичный воздух. Наиболее вероятной реакцией является (1).

Плав, содержащий карбонат, сульфид и невосстановленный сульфат натрия, с температурой 820-840 °С собирается при сгорании на бассейнообразном дне топки и направляется самотеком через охлаждаемые водой летки в бак растворитель плава, где растворяется слабым белым щелоком с концентрацией 15-30 г/л с получением раствора зеленого цвета – зеленый щелок. Для предотвращения взрывов, снижения шума, текущий из желоба плав рассеивается с помощью паровой струи давлением 1,2 МПА и потоков зеленого щелока от двух циркуляционных насосов на мелкие капли. Растворитель плава оборудован указателем уровня и регуляторами уровня и удельного веса. Готовый неосветленный щелок насосами подается в цех каустизации.

При сжигании щелока образуются дымовые газы, и из топки СРК может быть вынесено до 40-80 кг солей в пересчете на сульфат. Это приводит и к экономическим потерям и к экологическим проблемам. Для очистки газов от уноса применяют два метода:

Очистка газа в электрофильтрах

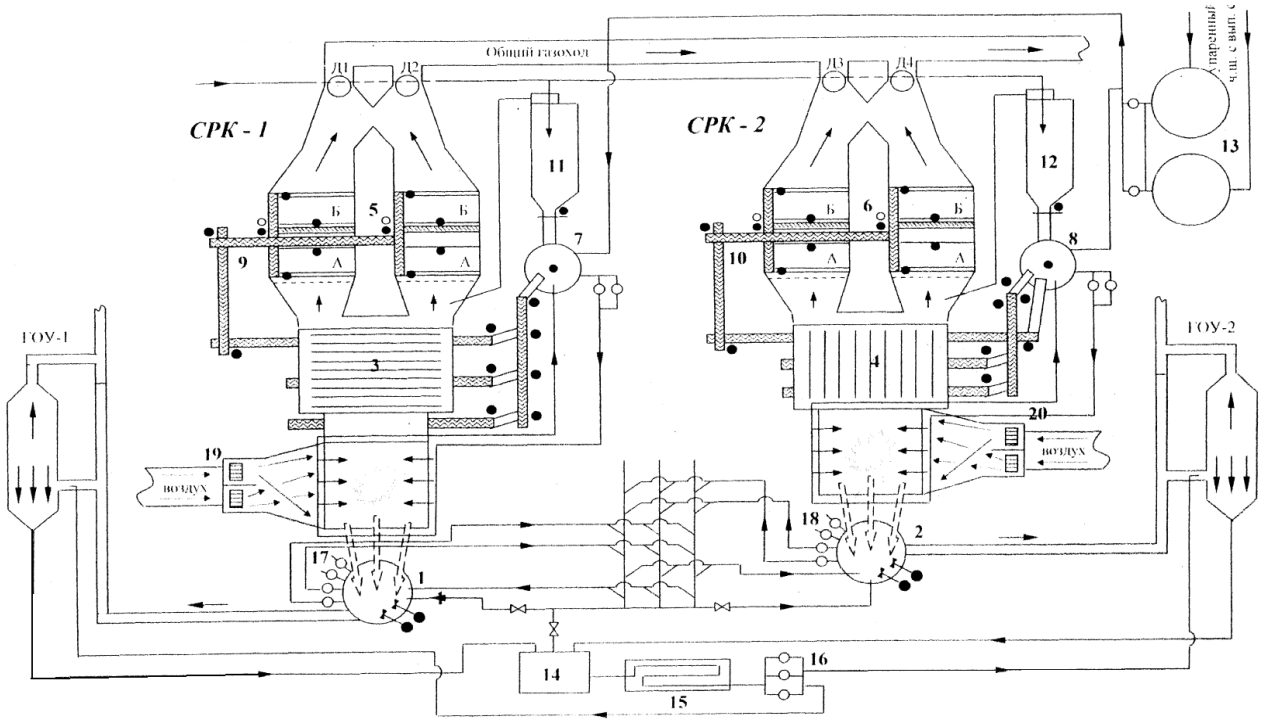
Применяют электрофильтры трубчатые и пластинчатые, с вертикальным и горизонтальным ходом газа, наиболее распространены пластинчатые электрофильтры с горизонтальным ходом газа, работающие по сухому методу, состоящие из двух или трех последовательно объединенных камер (степень очистки 92-95 %, остаточная концентрация пыли в газах за электрофильтром составляет 0,25-0,30 г/м^3). Степень очистки зависит от температуры и скорости газа, с увеличением скорости сокращается время пребывания газа в электрическом поле и увеличивается унос частиц, эксплуатация горячих электрофильтров обходится дороже. Расход энергии на электроочистку 0,25-0,5 кВт/ч на 1000 м^3 газа.

Мокрая очистка в скрубберах

За счет испарения из щелока воды, уходящие из топки газы уносят в трубу значительное количество водяных паров. При охлаждении газов в мокрых скрубберах при температуре ниже 100 °С при атмосферном давлении, водяные пары конденсируются. Тепло конденсации затрачивается на нагревание скрубберного раствора, который пройдя через теплообменник, может нагреть большое количество теплой воды для технологических нужд. В качестве скрубберов глубокого охлаждения устанавливаются различные башни – насадочные, барботажные, оросительные, с ситчатыми тарелками. Для орошения используют ыво-

ду, либо растворы NaOH, Na_2CO_3 слабый белый, слабый зеленый щелок, использование для орошения щелочных растворов позволяет улавливать из газов кислые сернистые соединения SO_2, H_2S, Ch_3SH. Степень улавливания взвешенных частиц в мокром скруббере около 98 %.

Зеленый щелок, полученный при растворении плава, содержит в основном карбонат натрия 70- 75 г/л, сульфид натрия 20-25 г/л, сульфат натрия 1-3 г/л и едкий натр 10-15 г/л.



Черный щелок из выпарного цеха с концентрацией 58 % и температурой 95-105 °С поступает в два приемных бака крепкого щелока объемом 150 м каждый. Из расходных баков щелок транспортируется насосами в смесительный бак, куда по транспортеру подается зола (в основном Na_2SO_4), выпавшая в зольную воронку из дымовых газов после кипятильного пучка с поверхности нагрева водяного экономайзера, с электрофильтра. Туда же из расходного бункера сульфата емкостью 90 м, расположенного над смесительным баком, дисковым тарельчатым питателем подается сульфат натрия, подающийся пневмотранспортом. Смеситель сульфата натрия снабжен пропеллерной мешалкой. После смесителя, щелок поступает в насосы вспрыска, которые нагнетают щелок в щелоковые форсунки под давлением 2,2 кгс/см^2. Излишек щелока возвращается в смесительный бак. Регулирование давления щелока происходит за счет автоматического клапана этого слива. В щелокопроводе предусмотрен подогреватель щелока смешивающего типа, подогрев щелока происходит до точки его кипения (115-120 °С) с целью уменьшения теплопотерь в топке. На прямом и обратном щелокопроводе установлены индукционные расходомеры для определения количества сжигаемого щелока.

В топку котла щелок впрыскивается через механические форсунки со сменными распыляющими шайбами, придающими струе щелока вихревое движение. Всего в котле 10 щелоковых форсунок, в работе обычно 4-6 штук, расположенных на высоте 6 м от дна топки. Для равномерного распределения щелока форсункам придается качающееся движение в вертикальном направлении при помощи механизма качения. Для обеспечения нормального горения щелока в случае необходимости, а также при пуске котла, в топку впрыскивается мазут, подогретый до 110-120 °С в специальном подогревателе. Капли черного щелока нагреваются, подсыхают, сгорают и падают на под топки, собираясь в конусообразную кучу, где горючие вещества газифицируются и догорают, образуя плав, а самые мелкие частицы черного щелока могут быть вынесены в газоходы, образуя так называемый механический унос.

В топочную камеру дутьевой воздух подается двумя потоками. В нижнюю часть топки на высоте около 1 м от дна подают первичный воздух, составляющий 55-65 % для полного сгорания, а в верхнюю часть на высоте 2,5 м над щелоковыми форсунками, вторичный воздух в количестве 35-45 %., благодаря чему в нижней части топки поддерживается восстановительная среда. При этом углерод щелока сгорает не полностью и оставшаяся часть оседает на поду топки, образуя вместе с плавом слой 1,5-2,0 м на высоту которого оказывает воздействие размер капель, содержание влаги, траектория полета. Реакция восстановления имеют малую скорость, а реакции окисления протекают быстро. На степень восстановления оказывает влияние продолжительность процесса и температура в топке: с её повышением скорость, а следовательно и степень восстановления сульфата увеличиваются, однако при этом возрастают потери химикатов за счет сублимации солей. Оптимальная температура 1127 °С.

Газообразные продукты неполного сгорания в восстановительной части дожигают в верхней окислительной зоне топки в атмосфере вторичного воздуха. Необходимо следить за тем, чтобы черный щелок не попадал в плав, т.к. это вызывает пенообразование в отделе каустизации.

Плав, содержащий карбонат, сульфид и невосстановленный сульфат натрия, с температурой 820-840 °С собирается при сгорании на бассейнообразном дне топки и направляется самотеком через охлаждаемые водой летки в бак растворитель плава. Для предотвращения взрывов, снижения шума, текущий из желоба плав рассеивается с помощью паровой струи давление 1,2 МПА и потоков зеленого щелока от двух цирку-

ляционных насосов на мелкие капли. В качестве растворителя плава используется слабый белый щелок с концентрацией 15-30 г/л. Растворитель плава оборудован указателем уровня и регуляторами уровня и дельного веса. Готовый неосветленный щелок насосами подается в цех каустизации. Выделяющиеся в растворителе плава газы и водяной пар выводятся в атмосферу через газопромывную установку, в которой происходят контактирование парогазовых выбросов с распыливаемым тремя форсунками слабым белым щелоком за счет давления циркуляционного насоса. Слабый белый щелок, содержащий уловленные химикаты, сливается самотеком в бак ГОУ газоочистной установки, объемом 10 м^3, уплотняется до щелочности 50 г/л, обменивается с добавлением слабого щелока, затем вновь в бак ГОУ, а избыток направляется в бак плава.

Воздух, необходимый для горения подается двумя вентиляторами первичного и вторичного воздуха. Оба вентилятора, снабжены лопаточными направляющими аппарата, управляемыми с ДП. Воздух для горения забирается в верхней части котельной через общие всасывающие каналы, где установлены измерительные сопла, для определения его количества. Общая потребность – 60000-120000 м^3/ч. Первичный и вторичный воздух поступают в общий всасывающий короб, внутри которого расположен паровоздушный теплообменник с поверхностью нагрева 312 м^2, в котором воздух подогревается до 120-140 °С паром.

4. Целью процесса каустизации является получение чистого, горячего белого щелока, содержащего минимум неактивных для варочного процесса реагентов, из зеленого щелока, получаемого при растворении плава. Количество белого щелока, подаваемого на варку, зависит от расхода активной (эффективной) щелочи и составляет примерно 3…4 м^3/т целлюлозы, производительность отдела каустизации зависит также от производительности варочного цеха и может достигать 8000…10000 м^3/сутки.

Состав зеленого щелока:

Компонент	Содержание
Na_2CO_3, г/л (в ед.Na_2O)	80-100
Na_2S, г/л (в ед.Na_2O)	30-35
Na_2SO_4, г/л (в ед.Na_2O)	3-6
NaOH, г/л (в ед.Na_2O)	5-20
Другие растворенные вещества, г/л	5-10
Взвешенные вещества, г/л	0,6-1,5

Концентрация общей титруемой щелочи в зеленом щелоке обычно составляет от 110 до 140 г/л (в ед. Na_2O). Из-за нарушений в работе системы регенерации щелока на сульфатно-целлюлозных заводах в системе щелоков происходит накопление балластных соединений − Na_2CO_3 и Na_2SO_4. К ним присоединяются и другие балластные вещества (непроцессные элементы), вводимые в систему вместе с древесным сырьем, водой, химикатами (например NaCl, соединения магния, алюминия, кремния, марганца, железа и некоторые другие). Обычно доля балластных веществ составляет около 20-25 % неорганических веществ, циркулирующих в системе щелоков. Эти соединения называют непроцессными элементами. Присутствие балластных соединений в системе регенерации щелоков ограничивает производительность технологического оборудования, особенно содорегенерационных агрегатов, увеличивает выброс восстановленных соединений серы с дымовыми газами СРК, способствует образованию отложений в щелокопроводах и оборудовании варочного и выпарного цехов, снижает тепловой КПД и производительность известерегенерационных печей. Балластные соединения приводят к получению более мелких частиц известкового шлама в ходе реакций гашения и каустизации. Такой мелкодисперсный шлам с трудом поддается фильтрации, отстаиванию и промывке с целью удаления натрия. При уменьшении размера частиц известкового шлама на 20 % увеличивается его влажность на входе в ИРП на 10 %. Содержание балластных веществ в щелоке зависит от типа применяемого оборудования. Важнейшим показателем зеленого щелока является содержание взвешенных частиц. Содержание взвешенных веществ в зеленом щелоке после растворения плава может колебаться в широких пределах (от 600 до 2000 мг/л).

При проведении каустизации в производственных условиях необходимо осуществить следующие технологические операции:

1. Осветление зеленого щелока от шлама (отделение черного шлама);
2. Гашение извести зеленым щелоком (получение реакционной смеси);

3. Очистка реакционной смеси от песка, камней, недожега извести и т.п.;

4. Завершение каустизации реакционной смеси (получение смеси белого щелока и шлама);

5. Отделение белого щелока от шлама (отделение белого шлама);

6. Промывка белого и черного шлама (получение слабых щелоков).

В настоящее время указанные выше операции осуществляют в абсолютном большинстве случаев на непрерывно действующем оборудовании.

В реакции каустизации известь (CaO) гасится водой (H_2O) и образовавшийся $Ca(OH)_2$ взаимодействует с карбонатом натрия (Na_2CO_3) в зеленом щелоке с образованием гидроокиси натрия (NaOH) – основным компонентом белого щелока, и карбоната кальция ($CaCO_3$), называемого известковым шламом, по следующим химическим уравнениям:

$CaO_{(тв)} + H_2O_{(жид)} = Ca(OH)_{2(тв)}$ – гашение извести (1.7)

$Na_2CO_{3(жид)} + Ca(OH)_{2(тв.)} \leftrightarrow 2NaOH_{(жид)} + CaCO_{3(тв)}$ – каустизация (1.8)

$Na_2CO_3 + CaO + H_2O \leftrightarrow 2\,NaOH + CaCO_3\downarrow$ (1.9)

Карбонат кальция в первой фазе реакции каустизации имеет очень слабую растворимость и сразу выпадает в осадок, поэтому равновесие реакции сдвигается вправо. Она протекает с образованием гидроксида натрия до тех пор, пока не наступит состояние равновесия, которое на основании закона действующих масс определяется константой равновесия *К*. Реакция каустизации является обратимой реакцией. Гидроксид кальция и карбонат кальция нерастворимы в данных условиях участвуют в реакции как твердые вещества. Реакция между гидроксидом кальция и карбонатом натрия протекает на поверхности частиц гидроксида кальция. Гашение происходит быстро при повышенных температурах зеленого щелока и извести, а реакция с карбонатом натрия происходит одновременно с гашением. Полноту завершения реакции оценивают степенью каустизации.

На равновесную степень каустизации оказывают влияние температура проведения процесса, концентрация раствора соды, наличие примесей в щелоке, расход и качество извести.

Основные химические реакции процесса каустизации протекают в гасителе-классификаторе и каустизаторах. Прочие операции системы каустизации включают разделение жидкой и твердой фаз. Сюда относятся операции по отделению шлама зеленого щелока (черного шлама); обезвоживание и промывка черного шлама; отделение белого щелока от известкового (белого) шлама; обезвоживание и промывка белого шлама.

Осветление зеленого щелока от черного шлама может производиться путем осаждения или фильтрации. Осаждение проводят в отстойниках, которые представляют собой цилиндрические баки, в которых взвешенные вещества осаждаются на дне аппарата, образуя осадок, осветленный раствор поднимается наверх, где декантируется. Современные отстойники снабжены баком для хранения осветленного щелока, располагающегося выше зоны осаждения. В осветленном щелоке концентрация шлама не должна превышать 60…100 мг/л. Концентрация шлама на дне отстойника – 2…5 %.

Для фильтрации зеленого щелока используются дисковые фильтры давления с подслоем из известкового шлама. Сначала подается суспензия белого шлама, которая образует подслой на поверхности дисков. После того, как будет достигнута определенная толщина подслоя, подача суспензии шлама прекращается и подается зеленый щелок, который фильтруется внутрь дисков. Шлам на поверхности дисков промывается из спрысков и снимается в сборник шлама. Концентрация шлама примерно 70 %, что не требует дополнительной промывки. Фильтрация обеспечивает лучшее качество осветления зеленого щелока.

Зеленый щелок и обожженная известь подаются в гаситель-классификатор после регулирования температуры зеленого щелока, измерения количества и оценки качества подаваемых сред. Подача извести в гаситель производится с помощью тарельчатого или шнекового питателя.

Гаситель-классификатор – вертикальная цилиндрическая мешалка, соединенная в общий агрегат с аппаратом для очистки получаемой суспензии известкового молока – так

называемым классификатором. По высоте гаситель разделен горизонтальной перегородкой с центральным отверстием на два отделения, каждое из которых снабжено рамной мешалкой с лопастями, насаженными на центральный вал с частотой вращения 0,3…0,4 $с^{-1}$.

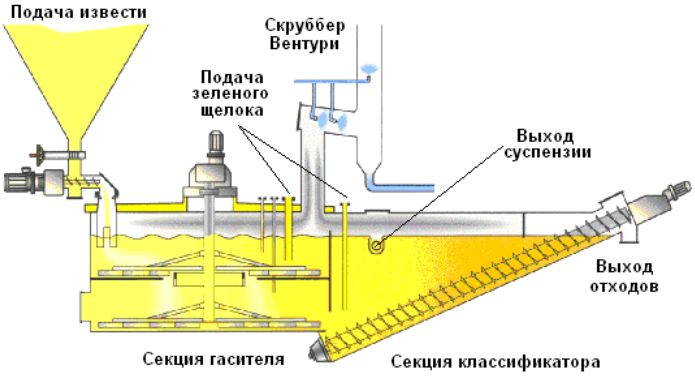


Рисунок - Гаситель-классификатор с орошаемым устройством загрузки извести и винтовым способом отведения песка

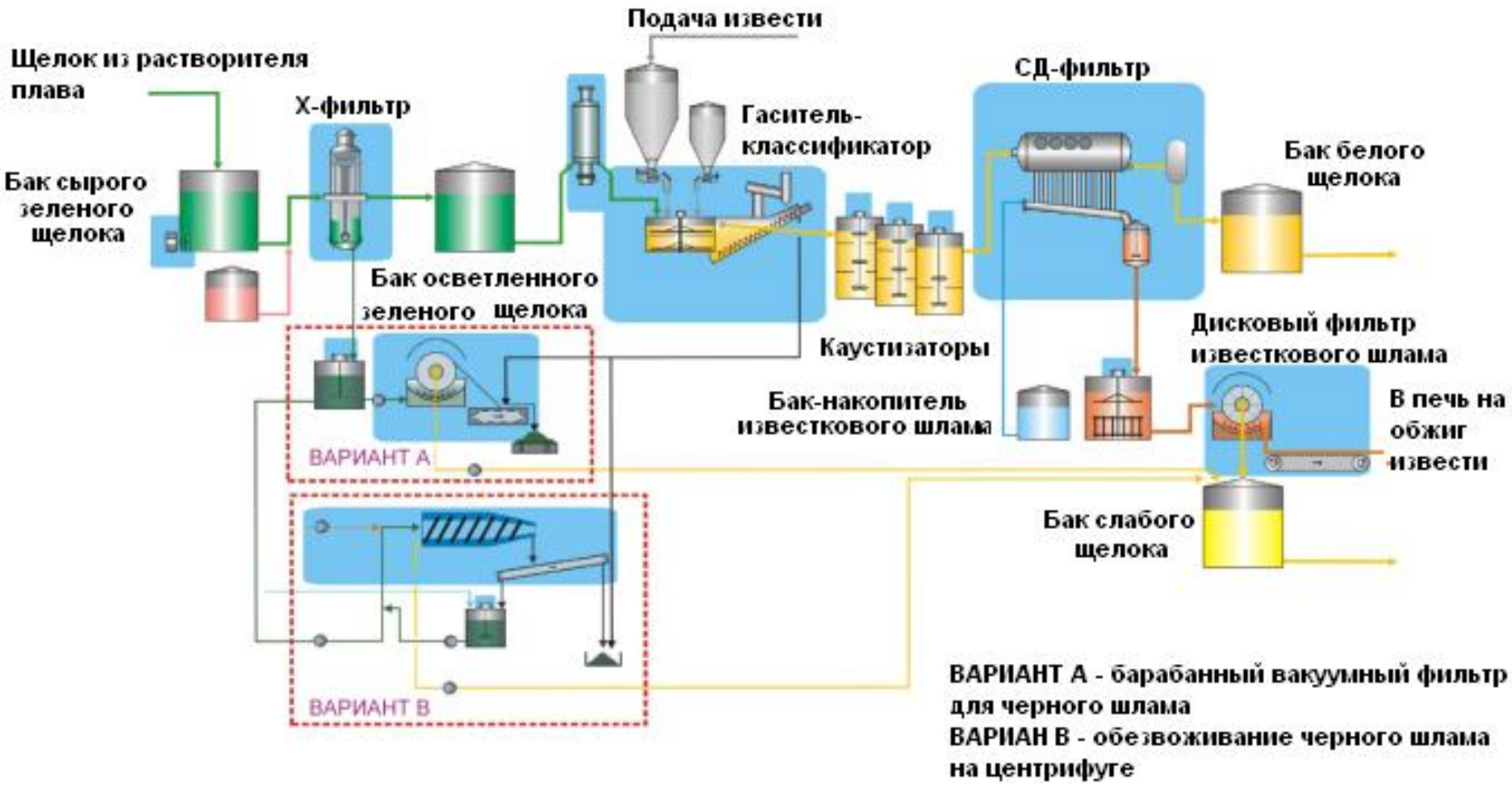


Рисунок - Схема отдела каустизации сульфат-целлюлозного завода, оборудованная Х-фильтрами и дисковыми фильтрами

Реакция каустизации завершается на 70 % в гасителе. Продолжительность реакции гашения – 10…20 минут. Пар из гасителя обычно конденсируется и очищается с помощью вертикального скруббера, орошаемого водой. Для предотвращения пыления известь вводится в гаситель по трубе, конец которой расположен ниже уровня жидкости в гасителе. Непрогасившиеся частицы извести, камни, крупный песок осаждаются на дне классификатора и шнековым или реечным транспортером удаляются из аппарата, промываются водой и периодически вывозятся в отвал. Реакционная смесь направляется в каустизаторы для завершения процесса каустизации.

Следующий этап реакции требует более длительного времени, для чего устанавливаются каустизаторы. Продолжительность процесса в каустизаторах 1,5…2,0 часа. Для обеспечения такой продолжительности обычно последовательно устанавливаются три каустизатора. Для увеличения степени каустизации число каустизаторов может быть увеличино. Увеличение числа каустизаторов особенно важно при использовании для отделения белого шлама фильтров.

Если реакция каустизации в каустизаторах прошла не полностью, то продолжение процесса идет при фильтрации, образующийся при этом карбонат кальция вызывает преждевременное забивание фильтрующей сетки, требующее кислотной очистки для удаления включений карбоната кальция, что сопровождается остановами и дополнительными расходами. Типичная система каустизаторов состоит из группы закрытых и оборудованных системой отведения парогазов вертикальных баков. Суспензия перетекает из бака в бак самотеком.

Из каустизаторов белый щелок поступает на осветление. *Осветление белого щелока* проводится для получения чистого белого щелока, не содержащего остаточной извести. Для фильтрации белого щелока используют напорные фильтры или полидисковые фильтры давления, вакуум-фильтры типа Эймко-Бельт, кроме того, до сих пор используется осветление белого щелока путем отстаивания. Осветленный белый щелок направляется на хранение в бак щелока. Известковый шлам собирается в баке шлама и шламовым насосом направляется на промывку.

Промывка и механическое обезвоживание шлама. Промывка шлама производится разбавлением его с последующим осаждением в отстойнике, на фильтре или центрифуге, также вакуумным барабанном фильтре. Основным требованием к этому оборудованию является обеспечение постоянной влажности и низкого содержания остаточной щелочи в шламе (не более 0.3 % в ед. Na_2O). По ленточному транспортеру шлам от промывного оборудования направляется непосредственно в ИРП. Образующиеся при промывке шламов слабые щелока хранятся в баках, объем которых обычно рассчитывается на 12-ти часовой запас.

5. Регенерация извести в ИРП

В результате каустизации известь ($Ca(OH)_2$)превращается в карбонат кальция ($CaCO_3$). Целью процесса регенерации извести является превращение карбоната кальция в оксид кальция (CaO). При обработке в известерегенерационной печи при температуре 1300 °С известковый шлам разлагается с образованием оксида кальция. Добавка свежего известняка компенсирует потери извести в цикле ее использования. В качестве источника тепла в ИРП используют мазут или природный газ. Выбор топлива зависит от цены на это сырье и требований по охране окружающей среды.

Процесс регенерации извести состоит из следующих стадий:

- термическое обезвоживание шлама (предварительная сушка);
- нагрев шлама и термическая диссоциация карбоната кальция;
- охлаждение оксида кальция (извести);
- сортирование и измельчение извести;
- подача извести в бункер извести.

ИРП слегка наклонена к горячему концу печи. Скорость вращения ИРП составляет 0.5…1.5 оборотов в минуту. Продолжительность нахождения шлама в печи зависит размеров печи, и свойств шлама, и как правило, составляет 2.4…4.0 часа. По мере движения шлама от загрузочного конца к горячему, испаряется влага, и при достижении температуры 1100 °С протекает реакция термической диссоциации (или кальционирования). Процесс обжига шлама в печи имеет 4 стадии:

Обработка известкового шлама на первых двух стадиях требует внешнего источника тепла, источником которого является сжигание мазута или природного газа.

Сушка шлама Перенос тепла в ИРП преимущественно осуществляется путем радиации. Конвекционный перенос имеет место только на стадии сушки, где существенно понижается температура дымовых газов. Подвешенные в зоне сушки цепи аккумулируют тепло дымовых газов и передают его известковому шламу. Существуют несколько способов подвешивания цепей в печи. Длина цепной зоны должна обеспечить удаление влаги из шлама, и составляет примерно 20 % длины печи.

Другим способом сушки шлама является пневматическая сушка. Известковый шлам подается в поток дымового газа, за счет тепла которого происходит испарение влаги, содержащейся в шламе. В циклоне происходит отделение дымовых газов от известкового шлама, который далее подается в ИРП.

Кальцинация После сушки шлам нагревается до температуры, при которой начинается разложение карбоната кальция во вращающейся части ИРП. Целью процесса обжига известия является получение однородной и пористой извести, которая легко гасится и образует известковый шлам, который просто отделяется от белого щелока. Активность извести является одним из важных показателей, определяющим скорость гашения извести, которая пропорциональна пористости извести и площади поверхности частиц извести. Активность извести достигает максимального значения при температуре 1250 °С, а затем уменьшается. Если температура в печи очень высока, то это вызывает изменения в кристаллической структуре извести, что приводит образованию тяжелой и переженной извести и к ухудшению процесса гашения.

Для улучшения переноса тепла в зоне термической диссоциации на горячем конце печи рядом с зоной разгрузки устанавливаются перегородки. Перегородка образуется за счет уменьшения диаметра кожуха или путем изготовления огнеупорной футеровки.

Охлаждение, сортирование и измельчение извести Большая часть ИРП оснащена холодильниками извести для регенерации тепла. Кроме того, и могут использоваться холодильники извести, расположенные отдельно от печи. Наиболее общепринятой конфигурацией является присоединение холодильного устройства к печи.

Известь покидает печь через холодильник, расположенный на горячем конце печи, при этом за счет тепла извести нагревается вторичный воздух, подаваемый в печь. Вторичный воздух составляет примерно 80 % от воздуха, необходимого для сжигания топлива. Подача вторичного воздуха через холодильник в печь производится вентилятором.

Холодильник, как правило, имеет сортирующее сито для отделения крупных кусочков извести, которые направляются на измельчение в молотковой мельнице.

Очистка дымовых газов Для очистки дымовых газов ИРП от пыли используется различное оборудование: циклоны, электрофильтры или скрубберы. В электрофильтре под действием высокого напряжения, подаваемого на электроды, происходит поляризация частиц извести, их осаждение на одном из электродов, и удаление их из потока дымовых газов. Периодически осажденная пыль стряхивается на дно электрофильтра. Сухая пыль

из циклона или электрофильтра возвращается в печь. Электрофильтр является эффективным оборудованием для удаления частиц пыли из дымовых газов. Имеет небольшое сопротивление потоку дымовых газов. Не нуждается в замене или очистке элементов конструкции. Основным преимуществом электрофильтра по сравнению с мокрыми скрубберами является то, что они удаляют пыль в сухом состоянии, что не требует насосов, задвижек и другого оборудования. Основным недостатком является то, что электрофильтр не удаляет соединения серы.

Все ИРП имеют огнеупорную футеровку, которая защищает кожух печи от перегрева и ограничивает потери тепла до приемлемого уровня. В печи наблюдается широкий диапазон температур. В обычной печи, где сушка шлама осуществляется в печи, наиболее низкая температура огнеупорной футеровки составляет примерно 100 °С. В зоне факела температура может достигать 1250 °С. Для очень больших ИРП, имеющих диаметр 4.5 м и более температура в зоне факела может достигать 1300…1350 °С. В современных ИРП, в которых сушка шлама осуществляется вне печи, температура в холодном конце печи достигает 400…600 °С. Так как ИРП делится в зависимости от температуры на несколько зон, каждая зона имеет футеровку различной толщины, изготовленную с использованием различных материалов. Материал футеровки цепной зоны (или зоны сушки) должен быть устойчив к истиранию. Используется устойчивый к истиранию огнеупорный кирпич.

Получаемая негашеная известь вновь используется для каустизации зеленого щелока. Производительность известерегенерационной печи от 30 до 250 т извести в сутки.

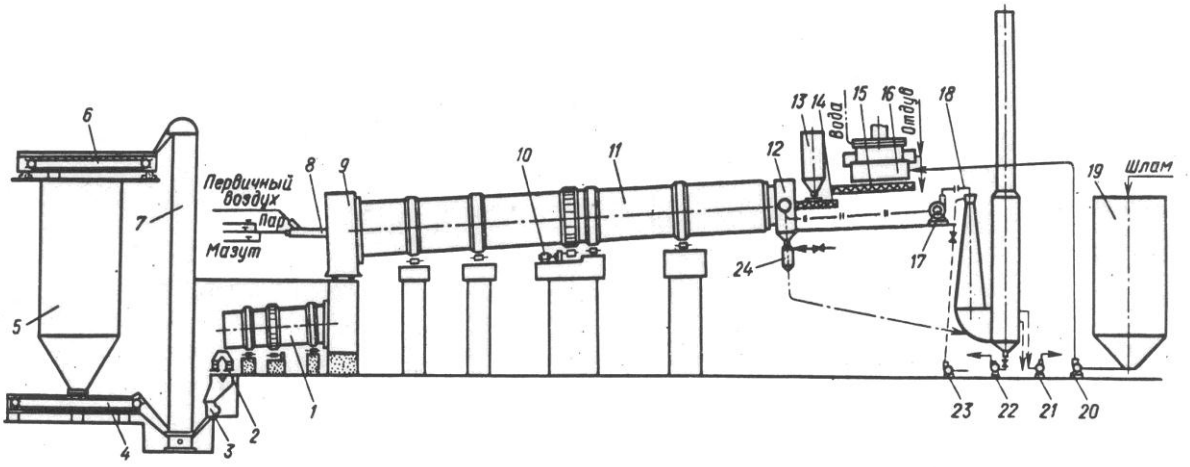


Схема печи для регенерации извести:
1 — известеохладитель; *2* — цепной конвейер; *3* — дробилка извести; *4* — разгрузочный конвейер; *5* — бункер для извести; *6* — скребковый конвейер; *7* — элеватор; *8* — мазутная форсунка; *9* — разгрузочная головка; *10* — привод печи; *11* — корпус печи; *12* — загрузочная головка; *13* — бункер для известняка; *14* — загрузочный винт; *15* — транспортирующий винт; *16* — вакуум-фильтр; *17* — дымосос; *18* — скруббер дымовых газов; *19* — бункер для шлама; *20* — насос подачи шлама на вакуум-фильтр; *21, 22* — насосы откачки скрубберной воды; *23* — насос подачи воды на орошение скруббера; *24* — сборник пыли

ОБЩАЯ КАРТИНА ПРОИСХОДЯЩИХ ПРИ ВАРКЕ ПРОЦЕССОВ

Реакции, которые происходят с компонентами клеточной стенки в ходе сульфатной варки, являются достаточно сложными. Хорошо известно, что гидросульфид ионы (SH^-)преимущественно реагируют с лигнином, на реакции углеводов оказывают влияние ионы гидроксида (OH^-). При сульфатной варке растворяются примерно 90 % лигнина, 60 % гемицеллюлоз и 15 % целлюлозы. Большая часть гемицеллюлоз растворяется и превращается в гидроксикарбоновые кислоты. В результате разрушения и растворения лигнина при сульфатной варке образуется сложная смесь продуктов с большим диапазоном молекулярных масс (от простых низкомолекулярных фенолов до больших макромолекул). Органическая часть черного щелока состоит из продуктов разрушения лигнина, полисахаридов и небольшого количества растворенных экстрактивных веществ.

Варочный щелок имеет высокий начальный pH (13…14). К концу варки концентрация активной щелочи снижается до 13…15 г/л, т.е. примерно в 4 раза, pH же уменьшается примерно на одну единицу и составляет 12…13. К концу варки остается 65…80 % сульфида натрия и только 10 % гидроксида натрия, который при варке расходуется на:

-растворение углеводов;

-нейтрализацию органических кислот, как присутствующих в древесине, так и образующихся при варке;

-реакции с экстрактивными веществами;

-на сорбцию волокном (в незначительных количествах).

Большая часть щелочи (примерно 75 %) расходуется на нейтрализацию сахариновых кислот, образующихся при разрушении гемицеллюлоз, остальная часть – на растворение лигнина. В конце варки pH щелока должен быть не ниже 9,0.

Реакции лигнина

Целью варки является наиболее полное выделение целлюлозного волокна из древесной ткани в неповрежденном виде. При сульфатной варке растворение древесины начинается при низких температурах с первого же момента соприкосновения щелока со щепой. При достижении температуры 100 ºС в раствор переходит 6…8 % компонентов древесины, но лигнин еще не растворяется, при температуре 160 ºС растворяется примерно 60 % лигнина, выход древесного остатка составляет 54 %. При дальнейшем подъеме температуры до 172 ºС лигнин продолжает довольно быстро растворяться, но снижение общего выхода замедляется. При стоянке на конечной температуре замедляется и растворение лигнина.

Многообразие связей в полимолекуле лигнина обуславливают его химическую устойчивость. Под действием водных растворов щелочей и при повышенной температуре наиболее легко уязвимы простые эфирные связи β-O-4, по которым полимолекулы лигнина распадаются на отдельные фрагменты, которые растворяются и переходят из клеточной стенки в раствор.

Важной стадией процесса делигнификации является фрагментация макромолекулы лигнина под действием щелочи и других нуклеофильных реагентов. Углегод-углеродные связи устойчивы к действию щелочи, но эфирные связи типа -C-O- могут расщепляться в условиях щелочной варки. Основной реакцией этого типа является образование новых фенольных гидроксилов за счет расщепления алкил-арильных простых связей [82].

Наиболее важными реакциями лигнина являются:

- расщепление α-арилэфирных связей в свободных фенольных структурах (неэтерифицированных) лигнина;

- расщепление β-арилэфирных связей в свободных фенольных структурах (неэтерифицированных) лигнина;

- расщепление β-арилэфирных связей в нефенольных структурах (этерифицированных) лигнина

- реакции деметилирования;

- реакции конденсации

Помимо этого типа реакций при повышенных температурах в концентрированных растворах щелочей происходят реакции конденсации, т.е. реакции укрупнения фрагментов лигнина. Они приводят к увеличению его молекулярной массы и снижают его растворимость. Главным результатом реакций конденсации является замедление растворения лигнина.

Реакции углеводов

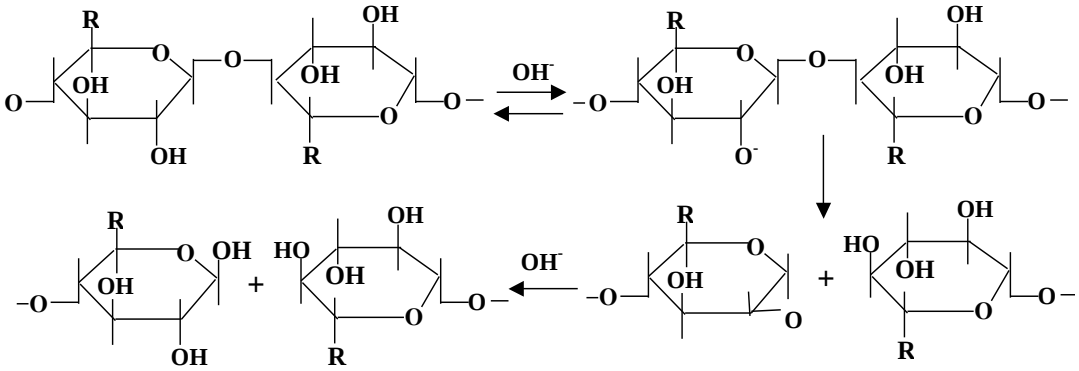
Делигнификация при щелочных варках не является избирательной, и углеводы, включая целлюлозу, разрушаются под действием щелочного варочного раствора.

Более 20 % исходной древесины теряется в результате растворения гемицеллюлоз и целлюлозы. Глюкоманнан (так же как и галактоглюкоманнан хвойных пород древесины) мало устойчивы к действию щелочи. Потеря этой фракции гемицеллюлоз достигает 70 %.

Часть гемицеллюлоз, перешедших в раствор, подвергаются дальнейшим превращениям под действием щелочи и способны осаждаться на волокне.

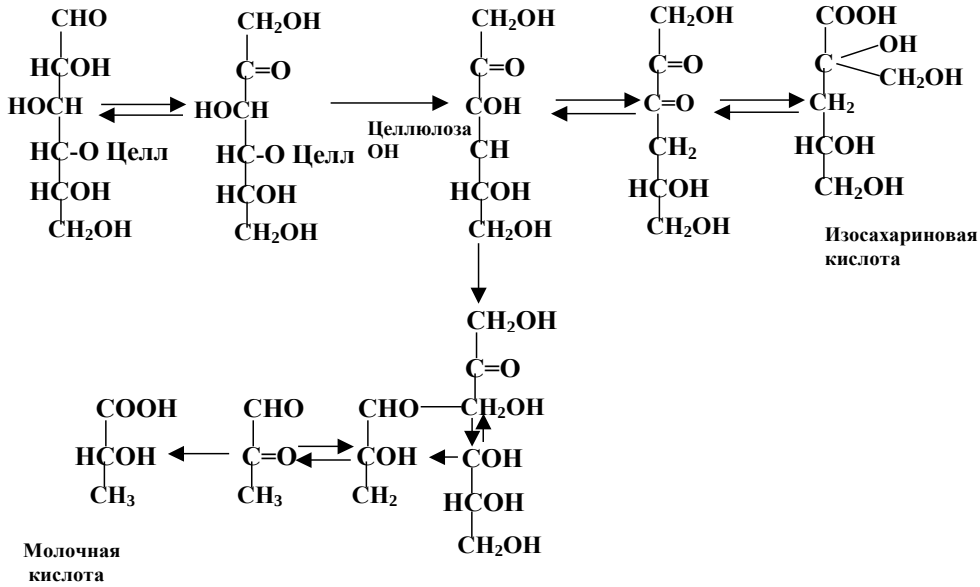
Наиболее важными реакциями, катализируемыми щелочью и ответственными за растворение полисахаридов, являются следующие:

- отщепление ацетильных групп от молекул ацетилированных гемицеллюлоз (галактоглюкоманнана хвойных пород древесины и 4-О-метилглюкуроноксилана лиственных пород древесины);



-

- последовательное отщепление молекулы простого сахара от редуцирующего конца молекулы полисахарида (реакция “peeling” (пилинг) до реакции торможения “stoping”, предотвращающей дальнейшее растворение;



- щелочной гидролиз гликозидных связей в молекулах углеводов и образование новых чувствительных к действию щелочи концевых звеньев (вторичный пилинг);

- отщепление метоксильных групп и групп глюкуроновой кислоты от арабино-4-О-метилглюкуроноксилана и 4-О-метилглюкуроноксилана (образование групп гексенуроновой кислоты HexA);

- возможная сорбция ксилана на волокне.

Скорость этих реакций зависит от pH и температуры варочного раствора, и практически не зависит от концентрации ионов гидросульфида.

Образование побочных продуктов

Кроме основных химических реакций, приводящих к растворению лигнина и углеводов, при сульфатной варке протекают некоторые побочные реакции.

Метоксильные группы в лигнине отщепляются в основном под действием гидросульфид ионов и лишь небольшая часть – под действием менее сильного нуклеофила гидроксид иона. В результате отщепления образуется метанол в количестве 15…16 кг/т целлюлозы. В присутствии гидросульфид ионов образуется метилмеркаптан в количестве до 1 кг/т целлюлозы (ММ, температура кипения 6,2 °С). Это соединение далее может

реагировать с ионизированной формой другой метоксильной группы с образованием диметилсульфида в количестве до 3 кг/т целлюлозы (DMS, температура кипения 37,3 °С). В присутствии кислорода метилмеркаптан может окисляться до деметилсульфида (DMDS, температура кипения 109,7 °С, количество примерно 0,1 кг/т целлюлозы)).

При варке хвойных пород древесины из котла со сдувками отдуваются терпены, смесь которых в конденсате образует скипидар в количестве примерно 10 кг/т целлюлозы при варке древесины сосны, 1…2 кг/т – при варке древесины ели.

Смолы и жиры при варке со щелочью подвергаются омылению и переходят в раствор в виде мыл – натриевых солей смоляных и жирных кислот. Выход мыла зависит от содержания и состава экстрактивных веществ в древесине. Кроме натриевых солей смоляных и жирных кислот в сыром мыле, а соответственно, в талловом масле, получаемом при его разложении, содержится 12…18 % нейтральных веществ, среди которых наибольший интерес представляют стерины (эргостерин, ситостерин). Общий выход стеринов под общим названием «фитостерин» составляет примерно 3 % от массы сырого мыла.

КИНЕТИКА СУЛЬФАТНОЙ ВАРКИ

Процесс делигнификации – это гетерогенный химический процесс, происходящий на поверхности раздела двух фаз – твердой (щепы) и жидкой (варочного раствора). Константу скорости такого процесса описывают уравнением:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{k} + \frac{1}{D}}$$

где: K, k, D – константы скорости соответственно суммарного гетерогенного процесса, химической реакции, диффузии.

Если скорость химической реакции очень велика по сравнению со скоростью, то говорят, что гетерогенный процесс происходит в диффузионной области, и общая скорость процесса определяется скоростью диффузии. Если же скорость диффузии значительно больше скорости химической реакции, то процесс идет в кинетической области.

Конечно, трудно представить, что такой сложный гетерогенный процесс как варка, можно описать простым кинетическим уравнением. В 1924 году известный физико-химик Сванте Аррениус предложил скорость растворения лигнина при щелочных варках описывать кинетическим уравнением реакции I порядка, а константу скорости делигнификации вычислять в соответствии с уравнением:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c}$$

где: τ - время; c_0 – содержание лигнина в исходной древесине; с - содержание лигнина в древесном остатке к моменту времени τ .

Однако по ходу варки величина константы скорости реакции не остается постоянной, а убывает. Снижение концентрации активной щелочи по ходу варки является основной причиной этого. При сохранении концентрации щелочи путем пропускания через варочный аппарат щелока с постоянной концентрацией, константа скорости делигнификации, рассчитанная по этому уравнению, оказалась величиной постоянной и равной 0.725 $ч^{-1}$ до достижения содержания лигнина в целлюлозе примерно 2 %. Температурный коэффициент реакции оказался равным 1.7…2.7, т.е. превышал значения, характерные для чисто диффузионных процессов. Эффективная энергия активации составляла 134 кдж/моль.

Наиболее удачным с практической точки зрения следует признать использование закона активации Аррениуса:

$$k = z \times e^{-\frac{E}{RT}}$$

где: k – константа скорости; z – численный коэффициент, равный числу соударений реагирующих молекул; E – эффективная энергия активации, дж/моль; R – газовая постоянная, равная 8,3 дж/моль; T – абсолютная температура, в градусах Кельвина.

В уравнении энергии активации определение величины z представляет собой достаточно сложную задачу, оригинальное решение которой было предложено канадским ученым Врумом (Vroom) в 1957 году. Он условно принял, что при температуре 100 °С (373 К) константа скорости реакции k =1. При R=8,3 дж/моль и E=134 000 дж/моль, b определил величину ln z = 43.2

$$\ln k = \ln z - \frac{E}{RT}$$

$$\ln z = \frac{E}{RT}$$

Тогда зависимость между константой скорости и температурой будет иметь вид:

$$\ln k = 43.2 - \frac{E}{RT} = 43.2 - \frac{16113}{T}$$

Для конкретного температурного графика $T = \int(t)$ вычерчивают график функции $k = \int(\tau)$. Площадь под этой кривой (от 0 до τ) и называется фактором Н:

$$H = \int_{\tau}^{0} k d\tau = k\tau$$

При одинаковом факторе Н результаты варки практически идентичны. Таким образом, фактор Н отражает суммарное влияние температуры и продолжительности варки на выход и число каппа целлюлозы. Фактор Н является безразмерной величиной и чрезвычайно удобен для практического использования в системах АСУ ТП.

Номер варки	Конечная температура, ºС	Продолжительность варки, мин		Выход целлюлозы, %	Хлорное число
		общая	собственно варки		
1	160	90	90	62,0	7,5
2	170	90	77	61,6	6,8
3	180	90	31	61,4	7,1

Вычисленная И.С. Шульманом энергия активации растворения лигнина и углеводов оказалась равной 147 кдж/моль.

Wilder и Daleski предложили для описания скорости делигнификации дифференциальные уравнения:

$$-\frac{dL}{d\tau} = \left\{ e\left(34732 - \frac{17200}{T}\right)\left[OH^{-}\right] + e\left(30200 - \frac{14400}{T}\right)\left[S^{-2}\right]^{0.867} \right\} \times L$$

где: L – содержание лигнина в твердой фазе; [OH] – концентрация эффективной щелочи в варочном растворе; $[S^{-2}]$ – концентрация сульфид и гидросульфид ионов в варочном растворе.

Эти уравнения отражают зависимость скорости процесса делигнификации от температуры, концентрации эффективной щелочи и сульфидности, что хорошо согласуется с практическими данными.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ СУЛЬФАТНОЙ ВАРКИ

На скорость делигнификации и качество получаемого полуфабриката оказывает влияние изменение показателей процесса варки, которые называют факторами варки. Факторы – это переменные процесса, изменение которых оказывает влияние на скорость процесса, выход и качество целлюлозы. К наиболее существенным факторам можно отнести:

Расход активной щелочи на варку
Концентрация активной щелочи в варочном растворе
Температура варки
Сульфидность белого щелока
Качество щепы и порода древесины
Добавка черного щелока

1. Влияние температуры

Для оценки влияния температуры на продолжительность варки используют правило Брэя. В интервале температур 140…180 ºС повышение температуры на каждые 10 ºС приводит к сокращению продолжительности варки до одного и того же выхода в два раза.

Более точно влияние температуры и продолжительности варки на выход и показатели целлюлозы позволяет сделать расчет фактора Н, который в виде основной составляющей входит в уравнение, описывающее влияние различных факторов варки на число каппа целлюлозы после варки.

Исследования, проведенные в последние 10…15 лет, показали, что для повышения селективности делигнификации необходимо снижение конечной температуры варки до 150…160 ºС. Варка при высоких температурах (165…172 ºС) используется при получении целлюлоз с высоким выходом.

2. Влияние расхода и концентрации активной щелочи

При обычной варке концентрация активной щелочи в щелоке изменяется от начальной, более высокой, до конечной, относительно низкой, так как щелочь расходуется в основном на нейтрализацию кислых органических веществ. Чем глубже степень провара, тем выше должен быть теоретический расход активной щелочи на варку. Как правило, на варку расход щелочи задается с некоторым избытком, величина которого зависит от степени провара целлюлозы. Для «мягких» целлюлоз этот избыток составляет порядка 50 %, для «жестких» - 10…15 % и играет роль фактора, ускоряющего варку и позволяющего получить целлюлозу с заданным числом каппа за приемлемое время.

Начальная концентрация активной щелочи в варочном щелоке связана с расходом активной щелочи на варку через гидромодуль варки:

$$c_0 = \frac{A}{V}$$

$$V = G \times ГМ$$

где: А – расход активной щелочи на варку, кг/т, c_0 – начальная концентрация активной щелочи в варочном растворе; V – общий объем жидкости в котле, $м^3$/т; G – масса абсолютно-сухой древесины на 1 т воздушно-сухой целлюлозы, т/т; ГМ – гидромодуль варки.

В производственных условиях варка ведется при одинаковом гидромодуле, и поэтому возможно влиять на скорость варки, меняя расход активной щелочи, так как при этом неизбежно меняется начальная концентрация активной щелочи.

Увеличение расхода активной щелочи ведет к повышению концентрации активной щелочи в течение всей варки, и позволяет существенно сократить продолжительность варки при данной температуре, или понизить температуру варки и сохранить производительность варочной установки. Как было показано в работах Хартлера, изменение начальной и конечной концентрации активной щелочи в варочном растворе может существенно повысить избирательность делигнификации. Достигается практически постоянный уровень концентрации активной щелочи в течение всей варки путем распределенной (дроб-

ной) подачи белого щелока по ходу варки, что позволяет получить целлюлозу с более низким значением числа каппа при сохранении выхода целлюлозы.

3. Влияние сульфидности

В производственных условиях сульфидность белого щелока колеблется от 15 до 35 %. Как было показано ранее, увеличение концентрации сульфида натрия в щелоке в этом интервале облегчает делигнификацию, ускоряя растворение лигнина при сохранении скорости растворения углеводной части древесины. Продолжительность варки сокращается, увеличивается выход целлюлозы, и улучшаются ее механические показатели. Дальнейшее увеличение сульфидности более 40 % приводит к увеличению числа каппа из-за снижения концентрации эффективной щелочи.

К недостаткам варки со щелоком с повышенной сульфидностью следует отнести усиление коррозирующего действия щелока и увеличение выбросов метилсернистых соединений.

4. Влияние качества щепы и породы древесины

Щепа для сульфатной варки должна содержать не менее 90 % щепы нормальных размеров (длина 15…25 мм, толщина 3…5 мм), не смотря на то, что пропитка при щелочных варках происходит довольно быстро и равномерно. Варка толстой и длинной щепы приводит к снижению выхода сортированной целлюлозы вследствие перевара опилок и мелочи и увеличения количества непровара.

5. Влияние добавки черного щелока

Черный щелок добавляется вместо воды для установления необходимого гидромодуля. Это ускоряет пропитку щепы (за счет присутствия поверхностно-активных веществ в черном щелоке), улучшает провар целлюлозы, увеличивается концентрация сухих веществ в черном щелоке после варки и экономится тепло на его выпарку. При введении черного щелока, наблюдается потемнение целлюлозы.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ВАРКА СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Периодическая варка имеет определенные преимущества, заключающиеся в легкости регулирования режима и продолжительности варки и, следовательно, быстрый переход на получение целлюлозы различного назначения и выхода.

Но периодическая варка имеет и свои недостатки, связанные с необходимостью иметь на производстве большие буферные емкости для хранения щепы и щелоков, с залповыми выбросами дурнопахнущих газообразных веществ и сточных вод при большом разбавлении.

Техника и оборудование периодического способа варки

Как и сульфитная варка, процесс СФА варки целлюлозы может осуществляться периодическим способом. Техника проведения варки такая же, как при производстве сульфитной целлюлозы, за исключением некоторых отличий. Варочные котлы рассчитаны на рабочее давление 1,1-1,2 МПа, оборудованы системой принудительной циркуляции щелока, кратность циркуляции составляет 9-14.

При проведении обычной сульфатной варки с горячей выдувкой в котлах периодического действия выполняются следующие операции:

- осмотр варочного котла, всей аппаратуры и подготовка их к очередному циклу варки;
- загрузка котла щепой и варочным щелоком;
- заварка (подъем температуры в котле до конечной);
- терпентинные сдувки (удаление газов и воздуха);
- варка на конечной температуре;
- конечные сдувки для снижения давления (если выдувка массы не производится с полного давления варки).

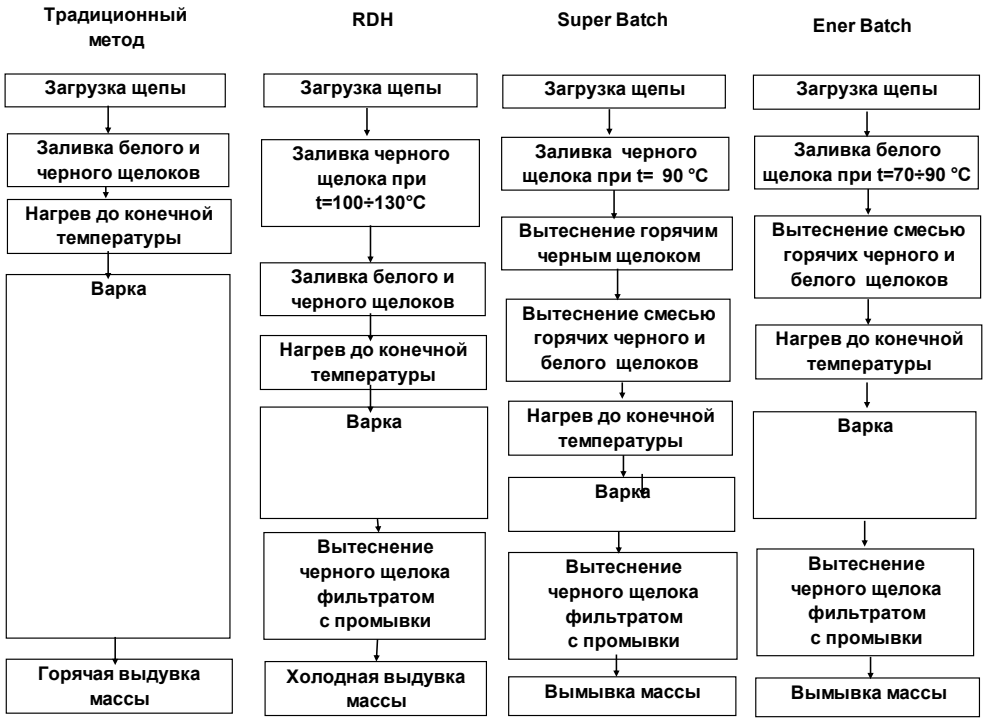


Таблица – Характеристика различных способов периодической варки

Технологические операции	Обычная варка	RDH	Super Batch	Ener Batch
Загрузка котла щепой	Уплотнение щепы паром	Пропарка, уплотнение щепы разбавленным черным щелоком 15-30 мин	Уплотнение щепы паром, уплотнение щепы черным теплым щелоком	Уплотнение щепы паром
Пропитка	-	Теплым черным щелоком	Теплым черным щелоком, затем горячим черным щелоком	Смесью белого и пропиточного щелока
Закачка варочных растворов	Белый и черный щелок (80 ºС)	Горячий белый щелок (170 ºС), горячий черный щелок (160 ºС)	Горячий белый щелок (165 ºС), горячий черный щелок (160 ºС)	Горячий белый щелок (155 ºС), горячий черный щелок (170 ºС)
Температура в котле после закачки щелоков, ºС	60-80	157-163	145-155	155-165
Нагрев котла до температуры варки	Прямой и непрямой нагрев	Быстрый непрямой нагрев	Быстрый непрямой нагрев	Быстрый прямой и непрямой нагрев
Конечная температура варки, ºС	165-172	170-175	170-175	155-170
Стоянка на конечной температуре, мин	60-120	75-90	60-120	20-100
Вытеснение отработанного горячего черного щелока	-	Промывным фильтратом снизу вверх, 25-30 мин	Промывным фильтратом снизу вверх, 25-30 мин	Промывным фильтратом сверху вниз, 25 мин
Выгрузка массы	Выдувка	Выдувка воздухом или вымывка насосом при температуре ниже 100 ºС	Вымывка с откачкой насосом при температуре ниже 100 ºС	Вымывка с откачкой насосом при температуре ниже 100 ºС
Оборот котла, мин	240…390	150…240	180…240	120…240
Использование тепла отработанного черного щелока	-	На пропитку щепы, варку, нагрев белого щелока	На пропитку щепы, варку, нагрев белого щелока	На пропитку щепы, варку, нагрев белого щелока

Подъем температуры до 165-175 ºС ведут по заданному режиму течение 1…2 часов в зависимости от вида вырабатываемой целлюлозы. И далее сама варка в течение 1-2 часов также в зависимости от необходимой степени делигнификации. В период заварки начинают терпентинную сдувку при температуре 120…125 ºС. Ее цель – привести в соответствие температуру в котле с давлением насыщенного водяного пара внутри щепы. В процессе сдувки удаляются посторонние газы, воздух и скипидар.

Модификации периодической сульфатной варки

Первым этапом на пути совершенствования периодической варки стал переход к технологии “холодной выгрузки массы”, при котором массы выгружается из котла после вытеснения крепкого горячего черного щелока фильтратом или слабым черным щелоком в бак-аккумулятор, который вторично используется на варку и на нагрев белого щелока и теплой воды.

Данная технология обладает следующими преимуществами:

1. сокращение тепла на варку на 30…40 %;
2. на порядок снижается количество выбросов в атмосферу дурнопахнущих серосодержащих соединений;
3. повышение эффективности пропитки за счет более высокой начальной температуры процесса;
4. более высокое и равномерное качество получаемой целлюлозы;
5. снижение количества отходов сортирования;
6. улучшение степени промывки целлюлозы за счет дополнительной диффузионной промывки в котле.

Дальнейшее совершенствование технологии периодической варки привело к появлению трех модифицированных способов, применяемых в настоящее время: RDH, Ener Batch, Super Batch.

Процесс Ener Batch – энергоэкономичная система варки с пропиткой белым щелоком. Данная технология по сравнению с обычной варкой благодаря пропитке щепы белым щелоком под давлением приблизительно 0,8 МПа и температуре 90 ºС, приводит к уменьшению количества отходов, повышению выхода и равномерности провара целлюлозы. Кроме обычно применяемого для периодической сульфатной варки оборудования, варочный отдел оборудован аккумуляторами под давлением для горячего пропиточного щелока, горячего черного щелока и баками для белого щелока и промывного фильтрата, работающими под атмосферным давлением.

После завершения загрузки котла щепой процесс начинается с “холодной“ пропитки. Концентрация активной щелочи, необходимая для варки, первоначально создается введением рассчитанного объема свежего белого щелока с концентрацией активной щелочи 95…105 г/л в ед. Na_2O. Оставшийся объем варочного котла заполняется пропиточным щелоком с концентрацией активной щелочи 10-40 г/л в зависимости от требуемого числа Каппа целлюлозы после варки. Температура в котле после заполнения его пропиточным щелоком возрастает с 70 до 90 ºС. В конце пропитки концентрация щелочи снаружи и внутри щепы выравнивается. Пропитка под давлением 0,8 МПа обеспечивает равномерную пропитку щепы и является важным шагом на пути повышения равномерности провара.

В конце пропитки пропиточный щелок частично вытесняется из котла, путем подачи в котел определенного количества горячего черного щелока с температурой 170 ºС. При этом температура в котле быстро возрастает до 150…155 ºС, далее температуру в котле поднимают до конечной с помощью пара, подаваемого в теплообменник или в котел. Давление в котле поддерживается на определенном уровне с помощью клапана, соединяющего котел с баком-аккумулятором черного щелока. Во время варки, остаточное количество активной щелочи, необходимое для достижения низких значений числа Каппа после варки, достигаются подачей горячего пропиточного щелока. Такая распределенная подача активной щелочи на варку обеспечивает равномерный профиль концентрации

щелочи по ходу варки, что приводит к увеличению выхода целлюлозы и повышению её прочностных показателей.

После достижения заданного Н-фактора варка завершается вытеснением черного щелока фильтратом с промывной установки. Вытесняемый через циркуляционное сито щелок направляется в бак-аккумулятор черного щелока. Способ вытеснения сверху вниз предотвращает образование каналов, обусловленных различной плотностью щелоков и не требует большого количества фильтрата на вытеснение.

Вытеснение горячего крепкого щелока промывным фильтратом с температурой 85 ºС представляет собой первую ступень промывки. Содержимое котла охлаждается до температуры 95-110 ºС. Выгрузка целлюлозы из котла производится массным насосом при концентрации массы 5…6 %, т.е. по способу холодной вымывки.

В качестве основных преимуществ технологии периодической варки Ener Batch разработчики называют:

- снижение расхода пара;
- оптимальный профиль вытеснения;
- более высокая концентрация сухих веществ в щелоке, поступающем на выпарку;
- снижение количества отходов сортирования;
- сокращение продолжительности варки и повышение производительности котла;
- сокращение ступеней промывки целлюлозы;
- сокращение выбросов метилсернистых соединений в окружающую среду на 90 %.

Существенным недостатком данной технологии является большой расход активной щелочи, так как пропитка осуществляется белым щелоком. Этим и обусловлена непопулярность данного метода.

Метод варки Super Batch разработан на основе созданных ранее систем вытеснительной варки, он наиболее распространен и используется как при строительстве новых предприятий, так и при модернизации существующих. Данная технология включает в себя следующие стадии: пропитка щепы теплым черным щелоком (ниже 100 ºС); вытеснение пропиточного щелока горячим черным щелоком, к которому через некоторое время добавляется горячий белый (почти достигается температура варки); подача острого пара в систему циркуляции для небольшого догрева котла до температуры варки (170 ºС, давление до 1,2 МПа); вытеснение черного щелока холодным фильтратом из промывной установки; промывка в котле и вымывка массы. Вытесняемые щелока аккумулируются, проходя через теплообменники, где тепло используется на следующих технологических операциях. Целлюлоза, полученная по данной технологии легко белится по бесхлорным технологиям, имеет повышенную прочность.

Данная технология обладает всеми преимуществами, характерными для энергосберегающей периодической варки и полностью соответствует принципам Ника Хартлера, разработанным для непрерывной модифицированной варки. Однако данный метод имеет один существенный недостаток - отложение солей кальция в корпусах выпарной установки, концентрирующей черный щелок перед его сжиганием.

С целью повышения конкурентоспособности метод Super Batch был подвергнут дальнейшему совершенствованию; в результате компания Метсо предложила модификацию основного способа – метод Super Batch-К, который лишен недостатка базовой технологии – отложения солей кальция в корпусах выпарной установки. Было установлено, что это явление вызвано тем, что на выпарку отправлялся щелок, часть которого использовалась для предварительной относительно холодной пропитки щепы. Попадпние такого щелока на горячие поверхности выпарного аппарата и вызывало появление на них кальциевых отложений. Исследования показали, что от этого явления можно избавиться, если этот щелок не отправлять на выпарку, а использовать для окончательного вытеснения щелока из массы перед вымывкой котла, и подавать на выпарку уже тот, значительно более горячий черный щелок. Для перехода с базовой технологии на её усовершенство-

ванный вариант требуются незначительные изменения в оборудовании, в системе автоматизации и в системе щелоковых емкостей.

Технология периодической варки Super Batch-К включает в себя следующие ступени:

- комбинированной заполнение котла щепой и пропиточным щелоком;
- пропитка горячим черным щелоком;
- подача горячего варочного щелока;
- нагрев и варка;
- окончательное вытеснение;
- вымывка с насосом.

В течение варочного цикла все щелока подаются насосом в нижнюю часть котла и вытесняются через вытеснительные сита, находящиеся в верхней части котла.

Варочный цикл начинается с заполнения котла щепой и одновременной подачи пара низкого давления. Подача пара обеспечивает равномерное заполнение котла и улучшает уплотнение щепы.

Заполнение пропиточным щелоком начинается при подаче щепы. Пропиточный щелок закачивается в варочный котел из бака вытеснительного щелока, в котором находится фильтрат от промывки. При подаче пропиточного щелока добавляется белый щелок для регулирования содержания эффективной щелочи в пропиточном щелоке. Концентрация щелочи зависит от используемого сырья. Заполнение пропиточным щелоком продолжается до тех пор, пока варочный котел не будет заполнен под горло. Избыточный щелок возвращается в бак для черного щелока (К0 бак). Воздух удаляется из варочного котла через вытеснительные сита в верхней части котла отсасывающими вентиляторами. В конце этой ступени создается избыточное давление насосом для щелока и варочный котел полностью становится заполнен жидкостью. Комбинированная подача щепы и пропиточного щелока сокращает время заполнения варочного котла, по сравнению с исходным процессом Super Batch, приблизительно на 25 %.

На следующей стадии, горячий черный щелок, поступающий из бака-аккумулятора, вытесняет использованный пропиточный щелок (с содержанием перенасыщенных комплексных соединений кальция) в бак для черного щелока (К-бак). В дальнейшем этот щелок используется для окончательного вытеснения. Вытесненный щелок, который имеет температуру более 100 ºС, поступает в сборник горячего черного щелока. Содержание остаточной щелочи в горячем черном щелоке регулируется до требуемого уровня белым щелоком, подаваемым во время заполнения котла горячим черным щелоком. После заполнения варочного котла горячим черным щелоком следует подача горячего варочного щелока.

Горячий белый щелок из сборника белого щелока смешивается с горячим черным щелоком и подается в котел. В конце заполнения варочного котла горячим варочным щелоком температура в котле составляет 150…165 ºС, в зависимости от требуемых условий варки. Горячий белый щелок обычно подается в два этапа. Большая часть добавляется непосредственно после подачи горячего черного щелока и остальная часть – в течение нагрева и варки.

После подачи горячего варочного щелока температура в варочном котле приближается к температуре варки. Нагрев осуществляется паром среднего давления, который подается в трубу циркуляционного щелока без использования теплообменника, так как требуется небольшое количество пара.

На стадии варки поддерживается требуемый уровень температуры и давления до тех пор, пока не будет достигнуто необходимое значение Н-фактора. Циркуляция щелока в течении нагрева и варки происходит через циркуляционные сита в цилиндрической части котла, и щелока возвращаются обратно в варочный котел через вытеснительные сита в нижней части котла. Часть горячего белого щелока подается при повышении давле-

ния в течение варки. Вытесненный щелок от этой ступени возвращается в сборник горячего черного щелока.

Цель окончательного вытеснения – прекращение реакций варки и отбор горячего черного щелока из варочного котла для последующих варок. В технологии Super Batch-К окончательное вытеснение начинается с подачи щелока из бака черного щелока (К-бак) в нижнюю часть котла, чтобы использовать высокую температуру в варочном котле для деактивации комплексных соединений кальция, растворенных в щелоке при пропитке. Окончательное вытеснение продолжается с использованием промывного фильтрата, поступающего из бака для вытесняемого щелока. Вытесненный горячий черный щелок направляется в сборник горячего черного щелока для следующей варки, а также на выпарку. Количество использованного вытесненного щелока соответствует общему объему фильтрата от промывки небеленой массы. В конце ступени вытеснения температура массы ниже 100 ºС.

Затем масса плавно выгружается насосом из варочного котла при низком давлении и направляется в выдувной резервуар. При выгрузке масса разбавляется в нижней части варочного котла щелоком из бака для вытесняемого щелока. Предпочтительно, чтобы температура массы была ниже 90 ºС.

Система баков технологии Super Batch-К включает два горизонтальных сборника под давлением для щелоков, сортировки для улавливания волокна, бак для вытесняемого щелока, пеносборник и бак для черного щелока (К-бак).

Избыточный горячий черный щелок, т.е. отработанный щелок, неиспользуемый для последующих варок, охлаждается белым щелоком и водой. В случае варки хвойной древесины холодный черный щелок подается на выпарку, предварительно пройдя через ступень улавливания волокна на напорных фильтрах для щелока. При варке лиственной древесины для отделения волокна используются фильтры, работающие при атмосферном давлении.

Подогрев белого щелока до конечной температуры происходит непрерывно при помощи теплообменник ас использованием пара среднего давления. Сборник горячего черного щелока также оборудован системой циркуляции и подогрева в теплообменнике. Постоянная циркуляция черного щелока улучшает условия дегазации и отбор скипидара.

Эти же теплообменники используются и для подогрева щелоков, подаваемых на варку, при заливке варочного котла горячим черным щелоком. Система подачи горячего щелока, где поступающие в варочный котел щелока проходят всегда через подогреватель с паром, обеспечивает более равномерную температуру щелоков, в результате чего получаемая целлюлоза имеет меньший разброс в числе Каппа.

Дегазация варочных котлов происходит через сборник горячего черного щелока, который через каплеотделитель соединен с системой поверхностных конденсаторов (с терпентинным конденсатором).

При варке хвойной древесины охлаждение газов осуществляется в две ступени. Конденсат поступает в декантатор скипидара, а скипидар – в бак для скипидара, откуда он направляется на дальнейшую обработку. Оставшийся загрязненный конденсат обычно подается в отгоночную колонну. Неконденсируемые газы высокой концентрации (LVHC) направляется на сжигание вне варочного цеха. При варке лиственной древесины достаточно только охлаждения и очистки газов перед регенерацией. Газы низкой концентрации (HVLC) из атмосферных баков собираются и охлаждаются теплообменником. Затем эти газ, так же как и газы из варочного котла, поступают на регенерацию.

Основными отличиями между процессом Super Batch и новым оформлением процесса Super Batch-К являются:

- комбинированная подача щепы и пропиточного щелока;
- снижение содержания сухих веществ черного щелока в варочном цикле;
- эффективная деактивация комплексных соединений кальция при варке;

- более эффективное отделение мыла при варке хвойной древесины;

- сокращение инвестиций за счет горизонтальной компоновки сборников горячих щелоков.

<u>НЕПРЕРЫВНАЯ ВАРКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ</u>

Большая часть производимой в мире сульфатной целлюлозы (примерно 65 %) получается на установках непрерывного действия, что обусловлено следующими преимуществами этого способа варки:

■ большей производительностью 1 $м^3$ котла за счет исключения из баланса рабочего времени операций по загрузке и выгрузке котла;

■ сокращением размеров емкостей для щепы, щелоков, массы;

■ меньшей потребностью в производственных площадях;

■ постоянством расхода пара и энергии;

■ меньшим удельным потреблением электроэнергии;

■ высокой эффективностью использования тепловой энергии;

■ меньшим загрязнением окружающей среды;

■ наличием эффективной 1-ой ступени промывки целлюлозы в котле.

Вместе с тем непрерывная варка сульфатной целлюлозы для своего осуществления требует:

■ улучшенного качества и однородности древесного сырья;

■ постоянства параметров пара;

■ низкого содержания взвешенных веществ в белом щелоке, постоянства его состава;

■ квалифицированного персонала.

<u>История</u>

В настоящее время наиболее распространены установки для непрерывной варки типа «Камюр». Первая в мире промышленная установка для непрерывной варки целлюлозы из соломы была установлена в 1936 году по проекту проф. Л.П. Жеребова на Добрушской бумфабрике (Белоруссия). За рубежом первая непрерывная варочная установка производительностью 20 т/сутки появилась в 1938 г в Швеции. Производительность первой промышленной варочной установки, установленной в 1948 г. на одном из заводов Швеции, составляла 30 т/сутки.

В 1957 г. для опорожнения котлов непрерывного действия стали использовать холодную выдувку, что благодаря охлаждению целлюлозы перед выдувкой, способствовало повышению прочности целлюлозы.

С 1962 году в котлах непрерывного действия стали применять промывку целлюлозы в котле, называемую «горячей диффузионной промывкой». Практически все котлы, установленные после 1962 г., имели зону горячей диффузионной промывки.

В 1983 г. были проведены производственные испытания модифицированной сульфатной варки (МСС), технология которой была разработана в Королевском институте технологии в Стокгольме.. По сравнению с обычной сульфатной варкой МСС обеспечивала более избирательную делигнификацию и повышение прочности целлюлозы.

Последние достижения в развитии технологии непрерывной варки - изотермическая варка (ITC), варка с предварительной пропиткой черным щелоком (BLI), предварительная пропарка под атмосферным давлением в бункере, новая система загрузки (Lo-level feed system), варка с пониженной концентрацией сухих веществ (Lo-solids), привели к снижению капитальных и эксплутационных затрат, улучшению качества целлюлозы.

Развитие варочных установок непрерывного действия направлено на повышение их производительности и улучшение качества целлюлозы. Производительность самого большого установленного варочного аппарата непрерывного действия составляет более 2000 т/сутки.

В настоящее время эксплуатируются варочные установки непрерывного действия 5 типов (см. таблицу, установленные в период с 1957 по 1997 гг:

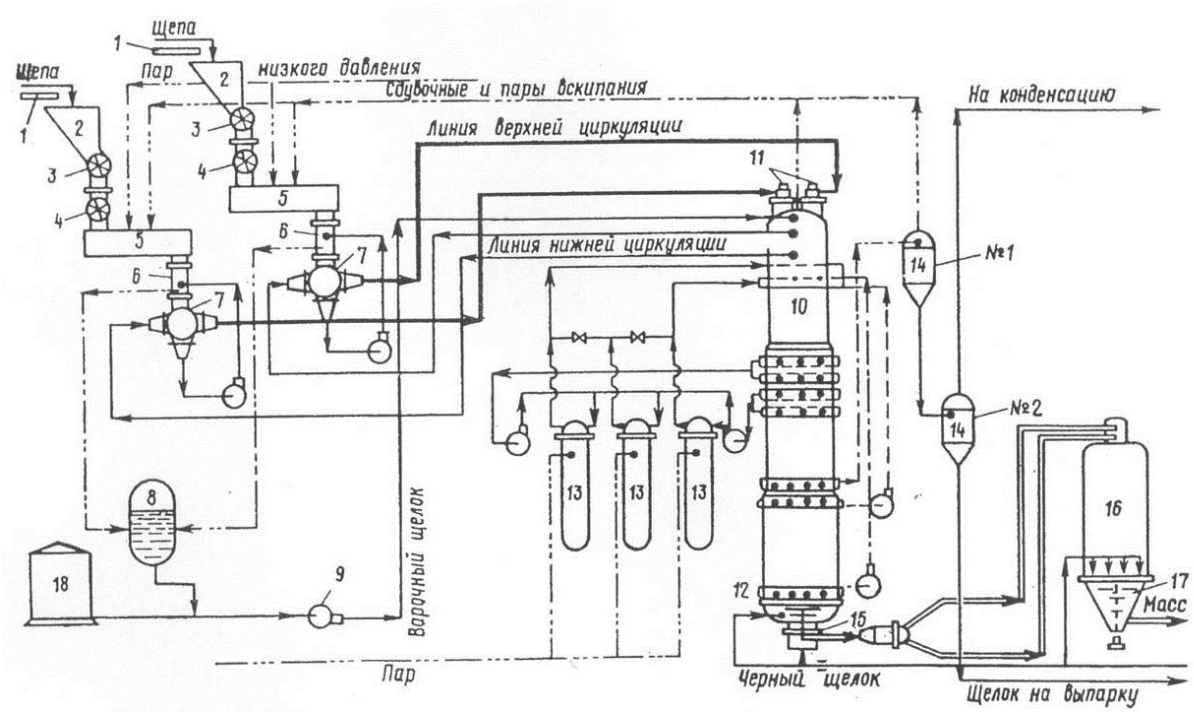
Производительность установок колеблется от 200 до 2000 т/ сутки в.с. небеленой целлюлозы. Продолжительность варки (нахождения щепы в котле) составляет от 3 до 8 часов. Высота самого высокого котла (от фланца до фланца) составляет 77.5 м, а диаметр самого большого котла - 9.15 м. Самая большая в мире установка непрерывного действия имеет варочный котел объемом 4750 м^3.

Описание варочной установки	Количество установок
1.Однососудный, гидравлический	234
2.Однососудный, с паровой и жидкостной фазами	34
3.Двухсосудный, гидравлический	32
4.Двухсосудный, с паровой и жидкостной фазами	34
5.Для варки опилок	17
ИТОГО	351

2. Техника и оборудование непрерывной варки

2/3 всех установленных вертикальных котлов непрерывного действия – это однососудные гидравлические котлы. Как видно из рисунка, такой котел имеет четыре сита, три из них для циркуляции и одно – для отбора щелока.

СХЕМА



Щепа транспортером подается из ДПЦ в бункер щепы. Дозатор щепы контролирует поступление щепы из бункера и производительность варочной установки. В бункере щепы может быть устроена пропарка под атмосферным давлением. Такие устройства появились в середине 70-х годов и присутствуют во всех установках, построенных позднее.

Дозатор подает щепу в питатель низкого давления (ПНД), который транспортирует щепу далее в горизонтальную пропарочную камеру, давление в которой достигает 0.10…0.15 МПа. Шнек пропарочной камеры перемещает щепу к питательной вертикальной трубе, по которой щепа поступает в карманы питателя высокого давления (ПВД). В питательную трубу подается белый щелок, уровень которого в трубе поддерживается постоянным.

Щепа под действием силы тяжести поступает в питательную трубу, где впервые вступает в контакт с белым щелоком. Этот щелок циркулирует из питательной трубы через ПВД обратно в питательную трубу через установленные в линии выносные сита. Из нижней части питательной трубы щепа поступает в карман ПВД под действием силы тяжести и потока циркулирующего щелока. ПВД транспортирует щепу из зоны с низким давлением (0.10…0.15 МПа) в зону с повышенным давлением более 1 МПа. Из ПВД щепа транспортируется к загрузочному устройству варочного котла в виде суспензии с концентрацией 3.5 %. В вертикальном сепараторе загрузочного устройства щепа отделяется от транспортирующего щелока, который возвращается к питателя высокого давления. Часть, или весь белый щелок, необходимый для варки, вводится в процесс с использованием системы загрузки.

После загрузочного устройства щепа образует столб (колонну) щепы, который непрерывно перемещается вниз. В гидравлическом котле, приведенном на рис.1, давление создается насосом, подающим варочный раствор в котел.

Как правило, щепа сохраняет форму щепы, т.е. первоначальные геометрические размеры, вплоть до выдувки ее из котла после завершения варки. Щепа состоит из 2-х фаз – твердой (волокна) и жидкой, в которой растворены компоненты срединной пластинки (внутренний щелок). Масса твердой фракции в щепе составляет от 0.35 до 0.10. Это зависит от таких факторов как плотность древесины и выхода целлюлозы. Массная доля твердого материала в щепе снижается в ходе варки, поскольку часть компонентов древесины растворяется в окружающей щепу жидкой фазе.

Следует отметить, что движущей силой движения колоны щепы вниз является разница в плотностях между щелоком, находящимся внутри и вне щепы. Хотя щепа и внутренний щелок движутся вниз, щелок, находящийся вне щепы (свободный щелок) может двигаться в любом направлении (вертикально вниз или вверх, радиально) и при любой относительной скорости движения столба щепы.

В верхней части котла находится зона пропитки (до первого циркуляционного сита). Температура суспензии щепа-варочный щелок составляет здесь 115…125^{0}С, в зависимости от давления пара (если котел с паровой фазой), количеством и температурой добавленного в загрузочную циркуляцию белого щелока. В зоне пропитки химикаты могут диффундировать внутрь щепы до достижения температуры варки, что повышает равномерность провара целлюлозы. Продолжительность нахождения щепы в зоне составляет в среднем 45…60 минут пропитки

Циркуляционные сита позволяют отобрать свободный щелок из котла и насосом направить его в теплообменник. Нагретый до температуры варки щелок по центральной трубе возвращается в центр столба щепа примерно на том же уровне, где расположено соответствующее сито. Таким образом, столб щепы нагревается до конечной температуры варки (150…170 ºС) путем непрямого нагрева свободного варочного щелока, циркулирующего через теплообменник.

В схеме установки, приведенной на рис.1, используются два пояса циркуляционных сит для нагрева щепы и щелока до конечной температуры варки. Продолжительность нахождения щепы в зоне варки составляет 1.5…2.5 часа. Третий пояс сит используется для отбора черного щелока из котла. Это сито находится в зоне отбора.

В зоне отбора свободный щелок, т.е. щелок, находящийся между щепой, экстрагируется и удаляется из котла. Удаляемый из котла щелок попадает из зоны с температурой варки и повышенным давлением в зону с атмосферным давлением путем вскипания в двух испарительных циклонах. Пары вскипания из первого циклона направляются в пропарочную камеру, из второго циклона – в бункер щепы для пропарки под атмосферным давлением. Охлажденный щелок направляется на выпарную станцию.

Поток свободного щелока вверх котла появляется в том случае, когда количество отбираемого из котла щелока будет больше количества свободного щелока в зоне прямоточной варки. Этот процесс отбора щелока генерирует поток щелока в вверх котла до си-

та отбора щелока. Этот противоток далее образует зону горячей диффузионной промывки, где щепа промывается противотоком в нижней части варочного котла. Продолжительность нахождения щепы в зоне диффузионной промывки 1…4 часа в зависимости от проектной скорости. В качестве промывной жидкости используется фильтрат с первой ступени промывки.

Очень близко ко дну котла находится циркуляционное сито зоны промывки. За счет циркуляции промывного фильтрата через теплообменник температура его повышается до 130 °С.

Фильтрат с температурой примерно 80 ºС подается в нижнюю часть варочного котла, которая является также зоной охлаждения и разбавления целлюлозы перед холодной выдувкой. Часть этого фильтрата перемещается противотоком навстречу столбу щепы. Эта часть фильтрата, движущаяся в верх, отбирается насосом и направляется в теплообменник, где нагревается до 130 ºС для повышения эффективности горячей диффузионной промывки (Hi-Heat)

Смесь охлажденной щепы и фильтрата (температура 85…90 ºС) выгружается из нижней части котла разгрузочным устройством. Выравнивание давления, происходящее при прохождении щепы через выдувной клапан, превращает уже сваренную щепу в целлюлозу, которая поступает в выдувной резервуар.

3. Модифицированная непрерывная сульфатная варка

3.1.Теоретические принципы модифицированной сульфатной варки

При производстве белимых сортов целлюлозы необходимо при варке получить полуфабрикат с низким содержанием остаточного лигнина, но обладающим показателем вязкости на определенном уровне, гарантирующем сохранение прочностных показателей целлюлозы. В идеальном случае лигнин при варке должен растворяться без разрушения углеводной части древесины. Однако, достижение такого условия при традиционной варке невозможно, так как углубление делигнификации требует повышенного расхода активной щелочи и сопровождается значительным снижением выхода и прочности целлюлозы.

Ник Хартлер (Королевский Шведский Институт) на основании проведенных исследований пришел к выводу, что для повышения избирательности сульфатной варки должны быть осуществлены следующие принципы:

- концентрация щелочи должна быть выровнена, т.е. снижена в начале варки, увеличена – в конце варки;
- концентрация ионов гидросульфида должна быть максимально высокой в начале основной стадии делигнификации;
- концентрация растворенного лигнина и катионов натрия должно быть как можно более низким в конце фазы остаточной делигнификации;
- температура варки должна быть низкой, особенно в начале и конце варки.

После моделирования на компьютере были определены основные характеристики модифицированной сульфатной варки (МСС) – более низкая концентрация щелочи в начале варки и пониженная концентрация катионов натрия и растворенного лигнина в конце варки. В 1983 году были проведены производственные испытания МСС, которые позволили установить улучшение селективности варки, так как вязкость целлюлозы при одном и том же числе каппа, оказалась выше. При варке хвойной древесины удалось снизить число каппа целлюлозы с 32 до 25 без снижения вязкости, что привело к существенному сокращению расхода диоксида хлора при отбелке этой целлюлозы, а следовательно. Сокращению образования и сброса хлорорганических соединений.

Более жесткие современные нормы выбросов экологически вредных веществ (ХПК, БПК, АОХ) заставляют предприятия заниматься модернизацией производств, особенно производящих беленые виды целлюлозы. Прекращение использования молекулярного хлора и сокращение расхода диоксида хлора на отбелку является главной тенденцией в развитии технологии отбелки, и достигается, прежде всего, снижением содержания

остаточного лигнина в целлюлозе перед отбелкой. Низкое значение числа каппа целлюлозы перед отбелкой обеспечивается использованием более селективной модифицированной сульфатной варки, кислородно-щелочной делигнификации, обработки целлюлозы ферментами, селективного предварительного гидролиза.

Промышленные испытания способа МСС были проведены на предприятии Варкаус фирмы Альстрем (Финляндия) в 1983 году, а уже в 1992 году в мире работали более 40 варочных установок по этой технологии. В варочной 2-х сосудной установке варка целлюлозы по технологии МСС производится сначала в зоне по направлению потока массы (прямоточная варка), затем – в противоточной зоне. Около 65 % от общего расхода активной щелочи на варку вводится в питательную линию пропиточной камеры, 15 % - в циркуляционную линию перекачки пропиточная камера-варочный котел 20 % - в зону противоточной варки. Продолжительность прямоточной варки составляла 60 минут, варки в противоточной зоне – 60 минут, продолжительность горячей диффузионной промывки – 3…4 часа. Температура в зонах варки была снижена до 164…166 ºС, в зоне диффузионной промывке увеличена до 140 ºС. Применение технологии МСС позволило снизить число каппа хвойной целлюлозы с 30…32 до 25…22 ед., лиственной целлюлозы с 20…22 до 14…16 ед. при сохранении прочностных свойств. Кроме того, отмечено повышение белимости целлюлозы по сравнению с целлюлозой с тем числом каппа, но полученной традиционной варкой. Скорее всего, этот факт объясняется отсутствием осажденного растворенного лигнина на волокне в конце варки вследствие более низкой концентрации растворенного лигнина в щелоке и меньшей конденсацией остаточного лигнина в клеточной стенке.

Дальнейшее снижение числа каппа целлюлозы на 2…3 п.ед. при сохранении ее прочностных свойств возможно при добавке части активной щелочи в зону горячей диффузионной промывки и повышении температуры в этой зоне до 150^0С (достигается установкой нового теплообменника) и снижением температуры в зонах варки. Этот способ получил название углубленной модифицированной варки (ЕМСС). Однако, этот способ не получил развития, так как оказалось достаточно сложным поддерживать градиент температур по зонам варки.

В технологии изотермической варки (ITC) фирма КАМЮР предложила ввести в зону противоточной промывки 1…2 % активной щелочи, повысить температуру в этой зоне до 155 ºС…160, и снизит температуру в варочных зонах до 155^0С…160. В результате была получена хвойная целлюлоза с числом каппа 18…20 п.ед. при вязкости 1050…1100 $дм^3$/г без снижения выхода.

Технология варки Lo-Solids

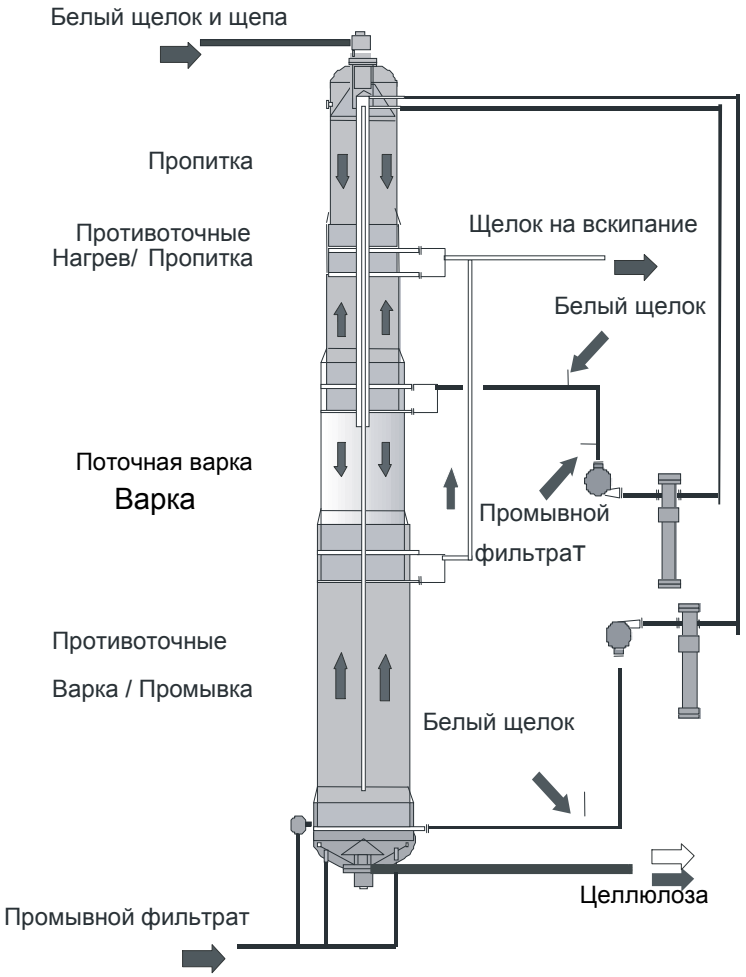
Лабораторные исследования показали, что продукты разрушения компонентов клеточной стенки, перешедшие в раствор в течение варки, могут вызвать снижение механической прочности и вязкости целлюлозы, увеличение расхода варочных реагентов, снижение белимости целлюлозы. Это справедливо даже для технологий МСС или ITC. Эти продукты разрушения древесины уже на стадии основной делигнификации вносят значительный вклад в эти эффекты, которые линейно зависят от продолжительности варки и концентрации этих продуктов в варочном растворе. Оказалось, что можно результаты варки путем сокращения продолжительности варки и концентрации растворенных в щелоке продуктов разрушения древесины. Эти исследования послужили основой для создания варки, названной Lo-Solids.

Эта варка является модификацией сульфатной варки, в которой используется распределенная подача белого щелока и противоточная варка для достижения следующих целей:

- однородного распределения температур и варочных химикатов;
- правильного профиля по активной щелочи;
- низкой температуры варки;

- низкой концентрации лигнина в конце варки.

В этом процессе также используется неоднократная экстракция щелока и распределенная подача промывного фильтрата для снижения концентрации растворенных веществ древесины на стадиях основной и остаточной делигнификации.



Основные принципы варки Lo-Solids

Для достижения этих целей растворенные вещества удаляются из варочного котла путем отбора отработанного варочного раствора в нескольких точках варочного котла. Черный щелок имеет высокую концентрацию сухих веществ и низкую остаточную концентрацию варочных химикатов. Отбор этих щелоков из котла позволяет изъять эти вещества из котла и предотвратить их вредное влияние в последующих зонах варки. В результате, количество растворенных веществ, присутствующих на стадиях основной и остаточной делигнификации, будет снижаться.

Помимо растворенных органических веществ, при отборе щелока из котла будут удаляться вода и щелочь. Возвращение жидкости в котел необходимо для сохранения требуемого гидромодуля. Добавка свежих химикатов также необходима с точки зрения продолжения варки. Нагретая смесь промывного фильтрата и белого щелока с низким содержанием растворенной органики вводится в котел после каждой точки отбора. Добавка этой жидкости снижает концентрацию органических веществ, остающихся в котле после отбора жидкости из котла. Одновременно, увеличивается гидромодуль до заданного значения.

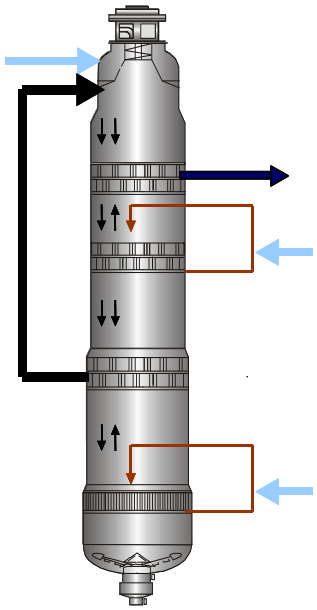
Таким образом, основным принципом варки Lo-Solids является многократный отбор отработанного варочного раствора из котла с последующим введением в котел предварительно подогретой смеси промывного фильтрата с белым щелоком. Для достижения желаемых целей производится регулирование процесса соответствующими количества-

ми отбираемого щелока и добавляемого фильтрата, продолжительностью и концентрационными профилями растворенных веществ и эффективной щелочи. Моделирование процесса варки Lo-Solids на компьютере показало, что на стадиях основной и остаточной делигнификации концентрация растворенных веществ в щелоке снижается на 30 % по сравнению с обычной варкой.

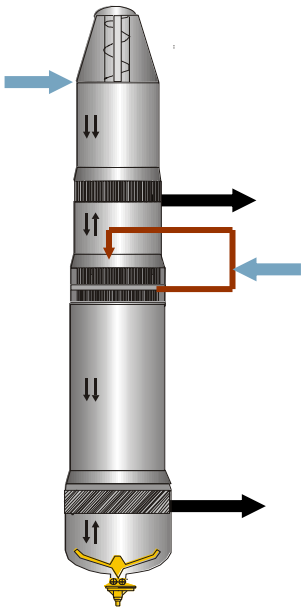
При стандартной варке Lo-Solids^{TM} образуется ровный и низкий щелочной режим, который отлично подходит прежде всего для варки лиственной древесины, если необходимо улучшить прочность хвойной массы, то следует повысить концентрацию щелочи при конечной стадии варки. Метод EAPC Lo-Solids^{TM} (Enhanced Alkali Profile Cooking – варка с усовершенствованным щелочным режимом) разработан для расширения возможностей регулирования щелочного режима при варке хвойной массы с высокими прочностными показателями фирмой Andritz в 1995 году. Повышение уровня щелочи достигается без увеличения её дозировки [4].

В ходе процесса EAPC Lo-Solids^{TM} увеличивается подача белого щелока в циркуляцию нижней зоны противоточной варки, что повышает концентрацию эффективной щелочи в стадии остаточной делигнификации. При этом уровень концентрации щелочи в зоне варки и в поступающем оттуда расширяемом веществе увеличивается. Данное расширяемое вещество отводится не к выпарному оборудованию, а например в зону пропитки, где щелочь используется, поскольку на пропитку щелочь поступает вместе с белым щелоком. В связи с тем, что черный щелок поставляет в зону пропитки некоторое дополнительное количество эффективной щелочи, подача белого щелока в эту зону понижается. Расширение после пропитки произойдет с меньшей дозировкой щелочи для выпарного оборудования, а общее количество щелочи для варки не потребуется увеличивать [5, 9]

Downflow Lo-Solids^{TM} является новейшей модификацией варки Lo-Solids^{TM}. При варке Downflow вместо зоны промывки противотоком в нижней части варочного котла расположена зона варки прямотоком. При этом почти весь котел использует прямоток, противоток используется только при лёгком вытеснении Lo-Solids^{TM} и мощной промывке вытеснением на самом дне варочного котла . При модернизации варочного котла по технологии Downflow Lo-Solids достигаются все преимущества варки Lo-Solids^{TM}: производительность котла может быть повышена на 20-50 %, снижаются производственные затраты за счет уменьшения удельных показателей расхода древесины, пара и белого щелока. Данный метод отлично подходит для переоборудования парофазных варочных котлов. В парофазном котле уже имеется требуемое количество сит[5]. Переход на прямоточную варку Downflow Lo-Solids^{TM} и последующие за ним положительные изменения на участке небеленной массы позволяют сократить перенос ХПК в отбелку на 12 % и значительно снизить расход отбельных реагентов с 18,2 до 11,4 кг ClO_2/в.с.т. [9].



Варка EAPC™



Варка Downflow Lo-Solids™

Используемое оборудование

Отбор щелока производится через существующие сита в варочных зонах, а промывной фильтрат вводится в систему через существующую систему варочной циркуляции. Эта варка может быть реализована на любом варочном котле, имеющем систему циркуляции жидкости. Этот варочный процесс может быть реализован на однососудных варочных установках (гидравлических и с паровой фазой), на двухсосудных гидравлических варочных установках для варки хвойной, лиственной древесины, а также смесей пород лиственных и хвойных пород древесины.

Опыт промышленного осуществления этого способа варки показал, что снижение концентрации растворенных веществ на 10-30 % приводит к уменьшению расхода активной щелочи на варку на 5-10 %, снижению температуры варки на 2-5^{0}С или уменьшению числа каппа после варки на 5-10 %. Те предприятия, на которых снизили температуру варки, отметили существенное повышение вязкости (механической прочности) целлюлозы.

За счет улучшения отбора щелоков из котла, снижается на 15-25 % ХПК массы выдуваемой из котла.

Пропитка черным щелоком (BLI)

При пропитке черным щелоком сульфид натрия адсорбируется на щепе. Более ранние исследования показали, что предварительная пропитка черным щелоком приводит к ускорению делигнификации и улучшению селективности, и как следствие, к повышению прочностных свойств целлюлозы. Для пропитки используется черный щелок, отбираемый из котла в верхний испарительный циклон, из которого щелок насосом подается в пропиточную камеру. Продолжительность пропитки 45 минут. Избыток черного щелока отбирается из пропиточной камеры через сито, установленное в нижней части пропиточного резервуара, и направляется в нижний испарительный циклон. Это позволяет осуществлять пропитку при более высоком гидромодуле.

На практике, пропитку черным щелоком комбинируют с изотермической варкой, что позволяет повысить сопротивление раздиранию примерно на 10 %.

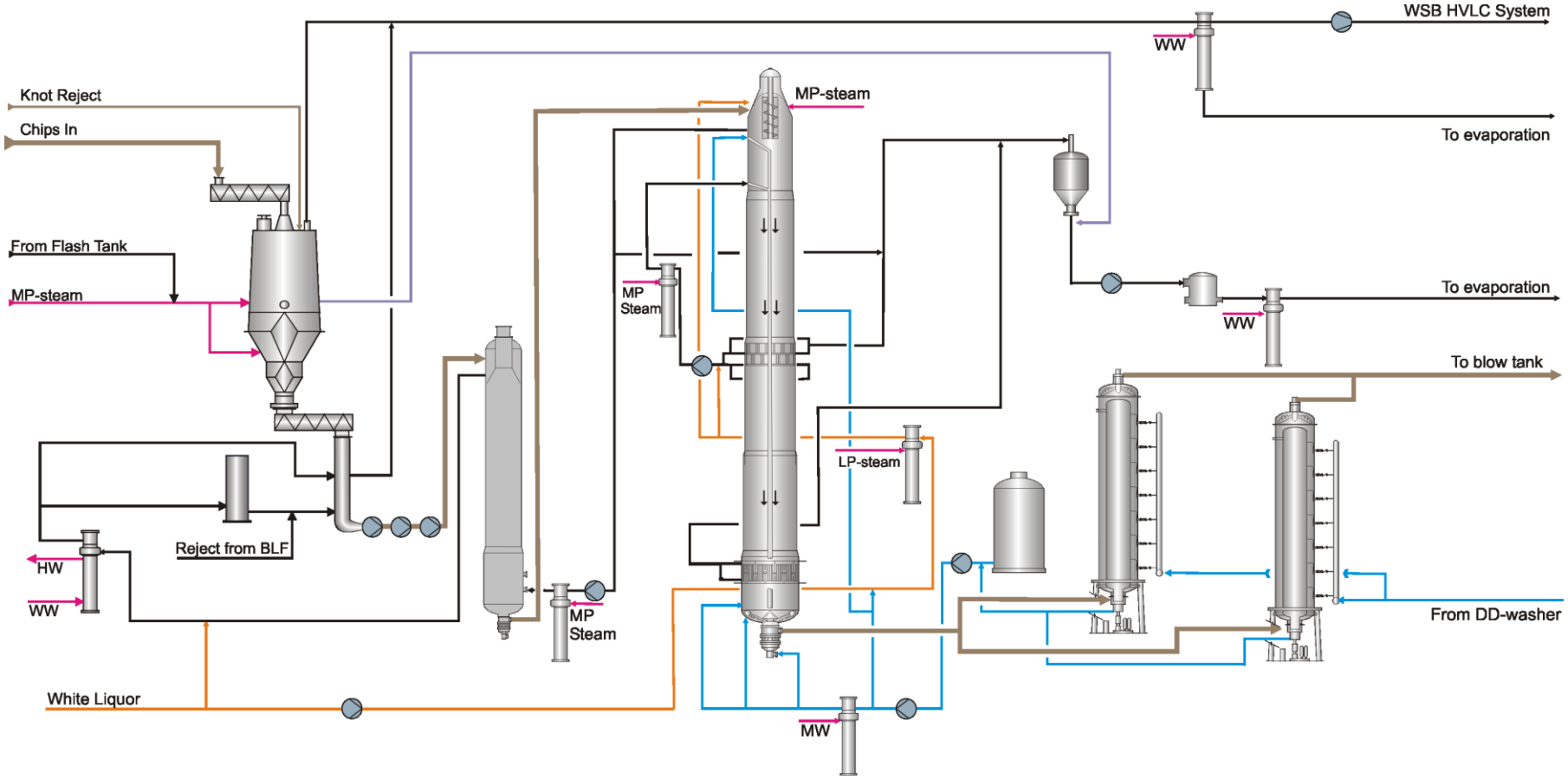
Бункер для шепы Diamondback

Первый такой бункер появился в 1994 году. Подобно более ранним системам предварительной пропарки щепы, эта конструкция обеспечивает равномерное перемещение столба щепы без использования каких- либо движущихся деталей. Благодаря такому преимуществам, как хорошая пропарка и легкое обслуживание эта система получила быстрое и широкое распространение.

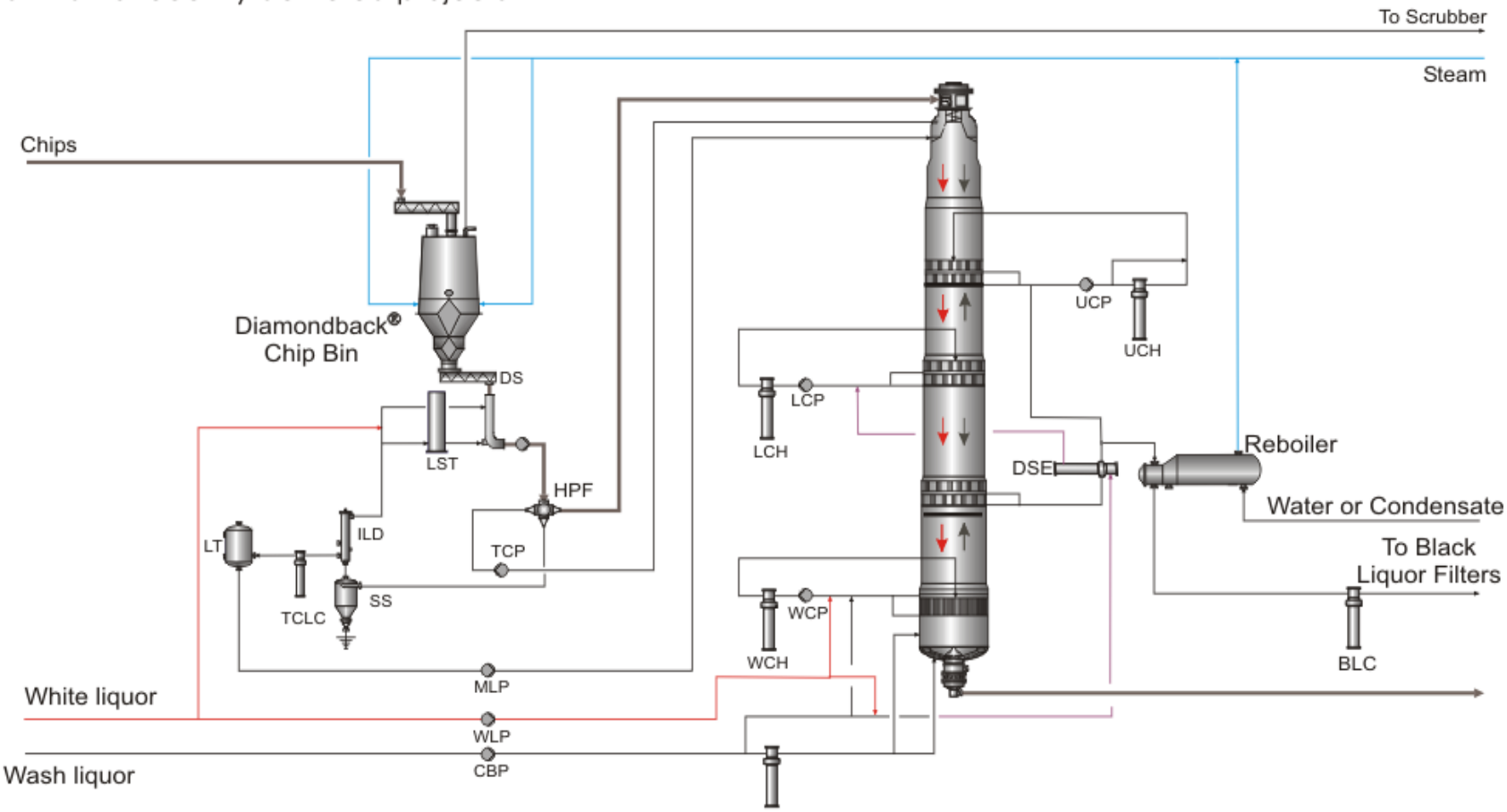
Следующим этапом развития этих конструкций стало создание принципиально новой системы загрузки, получившей название Lo-Level feed, Эта новая система загрузки существенно упростила процесс непрерывной загрузки щепы в систему, находящуюся под давлением. Эта конструкция требует меньше оборудования и площади для его размещения, и обеспечивает более гибкие условия эксплуатации. Она также дает возможность увеличить производительность ПВД, снизить температуру варки и улучшить регенерацию тепла, т.е. снизить общий расход пара на варку. Своеобразная форма бункера и подача пара снизу обеспечивают разрушение зависания щепы и беспрепятственное перемещение щепы к дозатору.

В существующих системах загрузки предварительная пропарка под давлением используется для удаления воздуха из щепы. Новый тип бункера щепы предполагает использование пара с более высоким давлением, что позволяет сократить время пропарки, кондиционирования щепы в простом бункере, работающем под атмосферным давлением и отказаться от применения пропарочной камеры и питателя низкого давления.

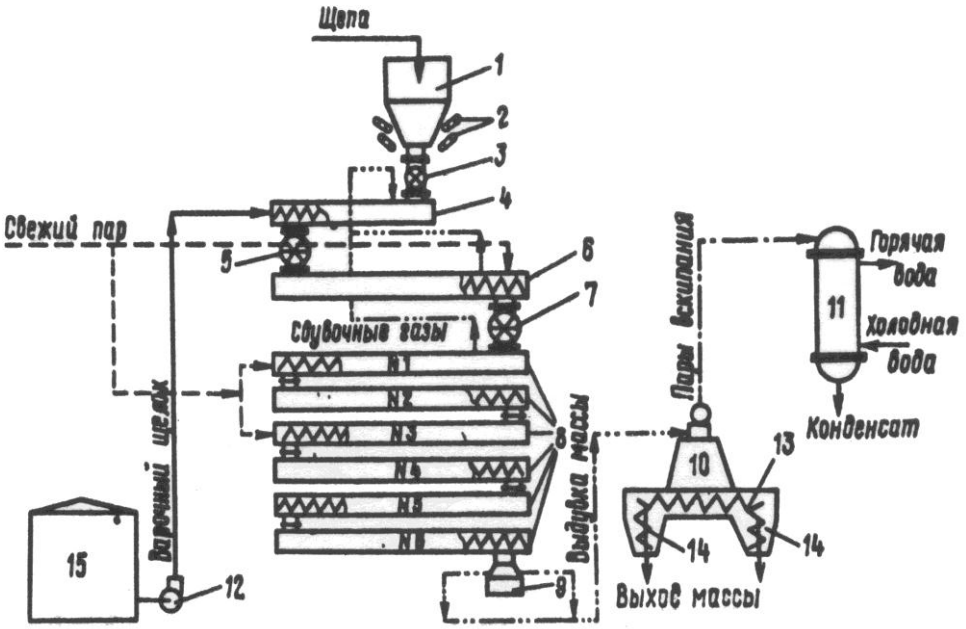
СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ВАРКИ



Single Vessel Hydraulic, 4 Screen with Lo-Solids
Similar to recently delivered projects



Теперь рассмотрим принцип быстрой варки целлюлозы в многотрубных установках непрерывным способом. Такие установки очень просты в конструкции, имеют небольшие габариты и дают возможность получать полуфабрикаты повышенного выхода.



Щепа из бункера 1, через дозатор 3 подается в пропарочную камеру 4, где пропаривается при температуре 100С в течение 1-3 мин. Пропаренная щепа, перемешивается со щелоком и через питатель низкого давления 5 поступает в пропиточную трубу 6, где поддерживается температура 140-145 °С и гидромодуль 3-3,5:1. Далее через питатель высокого давления 7, щепа подается в первую варочную трубу 8, где начинается процесс варки при температуре 160-180С и давлении 0,8-0,9 МПа.

Варочный аппарат состоит из нескольких горизонтальных труб, обычно от 2 до 8, соединенных между собой вертикальными патрубками. Внутри каждой трубы установлен шнек, перемещающий щепу к соединительному патрубку. Сваренная масса из последней трубы выводится через разгрузочное устройство 9 в выдувной резервуар 10 с подвижным дном, где происходит отделение массы от паров вскипания щелока. Варочный щелок подается из расходного бака 15. Процесс варки регулируют за счет изменения продолжительности, температуры и гидромодуля варки, а так же за счет расхода химикатов.

В настоящее время в России работает более десяти установок типа «Пандия», в основном для получения нейтрально-сульфитной целлюлозы.