

# ТЕХНОЛОГИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

в трех томах

Том I

Н. Н. НЕПЕНИН

## ПРОИЗВОДСТВО СУЛЬФИТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Издание второе, переработанное

Под редакцией д-ра техн. наук Ю. Н. Непенина

*Допущено Министерством высшего и среднего специального  
образования РСФСР в качестве учебного пособия для студентов  
высших учебных заведений для специальности  
«Химическая технология целлюлозно-бумажного производства»*



ИЗДАТЕЛЬСТВО

«ЛЕСНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ»

Москва 1976

Рецензенты: Кафедра целлюлозно-бумажного производства Белорусского технологического института и канд. техн. наук Ю. Г. Бутко

**Технология целлюлозы.** В 3-х т. Т. 1. / Непенин И. П. Производство сульфитной целлюлозы. Изд. 2-е, перераб. Под ред. д-ра техн. наук Ю. П. Непенина.-М., «Лесная промышленность», 1976. 624 с.

Изложены основы технологических процессов сульфитцеллюлозного производства, описаны применяемое оборудование и технологические схемы, освещены производственный контроль, автоматизация производства и организация труда на сульфитцеллюлозных заводах. Второе издание по сравнению с первым значительно переработано, во все разделы книги внесены существенные изменения, отражающие развитие технологии целлюлозного производства за последние 20 лет, прошедшие со времени выхода в свет первого издания.

Табл. 86, ил. 239, библиогр.— 477 назв.

## ТЕХНОЛОГИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Том I

Николай Николаевич Непенин

### Производство сульфитной целлюлозы

Редактор издательства *Е. Д. Хиврич*  
Художественный редактор *В. Н. Журавский*  
Технический редактор *Г. П. Васильева*  
Корректор *Л. С. Безуглина*  
Переплет художника *В. Д. Петухова*

Сдано в набор 24/XII 1975 г. Подписано в печать 23/IV 1976 г. Т-07900. Формат 60×90<sup>1/16</sup>. Бумага типографская № 2. Усл. печ. л. 39. Уч.-изд. л. 41. Тираж 8700 экз. Издат. № 167/75. Заказ 35. Цена 1 р. 65 к.

Издательство «Лесная промышленность», 101000, Москва, ул. Кирова, 40а.

Ленинградская типография № 4 Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли, 196126, Ленинград, Ф-126, Социалистическая ул., 14.

Н  $\frac{31414-071}{037(01)-76}$  111-75

© Издательство «Лесная промышленность», 1976

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В соответствии с Основными направлениями развития народного хозяйства СССР на 1976—1980 годы абсолютный прирост выработки целлюлозы в 1980 г. составит 2390 тыс. т, или 35% к 1975 г. Особое внимание уделяется ускоренным темпам развития производства и повышению качества бумаги для печати, для средств автоматизированной обработки информации, бумаги и картона для упаковки промышленных товаров и машинной расфасовки пищевых продуктов, а также выпуску бумажно-беловых товаров для нужд населения. Существенно расширяется использование в качестве технологического сырья для целлюлозно-бумажной промышленности технологической щепы из древесных отходов, лиственной и низкокачественной хвойной древесины и макулатуры. Завершается строительство Братского лесопромышленного комплекса, разворачивается строительство Усть-Илимского лесопромышленного комплекса и ряда новых крупных предприятий в районах Сибири, Урала и Дальнего Востока.

Выпускаемые высшими учебными заведениями инженеры-технологи по химической технологии целлюлозно-бумажного производства должны быть хорошо знакомы с основами современной научной технологии различных видов целлюлозы и полуцеллюлозы, являющихся основными полуфабрикатами для производства разнообразнейших видов бумаги и картона, а также целлюлозы для химической переработки на искусственное волокно и другие химические продукты.

Настоящее учебное пособие написано в соответствии с программой курса технологии целлюлозы, читаемого для студентов-технологов целлюлозно-бумажного производства. Однако по объему пособие несколько выходит за рамки студенческого курса и может быть использовано для повышения квалификации инженерами и техниками, занятыми практической работой в промышленности. Для удобства читателей более подробный и специальный материал, а также типовые расчеты, необходимые студентам при курсовом и дипломном проектировании, выделены в тексте петитом.

Пособие «Технология целлюлозы» переиздается в трех томах: I том — Производство сульфитной целлюлозы (автор

Н. Н. Непенин), II том -- Производство сульфатной целлюлозы (автор Ю. Н. Непенин), III том -- Очистка, отбелка и сушка целлюлозы. Прочие способы производства целлюлозы (авторы Н. Н. Непенин и Ю. Н. Непенин).

По сравнению с первым изданием, первый том которого вышел в 1956 г., а второй в 1963 г., текст пособия подвергся основательной переработке и в него внесены многие дополнения, отражающие развитие теории и технологии процессов целлюлозного производства за прошедшие годы, а старый материал существенно сокращен. Особенно значительной переработке подвергнут первый том пособия «Производство сульфитной целлюлозы», который был написан моим отцом почти 20 лет назад. Для этого тома заново написаны две главы (седьмая — Ю. Н. Непениным, восьмая — С. А. Сапотницким и Ю. Н. Непениным), а материал остальных глав суровым образом переработан. Во втором томе наибольшей переработке подверглась глава, посвященная непрерывной варке целлюлозы. В третий том пособия в соответствии с новым планом издания включены процессы очистки, сушки и отбелки всех видов целлюлозы, прочие способы получения целлюлозы (кроме сульфитных и щелочных), производство целлюлозы из однолетних растений и переработка побочных продуктов.

Приношу благодарность своим коллегам по кафедре, сотрудникам, аспирантам и студентам, помогавшим мне при подготовке настоящего издания, а также рецензентам за ценные замечания и предложения.

О всех замеченных упущениях и недостатках пособия прошу читателей сообщать по адресу: 194018, Ленинград, Институтский пер., 5, Лесотехническая академия им. С. М. Кирова, кафедра целлюлозно-бумажного производства

**Ю. Непенин**

## **Глава 1. ТЕХНИЧЕСКАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА И СПОСОБЫ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ**

### **1.1. ТЕХНИЧЕСКАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ СВОЙСТВА**

#### **1.1.1. Понятие о технической целлюлозе и сырье для ее производства**

Как известно из курса химии древесины и целлюлозы, природная целлюлоза, или клетчатка, представляет собой естественный высокомолекулярный полисахарид, состоящий из цепевидных макромолекул, в основе которых лежат элементарные звенья ангидро-*D*-глюкопиранозы, соединенные между собой  $\beta$ -гликозидной связью. Число элементарных звеньев в макромолекуле, или средняя степень полимеризации, природной целлюлозы, по вискозиметрическому методу, составляет у хлопка 6000—6500, у льна 8000, у наиболее распространенных древесных пород — от 4000 до 5500 [1, с. 29]. Целлюлоза относится к так называемым жесткоцепным полимерам, характеризующимся высокой степенью асимметрии макромолекул, высокой степенью ориентации и высокой интенсивностью межмолекулярного взаимодействия. Силы межмолекулярного взаимодействия и в первую очередь водородные связи удерживают параллельно расположенные цепевидные макромолекулы на строго определенных расстояниях друг от друга, что приводит к возникновению кристаллической структуры. Микрокристаллиты целлюлозы объединяются в микрофибриллы диаметром в различных растительных материалах от  $7 \cdot 10^{-6}$  до  $24 \cdot 10^{-6}$  мм, содержащие несколько сот макромолекул. В природных растительных волокнах микрофибриллы расположены слоями и ориентированы вдоль оси волокна, будучи окружены некоторым количеством неупорядоченной аморфной целлюлозы.

Природная целлюлоза, или клетчатка, является основным веществом, из которого построены клеточные стенки растительных клеток, и растительное сырье разных видов служит единственным источником промышленного производства целлюлозы. Процесс получения целлюлозы сводится к освобождению ее от других сопровождающих ее в растительной ткани веществ —

лигнина, гемицеллюлоз, смол, жиров, таннинов и т. д.— тем или иным способом химической обработки. Поскольку основным веществом, от которого стремятся освободиться в результате такой обработки, является лигнин, процесс получения целлюлозы называют делигнификацией соответствующего растительного материала. Продукт делигнификации называется технической целлюлозой.

Естественно, что свойства технической целлюлозы изменяются в довольно широких пределах в зависимости от того, насколько полно в процессе химической обработки были отделены сопутствующие вещества, в частности лигнин, и в какой мере оказалась повреждена сама клетчатка. При соответствующем выборе сырья и изменении методов и условий обработки можно получить техническую целлюлозу, более или менее полно освобожденную от посторонних веществ и обладающую требуемыми свойствами [2, с. 3].

Целлюлоза содержится в каждом растении, однако далеко не каждое из них пригодно для промышленного извлечения из него целлюлозы. Решающее значение при выборе сырья имеют: содержание в нем клетчатки; структурные особенности составляющих его волокон; возможность применять к нему промышленные способы обработки; качество волокнистого продукта, получаемого в результате этой обработки; распространенность растительного сырья; удобство и стоимость его сбора, доставки, хранения и т. п. Промышленное значение в производстве целлюлозы приобрели растения лишь относительно немногих видов. Из хвойных древесных пород наибольшее применение имеют ель, сосна, пихта, из лиственных — тополь разных видов, осина, береза, бук и некоторые другие. Из недревесного сырья используется солома культурных злаков — ржи, пшеницы, ячменя, риса, кукурузы и т. п. За рубежом распространена целлюлоза из эспарто — травы, произрастающей на севере Африки и в Испании, а в странах Юго-Восточной Азии и Южной Америки для получения целлюлозы широко используют бамбук и багассу — отжатые после экстракции стебли сахарного тростника.

К недревесному сырью относятся также хлопок, лен, конопля, джут и др., используемые преимущественно в виде текстильных отходов (тряпья). Кроме того, сырьем для получения целлюлозы могут служить и многочисленные дикорастущие однолетние растения — тростник, кендырь, чий и пр. Из хлопка благодаря высокому содержанию в нем клетчатки может быть получена весьма несложными методами наиболее чистая целлюлоза, применяемая главным образом для химической переработки. Тряпичную целлюлозу вследствие ее дефицитности применяют лишь в производстве высокосортной бумаги. Наоборот, древесина и солома — самое дешевое и распространенное сырье, несмотря на то, что получение из него целлюлозы требует более сложного технологического процесса.

## 1.1.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ ЦЕЛЛЮЛОЗ ПО ВЫХОДУ И СТЕПЕНИ ПРОВАРА

В настоящем курсе рассматриваются промышленные методы получения целлюлозы из древесины и однолетних растений — тростника, соломы и др. Содержание химической чистой целлюлозы в этих растительных материалах колеблется примерно в пределах 35—45%. Варка измельченной древесины или соломы с различными химическими реагентами при повышенных температуре и давлении приводит к получению технической целлюлозы с различным количественным выходом из исходного материала в зависимости от условий и продолжительности обработки. В соответствии с величиной выхода технические целлюлозы делятся на три основные категории: продукт с выходом примерно от 80 до 60% от массы исходного растительного сырья называется полуцеллюлозой, с выходом от 60 до 50% — целлюлозой высокого выхода и с выходом от 50 до 40% — целлюлозой нормального выхода. Градация эта — не вполне установившаяся, и в различных литературных источниках указываются несколько отличные границы выходов, но три разные категории технических целлюлоз являются общепризнанными.

Полуцеллюлоза представляет собой продукт, лишь в относительно небольшой степени освобожденный от природных сопутствующих веществ — прежде всего от лигнина. Например, в полученной из хвойной древесины полуцеллюлозе может содержаться 15—20% лигнина. При этом лигнин срединной пластинки не полностью растворяется, и волокна полуцеллюлозы сохраняют между собой настолько сильную связь, что они могут быть разделены и превращены в целлюлозную массу только с помощью механического размола. Необходимость применения размола после химической обработки (варки) является характерным признаком полуцеллюлоз [3, с. 8].

Целлюлоза высокого выхода достигает «точки дефибрирования», т. е. может быть разделена на волокна без размола с помощью, например, простого размыва струей воды, но также содержит еще довольно значительные количества лигнина, гемицеллюлоз и других сопутствующих веществ.

Целлюлоза нормального выхода делигнифицирована в большей степени и тем в большей, чем меньше ее выход из исходного сырья, чем она, как говорят, глубже проварена. По степени провара, характеризующей остаточное содержание лигнина, целлюлозы нормального выхода могут быть разделены на несколько групп. В первом приближении различают целлюлозы жесткие, содержащие примерно от 3 до 8% лигнина, средне жесткие, содержащие от 1,5 до 3% лигнина, и мягкие, содержание остаточного лигнина в которых не превышает 1,5%.

Потеря выхода целлюлозы при глубоком проваре объясняется прежде всего растворением лигнина, но наряду с этим

всегда частично разрушаются и переходят в раствор другие компоненты растительной ткани — главным образом гемицеллюлозы, имеющие углеводную природу, а при получении мягких целлюлоз более или менее неизбежно частичное разрушение самой клетчатки.

При получении целлюлозы, служащей полуфабрикатом для производства бумаг и картонов, сохранение гемицеллюлоз является желательным, и с этой точки зрения «идеальным» процессом делигнификации мог бы быть признан такой, который

ограничивается разрушением и удалением одного только лигнина. В реальных условиях соотношение количеств растворенного лигнина и перешедших в раствор углеводов (гемицеллюлоз и целлюлозы) характеризуется собой так называемую избирательность процесса делигнификации. Чем больше это отношение, тем «избирательнее» растворяется лигнин, не вызывая излишних потерь углеводов, тем выше выход технической целлюлозы.

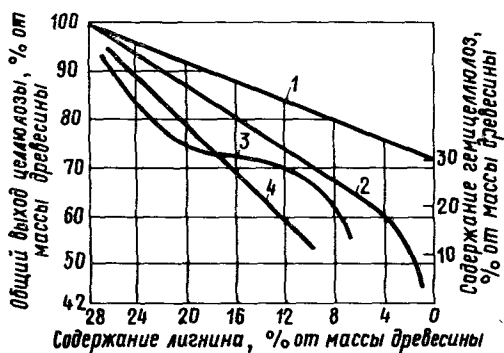


Рис. 1. Лигнин-углеводная диаграмма:  
1 — «идеальная» делигнификация; 2, 3, 4 — реальные процессы получения технической полуцеллюлозы и целлюлозы

Для характеристики избирательности процессов получения целлюлозы служат лигнин-углеводные диаграммы. Известны диаграммы Росса [4], Шмидта [5], Гирца [6] и других авторов. Диаграмма Гирца (рис. 1) строится очень просто: слева по оси ординат откладывается выход технической целлюлозы от содержания клетчатки в древесине (42% для ели) до 100%, справа от нуля в том же масштабе — содержание гемицеллюлоз в исходном сырье (например, 30% в еловой древесине). По оси абсцисс справа налево откладывают содержание лигнина в исходном материале (например, 28% для еловой древесины). Тогда, соединив две верхние крайние точки двух ординат, получают линию 1 «идеальной делигнификации», а любые кривые, исходящие из точки, соответствующей выходу 100%, и расположенные ниже линии идеальной делигнификации (линии 2, 3, 4 на рис. 1), будут отвечать различным условиям реального процесса. Чем ближе линия реального процесса к идеальной линии, тем избирательнее происходит делигнификация, тем выше выход технической целлюлозы при данной степени провара за счет частичного сохранения гемицеллюлоз.

### 1.1.3. ОБЛАСТЬ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В результате варки растительного сырья с тем или иным химическим реагентом получают небеленую целлюлозу, представляющую собой продукт с относительно низкой белиз-



ной. Небеленая целлюлоза, в особенности жесткая, содержит еще значительное количество сопровождающих клетчатку примесей, дальнейшее освобождение от которых способом варки иногда бывает связано с нежелательным значительным повреждением целлюлозы и ухудшением ее свойств. Между тем часто требуется получить продукт высокого белого цвета, более полно освобожденный от лигнина, смол и других примесей, более химически чистый, с определенными физико-химическими свойствами. Для этого полученную небеленую целлюлозу подвергают отбелке химическими отбеливающими реагентами, получая белую целлюлозу. В некоторых случаях отбелку не доводят до высокой белизны и получают полубеленую целлюлозу. Для более глубокого удаления гемицеллюлоз иногда одновременно с отбелкой проводят дополнительную щелочную обработку, получая в результате так называемую облагороженную целлюлозу. Отбелке и облагораживанию подвергают преимущественно мягкую целлюлозу или целлюлозу средней жесткости.

Полуцеллюлоза, целлюлоза высокого выхода, небеленая целлюлоза различной степени провара, беленая, полубеленая и облагороженная целлюлоза представляют собой полуфабрикаты, которые находят широкое практическое применение для выработки самых разнообразных видов бумаги и картона.

Факторами, определяющими свойства целлюлозы с точки зрения ее использования в бумажном или картонном производстве, являются природа исходного растительного материала (хвойная или лиственная древесина, солома и т. п.), выход и степень провара целлюлозы, способ варки, который может сообщать целлюлозному волокну некоторые специфические свойства. В настоящее время на нужды бумажного и картонного производств перерабатывается около 93% всей вырабатываемой в мире целлюлозы [7, с. 21]. Остальная часть целлюлозы служит сырьем для химической переработки на искусственное волокно, получаемое в основном вискозным, а частично ацетатным и медноаммиачным методами, а также на кинолентку, пластические массы, бездымный порох, целлофан и другие продукты на основе сложных и простых эфиров целлюлозы. Целлюлозу, которая применяется для химической переработки, называют растворимой целлюлозой, поскольку в процессе такой переработки получаемые эфиры и другие производные целлюлозы растворяют в различных растворителях. Для химической переработки используют исключительно беленую и большей частью облагороженную целлюлозу, имеющую строго определенные физико-химические свойства.

Для целлюлозы, предназначенной для переработки на бумагу, особое значение имеют так называемые бумагообразующие свойства, т. е. свойства волокна как основы бумажного листа. Бумажная промышленность заинтересована преимущественно в механической прочности волокна целлюлозы,

его отношении к размолу, гидратации, расщеплению, образованию слизи, развитию при размоле крепости, в его гибкости, эластичности, непрозрачности, белизне, отсутствии сора и т. п. Химическая чистота целлюлозы интересует бумажное производство значительно меньше и главным образом в той мере, в какой от нее зависят бумагообразующие свойства волокна и его долговечность, т. е. способность сохранять эти свойства при длительном хранении.

Наоборот, для целлюлозы, предназначенной для химической переработки, решающую роль играют химическая чистота, отсутствие загрязняющих веществ — лигнина, пентозанов, золы и пр. Наряду с этим для растворимой целлюлозы особое значение приобретают некоторые физико-химические и коллоидные свойства, определяющие поведение целлюлозы при получении ее производных.

#### 1.1.4. СВОЙСТВА ТЕХНИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОКАЗАТЕЛИ ЕЕ КАЧЕСТВА

Для характеристики разнообразных свойств технической целлюлозы применяют большое число различных показателей. Остановимся лишь на наиболее важных.

Содержание лигнина устанавливается или методами непосредственного анализа, или, чаще, косвенными методами определения степени провара. Из большого числа существующих способов, основанных на применении окислителей (главным образом хлора и перманганата), для определения степени провара в Советском Союзе в качестве стандартного применяют перманганатный метод; в отдельных случаях в лабораторной практике пользуются и другими методами. Содержание лигнина или отвечающая ему степень провара целлюлозы — один из основных показателей, определяющих пригодность небеленой целлюлозы для производства тех или иных видов бумаги. В беленых целлюлозах содержание лигнина обычно не определяют, так как оно относительно невелико (десятые доли процента). Если целлюлоза предназначена для химической переработки, то присутствие в ней лигнина во многих случаях недопустимо.

Содержание пентозанов в небеленой целлюлозе находится в более или менее прямой зависимости от степени провара. В сульфитных небеленых целлюлозах пентозанов содержится обычно от 4 до 7%. Содержание их в сульфатных целлюлозах той же степени провара значительно выше и достигает, например, в обычной крафт-целлюлозе 10—11%, что объясняется стойкостью их против воздействия щелочного реагента в условиях варки. Повышенное содержание пентозанов наблюдается и в целлюлозе из древесины лиственных пород и в соломенной целлюлозе, что обусловлено большим содержанием их в исходном сырье.

Если целлюлоза предназначена для бумажного производства, то присутствие в ней пентозанов, за исключением некоторых особых случаев, в целом благоприятно, так как способствует повышению механической прочности, улучшает проклейку и увеличивает набухаемость и способность полуфабриката к размолу. В целлюлозе же, предназначенной для химической переработки, пентозаны — нежелательная примесь. Они вызывают помутнение растворов эфиров целлюлозы, ломкость и пожелтение пленок и лаков, поэтому содержание их должно быть снижено до возможного минимума, в особенности в целлюлозах, предназначенных для ацетилирования или производства медноаммиачного шелка.

4 Содержание смолы, определяемое экстрагированием целлюлозы различными органическими растворителями (эфиром, спиртом, ацетоном, дихлорэтаном и т. п.), в сульфитной хвойной целлюлозе довольно высокое, 1—1,5%, так как сульфитная кислота не растворяет смол. Наоборот, в целлюлозе щелочной варки благодаря растворяющему действию щелочи содержание смолы невелико и обычно не превышает 0,2—0,3%.

Если целлюлоза предназначена для бумажного производства, то имеет значение так называемая «вредная смолистость», вызывающая отложения липкой смолы на размольной аппаратуре и на сетке бумагоделательной машины. Природа вредной смолы в достаточной степени не установлена. Во всяком случае повышенное содержание смолы увеличивает опасность появления «смоляных затруднений» и в связи с этим является нежелательным в целлюлозе для бумажного производства. Весьма нежелательно, а во многих случаях и совершенно недопустимо наличие смолы и в целлюлозах, предназначенных для химической переработки. Для некоторых благородных целлюлоз приходится особыми методами обработки добиваться снижения содержания смолы до сотых долей процента, что способствует получению светлых и прозрачных эфиров.

Зольность целлюлозы вызывается присутствием в ней минеральных веществ, содержащихся в исходном сырье и в химических реагентах, применяемых для варки целлюлозы. Особенно высокую зольность (3—4%) имеет соломенная целлюлоза вследствие большого содержания золы в исходном сырье, тогда как в древесных целлюлозах содержание золы обычно составляет 0,3—0,5%. Тщательной промывкой Н-катионированной водой, а также специальными приемами кислотки целлюлозной массы этот показатель может быть доведен до 0,1—0,05% и ниже. Зольность не имеет особого значения для целлюлозы, предназначенной для бумажного производства, за исключением случаев изготовления некоторых специальных видов бумаги (фильтровальных, фотографических, электроизоляционных и т. п.), но она является одним из важных показателей целлюлоз для химической переработки. В этом случае имеет значение не только общее содержание золы, но и ее состав. Особенно нежелательно наличие кремнекислоты и солей щелочноземельных металлов, тогда как соли натрия, например, на фильтруемость вискозы большого влияния не оказывают.

Альфа-целлюлоза представляет собой стойкую часть целлюлозы, нерастворимую в 17,5%-ном растворе едкого натра, которую принято условно отождествлять с клетчаткой. Определение ее в небеленых целлюлозах, содержащих значительное количество лигнина, нуждается в поправке на содержание лигнина. Для беленой целлюлозы значение этого показателя несомненно, так как он характеризует степень ее освобождения от гемицеллюлоз и низкомолекулярных фракций целлюлозы.

В целлюлозах, предназначенных для химической переработки, содержание альфа-целлюлозы является одним из основных показателей. Высокое содержание альфа-целлюлозы может быть достигнуто лишь специальными приемами облагораживания. Например, вискозная облагороженная целлюлоза для производства штапеля и шелка, по ГОСТ 5982—59, должна содержать не менее 92—93% альфа-целлюлозы. Кроме содержания альфа-целлюлозы, в облагороженных целлюлозах часто нормируется также содержание бета-целлюлозы, отождествляемое с низкомолекулярной фракцией целлюлозы.

В зарубежной практике вместо содержания бета-целлюлозы часто пользуются разницей растворимостей целлюлозы в 10%-ном и 18%-ном растворе NaOH.

Медное число характеризует восстановительную способность целлюлозы, обусловленную наличием продуктов ее окисления и гидролиза. Определение производится в щелочном растворе солей окиси меди (фелингова жидкость), восстанавливаемых при этом в соли закиси. Образовавшаяся закись меди пересчитывается на металлическую медь и относится к 100 г абсолютно сухой целлюлозы. Для мягких целлюлоз медное число всегда выше, чем для жестких, а для беленых выше, чем для небеленых. Целлюлоза щелочных варок характеризуется более низким медным числом (около 1,0) по

сравнению с сульфитной (1,5—2,5). Облагораживанием целлюлозы можно добиться значительного понижения медного числа.

Вязкость растворов целлюлозы или ее производных — один из важнейших показателей, характеризующих поведение целлюлозы при ее химической переработке. Между вязкостью растворов и другими свойствами целлюлозы, имеющими значение в производстве бумаги (в частности, прочностными свойствами), имеется несомненная связь. Вязкость целлюлозы неизбежно понижается в процессе варки и отбелки. Наоборот, в процессе облагораживания целлюлозы, сопровождаемом удалением низкомолекулярных веществ, вязкость ее растворов возрастает. Это свойство имеет особенно большое значение при производстве вискозной целлюлозы, для которой ГОСТ устанавливает очень строгие пределы вязкости. Например, вязкость медно-аммиачных растворов вискозной облагороженной целлюлозы для шелка должна составлять не более 15,0 и не менее 12,5 мПа·с.

Степень полимеризации обычно вычисляют на основе вискозиметрических определений. По существующим методам вязкость определяется в растворах относительно высокой концентрации, в которых не наблюдается прямой зависимости между получаемым значением вязкости и длиной цепидной молекулы. Более правильное представление о средней длине целлюлозной цепи может быть получено при определении удельной вязкости раствора в зоне очень низких концентраций, в которой между вязкостью и относительной молекулярной массой имеется прямая зависимость. На основе этой зависимости разработан ряд методов определения степени полимеризации в разбавленных растворах целлюлозы (например, нитроцеллюлозы в ацетоне). Получаемые этими методами показатели дают представление о средней степени полимеризации.

Целлюлоза обычно весьма неоднородна и представляет собой смесь высоко- и низкополимерных фракций, относительное содержание которых может оказывать существенное влияние на свойства целлюлозы и ее поведение при последующей химической переработке. Поэтому для характеристики целлюлозы все большее значение приобретают методы фракционного растворения с распределением на группы, отличающиеся одна от другой по степени полимеризации. Такое молекулярно-массовое распределение целлюлозы выражают с помощью дифференциальных либо интегральных кривых.

Механические прочностные свойства целлюлозы представляют весьма важный показатель для характеристики целлюлозы. Определяются они на специальной стандартной аппаратуре в условиях постоянной температуры и влажности воздуха на образцах в виде листов определенной массы квадратного метра (100 или 75 г/м<sup>2</sup>).

Из механических свойств целлюлозы чаще всего определяют сопротивление разрыву, изгибу, продавливанию и надрыву или раздиранию.

В зависимости от вида сырья, способа получения, характера и режимов обработки упомянутые показатели механических свойств целлюлозы могут колебаться в очень широких пределах. Например, разрывная длина особо крепких сульфитных и сульфатных хвойных целлюлоз может достигать 10—12 тыс. м, в то время как в «перебеленных» целлюлозах она может снижаться до 2—3 тыс. м. Равным образом, число двойных перегибов при испытании на излом небеленых крепких целлюлоз нередко превышает 5000, а у сульфатных даже 10000, а в ослабленных перебелкой едва достигает 5—10.

Способность целлюлозного волокна давать прочный лист бумаги зависит не только от прочности волокон, но и от комплекса других свойств, обуславливающих возникновение сил связи между волокнами [9, с. 43]. В производственных условиях возникновение и развитие этих свойств достигается размолом волокон [10, с. 56]. Испытания механических свойств целлюлозы проводятся после размолва в стандартной размольной аппаратуре до известной степени помола, определяемой на измерителе степени помола (обычно 60° ШР). Легче других размалывается лиственная и соломенная целлюлоза и труднее сульфатная хвойная целлюлоза.

Для жестких целлюлоз по мере удаления лигнина до содержания около

4—5% механическая прочность целлюлозы обычно возрастает, а затем при переходе от жестких целлюлоз к мягким уменьшается. Наблюдается также понижение механической прочности и при дальнейшем удалении лигнина отбелкой, вследствие чего в стандартах на беленую целлюлозу обычно указываются показатели механической прочности более низкие, чем для небеленой целлюлозы.

Сорность целлюлозы определяется подсчетом соринков с обеих сторон смоченного образца целлюлозной папки при просвечивании его источником света определенной силы и выражается числом соринков, отнесенных к 1 м<sup>2</sup> поверхности. Источником сора в целлюлозе являются частички коры и луба и так называемая костра, представляющая собой темные волокна и их пучки, отщипавшиеся от сучков и непроварившейся древесины, а также зерна минеральных включений, частицы угольной пыли, скопления смолы или слизи и т. п.

Высокая чистота требуется в целлюлозе, предназначенной для химической переработки; допустимое число соринков для высококачественных облагороженных целлюлоз ограничивается в этом случае несколькими десятками на 1 м<sup>2</sup>. Что касается бумажного производства, то в зависимости от вида бумаги требования к сорности изменяются в широких пределах. Например, существующие стандарты на беленую целлюлозу допускают колебания сорности для разных видов целлюлозы от 160 до 450 соринков на 1 м<sup>2</sup> (ГОСТ 10126—74 и 9571—60), а для небеленой целлюлозы — от 2000 до 4000 (ГОСТ 11208—65 и 6501—73).

Цвет целлюлозы не имеет решающего значения и обычно не нормируется для небеленых целлюлоз, всегда имеющих сероватый оттенок разной степени при сульфитном способе и более или менее темный коричневый — при сульфатном. Наоборот, для целлюлоз белых и облагороженных белизна является важным показателем качества.

В отечественной практике степень белизны определяют с помощью лейкометра при синем светофильтре (ГОСТ 7690—66), сравнивая испытываемый образец с эталоном (сульфат бария), белизна которого принята за 100%. В существующих стандартах на беленую целлюлозу для бумажной промышленности этот показатель колеблется в пределах от 80 до 90%.

Кратко охарактеризованные показатели качества далеко не исчерпывают всех свойств целлюлозы. В отдельных случаях нужны еще дополнительные определения, например углеводного состава (хроматографическими методами), впитывающей способности, способности к набуханию, к пергаментации, реакционной способности, фильтруемости, прозрачности растворов целлюлозы и т. п.

## 1.2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

### 1.2.1. КЛАССИФИКАЦИЯ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Применяемые в промышленности и исследованные в лабораторных и полужаводских условиях методы получения целлюлозы из древесины и однолетних растений довольно многочисленны и число их продолжает расти. Все способы получения целлюлозы основаны на том, что лигнин поддается разрушительному действию многих химических реагентов гораздо легче, чем целлюлоза.

Общепринятой системы классификации способов делигнификации в настоящее время не существует, но все специалисты считают, что в основу такой классификации должны быть положены вид и свойства применяемых химических реагентов,

а в случае использования нескольких реагентов — последовательность обработки ими растительного материала. Исходя из этого, можно разделить все известные способы получения целлюлозы на шесть следующих групп: 1) кислотные, 2) щелочные, 3) нейтральные, 4) окислительные, 5) ступенчатые и 6) комбинированные.

К группе кислотных способов из числа применяемых в промышленности относятся сульфитный, бисульфитный и азотно-кислотный способы, а из числа исследованных в лаборатории — способы, в которых в качестве реагента используются органические кислоты — тиогликолевая, муравьиная, сульфаниловая, масляная, тиогидракриловая, уксусная, монохлоруксусная и некоторые другие, а также органические реагенты в присутствии минеральных кислот (большой частью HCl), как то: этиленгликоль, метилгликоль, фенол, амиловые и бутиловые спирты и др. [11].

В сульфитном способе варки в качестве реагента используется так называемая сульфитная варочная кислота, представляющая собой раствор сернистой кислоты, содержащий некоторое количество бисульфита кальция, магния, натрия или аммония. Сульфитный способ вплоть до второй мировой войны был важнейшим промышленным способом получения целлюлозы почти во всех странах мира, а в настоящее время занимает второе по значимости место. Сульфитная целлюлоза, небеленая и беленая, является одним из главнейших полуфабрикатов для выработки газетных, типографских, писчих бумаг, бумаги для печати и целого ряда других видов бумаги и для получения искусственного волокна.

Для бисульфитного способа варки, получившего промышленное развитие за последние 10—15 лет, реагентом служит водный раствор бисульфита натрия или магния (в последнее время также аммония). По свойствам бисульфитная целлюлоза очень близка к сульфитной, но отличается от нее более высокой механической прочностью и более легкой способностью разделяться на волокна при высоком выходе [12].

Производство целлюлозы по азотнокислотному способу не получило широкого распространения, главным образом по экономическим причинам. Этот способ по существу является комбинированным, так как после варки с азотной кислотой умеренной крепости (7—15%) лигнин в значительной мере остается еще нерастворенным, и для его удаления требуется щелочная обработка.

Группу щелочных способов получения целлюлозы образуют натронный, сульфатный и щелочно-сульфитный способы, а также известкомолочный, применяемый только для обработки соломы, и ряд малоупотребительных способов, разработанных в лабораторных условиях, в которых используются некоторые органические основания (тетраэтиламмоний, моноэта-

ноламин и др.) или спирты (этиловые, бутиловые, глицерин) в присутствии щелочи.

Натронный способ, представляющий собой старейший промышленный способ производства целлюлозы, позволяет перерабатывать на целлюлозу и полуцеллюлозу любые древесные породы и однолетние растения. При натронном способе, неправильно называемом также содовым, используется в качестве реагента раствор едкого натра. Натронный способ в настоящее время применяется в разных странах лишь на отдельных заводах, перерабатывающих древесину главным образом лиственных пород.

При сульфатном способе варки реагентом является смесь едкого натра и сульфида натрия. В настоящее время этот способ — самый распространенный из всех промышленных способов получения целлюлозы. Сульфатным способом, как и натронным, можно перерабатывать любые древесные породы и растения. По всем показателям механической прочности сульфатная целлюлоза превосходит сульфитную той же степени провара, полученную из той же древесины. Жесткая сульфатная целлюлоза из хвойной древесины за свою чрезвычайно высокую механическую прочность (разрывная длина 11—14 км, сопротивление продавливанию 680—780 кПа) получила название крафт-целлюлозы. По сравнению с сульфитной сульфатная целлюлоза содержит больше пентозанов, значительно меньше смол и жиров, несколько больше альфа-целлюлозы и имеет несколько меньшую среднюю степень полимеризации и вязкость растворов. Сульфатная целлюлоза труднее отбеливается и труднее размалывается, но легче проклеивается, чем сульфитная, и характеризуется более высокой термостойкостью и долговечностью [13]. Однако выход сульфатной целлюлозы из древесины при варке до одинаковой степени провара оказывается на 3—4% ниже, чем сульфитной, и это обстоятельство является существенным недостатком способа. С целью повышения выхода предложено много модификаций сульфатного способа, в том числе полисульфидный, получивший промышленное применение.

При щелочно-сульфитном способе используется в качестве реагента смесь едкого натра и сульфита натрия; способ применим для варки различных древесных пород и дает более высокий выход целлюлозы и полуцеллюлозы, чем сульфатный [14].

Производство так называемой желтой соломенной полумассы известкомолочным способом по праву можно назвать старейшим видом полуцеллюлозного производства, так как оно практически применялось уже 200 лет тому назад. Получаемую полумассу используют для выработки средних слоев гофрированного картона и оберточной бумаги.

К группе нейтральных способов получения целлюлозы относятся моноссульфитный и гидротропный способы, а также

некоторые лабораторные методы делигнификации, в которых для удаления лигнина используются нейтральные органические растворители — диметилсульфоксид, диоксан, бутиловые спирты, глицерин, этиленхлоргидрин, глицеролмонохлоргидрин и т. п. [11].

При моносulьфитном способе, часто называемом нейтрально-сульфитным, в качестве реагента применяется сульфит натрия, а в последнее время также и сульфит аммония. Моносulьфитный способ получил чрезвычайно быстрое промышленное развитие в годы после второй мировой войны как способ получения полуцеллюлозы из лиственной древесины. Моносulьфитная лиственная полуцеллюлоза в небеленом виде благодаря высокому сопротивлению на «кольцевое сжатие» оказалась исключительно пригодной для изготовления внутренних слоев гофрированного картона. Некоторое количество моносulьфитной полуцеллюлозы потребляется в беленом виде. Для варки хвойной древесины моносulьфитный способ практически непригоден.

Для получения целлюлозы по гидротропному способу применяют концентрированные водные растворы так называемых гидротропных солей некоторых органических кислот — преимущественно щелочных солей ксилол-, толуол- и цимолсульфоновой кислот, а также щелочные бензоаты, салицилаты и тиоцианаты. Гидротропный способ делигнификации древесины лиственных пород при варке с ксилолсульфонатом натрия проверен в ползаводских условиях, однако действующих промышленных установок еще нет [15].

Окислительные способы делигнификации пока также не получили промышленного применения, но усиленно разрабатываются в различных лабораториях, в том числе и в Советском Союзе. Следует упомянуть о кислородно-щелочном и кислородно-аммиачном способах, а также способах, в которых в качестве реагента используются двуокись хлора, хлорит, хлорат натрия, надуксусная кислота и некоторые другие окислители, отличающиеся высокой селективностью делигнификации. Можно полагать, что ближайшие годы принесут успех многим из этих модификаций [16], в первую очередь таким, которые не вызывают загрязнения окружающей среды соединениями серы [17].

В группу ступенчатых способов следует отнести такие способы, в которых применяется не одна, а, как правило, две последовательные обработки сырья различными, но близкими по своей природе реагентами. Сюда прежде всего относятся ступенчатые модификации различных сульфитных способов: бисульфитно-сульфитный, моносulьфитно-сульфитный, моносulьфитно-бисульфитный, бисульфитно-моносulьфитный и сульфитно-сульфитный способы. Наибольшее промышленное значение имеют из них первые два.

В эту же группу ступенчатых способов будут относиться ступенчатые модификации сульфатного способа: сульфидно-суль-



фатный, сероводородно-сульфатный, сульфатно-сульфатный и некоторые другие. При сероводородно-сульфатном способе, прошедшем полузаводскую проверку, щепа сначала обрабатывается слабощелочным раствором сероводорода, а затем подвергается сульфатной варке. Этот способ дает более высокий выход целлюлозы, чем обычный сульфатный [18].

Наконец, к группе комбинированных способов получения целлюлозы следует отнести двух- и трехступенчатые способы с применением разнохарактерных реагентов на различных ступенях обработки. В эту группу входят: сульфитно-содовый, бисульфитно-содовый, бисульфитно-сульфитно-содовый, предгидролизно-сульфатный, сульфитно-сульфатный, сульфитно-натронный, натронно-сульфитный, хлорно-щелочной и ряд других модификаций. Наибольшее промышленное значение из этих способов имеют сульфитно-содовый, предгидролизно-сульфатный и хлорно-щелочной.

При сульфитно-содовом способе в первой ступени варки применяют сульфитную кислоту, содержащую бисульфит натрия, а во второй — раствор карбоната натрия. По этому способу получают преимущественно целлюлозу для химической переработки. Для получения кордной целлюлозы используется предгидролизно-сульфатный способ, при котором перед сульфатной варкой щепу подвергают кислоте или водному гидролизу.

Хлорно-щелочной способ пригоден только для обработки соломы и некоторых других однолетних растений — багассы, эспарто и т. п. В первой ступени материал варят с раствором едкого натра, затем его подвергают действию хлора или хлорной воды, а в заключение следует снова щелочная обработка. Таким образом, этот способ по существу трехступенчатый и правильнее было бы называть его натронно-хлорно-щелочным.

Из всех промышленных способов получения целлюлозы наибольшее распространение получили сульфитный и сульфатный. Этим способам и уделено основное внимание в настоящем курсе технологии целлюлозы.

## 1.2.2. КРАТКИЙ ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК РАЗВИТИЯ СПОСОБОВ ПРОИЗВОДСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Датой рождения производства целлюлозы можно считать 1853 год, когда француз Мелле запатентовал во Франции и Англии способ получения целлюлозы из соломы, заключающийся в ее варке с 3%-ным раствором каустической соды в герметически закрытых вращающихся варочных котлах при температуре около 150°С. Почти одновременно в 1853—1854 гг. англичанин Уатт и американец Барджесс взяли патенты на получение целлюлозы таким же способом из древесины [19, с. 2]. Эти патенты положили начало появлению натронного способа получения целлюлозы.

Первый натронноцеллюлозный завод был построен в 1860 г. в г. Ройерфорде (США). Через несколько лет появились первые натронноцеллюлозные заводы в Англии, Швеции и Германии. В первые же годы развития натронноцеллюлозного производства возник вопрос о необходимости регенерации затрачиваемой на варку щелочи. Регенерацию производили упариванием и

сжиганием отработанного так называемого черного щелока, получая в результате золу, содержащую почти чистый карбонат натрия. Раствор карбоната, называемый зеленым щелоком, подвергали каустизации действием извести; в результате получался раствор едкого натра, или белый щелок, который снова использовали на варку.

В 1866—1872 гг. несколькими лицами в разных странах был открыт сульфитный способ получения целлюлозы из древесины. Первый патент получил в 1866 г. американец Тильгман, который и считается изобретателем сульфитного способа [20, с. 4].

Сульфитный способ получения целлюлозы из древесины сыграл выдающуюся роль в развитии целлюлозно-бумажной промышленности во второй половине XIX в., так как производство сульфитной целлюлозы оказалось дешевле и этот способ позволил выпускать полуфабрикат более высокой белизны, чем щелочные способы варки соломенной и древесной целлюлозы.

Первые сульфитцеллюлозные заводы появились в Германии и Швеции в 1872—1874 гг., в Австрии в 1881 г., в России и Норвегии — в 1883 г., в Канаде — в 1885 г., в Финляндии — в 1886 г. В США производство сульфитной целлюлозы в широких масштабах начало развиваться начиная с 1884 г.

В 1879 г. появился сульфатный способ получения целлюлозы. Изобретателем его является инженер Даль из г. Данцига (ныне Гданьск), который предложил при сжигании черного натронного щелока добавлять сульфат натрия. За счет кокса, образующегося при термическом разложении органических веществ щелока, сульфат натрия восстанавливается в сульфид, переходящий после каустизации в белый щелок наряду с едким натром. Присутствие сульфида, как оказалось, способствует получению более прочной целлюлозы и с более высоким выходом, чем при натронном способе. Сульфатный способ получения целлюлозы довольно быстро занял преимущественное положение по сравнению с натронным способом, однако он не выдержал конкуренции с сульфитным способом. Сульфитцеллюлозное производство, потребляющее дешевые химикаты, оказалось более рентабельным, и сульфитная целлюлоза благодаря своему более светлому цвету и легкой отбеливаемости в конце XIX и в начале XX в. завоевывает себе прочное место в композиции книжных, журнальных, писчих, газетных и некоторых технических видов бумаги. В 1913 г. доля сульфатного способа в мировом производстве целлюлозы составляла только 13%.

После первой мировой войны в капиталистических странах резко повысился интерес к сульфатной целлюлозе вследствие возросшего спроса на промышленные и тароупаковочные виды бумаги и картона. Электротехническая промышленность предвлекла увеличенный спрос на изоляционные бумаги из 100%-ной сульфатной целлюлозы. Значительно возросла потребность в прочной крафт-обертке, появились крафт-бумажные мешки для упаковки цемента и пищевых продуктов. В результате темп роста сульфатцеллюлозной промышленности в 20-х гг. XX в. оказался более высоким, и к 1929 г., накануне экономического кризиса в капиталистических странах, доля сульфатной целлюлозы в мировом производстве целлюлозы возросла до 25% [21, с. 8].

Вторая мировая война, вызвавшая огромное увеличение спроса на тароупаковочные виды бумаги и картона, способствовала новому подъему сульфатцеллюлозного производства. В 1945 г. в США потребление сульфатной целлюлозы почти вдвое превысило потребление сульфитной целлюлозы. Благодаря усовершенствованию комбинированной отбеливки быстро развивается производство беленой и полубеленой сульфатной целлюлозы, вытесняющей сульфитную целлюлозу из композиции журнальных и газетных видов бумаги; появляется и быстро растет производство нового полуфабриката — сульфатной и моносульфитной полуцеллюлозы, нашедшей себе широкое применение при выработке гофрированного картона. Доля сульфатной целлюлозы в общей выработке целлюлозы в США в 1960 г. поднялась до 83%.

В других капиталистических странах сульфитный способ к 1960 г. еще не утратил своего значения. «Вторую жизнь» сульфитному способу обеспечил переход на варку с кислотой с растворимыми основаниями — с бисульфи-

\* тамн натрия, магния, аммония вместо традиционного бисульфита кальция. Много старых сульфитных заводов в 60-х гг. перешло на бисульфитный способ варки с натронным и магниевым основаниями. Сульфитная целлюлоза сохранила свое значение как один из основных полуфабрикатов для производства культурно-массовых видов бумаги и как целлюлоза для химической переработки на искусственное волокно, пластические массы и т. п. продукты. В настоящее время (по данным на 1974 г.) общее мировое производство целлюлозы и полуцеллюлозы составляет около 90 млн. т. К числу передовых стран в области производства целлюлозы относятся США, Канада, Швеция, Япония, СССР и Финляндия (табл. 1).

Таблица 1\*

Страны	Производство целлюлозы и полуцеллюлозы, тыс т, по годам					
	1950	1955	1960	1965	1970	1974
США	10 613	15 260	18 887	26 085	33 599	36 629
Канада	3 007	3 995	4 899	6 843	9 383	11 708
Швеция	2 439	3 013	3 849	5 405	6 602	7 841
Япония	367	1 280	2 578	4 187	7 496	8 594
СССР	1 100	1 772	2 282	3 234	5 110	6 399
Финляндия	1 193	1 831	2 512	3 877	4 511	4 451
Норвегия	481	612	743	900	938	990
Австралия	67	107	142	248	363	387
Франция	207	356	710	1 001	1 293	1 502
ФРГ	515	650	767	730	818	858
Италия	138	158	201	298	372	324
Австрия	250	404	526	557	709	825
Англия	14	15	35	40	183	170
ГДР	226	324	337	399	452	420
Чехословакия	270	303	443	484	495	571
Польша	130	190	288	340	473	668
Румыния	67	81	92	173	340	627
Венгрия	16	17	27	40	54	54
Югославия	27	43	155	372	453	555
Мировое производство	21 260	50 191	60 031	57 970	77 986	90 777

\* Таблица составлена канд. экон. наук О. Г. Иоффе.

### 1.2.3. РАЗВИТИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА В СССР

Первый в России целлюлозный завод, вырабатывавший натронную целлюлозу из древесины, был построен в 1875 г. в селе Кошели Боровичского уезда б. Новгородской губ., но он проработал недолго из-за нерентабельности производства. Первые целлюлозные заводы, вырабатывавшие натронную целлюлозу из соломы, возникли в конце 80-х гг. XIX в. при Дитятковской, Красносельской и Добрушской бумажных фабриках. В 1910 г. были построены сульфатцеллюлозные соломенноцеллюлозные заводы в Понинках (недалеко от Киева) и в Пензе. В годы первой мировой войны на Урале (ныне г. Новая Ляля) был построен первый сульфатцеллюлозный завод, вырабатывавший целлюлозу из древесины [22].

Сульфитцеллюлозное производство развивалось несколько успешнее. Первыми сульфитцеллюлозными заводами в России были Окуловский и Кувшиновский (ныне Каменский), построенные в 1883 г. [23]. В 1884 г. был основан сульфитцеллюлозный завод в Риге, а несколько позже (1888 г.) был выстроен завод при Кондровской бумажной фабрике. В 1889 г. вступил в эксплуатацию крупный Цареградский сульфитцеллюлозный завод в Витебской губернии.

В период с 1894 по 1900 г. вступили в эксплуатацию еще пять сульфитцеллюлозных заводов. В 1900 г. на территории б. Российской империи (без Финляндии) действовало 12 сульфитцеллюлозных заводов, на которых было установлено 58 варочных котлов общей вместимостью 4660 м<sup>3</sup>. Наибольший подъем сульфитцеллюлозного производства в дореволюционной России был в 1913 г., когда было выпущено 165 тыс. т целлюлозы.

Империалистическая война 1914—1917 гг. нанесла тяжелый удар целлюлозно-бумажной промышленности России. В результате производство целлюлозы в 1917 г. уменьшилось по сравнению с 1913 г. в 5,5 раза. К моменту установления советской власти в стране имелось всего шесть действовавших сульфитцеллюлозных заводов производительностью около 50 тыс. т целлюлозы в год.

С окончанием гражданской войны и иностранной интервенции советская власть в короткий срок восстановила сульфитцеллюлозные заводы, пострадавшие в годы гражданской войны и разрухи, в результате чего довоенный уровень производства сульфитной целлюлозы был достигнут уже в 1924/25 хозяйственном году. В период борьбы за социалистическую индустриализацию страны был построен ряд новых целлюлозно-бумажных комбинатов и целлюлозных заводов — Сясьский, Балахнинский, Кондопожский, Вишерский, в результате чего выпуск сульфитной целлюлозы в стране в 1928/29 г. увеличился в 2,3 раза по сравнению с 1924/25 г.

За период предвоенных пятилеток вместе со всей социалистической промышленностью значительно выросла и целлюлозная промышленность. Строительство и ввод в эксплуатацию ряда новых предприятий — Камского, Архангельского, Соликамского комбинатов, а также расширение и реконструкция старых действовавших целлюлозных заводов обеспечили значительный рост производства сульфитной целлюлозы в стране, создали прочную собственную полуфабрикатную базу бумажной промышленности и освободили от импорта сульфитной целлюлозы.

Одновременно в годы первых пятилеток началось по существу заново создание сульфатцеллюлозной промышленности в нашей стране [21, с. 10]. В 1935 г. была пущена первая очередь крупного Соломбальского сульфатцеллюлозного завода в г. Архангельске, работающего на отходах лесопиления [24]. В 1937 г.

был сдан в эксплуатацию Марийский целлюлозно-бумажный комбинат, предназначенный для выработки электротехнических бумаг из собственной сульфатной целлюлозы. В том же году была пущена вторая очередь Соломбальского завода и в 1939 г. один из крупнейших в Европе — Сегежский комбинат [25].

В 1939—1940 гг., после воссоединения с СССР Западной Украины, изменения северо-западной границы по договору с Финляндией и вступления в СССР Прибалтийских республик, к нашим целлюлозным предприятиям присоединились еще десять заводов. К началу Великой Отечественной войны Советский Союз имел уже достаточно мощную целлюлозную промышленность, производившую свыше 500 тыс. т целлюлозы в год.

Война, навязанная нам немецко-фашистскими захватчиками, надолго прервала созидательную работу в отечественной целлюлозной промышленности. В ходе военных действий были совершенно разрушены Дубровский целлюлозно-бумажный комбинат и Добрушский целлюлозный завод; некоторые предприятия оказались на линии фронта и многие из них сильно пострадали. Однако в тяжелых условиях военного времени заводы, расположенные в тылу, хорошо справлялись с возложенными на них задачами по выработке продукции, в которой больше всего нуждались армия и страна.

За годы первых послевоенных пятилеток проведена огромная работа по восстановлению пострадавших от войны предприятий и поднятию производственных мощностей целлюлозных заводов. Довоенный уровень производства целлюлозы в нашей стране был превышен уже в 1948 г. Значительное наращивание производительности действующих предприятий было достигнуто за счет лучшего использования оборудования, внедрения передовой технологии, автоматизации и механизации производства, экономии сырья и материалов. Некоторые предприятия были частично реконструированы и получили новое оборудование.

В конце 50-х гг. приступили к созданию новых крупных предприятий: были построены и вскоре пущены Красноярский целлюлозно-бумажный комбинат с сульфитцеллюлозным заводом и крупнейший в Европе Котласский ЦБК с двумя целлюлозными заводами — сульфитным для выпуска вискозной целлюлозы и сульфатным для выработки тарного картона.

В 1960 г. было принято постановление ЦК КПСС и СМ СССР «О мерах по ликвидации отставания целлюлозно-бумажной промышленности», направленное на резкий подъем отечественной целлюлозной промышленности. Вскоре в Сибири и на Дальнем Востоке были построены три крупных предприятия — Комсомольский ЦБК в г. Амурске, Байкальский целлюлозный завод для выпуска высококачественной кордной целлюлозы и Братский лесопромышленный комплекс на р. Ангаре в составе двух мощных сульфатцеллюлозных заводов — одного для выпуска тарного картона и другого для получения кордной

целлюлозы, общая производительность которых превышает выработку всей довоенной целлюлозной промышленности страны.

Ряд действующих предприятий подвергся коренной реконструкции. В южных районах страны были построены четыре завода (три сульфатцеллюлозных и один бисульфитцеллюлозный), в том числе крупный Астраханский целлюлозно-картонный комбинат. В г. Майкопе был построен натронноцеллюлозный завод по выработке полуцеллюлозы для тарного картона из одубины. Были созданы два самостоятельных предприятия по выработке моносульфитной полуцеллюлозы из лиственной древесины — на Пермском ЦКК и на Балахнинской картонной фабрике. В составе Жидачовского ЦКК был пущен в работу завод по выработке сульфатной полуцеллюлозы, а на Красноярском ЦБК — крупный завод по выпуску бисульфитной полуцеллюлозы. Пуск этих предприятий положил начало развитию производства полуцеллюлозы в нашей стране.

Наконец, в 1972 г. вступил в строй действующих предприятий второй крупный лесопромышленный комплекс — в г. Сыктывкаре.

Развитие целлюлозной промышленности в СССР за годы с 1940 по 1974 показано в табл. 2.

Таблица 2\*

Виды продукции	Выработано в СССР, тыс. т, по годам						
	1940	1950	1955	1960	1965	1970	1974
Целлюлоза, всего (по варке)	528,8	1100,0	1772,0	2281,6	3234,3	5109,5	6399
Сульфитная целлюлоза	—	770,9	1203,5	1624,2	2103,0	2442,7	2718
В том числе:							
небеленая	—	463,4	682,7	930,6	1087,4	1256,2	1360
беленая	—	307,5	520,8	537,3	756,0	907,0	971
вискозная	9,7			156,3	259,6	279,5	387
Сульфатная целлюлоза	—	286,1	439,2	535,6	930,2	2046,9	2692
В том числе:							
небеленая	—	268,1	407,5	497,7	858,5	1679,3	2036
беленая	—	18,0	31,7	37,9	71,7	208,1	400
кордная и вискозная	—	—	—	—	—	159,5	256
Полуцеллюлоза	—	—	—	—	—	320,3	538

\* Таблица составлена канд. экон. наук О. Г. Иоффе.

В настоящее время Советский Союз по выработке целлюлозы занимает пятое место в мире (см. табл. 1). Прогноз развития промышленности на 1975—1980 гг. предусматривает строительство в районах Урала, Сибири и Дальнего Востока 18—20 новых крупных целлюлозно-бумажных предприятий. В бли-

жайшее время будут построены Усть-Илимский, Асиновский и Енисейский комбинаты. В результате выполнения намеченной программы Советский Союз по производству целлюлозы должен выйти на второе место в мире.

#### 1.2.4. СХЕМА ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА ✓

Общая схема производства сульфитной целлюлозы из древесины складывается из следующих отдельных стадий:

1) подготовки древесины, состоящей из операций по выгрузке и хранению древесины, очистке ее от коры, распиловке и измельчению в щепу;

2) приготовления варочной кислоты в виде раствора бисульфита кальция, магния, натрия или аммония с избытком растворенной двуокиси серы (сюда входят операции по сжиганию серы или колчедана, очистке и охлаждению сернистого газа и поглощению его с образованием кислоты);

3) варки щепы с сульфитной кислотой в котлах под давлением 0,5—1 МПа при температуре 130—150° С, включая операции по регенерации двуокиси серы и промывки сваренной целлюлозной массы;

4) очистки целлюлозной массы от непровара, костры и минеральных загрязнений;

5) отбелики и облагораживания целлюлозы с целью повышения ее белизны и улучшения физико-химических свойств;

6) обезвоживания и сушки целлюлозы.

Само собой разумеется, что отбелика целлюлозы проводится только в тех случаях, когда вырабатывается беленая целлюлоза, а облагораживание — только при производстве облагороженных видов целлюлозы, чаще всего для химической переработки. Если целлюлозный завод входит в состав целлюлозно-бумажного комбината, отпадает надобность в обезвоживании и сушке целлюлозы, поскольку целлюлоза в подобных случаях передается для переработки на бумажную или картонную фабрику в виде жидкой массы.

Кроме перечисленных основных производственных стадий непрерывной составной частью современного сульфитцеллюлозного завода является цех переработки отработанного сульфитного щелока на полезные побочные продукты — этиловый спирт, кормовые дрожжи, сульфитные концентраты, а при использовании для варки растворимых оснований (бисульфитов магния, натрия, аммония) предприятия в большинстве случаев имеют еще цех регенерации химикатов из отработанных щелоков или барды (остатка щелока после получения спирта или дрожжей).

Общая схема производства целлюлозы из древесины по натронному или сульфитному способам на современных предприятиях складывается из следующих производственных операций:

1) подготовки древесины, методы которой ничем не отличаются от применяемых в сульфитцеллюлозном производстве;

2) варки щепы с белым щелоком, содержащим в качестве активного реагента едкий натр (натронный способ) или смесь едкого натра и сульфида натрия (сульфатный способ) в периодически или непрерывно действующих котлах под давлением 0,8—1,2 МПа и при температуре 170—180° С;

3) отделения от сваренной целлюлозы отработанного черного щелока, или, иначе говоря, промывки целлюлозы;

4) очистки, обезвоживания и сушки целлюлозы, методы которых также ничем не отличаются от применяемых в сульфитцеллюлозном производстве;

5) отбелки и облагораживания целлюлозы, которые имеют небольшие отличия.

Кроме того, неотъемлемой составной частью натронного или сульфатного завода является отдел регенерации щелочи из отработанных черных щелоков. Процесс регенерации щелочи складывается из трех операций:

1) выпарки черного щелока до концентрации 45—60% сухого вещества;

2) сжигания сгущенного щелока с получением минерального остатка в виде плава (с утилизацией тепла в паровых котлах);

3) каустизации раствора плава (зеленого щелока) известью с целью перевода карбоната натрия в едкий натр.

В процессе регенерации щелоков производится возмещение потерь щелочи, неизбежных в ее производственном кругообороте. В натронном производстве потери возмещаются кальцинированной или каустической содой, добавляемой при каустизации, в сульфатном — добавкой сульфата натрия при сжигании щелоков. Если в качестве сырья для получения натронной или сульфатной целлюлозы применяют хвойную древесину, производят улавливание побочных продуктов: скипидара и так называемого одоранта при сдвках во время варки и сырого мыла — при отстаивании черного щелока перед выпаркой. Для очистки и переработки побочных продуктов многие заводы имеют специальные цехи.

#### Список литературы

1. **Роговин З. А.** Химия целлюлозы. М., 1972. 520 с.
2. **Непенин Н. Н.** Технология целлюлозы. Том 1. Производство сульфитной целлюлозы. М., 1956. 748 с.
3. **Галеева Н. А.** Производство полуцеллюлозы и целлюлозы высокого выхода. М., 1970. 318 с.
4. **Strapp R. K.** The Ross-diagram.—“Pulp and Paper Mag. of Canada”, 1955, v. 56, No. 3, p. 179—185.
5. **Kubelka V., Schmied J.** Studia o kinetike jednotlivých delignifikačných postupov.—“Sborník výskumných prác z odboru celulózy a papiera”, zv. 9, 1964, s. 9—30.
6. **Никитин Я. В.** Лигнин-гемицеллюлозная диаграмма и ее применение.—«Реф. информ. Химическая переработка древесины», 1964, № 21, с. 5—9.



7. Surewicz W. Podstawy technologii mas włóknistych. Wyd. naukowo-techniczne. Warszawa, 1971. 234 s.
8. Целлюлоза и другие полуфабрикаты бумажного производства. (Сборник стандартов). М., 1969. 232 с.
9. Иванов С. Н. Технология бумаги. Изд. 2-е. М., 1970. 696 с.
10. Фляте Д. М. Свойства бумаги. М., 1970. 456 с.
11. Brounstein C. J. A review of lesser-known pulping methods.—“Pulp and Paper Mag. of Canada”, 1952, v. 53, No. 3 (Convention issue), p. 247—258.
12. Непенин Ю. Н. Перспективы развития производства бисульфитной целлюлозы.—«Бумажная промышленность», 1972, т. 47, № 1, с. 6—8.
13. Jaume G., von Köppen A. Strukturelle und chemische Unterschiede zwischen Sulfit- und Sulfatzellstoffen.—“Das Papier”, 1950, v. 4, Nr. 19/20, s. 320—333; Nr. 21/22, s. 431—464; Nr. 23/24, s. 561—576.
14. Ingruber O. Alkalische Sulfitaufschlüsse.—“Das Papier”, 1970, B. 24, Nr. 10A, S. 711—727.
15. Громов В. С., Одинцов П. Н. Варка целлюлозы из лиственной древесины и соломы с гидротропными растворителями.—«Бумажная промышленность», 1957, т. 32, № 6, с. 11—14.
16. Cox L. A., Worster E. H. An assessment of some sulfurfree chemical pulping processes.—“Tappi”, 1971, v. 54, No. 11, p. 1880—1892.
17. Oxygen-alkali processes highlight non-sulphur pulping symposium —“Paper Trade Journal”, 1974, v. 158, No. 46, p. 35—37.
18. Wilson G., Procter A. R. Reactions of wood components with hydrogen sulfide.—“Pulp and Paper Mag. of Canada”, 1972, v. 73, No. 1, p. 93—97.
19. Hägglund E. Natronzellstoff. Verlag O. Elsner. Berlin, 1926. 360 s.
20. Фотиев С. А. Технология бумаги. Т. 2, М., 1938. 340 с.
21. Непенин Ю. Н. Технология целлюлозы. Т. 2, М., 1963. 936 с.
22. Семенов К. С. Как строился Ново-Лялинский комбинат.—«Бумажная промышленность», 1941, т. 19, № 1, с. 49—52.
23. Непенин Н. Н. Технология целлюлозы. Т. 1. Производство сульфатной целлюлозы. М., 1956. 748 с. Глава: «Краткие исторические сведения о возникновении производства сульфитной целлюлозы», с. 26—30 (написана В. В. Наумовым).
24. Исерлис Я. И. Соломбальский сульфатцеллюлозный завод.—«Бумажная промышленность», 1938, т. 16, № 7, с. 4—11.
25. Матюшкина А. П. Сеgezский ордена Ленина целлюлозно-бумажный комбинат. Петрозаводск, 1956. 48 с.
26. Орлов Г. М. О ходе выполнения постановления ЦК КПСС и СМ СССР «О мерах по ликвидации отставания целлюлозно-бумажной промышленности».—Газ. «Лесная промышленность», 1961, № 9 (3666), 18 января.
27. Чижиков Н. Н. Выполнять задания пятилетнего плана.—«Бумажная промышленность», 1972, т. 47, № 2, с. 1—2.

## **Глава 2. ДРЕВЕСНОЕ СЫРЬЕ, ЕГО ХРАНЕНИЕ, РАСПИЛОВКА И ОКОРКА**

### **2.1. ДРЕВЕСИНА КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА**

#### **2.1.1. Древесные породы, используемые в целлюлозно-бумажном производстве**

Как упоминалось, основным сырьем для производства технической целлюлозы служит древесина различных пород, главным образом хвойных [1, с. 17]. Для сульфитцеллюлозного производства и для выработки белой древесной массы основ-

✓ным видом сырья является еловая древесина и частично пихта, а в Северной Америке — спрус и гемлок. Для химического состава этих пород характерно отсутствие фенолов и относительно малое содержание смолы; в древесине пихты к тому же нет смоляных ходов и смола в ней содержится только в паренхимных клетках сердцевинных лучей. Сосна, лиственница, кедр и дугласова пихта, содержащие в ядровой части ствола фенолы и большое количество смол, а также водозкстрактивных веществ (лиственница), плохо поддаются сульфитной варке, но могут достаточно успешно провариваться бисульфитным способом и, в особенности, ступенчатым — бисульфит-сульфитным и моносульфит-сульфитным. Древесину этих пород, особенно сосны, перерабатывают сульфатным способом, для которого не имеют значения свойства растительного сырья.

Запасы хвойных пород, которые еще продолжительное время останутся главным видом сырья для целлюлозно-бумажного производства, в нашей стране сосредоточены в северо-восточных районах европейской части СССР, в Западной и Восточной Сибири и на Дальнем Востоке. На Ели приходится около 14% всех лесных запасов, пихты — 5%. Эта древесина будет в дальнейшем расходоваться преимущественно на производство белой древесной массы, а также сульфитной и бисульфитной целлюлозы. Наибольшая же часть лесных запасов в нашей стране (около 58%) падает на высокосмолистые древесные породы — сосну и, в особенности, лиственницу, являющуюся преобладающей древесной породой в ряде районов Восточной Сибири и Дальнего Востока.

Лиственницу начали использовать для производства сульфатной целлюлозы только в последние годы [2]. В дальнейшем древесина лиственницы будет одним из основных видов сырья для получения целлюлозы в указанных районах, причем наряду с сульфатным будет использоваться и двухступенчатый бисульфит-сульфитный способ производства целлюлозы [3].

В связи с частичным истощением ресурсов хвойной древесины, в особенности ели, а также вследствие сложившихся в большинстве стран более низких цен на лиственную древесину, доля последней в общемировом сырьевом балансе целлюлозно-бумажной промышленности год от года возрастает [4]. Лиственная древесина широко используется в производстве полуцеллюлозы и химической древесной массы и начинает применяться для получения белой древесной массы, не говоря уже о производстве сульфитной, бисульфитной и сульфатной целлюлозы. В нашей стране из лиственных пород наибольшее промышленное значение может иметь береза, насаждения которой занимают 13,6% всех лесных площадей [5]. На втором месте по значимости стоит осина; в южных районах промышленное значение могут иметь тополь, ольха, эвкалипт, тюльпанное дерево и некоторые другие породы.

Не повторяя здесь сведений, известных из курса химии древесины и относящихся к вопросам химического состава, строения древесного ствола и микроструктуры волокна, напомним, что листовая древесина отличается от хвойной более сложным анатомическим строением, меньшей длиной основных волокнистых клеток, более высокой долей клеток сердцевинных лучей и древесной паренхимы. С точки зрения качества волокна все это делает листовую древесину несколько менее ценной, чем хвойная, для производства целлюлозы, предназначенной для переработки на бумагу и картон. Вследствие большего содержания трудногидролизуемых гемицеллюлоз, в частности пентозанов, она относительно менее пригодна и для получения целлюлозы, предназначенной для химической переработки.

Кроме своеобразия химического состава и анатомического строения при переработке листовой древесины и получаемой из нее целлюлозы надо учитывать следующие ее особенности (по сравнению с хвойной) [6, с. 8]: трудность окорки и повышенный расход энергии на рубку (береза, бук); повышенную склонность к загниванию; более высокий выход целлюлозы из древесины; распад на волокна при более глубокой степени провара; более низкую прочность бумажного листа, особенно в мокром состоянии; более трудную обезвоживаемость целлюлозы, что приводит к снижению производительности промывного и обезвоживающего оборудования на 25—30% и более; высокое содержание нейтральных веществ в составе экстрактов, что иногда вызывает смоляные затруднения; невозможность получения таких побочных продуктов, как скипидар, цимол, спирт из щелоков, и пониженный выход таллового масла. Имея в виду все эти особенности, листовую древесину, как правило, перерабатывают отдельными производственными потоками, не смешивая с хвойной, или создают специализированные предприятия по выработке полуфабрикатов из листовой древесины.

### 2.1.2. Физические свойства древесины

Из физических свойств древесины особое значение при ее переработке в целлюлозно-бумажном производстве имеют влажность и плотность.

Под влажностью древесины понимают содержание в ней воды, выраженное в процентах по отношению к массе абсолютно сухой древесины (абсолютная влажность) или по отношению к массе влажной древесины (относительная влажность). В практике целлюлозного производства чаще пользуются относительной влажностью. Для пересчета относительной влажности  $W_{отн}$  на абсолютную  $W_{абс}$ , или наоборот, пользуются следующими соотношениями:

$$W_{отн} = \frac{100 \cdot W_{абс}}{100 + W_{абс}} \quad \text{и} \quad W_{абс} = \frac{100 \cdot W_{отн}}{100 - W_{отн}}.$$

Влажность растущего дерева зависит от его породы, условий произрастания и времени года. В среднем она несколько выше для хвойных пород, чем для лиственных, и составляет для первых 54—61% и для вторых 45—53%. У хвойных пород влажность в центральной части ствола существенно ниже, чем в заболонной. Неравномерно распределена влага и по высоте ствола.

Конечная сухость, которой может достигнуть древесина в естественных условиях сушки, отвечающая так называемому воздушносыхому состоянию, зависит от температуры и относительной влажности воздуха. Для северных районов воздушносыхому состоянию отвечает влажность древесины около 20—25%.

При высыхании из древесины вначале удаляется вода, заключенная в полостях клеток, а затем уже вода, пропитывающая стенки клеток. При этом вода начинает удаляться медленнее с того момента, когда содержание влаги составит около 30% от абсолютно сухой древесины, или приблизительно при 23% относительной влажности. Этот момент перехода, когда древесина содержит лишь гигроскопическую влагу, называется точкой насыщения волокна. Начиная с этой точки, удаление влаги из древесины сопровождается усадкой (усушкой), т. е. уменьшением объема древесины вследствие сжатия и коробления в различных направлениях, достигая 7—10% в тангенциальном направлении, 2—5% в радиальном и составляя всего 0,1—0,2% в направлении волокон. Общее сокращение объема, или объемная усадка, при высыхании древесины от свежесрубленного до абсолютно сухого состояния для ели, сосны и пихты колеблется от 8 до 13%.

Различают два понятия плотности древесины: плотность древесины как физического тела и плотность собственно древесного вещества. Древесина состоит из разных структурных элементов, соединенных в пористую ткань, полости которой заполнены частично водой, частично воздухом. При этом лишь относительно небольшая часть объема древесины приходится на долю древесного вещества, объем которого для разных пород составляет 20—50% общего объема (для ели около 30%). Для абсолютно сухой древесины может быть легко установлена весьма простая зависимость между объемом пор и плотностью:

$$V_{\text{пор}} = 100 \cdot \left(1 - \frac{m}{d}\right) \text{ или } m = d \cdot \left(1 - \frac{V_{\text{пор}}}{100}\right),$$

где  $V_{\text{пор}}$  — объем пор, % от объема древесины;  $m$  — плотность абсолютно сухой древесины, г/см<sup>3</sup>;  $d$  — плотность древесного вещества, г/см<sup>3</sup>.

Плотность вещества древесины почти не зависит от породы дерева и может быть принята за постоянную величину, равную с достаточным для практики приближением 1,5, а точнее

1,54 г/см<sup>3</sup>. Плотность абсолютно сухой древесины зависит исключительно от объема пор, т. е. от того, какая часть объема в куске древесины той или иной породы занята веществом древесины и какая часть его приходится на пустоты, каналы, поры и пр. Например, для ели в абсолютно сухом состоянии можно принять  $m = 0,435$  г/см<sup>3</sup>. Тогда объем пор составит:

$$V_{\text{пор}} = 100 \cdot \left(1 - \frac{0,435}{1,54}\right) = 72\%.$$

Плотность влажной древесины зависит не только от плотности строения, но и от влажности; следовательно, чтобы можно было сравнивать между собой образцы древесины по плотности, необходимо привести их к одной и той же влажности. С этой точки зрения, наиболее удобно пользоваться плотностью древесины в абсолютно сухом состоянии. Однако вместе с увеличением массы до достижения точки насыщения волокна будет возрастать вследствие набухания и объем древесины. Отсюда следует, что количество древесного вещества, заключенное в единице объема влажной древесины, или так называемая условная плотность, выражаемая обычно в килограммах на кубический метр (или в г/см<sup>3</sup>), не может совпадать с плотностью абсолютно сухой древесины, а всегда будет меньше ее.

На основании средней усадки можно вычислить содержание древесного вещества в 1 м<sup>3</sup> плотной древесины разной влажности в зависимости от плотности древесины в абсолютно сухом состоянии (табл. 3).

Таблица 3

Абсолютная влажность, %	Содержание абсолютно сухого древесного вещества, кг в 1 м <sup>3</sup> плотной древесины (условная плотность), при плотности в абсолютно сухом состоянии, г/см <sup>3</sup>											
	0,46	0,45	0,44	0,43	0,42	0,41	0,40	0,39	0,38	0,37	0,36	
0	460	450	440	430	420	410	400	390	380	370	360	
5	446	437	427	418	408	399	389	380	371	361	351	
10	435	426	417	407	398	389	380	370	362	352	343	
15	427	418	410	401	391	382	373	365	356	347	337	
20	421	412	403	394	386	379	369	360	351	343	334	
25	418	409	400	391	383	374	366	357	348	340	331	
30	416	407	398	389	381	372	364	355	346	338	329	
35	416	407	398	389	381	372	364	355	346	338	329	
40	416	407	398	389	381	372	364	355	346	338	329	

Если принять для ели во влажном состоянии условную плотность  $m = 0,389$  г/см<sup>3</sup>, то объем пор составит

$$V_{\text{пор}} = 100 \cdot \left(1 - \frac{0,389}{1,54}\right) = 75\%.$$

При полном насыщении пор водой влажность еловой древесины будет равна

$$W_{\text{абс}} = \frac{75 \cdot 1,0}{25 \cdot 1,54} \cdot 100 = 195\% \text{ и } W_{\text{отн}} = \\ = \frac{195}{100 + 195} \cdot 100 = 66\% .$$

Плотность древесины хвойных пород повышается с увеличением процентного содержания поздней древесины, так как плотность поздней древесины почти в 3 раза превышает плотность ранней [7, с. 110]. Например, для сосны получены следующие цифры:

Процент поздней древесины . . . . .	21	25	28	32	38	44
Плотность, г/см <sup>3</sup> . . . . .	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65

В пределах одного и того же ствола наблюдается падение плотности от основания к вершине, достигающее максимума на некоторой определенной высоте, после чего плотность снова несколько возрастает. Замечается довольно значительная разница в плотности и по поперечному сечению ствола, причем у большинства пород плотность уменьшается от центра к периферии.

На основании сопоставления многочисленных литературных и практических данных средняя плотность древесины разных пород в абсолютно сухом состоянии для лесных областей СССР может быть принята приблизительно равной (г/см<sup>3</sup>): для ели — 0,435, сосны — 0,47, пихты — 0,38, лиственницы — 0,65, осины — 0,43, березы — 0,60, бука — 0,66 и для быстрорастущих тополей — от 0,36 до 0,425. В отдельных случаях возможны отступления от этих цифр на 15—20% и более в обе стороны.

### 2.1.3. Балансы и требования к их качеству

Под балансами понимают хвойную и лиственную древесину из стволов толщиной в верхнем отрубе 60—240 мм, что отвечает приблизительно возрасту 50—200 лет. В Советском Союзе согласно действующим ГОСТ 9463—72 (Лесоматериалы круглые хвойных пород) и 9462—71 (Лесоматериалы круглые лиственных пород. Размеры и технические требования) существует градация балансов для выработки целлюлозы и древесной массы, приведенная в табл. 4.

Бревна, полученные из срубленных в лесу деревьев, доставляются на нижние склады, обычно расположенные по берегам сплавных рек или озер, и иногда здесь распиливаются и окоряются. Окорка чаще производится грубая, предварительная, так называемая топорная или «с продоразживанием» и очень редко — полная, чистая. Согласно ГОСТу окоренными должны поставляться балансы для производства вискозной целлюлозы.

Весной, после вскрытия рек, заготовленную древесину сплавают по водным путям к месту назначения моём или россыпью в пучках, плотях или баржах. В последнее время все чаще для доставки балансов на предприятия пользуются железнодорожным, а за рубежом частично автомобильным транспортом.

Назначение балансов	Длина, м	Толщина, см	Породы древесины	Сорт
1. Для вискозной целлюлозы	1,2; 1,5; 2,0 и кратные им	12—24	Ель, сосна	2-й и бессортные
2. Для сульфитной целлюлозы и белой древесной массы	0,75; 1,0; 1,1; 1,2; 1,25; 2,0; 2,2; 2,5 и кратные им	6—18	Ель, пихта	2, 3-й и бессортные
3. Для сульфатной целлюлозы, полуцеллюлозы и химической древесной массы	0,75; 1,0; 1,1; 1,2; 1,25; 2,0; 2,2; 2,5 и кратные им	6—18	Все хвойные породы	2, 3, 4-й и бессортные
4. Для сульфитной целлюлозы	0,75; 1,1; 1,2; 1,25 и кратные им	8—24	Осина, тополь, ольха, бук, береза	2, 3-й и бессортные
5. Для сульфатной целлюлозы, полуцеллюлозы и химической древесной массы	0,75; 1,1; 1,2; 1,25 и кратные им	8—24	Осина, тополь, ольха, бук, береза	3, 4-й и бессортные

Примечание. Бессортными называются мелкие балансы (толщиной 5—13 см); по качественным признакам они приравниваются к второму-третьему сорту.

Оценка качества прибывшей на предприятие древесины при приемке ее от заготовительных организаций и биржевого хозяйства имеет исключительно важное значение, так как качество балансов — один из существенных факторов в производстве целлюлозы и древесной массы. В основном эта оценка может быть произведена по данным предварительного осмотра балансов, по наружным их признакам. К таким признакам относятся ширина годичных слоев, сучковатость, прямизна и округлость ствола, пороки в виде наружных повреждений и гнили в большей или меньшей стадии развития.

Ширина годичных колец может служить косвенным указанием на плотность древесины. Следует, вообще говоря, ожидать, что расход балансов с широкими годичными кольцами на 1 т целлюлозы и древесной массы будет больше, чем узкослойных, с большим процентом поздней древесины. В отечественной практике к широкослойной древесине относят балансы с относительно небольшой шириной годичного кольца, начиная от 2,5 мм и выше, к среднеслойной — от 1 до 2,5 мм и к узкослойной — от 1 мм и меньше [8].

Сучки состоят из плотной древесной ткани темного цвета (плотность около 0,7 г/см<sup>3</sup>) и содержат большое количество смолы. В обессмоленных сучках содержится около 33% лигнина, 30% клетчатки и 32—33% гемицеллюлоз; волокна их коротки (около 1 мм) и грубы. Сучки при варке не провариваются и могут быть удалены из целлюлозной массы при сортировании. Однако часть волокон с поверхности размягченного сучка все же отделяется и засоряет целлюлозу мелкой кострой. Сучковатость вызывает затруднения при очистке балансов от коры и повышает расход энергии при дефибрировании. В балансах 2-го сорта толщиной 14—24 см не допускаются сучки толще 30 мм, а в балансах 3-го сорта — толще 60—80 мм.

Кроме наружных, выступающих на поверхности бревна сучков, число которых можно подсчитать, всегда имеется некоторое число сучков внутренних, заросших здоровой древесиной и снаружи незаметных [9, с. 10]. Отмерший сучок часто бывает поражен гнилью и продолжает гнить внутри ствола, заражая соседние слои древесины. Такой сучок называется табачным и является одним из самых нежелательных пороков для сульфитцеллюлозного производства.

Табачные сучки в хвойных балансах 2-го и 3-го сортов не допускаются, а в балансах 4-го сорта ограничиваются числом не более двух на 1 м длины и размером не более 50 мм.

Прямизна и округлость ствола являются косвенными показателями здоровой древесины. Наоборот, кривизна или овальность ствола могут быть причиной неравномерных структуры и свойств волокон. Замечено, что выход целлюлозы из деревьев с искривленным стволом несколько меньше, а качество ее хуже, чем из прямоствольной древесины [11]. Кривизна ствола, помимо того, затрудняет окорку и дефибрирование. ГОСТ допускает кривизну для 2, 3, 4-го сортов лишь в пределах стрелы прогиба от 1 до 3 см на 1 м для односторонней и вдвое меньше — для разносторонней кривизны.

Эксцентричная, овальная в сечении форма ствола сопровождается обычно кривью. Кривь представляет собой утолщение поздней части годовичных слоев с повышенной плотностью; на торце бревна она выступает в виде отдельных пятен, захватывающих ряд годовичных слоев. Содержание лигнина в кривь значительно выше, чем в здоровой древесине, и достигает у хвойных пород 35% и больше вместо 28—29%. Вследствие высокой плотности кривь плохо пропитывается варочным раствором, увеличивая количество неперевара, и дает более мелкое и грубое волокно низкого качества, ухудшающее механические свойства целлюлозы. Однако по действующему ГОСТу кривь допускается.

Некоторые другие пороки, нарушающие нормальную структуру (косослой, свилеватость, волнистость годовичных колец и пр.), существенного значения для целлюлозного производства не имеют и не относятся к числу пороков, понижающих качество балансов.

Не имеют существенного значения и такие пороки, как трещины и щели, которые нарушают целостность ствола, но не изменяют свойств древесины. Некоторые из них сопровождаются усиленным образованием смолы, выступающей снаружи в виде скоплений, которые, однако, легко могут быть удалены. Смоляной рак по ГОСТу не допускается для балансов 2-го сорта и допускается для балансов 3-го и 4-го сортов. Засмолок допускается для балансов всех сортов. К этой же группе относятся повреждения, причиняемые насекомыми и их личинками. Довольно часто встречающийся короед оставляет поверхностное повреждение древесины в виде неглубоких извилистых бороздок, не оказывающих влияния на качество целлюлозы. Более нежелательна червоточина, представляющая собой распространяющиеся в толще древесины ходы, нередко заполненные грязью и способствующие проникновению грибных заболеваний, вследствие чего по ГОСТу червоточина относится к недопустимым для балансов 2-го сорта порокам. Совершенно недопустимым пороком балансов является поверхностная обгорелость, даже в малом количестве, так как частички угля совершенно не подвергаются действию варочных растворов и сильно повышают сорность массы.

Очень опасными пороками являются гнили и грибные образования. Виды гнилей весьма разнообразны, и дерево поражается ими и на корню и в срубленном виде при хранении. Образование гнили вызывается жизнедеятельностью грибов, которые относятся к простейшим растительным организмам. Часть грибов питается содержимым растительных клеток (деревоокрашивающие грибы), тогда как другая разрушает самые стенки клеток (дереворазрушающие грибы). Есть также грибы, разрушительное действие которых направляется преимущественно на лигнин или на клетчатку. Заражению дерева и развитию гнили способствуют оптимальные условия температуры (20—35° С) и влажности (30—50%). Влияние гнили на качество и выход целлюлозы неодинаково в зависимости от вида гнили и стадии ее развития [10].

К видам гнили, наиболее распространенным на складах балансов, относится синевая, вызываемая грибами *Cerastomella pilifera*, которые принадлежат к классу грибов, питающихся содержимым клеток. Синевая существенно не понижает качества древесины и может быть отнесена к допустимым порокам. Техническими нормами поверхностная синевая допускается в виде отдельных пятен по торцу бревна.

К довольно распространенным видам гнили относится также красная



гниль, возникающая на растущем дереве и вызываемая грибом *Trametes pini*. Она проявляется на торце в виде красно-бурых пятен, а на продольном разрезе — в виде полос. Развитие этой гнили прекращается после того, как дерево свалено. Имеется и другая разновидность красной гнили, называемая сухой гнилью (гриб *Polyporus variegatus*), способная развиваться и на срубленном дереве. С развитием гнили древесина делается сухой и распадается на кубики. Такое же разрушение ткани в конечной стадии развития производит и бурая гниль, вызываемая грибом *Polyporus borealis*. Эти гнили наиболее часто встречаются у сосны и ели. Древесина лиственницы чаще поражается бурыми гнилями типа *Fomes officinalis* и *Stereum abietinum*. В начальной стадии поражения древесины гнилью центральная часть ствола приобретает бурю окраску, и в этой стадии гниль не представляет опасности. В конечной стадии в древесине образуются пустоты и трещины, заполненные белыми пленками грибицы, а сердцевина ствола делается «ситовой» [7, с. 259]. Подобные пороки являются недопустимыми.

У лиственных пород — березы и, особенно, осины часто развиваются бурые гнили типа *Fomes igniarius*, а также мраморная гниль *Fomes fomentarius*, поражающие центральную часть ствола. Первая стадия этой гнили может допускаться при производстве полуцеллюлозы или сульфатной целлюлозы. Конечная стадия, когда цвет гнили становится желтовато-белым или мраморно-белым с темными линиями и развивается трухлявость, не должна допускаться, так как при этом падает не только выход целлюлозы, но и ее механические качества.

Согласно ГОСТ 9463 — 72 и 9462 — 71 пороки, вызываемые действием грибов, разделяются на следующие группы: внутренняя краснина, внутренняя гниль (ситовая и трухлявая) и дупло, заболонная краснина и заболонная гниль, наружная трухлявая гниль, синева, кофейная темнина (только у хвойных), задыхание и мрамор (только у лиственных). Для определения пороков пользуются ГОСТ 2140 — 71 «Древесина. Пороки».

Из числа пороков, вызываемых грибами, при выработке вискозной целлюлозы и белой древесной массы допускаются пороки, выражающиеся только в изменении окраски древесины (синева, краснина, начальная стадия бурой гнили). Балансы, имеющие отчетливые признаки развивающейся гнили, используются для производства сульфатной целлюлозы, химической древесной массы и полуцеллюлозы.

Таким образом, по наружному виду балансов можно составить достаточно точное представление об их качестве и пригодности для производства целлюлозы того или иного назначения [12, с. 9]. При необходимости эта оценка может быть дополнена с помощью методов лабораторного анализа.

В последние годы во всех странах усилилась тенденция поставки целлюлозно-бумажным предприятиям тонкомерных балансов диаметром 5—6 см. При переработке такой древесины производительность оборудования снижается в 2—3 раза, а расходы соответственно возрастают [13].

### 2.1.4. Технологические дрова и древесные отходы

Кроме балансовой древесины в качестве сырья для производства целлюлозно-бумажной продукции все в большем количестве используются так называемые технологические дрова и различные древесные отходы, получающиеся в лесопильной, деревообрабатывающей и лесной промышленности.

Под технологическими дровами понимают дровяную древесину, преимущественно лиственных пород, поставля-

мую целлюлозно-бумажным предприятиям по особым техническим условиям. В Советском Союзе действуют ТУ 13-01-06—66. Согласно этим условиям технологические дрова могут поставляться в колотом виде, что практически делает невозможной их окорку. В связи с этим технологические дрова могут использоваться только для варки по сульфатному способу — на полуцеллюлозу и целлюлозу различного назначения. Технологические дрова, предназначенные для сульфатцеллюлозного производства, являются самым дешевым видом сырья: оптовая цена их на 30—35% ниже, чем балансов 2—3-го сортов. Поэтому использование дровяной древесины экономически выгодно, хотя и связано с некоторым ухудшением качества продукции и известными технологическими затруднениями.

Дровяная древесина как лиственных, так и хвойных пород, применяемая для технологических целей, отличается от балансовой высоким содержанием разнообразных гнилей, большей кривизной, сильной сучковатостью и разнообразием размеров. Кроме того, дровяная древесина практически не сортируется по породам при поставке. Щепа из дровяной древесины сильно засорена корой и гнилью и требует применения особых методов для ее «облагораживания», которые еще недостаточно разработаны.

Лесопильные отходы — горбыли и рейки — представляют собой периферическую часть ствола деловых пиловочных бревен и состоят практически нацело из заболонной древесины хвойных пород — сосны и ели. Заболонная древесина отличается от ядровой значительно более высокой влажностью, меньшей плотностью, несколько меньшим содержанием экстрактивных веществ, в частности смолы, и несколько более высоким содержанием целлюлозы и лигнина [6, с. 84]. У сосны, кроме того, заболонная часть ствола почти не содержит фенольных веществ, что делает практически возможной варку лесопильных отходов по сульфитному способу.

В настоящее время лесопильные отходы поставляются на предприятия целлюлозно-бумажной промышленности главным образом в виде готовой технологической щепы (см. главу 3). Точно так же в виде технологической щепы используются отходы деревообработки в ающих предприятий — фанерных, мебельных, катушечных, тарных, столярных, домостроительных и других фабрик и цехов. По своему породному составу эти отходы представляют собой чаще всего лиственную или смешанную хвойно-лиственную древесину. Щепа из отходов деревообработки очень неравномерна по размерам, но с достаточным успехом может применяться для производства полуцеллюлозы, химической древесной массы и сульфатной целлюлозы разного назначения и в большинстве случаев пригодна также для получения бисульфитной и сульфитной целлюлозы.

Кроме щепы из отходов лесопиления и деревообработки для

производства полуцеллюлозы и низкосортной сульфатной целлюлозы начинают применять щепу из лесосечных отходов и тонкомерной древесины (толщиной 3—5 см), получаемой при рубках ухода на лесосеках [14]. По техническим условиям РТУ 677—60 эта щепка должна содержать: крупной щепы (более 30 мм) не более 5%, нормальной (15—30 мм) не менее 60%, мелкой (5—15 мм) не более 30%, опилок не более 5%, коры не более 3%. Фактически щепка из лесосечных отходов содержит очень много мелких сучьев, хвой, коры и мелкого сора; выход сульфатной и бисульфитной целлюлозы и полуцеллюлозы из этого сырья получается пониженный, а механические показатели качества значительно хуже, чем соответствующих полуфабрикатов из нормальной щепы [15, с. 11].

В последнее время за рубежом в качестве сырья для получения сульфатной целлюлозы в непрерывных варочных установках стали использовать опилки хвойных пород [16]. Получаемая целлюлоза по механической прочности близка к сульфатной целлюлозе из лиственных пород древесины, но выход ее из древесины ниже нормального примерно на 5%. В связи с внедрением в практику лесопильного производства пил специального профиля, дающих крупные опилки в форме стружки, опилки могут стать значительным источником древесного сырья для получения целлюлозы.

### 2.1.5. Учет древесины

Большое значение при приемке древесины на склад имеет правильный количественный ее учет. Древесина повсеместно учитывается в объемной мере и количество ее выражается в кубических метрах. При этом различают кубические метры складочной древесины и плотной древесины, между которыми существует следующее соотношение:  $1 \text{ м}^3$  складочной древесины =  $0,72 \text{ м}^3$  плотной древесины, или  $1 \text{ м}^3$  плотной древесины =  $1,4 \text{ м}^3$  складочной древесины.

В кубических метрах складочной древесины выражают общий объем штабеля, а в кубических метрах плотной древесины — объем, занятый древесиной. Щепу учитывают также в кубических метрах, причем округленно принимают, что  $1 \text{ м}^3$  щепы =  $0,5 \text{ м}^3$  складочной древесины =  $0,33 \text{ м}^3$  плотной древесины.

Как будет видно из дальнейшего изложения, на практике применяют разнообразные способы укладки древесины на лесных биржах, и количество древесины, действительно заключенное в единице складочного объема, может значительно изменяться. Поэтому правильнее учитывать количество плотной древесины.

В тех случаях, когда практически невозможно уложить древесину в правильные штабеля и определить количество древе-

сины непосредственным обмером, прибегают к другим способам учета. На многих предприятиях применяют автоматические штучные счетчики бревен, устанавливаемые на транспортных механизмах. Длину и диаметр бревен при этом определяют как средние величины из многих замеров или же эти размеры отмечает счетчик [17, с. 375]. Например, счетчик типа СМ (системы Морозова) регистрирует диаметр каждого бревна при прохождении его по поперечному транспортеру и отмечает число прошедших бревен. Автоматический счетчик системы Дунаева, устанавливаемый на продольном транспортере, с помощью прижимаемой к бревну пары роликов фиксирует диаметр бревна и его длину и подсчитывает кубатуру. Несколько более сложное устройство имеет фотоэлектрический автокубатурник типа КИС, действие которого основано на преобразовании в электрические сигналы световых импульсов, возникающих при вращении двухкодовых дисков; частота вращения одного диска пропорциональна длине, а второго — диаметру бревна. Прибор рассчитан на обмер бревен диаметром от 10 до 70 см, транспортируемых цепными транспортерами со скоростью до 1 м/с.

На некоторых предприятиях у нас и за рубежом используется простой способ измерения кубатуры пачки бревен кратковременным погружением ее в бассейн с водой, снабженный измерительной трубкой, указывающей высоту уровня воды. Этот метод особенно удобен при работе кранов.

Предложен также метод учета древесины, основанный на измерении архимедовой силы, выталкивающей бревно при погружении его в воду, однако практического применения этот метод пока не получил.

### 2.1.6. Общая схема подготовки древесины

Заготовленная в лесу балансовая древесина доставляется на целлюлозно-бумажный комбинат или водным путем, или по железной дороге в крытых вагонах (коротье) и на открытых платформах (длинник). Наиболее дешевым видом транспорта является сплав древесины по рекам и озерам в виде плотов, буксируемых катерами, или самосплавных, иногда в пучках, а также в баржах (коротье) или реже молам, т. е. россыпью по несудоходным рекам.

Сезонность водной доставки при относительно кратковременном сплавом периоде создает необходимость хранить на предприятии большие массы балансового сырья, вследствие чего обслуживающие выгрузку механизмы бывают загружены неравномерно: в течение 120—140 дней, обычно составляющих продолжительность приплава, им приходится поднимать с воды количество балансов, отвечающее полной годовой потребности комбината. Иногда часть приплавленной на предприятие древесины хранится на воде, что позволяет несколько удлинить период вы-

грузки, используя для нее время между таянием льда на рейде предприятия и началом приплава.

При современных масштабах производства целлюлозно-бумажные предприятия потребляют в год сотни тысяч, а иногда и миллионы кубических метров древесины. Практически справиться с выгрузкой и укладкой этих масс балансов и дров можно лишь при высокой степени механизации и весьма совершенной организации биржевого хозяйства.

На бирже производятся выгрузка древесины с воды или из железнодорожных вагонов, распределение и укладка материала на биржевой площадке, хранение и подача в производство. Дальнейшие операции по подготовке заготовленной древесины к процессу варки целлюлозы или полуцеллюлозы заключаются в распиловке, окорке, рубке балансов в щепу, сортировке и дополнительном измельчении крупной щепы. Эти операции выполняются в древесном отделе. Распиловка и окорка — полная или частичная — нередко проводятся на бирже, до поступления древесины в древесный отдел, и непосредственно комбинируются в этом случае с собственно биржевыми операциями.

Подготовка древесины для древесномассного производства ограничивается ее распиловкой и окоркой, если белая, бурая или химическая древесная масса производится из балансов. При производстве белой или химической древесной массы из щепы подготовка древесины аналогична подготовке древесины для целлюлозного производства.

В настоящее время применяют два основных метода хранения древесины на лесных биржах: штабельный (преимущественно в виде длинника) и кучевой (в виде коротких чураков). Третьим методом хранения является хранение балансов на воде, но этот метод, требующий наличия спокойной и неглубокой акватории, не получил широкого распространения.

При снабжении предприятий готовой технологической щепой отпадают операции распиловки, окорки и рубки балансов, а иногда и сортировки щепы и хранение древесины, естественно, производится в виде щепы (см. главу 3).

## **2.2. МЕХАНИЗМЫ ДЛЯ ВЫГРУЗКИ, ТРАНСПОРТИРОВКИ И УКЛАДКИ БАЛАНСОВ**

### **2.2.1. Поперечные и продольные лесотранспортеры**

Наиболее простыми механизмами для выгрузки из воды и транспортировки балансов для укладки в штабеля являются приводные лебедки различных типов [17, с. 137], в том числе устанавливаемые на машинных башнях — так называемые лопари, а также штабельные элеваторы. Лопари и штабельные элеваторы применяются на старых и небольших предприятиях для подъема балансов с воды и раскатки их в штабеля с рядовой

укладкой бревен [1, с. 32]. Относительно большее применение имеют поперечные и продольные лесотранспортеры.

Поперечный лесотранспортер служит для подъема бревен с воды на берег.

Поперечные лесотранспортеры могут быть стационарными и передвижными. В последнем случае их монтируют на платформе на железнодорожном ходу или пристраивают к подвижной башне кабельного крана, передвигающейся по рельсам вдоль берега (см. ниже). Угол наклона обычно составляет 20—40°. Число цепей зависит от диаметра и длины бревен.

Производительность поперечного лесотранспортера можно определить по формуле ( $m^3$  плотной древесины в час)

$$Q = 3600 \cdot \frac{\omega V_{бр}}{a} \varphi,$$

где  $\omega$  — скорость цепей, м/с;  $V_{бр}$  — средний объем бревен,  $m^3$ ;  $a$  — расстояние между захватами, м;  $\varphi$  — коэффициент использования, равный примерно 0,5—0,6.

Расстояние между захватами составляет от 1,2 до 1,4 м, скорость цепей 0,4—0,5 м/с. В связи с этим производительность лесотранспортера весьма значительна и, в зависимости от толщины и длины бревен, достигает 100—200  $m^3$  плотной древесины в час.

Различают два основных типа лесотранспортеров: транспортеры шарнирно-подвесного типа и транспортеры с постоянным углом наклона, смонтированные на металлической или деревянной раме.

Примером лесотранспортера подвесного типа может служить четырехцепной поперечный транспортер с цепями легкого типа, движущимися по роликам (рис. 2). Транспортер смонтирован на железной ферме, верхний конец которой укреплен шарнирно, а нижний подвешен к металлической укосине, опирающейся концами на бетонные фундаменты и поддерживаемой в наклонном положении с помощью натяжных канатов. В зависимости от уровня воды в реке подъем и опускание транспортера производят с помощью перекинутых через блоки тросов и установленных на берегу лебедок.

Транспортеры с постоянным углом наклона чаще встречаются на биржах кучевого хранения. Транспортер имеет три цепи с фасонными крючьями. Каждая из транспортерных цепей смонтирована на стальной раме, состоящей из отдельных звеньев; при изменении уровня реки добавляют или уменьшают число звеньев рамы, соответственно наращивая или убавляя длину транспортерных цепей.

Продольный транспортер предназначен для выгрузки из воды коротыя и длинника (рис. 3). На калиброванной цепи из круглого железа (диаметром 10—25 мм) на расстоянии примерно 1,5 м друг от друга прикреплены ползушки или поперечины на роликах. Чтобы поднимаемые с воды бревна не скользили, ползушки снабжены шипами, а угол подъема наклонной

части не превышает 25—30°. Ввиду возможных колебаний уровня воды в реке концевую часть наклонной ветви («хобот») часто делают подвесной, вращающейся на шарнире, что позволяет поднимать или опускать хобот при изменении уровня реки. Скорость движения цепи от 0,5 до 1 м/с. Длина транспортера

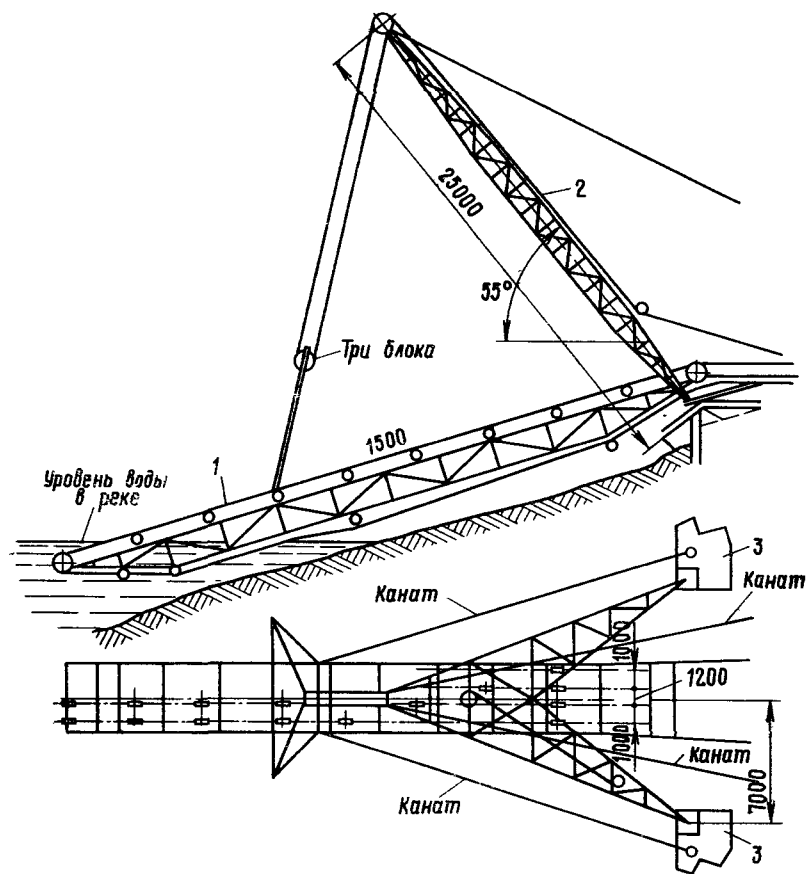


Рис 2 Поперечный лесотранспортер подвесного типа:  
1 — ферма; 2 — укосина; 3 — фундаментные опоры

может быть произвольно велика. Однако при очень большой длине целесообразно разбить транспортер на отдельные секции длиной не больше 150—200 м, снабжая каждую самостоятельной станцией с двигателем.

Поднимаемые с воды бревна движутся в продольном направлении по транспортеру и могут быть сброшены в любой точке.

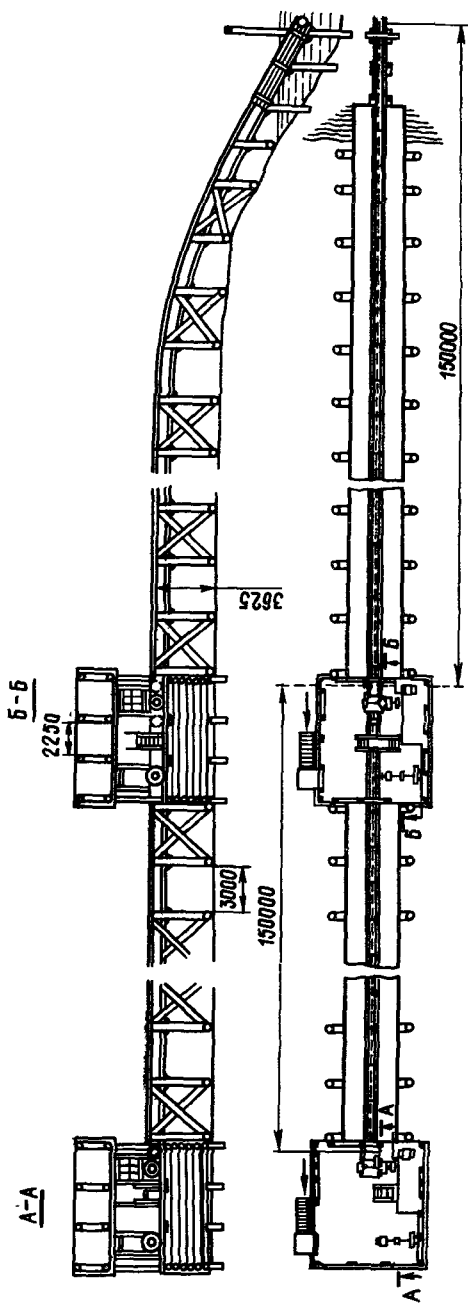


Рис. 3. Продольный лесотранспортер

Штабеля располагаются по обе стороны вдоль транспортера, перпендикулярно ему. Высота штабеля в головке зависит от высоты эстакады и составляет обычно 5—7 м. К хвосту транспортера высота штабеля при общей длине его 60—80 м снижается до 3—4 м.

Производительность продольного лесотранспортера можно подсчитать по формуле ( $m^3$  плотной древесины в час)

$$Q = 3600 \frac{\omega V_{бр} z}{l_{бр}} \varphi,$$

где  $l_{бр}$  — средняя длина бревен, м;  $z$  — число рядов одновременно транспортируемых бревен (остальные обозначения те же, что в формуле производительности поперечного лесотранспортера).

При коэффициенте использования  $\varphi = 0,6 \div 0,7$  практическая средняя производительность продольного лесотранспортера составляет 56—60  $m^3$  плотной древесины в час для длинника и 30—40  $m^3$  в час для коротья.

Продольный транспортер применяют на лесных складах при короткой береговой полосе.

На некоторых американских предприятиях продольные лесотранспортеры используют на кучевых биржах для выкладки куч коротья высотой 15—20 м. В этом случае лесотранспортер устанавливается на эстакаде, и балансы сбрасываются по обе стороны от нее по всей ее длине в беспорядочные кучи. Разгрузка куч происходит с использованием нижней ветви транспортера.



### 2.2.2. Рельсовый выгрузатель, или бремсберг

Для выгрузки пучков древесины из воды на предприятиях большой производительности применяют рельсовые выгрузатели, или так называемые бремсберги.

Рельсовый выгрузатель (рис. 4) представляет собой наклонный подъемник с канатной тягой, перемещающий пучки бревен на тележках по рельсовым путям [18, с. 26]. Тележку по наклонным путям спускают под воду и сбоку заводят в нее пучок бревен. При подъеме тележки пучок захватывается задней ее стенкой и удерживается на шарнирной платформе, опирающейся на раму тележки.

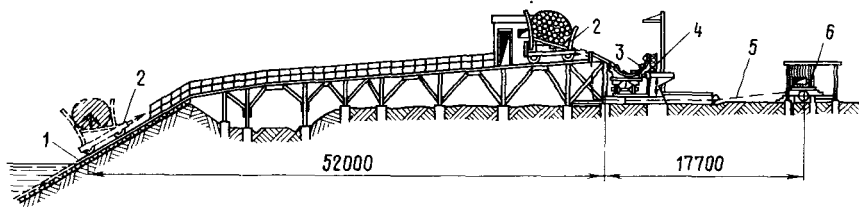


Рис. 4. Рельсовый выгрузатель для выгрузки древесины из воды в виде пучков:

1 — рельсовый путь; 2 — тележки; 3 — откатка; 4 — пружинные упоры; 5 — тяговый канат, 6 — лебедка

Когда тележка достигает верхнего конечного положения, привод лебедки, наматывающей на себя тяговый канат, автоматически переключается на минимальную скорость. Натяжением медленно движущегося каната платформа тележки поворачивается вокруг горизонтального шарнира и становится в наклонное положение, при котором пучок бревен сползает с тележки в приемную воронку подведенной рельсовой откатки. Тележки бремсбергов снабжаются ловителями, автоматически останавливающими тележку при обрыве каната.

При достаточно оперативном обслуживании тележка рельсового выгрузателя может совершить 9—10 поездок в час. Типовые выгрузатели в настоящее время строятся для крупных пучков древесины объемом 25—30 м<sup>3</sup>. Производительность их достигает в связи с этим 250—300 м<sup>3</sup> плотной древесины в час.

### 2.2.3. Стреловые и козловые краны

Стреловые краны могут быть с успехом применены на бирже балансов и дров при погрузке и разгрузке барж или железнодорожных платформ, разборке и выкладке штабелей, куч и т. п. Обычно их делают передвижными и с этой целью монтируют на платформах, установленных либо на железнодорожной тележке, либо на гусеничном или автомобильном шасси. Стационарные стреловые краны устанавливаются либо на портале,

рассчитанном на пропуск вагонов, либо на башенной конструкции. Грузоподъемность стреловых кранов колеблется в зависимости от вылета стрелы и давления на опоры. Для разгрузки последних и увеличения таким путем грузоподъемности крана иногда применяют вспомогательные выдвигные опоры — так называемые аутригеры. Для захвата пачки бревен к подъемному крюку крана подвешивают траверсу в виде железной штанги с крючьями по концам, на которые накидывают стропы из стального троса, охватывающие по концам пачку бревен.

При погрузке и разгрузке штабелей коротья пользуются автоматическим захватным приспособлением типа грейфера (рис. 5), схема действия которого ясна из рисунка. При раз-

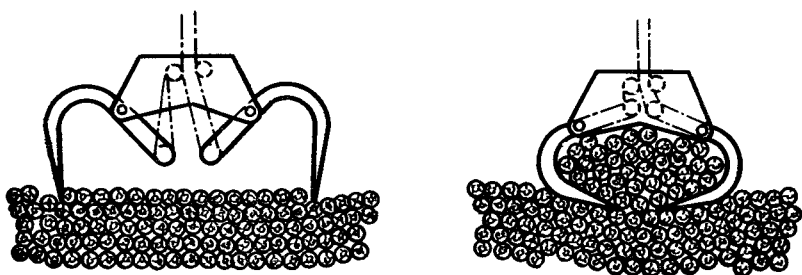


Рис. 5. Грейфер для захвата коротья

грузке куч балансового коротья применяют иногда грейфер типа «полип» с четырьмя захватными щупальцами, стягиваемыми при помощи канатного полиспафта.

Для привода передвижных стреловых кранов обычно используются двигатели внутреннего сгорания, для привода стационарных кранов — электродвигатели переменного тока.

Портальные краны (рис. 6) чаще всего применяются на речных причалах для разгрузки коротья из барж или для выгрузки длинника из железнодорожных платформ. Грейферы, изготавливаемые в настоящее время, позволяют захватывать до  $10 \text{ м}^3$  бревен длиной 6 м, обеспечивая производительность портальных кранов  $120\text{—}150 \text{ м}^3$  плотной древесины в час [19, с. 76]. В целлюлозно-бумажной промышленности применяют преимущественно грейферные и крюковые портальные краны типа КППГ и КППК грузоподъемностью 5, 10 и 15 т [18, с. 42]. Наибольший вылет стрелы у этих кранов составляет 30 м, наименьший 8 м. Скорость подъема груза равна  $0,85\text{—}1 \text{ м/с}$ , частота поворота 1,5 об/мин, скорость передвижения  $0,55 \text{ м/с}$ . На кране установлены несколько отдельных электродвигателей для подъема груза (мощностью  $125\text{—}160 \text{ кВт}$ ), поворота, изменения вылета и передвижения крана. Для обслуживания крана требу-

ется бригада из 3 человек. При вылете стрелы 30 м порталный кран с одного подкранового пути может выложить по три штабеля высотой 12 м с каждой стороны пути.

Башенные полноповоротные стреловые краны используют преимущественно для выгрузки балансов из подвижного железнодорожного состава и укладки их в штабеля на небольших биржах. Для крана типа БКСМ-14ПМ (рис. 7) продолжительность цикла выгрузки бревен из платформ с укладкой в штабель без поворота стрелы составляет 200 с, с поворотом

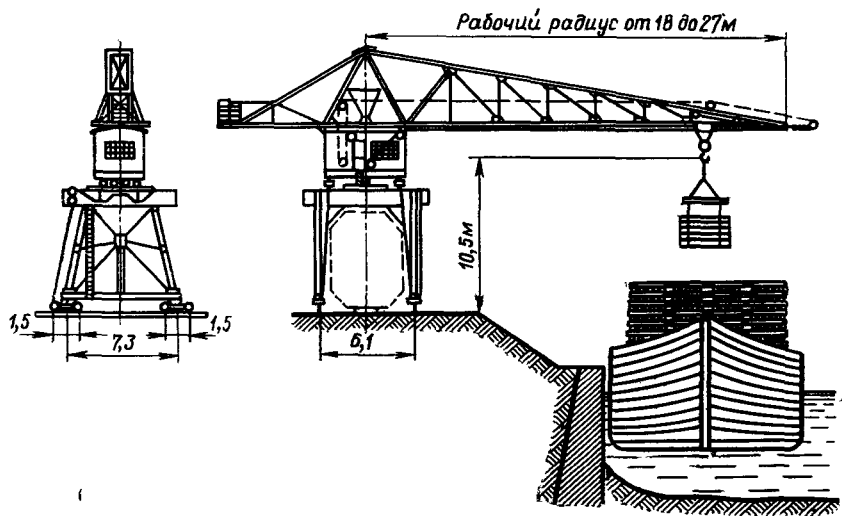


Рис. 6. Портальный поворотный кран

стрелы — 260 с. Производительность крана соответственно составит около 90 и 70 м<sup>3</sup> плотной древесины в час. Обслуживающая бригада состоит из 5 человек. Грузоподъемность этого крана равна 5 т, наибольший вылет стрелы 30 м, наибольшая высота подъема 16 м, скорость подъема и опускания груза 0,2 м/с, передвижения крана 0,4 м/с, суммарная мощность электродвигателей 38 кВт [18, с. 43].

Козловой кран представляет собой порталный кран на железнодорожном ходу с особенно высоким порталом, используемый для выкладки штабелей. Козловые краны изготавливаются бесконсольные и консольные; наличие консолей увеличивает обслуживаемую краном площадь.

Козловой кран, снабженный двумя выносными консолями и перемещаемой по ним грузовой тележкой, изображен на рис. 8. Выкладываемый штабель в этом случае размещают между ногами крана, перемещаемого вдоль оси штабеля по двум рельсам,

проложенным по обеим сторонам штабеля. Грузоподъемность кранов этого типа достигает 20 т; ширина и высота их портала соответствует ширине и высоте штабеля, обычная длина которого около 200 м, высота 12 м.

Грузоподъемность крана, показанного на рис. 8, 10 т, пролет портала 11 м, высота подъема около 15 м; масса 92 т. Скорость передвижения 2 м/с, скорость подъема груза 0,24 м/с и скорость движения тележки 0,4 м/с. При

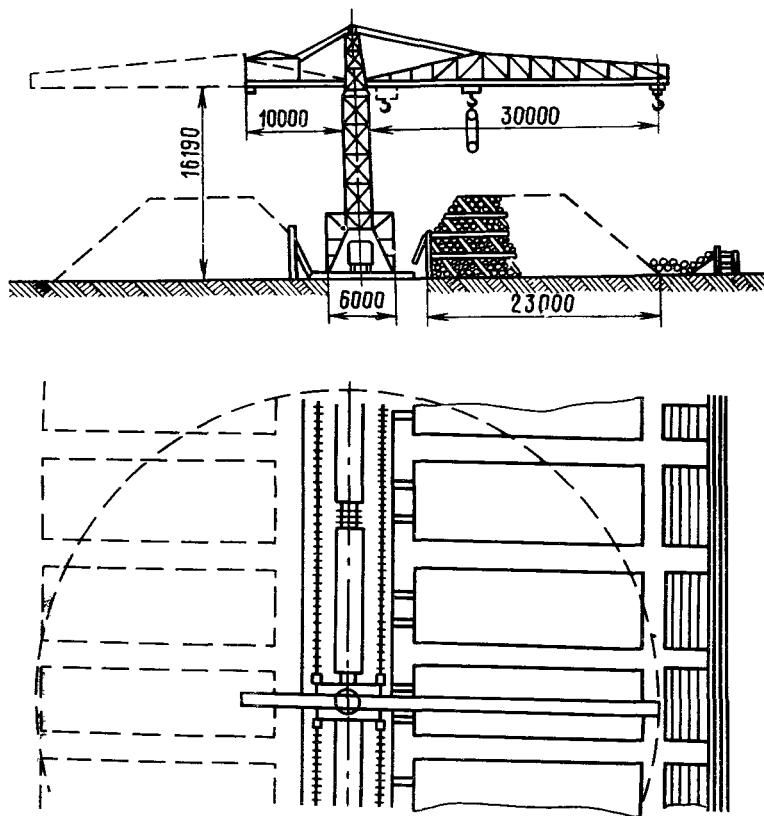


Рис. 7. Башенный кран типа БКСМ-14ПМ

надлежащей организации работы число рабочих циклов может составить от 10 до 12 в час и соответственно производительность крана будет около 120 м<sup>3</sup> плотной древесины в час. Кран оборудован электродвигателями мощностью (кВт): для подъема груза — 36; передвижения тележки — 3,5, передвижения крана — 36. Энергия к электродвигателям подается воздушным проводом (троллеем) и через рельс.

Бесконсольный кран в конструктивном отношении проще и легче, не имеет выносных консолей и передвижной тележки, но менее удобен в эксплуатации, так как разгружаемая

платформа должна находиться между опорами крана. Производительность этого крана на разгрузке железнодорожных платформ с укладкой бревен в штабеля — 100 м<sup>3</sup> плотной древесины в час, число обслуживающих рабочих — пять.

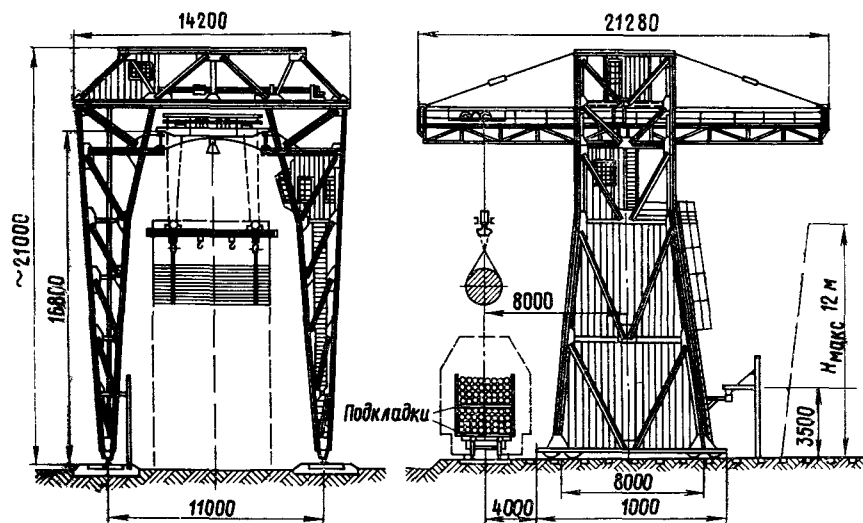


Рис. 8 Двухконсольный козловый кран грузоподъемностью 10 т

Прокладка подкрановых путей обходится относительно дорого; поэтому козловые краны более пригодны в тех случаях, когда запасы хранимой древесины невелики, например при круглогодичной доставке по железной дороге.

#### 2.2.4. Мостовые и кабельные краны

Кроме козловых кранов для перемещения балансов и укладки их в штабеля широко применяют на биржах крупных целлюлозно-бумажных предприятий, преимущественно при работе на длиннике, краны мостовые и кабельные.

По способу работы различают краны стационарные, радиальные и параллельные. У стационарных обе опорные башни неподвижны; их применяют главным образом для перегрузочных работ. У радиальных кранов одна опора неподвижная, а вторая перемещается по круговому пути. У параллельных кранов — обе башни передвигаются по подкрановым путям параллельно одна другой. Стационарный кран перекрывает лишь узкую полосу, расположенную непосредственно под ним, между башнями, и может выложить лишь один штабель. Радиальный кран обслуживает площадку, заключенную внутри сектора,

описываемого подвижной башней, выкладываемые им штабеля должны располагаться своими осями радиально. Параллельный кран обслуживает четырехугольную площадку, размеры которой определяются пролетом крана и длиной подкрановых путей. Штабеля в этом случае располагают перпендикулярно подкрановым путям.

Мостовой кран представляет собой металлическую ферму, опирающуюся на две или три опорные башни. Пролет крана, как правило, не превышает 100 м, лишь в исключительных случаях достигает 150 м. При больших размерах площадки устраивают двух- и трехпролетные краны. На рис. 9 изображена

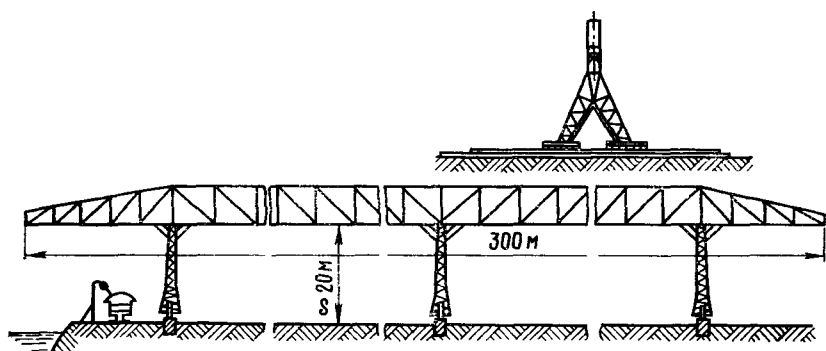


Рис. 9. Схема мостового двухпролетного крана

схема двухпролетного мостового крана с двумя выносными консолями с общей длиной фермы 300 м. По рабочей полке мостовой фермы передвигается тележка, снабженная подъемным блоком с грейфером или, чаще, траверсой. Краны строят различной грузоподъемности (от 3 до 9 т и более) и с разной высотой башен. Существенный недостаток их — значительная масса и высокая стоимость.

Вместо обычной ездовой тележки мостовой кран снабжается иногда поворотным стреловым краном, передвигающимся по ферме.

Мостовой кран, работающий на одном из отечественных предприятий, имеет длину пролета 100 м; он снабжен с обеих сторон консолями, каждая длиной по 13,5 м. Высота до нижней полки фермы составляет 17 м, высота штабеля до 12 м, длина 95 м. Скорость подъема груза 0,75 м/с, движения тележки 2,5 м/с, передвижения крана 0,1 м/с. Общая мощность обслуживающих кран электродвигателей 106 кВт, общая масса крана 290 т, производительность от 110 до 120 м<sup>3</sup> плотной древесины в час.

В последнее время на отечественных предприятиях получили распространение мостовые краны без опор, с малым пролетом (до 36 м), движущиеся по стационарным эстакадам высотой 15—18 м и служащие для выгрузки длинника из железнодорожных

ных полувагонов или с воды [19, с. 95]. Грузоподъемность этих кранов составляет 30 т, скорость подъема груза 0,5 м/с, передвижения тележки 0,6 м/с. Кран снабжен устройством для захвата и принудительного разворота пачки бревен объемом до 30 м<sup>3</sup> плотной древесины. Такие краны устанавливают для выгрузки балансов железнодорожной поставки в случае, если последняя производится наряду с выгрузкой балансов с воды бремсбергом. Кран выгружает пачки бревен из полувагонов и подает

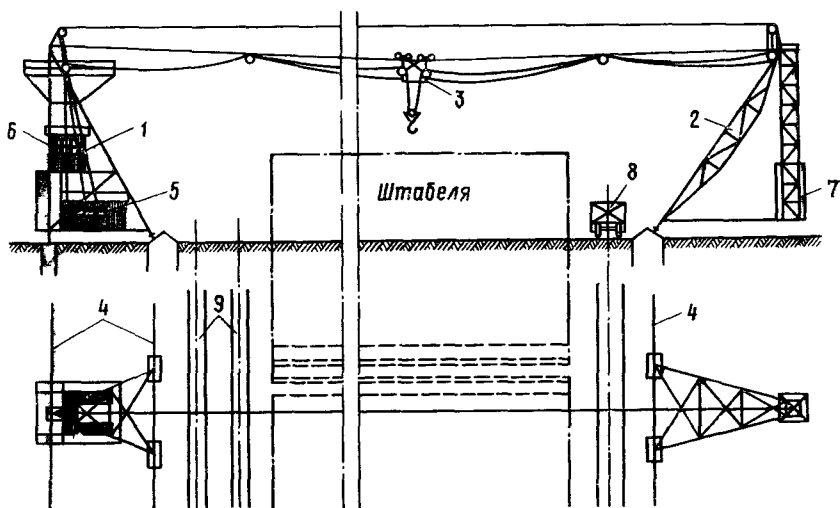


Рис. 10. Устройство кабельного крана с параллельным передвижением башен:

1 — машинная башня; 2 — противовесная башня; 3 — тележка с захватным приспособлением; 4 — подкрановые пути; 5 — лебедка; 6 — будка управления; 7 — противовес; 8 — вагонетка для подачи балансов к крану; 9 — транспортеры для подачи древесины на производство

их на вибрационный сортировочный стол или складывает во временные небольшие штабеля высотой 10—12 м, расположенные под краном поперек к железнодорожному пути. Производительность крана достигает 150—200 м<sup>3</sup> плотной древесины в час (5—6 рабочих циклов).

Кабельный кран (рис. 10) применяется очень широко. Он значительно легче мостового: при пролете 320 м и грузоподъемности 7,5 т масса металлических частей почти в 2 раза меньше, чем у мостового крана пролетом 100 м.

Тележка, снабженная захватным приспособлением, передвигается по ездовому канату — кабелю, натянутому между двумя башнями. На одной из них, машинной, установлены лебедки и сосредоточено все управление. Машинная башня при параллельной системе крана передвигается по двум рельсам, один из которых устанавливается наклонно. Вторая башня, в задней части

которой уложен бетонный груз, является противовесной. Она опирается лишь на один наклонно поставленный рельс и, стремясь опрокинуться, служит для натяжения ездового каната. Вследствие значительной массы тележки с грузом и самого кабеля (диаметр его около 50—60 мм) кабель имеет большое провисание, составляющее посредине от  $\frac{1}{20}$  до  $\frac{1}{25}$  длины пролета. У мощных современных кранов иногда устраивают два натяжных каната между башнями.

Для продольного перемещения тележки и для подъема груза служат тяговый и грузоподъемный канаты, схема присоединения которых показана на рис. 11.

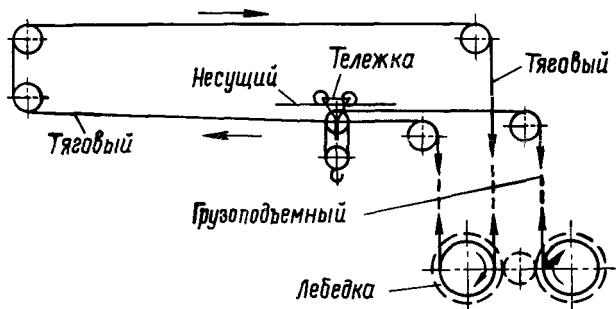


Рис. 11. Схема присоединения канатов кабельного крана

Величина пролета кабельного крана значительно больше, чем мостового. Известны кабельные краны с пролетом до 800 м; обычно же пролет бывает от 250 до 550 м. Для облегчения управления краном пульт снабжают индикаторной доской, на которой автоматически воспроизводятся перемещения тележки и груза. С этой же целью управление переносят иногда в кабину, прикрепляемую к тележке.

Высота штабелей для длинника составляет 12—15 м, а для коротыя, при укладке его в сдвоенные штабеля, 7—10 м. Обычно штабель выкладывают неодинаковой высоты по его длине: выше по концам и ниже в середине, где провисание кабеля имеет максимальную величину. Высота башен крана для длинника при указанной высоте штабелей составляет 30—40 м. Натяжная башня имеет большей частью несколько меньшую высоту. Грузоподъемность кабельных кранов колеблется обычно от 6 до 12 т (от 7 до 15 м<sup>3</sup> плотной древесины). Грузоподъемность наиболее мощных кранов достигает 20 т.

Кабельные краны вследствие их значительной производительности применяют на крупных складах, оборудованных для штабельного хранения древесины. Подкрановые пути располагают перпендикулярно или параллельно берегу. В первом случае



Таблица 5

Наименование показателей	Техническая характеристика кабельных кранов					
	с параллельным передвижением башен	с пристроенным лесотранспортом	с башней над водой	радиального	с двумя ездовыми канатами и пристроенным лесотранспортом	с двумя ездовыми канатами на башнях-опорах
Пролет крана, м . . . . .	320	320—500	500	568	300	500
Грузоподъемность, т . . . . .	6,0—7,5	7,0—7,5	7,5	7,5	10	20
Диаметр грузового каната, мм . . . . .	45	60	54	70	—	2×60
Скорость, м/с:						
подъема груза . . . . .	0,66	0,66—1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
движения тележки . . . . .	4,7	4,7—5,3	5,3	2,75	5,0	5,0
передвижения крана . . . . .	0,12—0,17	0,15—0,25	0,10	0,13	0,10	0,08
движения цепей лесотранспортера . . . . .	—	0,5	—	—	—	—
Мощность электродвигателей, кВт:						
подъема груза . . . . .	40	60	80	92	—	230
тележки . . . . .	45	60	64	92	—	180
передвижения крана . . . . .	28—38	36	52,8	22	—	66
лесотранспортера . . . . .	—	29	—	—	—	—
Производительность, м <sup>3</sup> плотной древесины в час	80—100	95—110	95—110	50—90	120—150	200—240
Длина штабеля, м . . . . .	240	250—395	370	400	200	350
Высота, м:						
штабеля, средняя . . . . .	11	12	15	12,5	12	14
машинной башни . . . . .	36—39,3	36,2—45,0	46,8	55,9 *	40	50
противовесной башни . . . . .	25—30	29,0—40,0	43,6	42,5 **	40	50
Общая масса крана . . . . .	110—157	213—265	336,3	152	600	980

\* Неподвижная башня.

\*\* Передвижная башня.

для подъема бревен с реки устанавливают самостоятельный механизм и бревна подают под кабельный кран с помощью какого-либо транспортирующего устройства — вагонеток, транспортеров и т. п. При расположении подкрановых путей параллельно берегу возможен подъем бревен с воды самим краном, что делает излишней установку передаточных транспортеров. При этом возможны следующие случаи: машинная башня движется вдоль берега и снабжена консольным вылетом; машинная башня выполняется как противовесная и движется вдоль берега так, что конец несущего каната располагается над водой; машинная башня движется вдоль берега, а для подъема бревен с воды служит поперечный лесотранспортер, пристроенный к башне и передвигающийся вместе с ней вдоль берега. Два первых способа применимы только при прямом крутом берегу и требуют подачи древесины под кран в виде предварительно сформированных пучков, соответствующих грузоподъемности крана.

Техническая характеристика различных кабельных кранов, работающих на наших предприятиях, приведена в табл. 5.

Число рабочих, обслуживающих кран, зависит от способа подачи к нему древесины. При достаточной механизации обслуживающая кран бригада состоит из семи-девяти рабочих, включая и работающих на подаче древесины к крану.

При весьма большой массе крановых башен устройству подкрановых путей должно быть уделено особое внимание [17, с. 250]. Железнодорожные рельсы укладывают на шпалах по балластному основанию или на бетонном фундаменте с учетом местных условий и особенностей грунта.

### 2.2.5. Кучеукладчики (стаккеры)

Кучеукладчик, или стаккер, (рис. 12), в противоположность описанным механизмам, укладывающим балансы в правильные штабеля, служит для беспорядочной укладки коротких чураков (длиной 1—2 м) в кучи и применяется при кучевом методе хранения древесины. Кучеукладчик представляет собой наклонную металлическую ферму с углом наклона к горизонту около  $30^\circ$ , на верхней полке которой монтируется пластинчатый цепной транспортер, имеющий от одной до трех цепей. Чураки, поданные к кучеукладчику кабельным конвейером, падают в приемный карман, откуда их захватывает наклонный транспортер кучеукладчика и поднимает на высоту 25—30 м. Достигнув вершины кучеукладчика, чураки падают вниз и образуют конусообразную кучу, угол наклона которой соответствует углу естественного откоса материала, составляющему для окоренных балансов около  $30$ — $32^\circ$ , а для дров в коре —  $35$ — $40^\circ$ . Производительность кучеукладчика подсчитывается как для продольного транспортера и зависит от скорости, а также числа цепей (ширины желоба); она весьма значительна и может достигать

300 м<sup>3</sup> плотной древесины в час. В большинстве случаев кучеукладчики делают передвижными, для чего их монтируют на тележке, перемещаемой по трехрельсовому пути. Чтобы ферма не опрокинулась, на платформу тележки укладывают противовес. Передвижение тележки позволяет получать кучи той длины, которая определяется заданным ее объемом и протяжением подстаккерных путей. Ширина, а следовательно, и объем кучи могут быть существенно увеличены устройством на конце стрелы

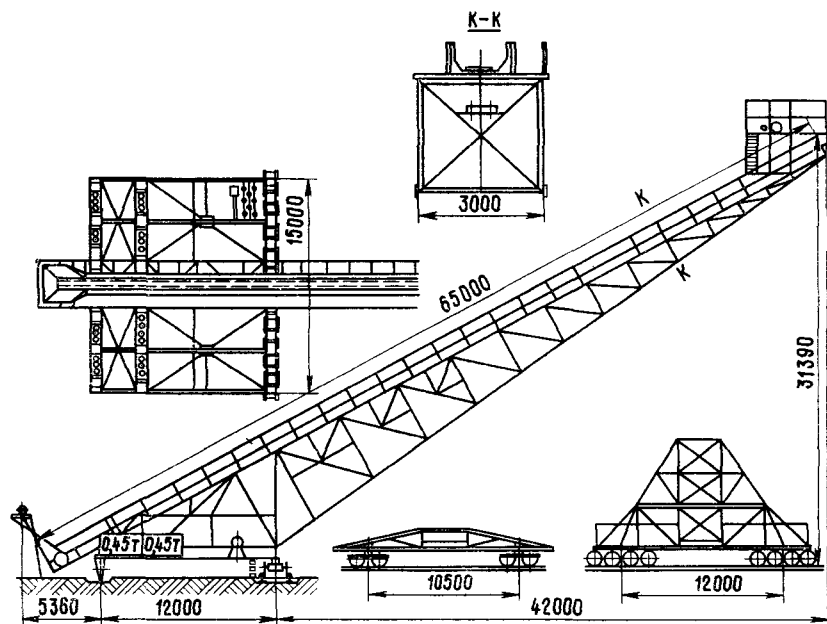


Рис 12 Кучеукладчик с неподвижной стрелой для укладки коротья в кучи высотой 30 м

наклонного лотка или транспортера, являющегося как бы продолжением транспортера, расположенного на стаккерной ферме.

Иногда применяют сдвоенные кучеукладчики, служащие для засыпки одновременно двух куч по обе стороны рельсового пути. В этом случае отпадает необходимость в устройстве противовеса на платформе кучеукладчика, так как обе фермы взаимно уравновешивают друг друга.

Установочная мощность двигателя для транспортера при высоте подъема 20 м равна 37 кВт, при высоте 27 м — 45 кВт и при высоте 37 м — 55 кВт.

Односторонний кучеукладчик описанного типа работает на одном из наших целлюлозно-бумажных комбинатов. Кучеукладчик имеет восемь пар передних и четыре пары задних колес и перемещается по трехрельсовому

пути. Масса его вместе с балластным грузом составляет около 300 т; поэтому для подстакерных путей взяты рельсы большой прочности (типа I-A). Угол наклона фермы 28°. Для передвижения кучеукладчика служит электродвигатель мощностью 14,5 кВт. Длина транспортера 65 м; ширина лотка 1 м; число цепей пластинчатого типа — две; скорость их движения 1 м/с; мощность электродвигателя 55 кВт. Нормальная производительность 250 м<sup>3</sup> плотной древесины в час; высота кучи — 28—30 м, ширина ее основания 80—85 м, длина — до 350 м.

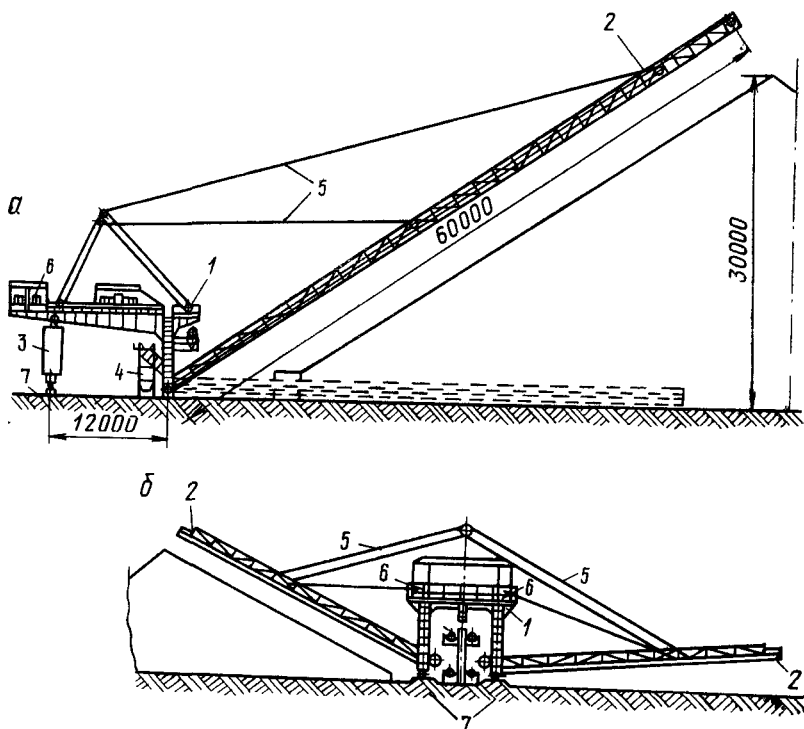


Рис. 13. Передвижные кучеукладчики с подъемной стрелой:

*a* — односторонний; *б* — двусторонний; 1 — портал; 2 — стрела; 3 — противовес; 4 — конвейер для подачи коротыя к кучеукладчику; 5 — подъемные тросы; 6 — полиспастные лебедки; 7 — подстакерные пути

Падая с большой высоты, особенно в первый период формирования кучи, чураки часто разбиваются, что увеличивает потери древесины и загрязняет ее. Для устранения этого недостатка кучеукладчики в последнее время строят так, что ферма может изменять наклон к горизонту. Для этого на опорном конце ее снабжают шарниром, вращаясь вокруг которого она может подниматься и опускаться с помощью полиспастной лебедки и тросов, перекинутых через блоки, укрепленные на вершине башни или мачты (рис. 13). Возможность изменять угол наклона

фермы к горизонту позволяет в начальный период насыпания кучи держать ферму опущенной и поднимать ее постепенно, по мере роста кучи. Такое устройство дает возможность пользоваться обратной ветвью стаккерного транспортера при разгрузке куч.

Подобного типа кучеукладчики, односторонние и двусторонние, имеются и для куч меньшей высоты, около 14 м. Укладчик в этом случае состоит из передвигающегося по рельсам портала высотой 5 м и шарнирно прикрепленных к portalу одной или двух наклонных стрел длиной по 25 м с расположенными на них транспортерами. К кучеукладчику древесину подают канатным транспортером, проходящим внутри портала между рельсами, служащими для его передвижения.

Таблица 6

Наименование показателей	Техническая характеристика кучеукладчиков			
	одностороннего с не-подвижной стрелой	одностороннего с подъемной стрелой		двухстороннего с подъемной стрелой типа ПС-100
		типа ПС-200	типа ПС-200-2	
Высота отсыпаемой кучи, м . . . . .	28	28	28	14
Высота разгрузочного конца стрелы, м . . . . .	31,4	31	31	16
Длина стрелы, м . . . . .	65	55	61,5	31,1
Производительность, м <sup>3</sup> плотной древесины в час . . . . .	200	200	200	100
Скорость транспортера кучеукладчика, м/с . . . . .	1	1	1	1,0
Скорость передвижения, м/с . . . . .	0,33	0,33	0,4	0,4
Мощность электродвигателей, кВт:				
транспортера кучеукладчика . . . . .	66	55	55 и 40	28
подъема стрелы . . . . .	—	36	36	26,5
передвижения кучеукладчика . . . . .	38	37,2	37,2	18,6
Число опорных колес:				
на передней раме . . . . .	16	16	16	4
на задней раме . . . . .	4	4	4	4
Масса кучеукладчика без противовеса, т . . . . .	143	140	160	130
Масса противовеса, т . . . . .	140	86	90	—

Ширина 14-метровой кучи около 50 м; скорость движения цепи наклонного транспортера 30 м/мин, мощность электродвигателя 11 кВт; скорость передвижения портала — 0,25 м/с (электродвигатель мощностью 11 кВт). Производительность одностороннего укладчика 70 м<sup>3</sup> плотной древесины в час.

В табл. 6 приведена техническая характеристика кучеукладчиков, применяемых на отечественных предприятиях.

## 2.2.6. Транспортирующие устройства

Для передвижения древесины по бирже от выгрузочных механизмов к штабелям или кучам и от штабелей и куч в производство служат разные транспортирующие устройства: рельсовые пути узкой или широкой колеи с вагонетками, продольные и поперечные транспортеры, водяные лотки.

Механические транспортеры применяют разных типов. Это — поперечные, продольные, канатные и цепные транспортеры. Цепи также весьма разнообразны. Широко применяются обыкновенные сварные цепи со звеньями из круглого железа и фасонные шарнирные со звеньями из ковкого чугуна или пластинок [17, с. 63].

Оборудованию биржи механическими транспортерами благоприятствуют короткие расстояния (до 400—500 м), прямолинейность путей и высокая производительность механизмов. Особым достоинством механических цепных транспортеров является при рациональной их конструкции небольшой расход энергии. Например, поперечный четырехцепной транспортер на роликах с цепями легкой конструкции из полосового железа расходует около 4 кВт на 100 м длины при весьма большой производительности, достигающей 150 м<sup>3</sup> плотной древесины в час.

Типовым транспортером для перемещения коротких чураков на большие расстояния при кучевом методе хранения является канатно-дисковый, рабочим органом которого служит стальной трос диаметром 25—32 мм с закрепленными на нем через 1,2—1,8 м муфтами. Производительность транспортера этого типа достигает 250 м<sup>3</sup> древесины в час при скорости движения каната до 1,4 м/с. К недостаткам его нужно отнести весьма значительный расход энергии (около 22 кВт на 100 м длины) вследствие сильного трения муфт о дно лотка и балансовых чураков о его стенки. Чтобы уменьшить трение, в лоток транспортера подают воду, сообщая лотку небольшой уклон.

Кроме транспортеров и конвейеров для транспорта древесины применяют водяные лотки [17, с. 366]. Лотки изготовляют из дерева или бетона в виде желоба трапециевидного сечения и располагают в земле или на стойках. Лотку придают небольшой уклон, обеспечивающий необходимую скорость течения воды. Для питания лотка наиболее целесообразно использовать дешевую и несколько подогретую в процессе производства сточную воду, особенно в тех случаях, когда по местным условиям сточные воды могут быть поданы к лотку самотеком, без перекачки.

Расчет и опыт показывают, что опасаться замерзания воды в лотке зимой нет основания, так как максимальное понижение температуры воды, даже при больших морозах, не превышает нескольких градусов при длине лотка свыше 1—1,5 км.

К числу часто наблюдаемых недостатков этого вида транспорта относится образование заторов, обычной причиной которых является местная потеря скорости из-за просадки лотка. Неприятным следствием неплотности лотка является также возникновение под лотком ледяных наростов зимой и сырости летом.

## 2.3. РАСПИЛОВКА БАЛАНСОВ

### 2.3.1. Балансирные пилы

На небольших целлюлозно-бумажных предприятиях для распиловки бревен используют дисковые пилы. Рабочим органом пильного станка является стальной диск с нарезанными по окружности зубьями, заточенными под углом около 60° к плоскости диска; диск насажен на вал. Диаметр диска определяется толщиной бревна и обычно колеблется от 1 до 1,5 м. Толщина пилы составляет  $\frac{1}{250}$ — $\frac{1}{300}$  ее диаметра, а ширина пропила превышает толщину диска приблизительно в 1,5 раза. Частоту вращения дисковой пилы выбирают с таким расчетом, чтобы окружная скорость составляла около 50—60 м/с.

Распространены в основном балансирные, качающиеся или маятниковые пилы. В станках этого типа распиливаемое бревно в момент разреза неподвижно, и распил производится надвиганием диска пилы, укрепленной на качающейся раме. Бревно подают к пиле по роликовому транспортеру и в момент распила удерживают на месте рычагом. Пилу обслуживают двое рабочих: один регулирует подачу бревен, а другой надвигает диск пилы на бревно. Рама снабжена противовесом, подвешенным через блок на стальном тросе.

Диаметр диска балансирной пилы марки ЦБ-100-3 1000 мм, частота вращения диска 980 об/мин; пила снабжена электродвигателем мощностью 10,5 кВт и предназначена для распиловки бревен диаметром до 300 мм. Производительность пилы колеблется в пределах от 10 до 15 м<sup>3</sup> древесины в час.

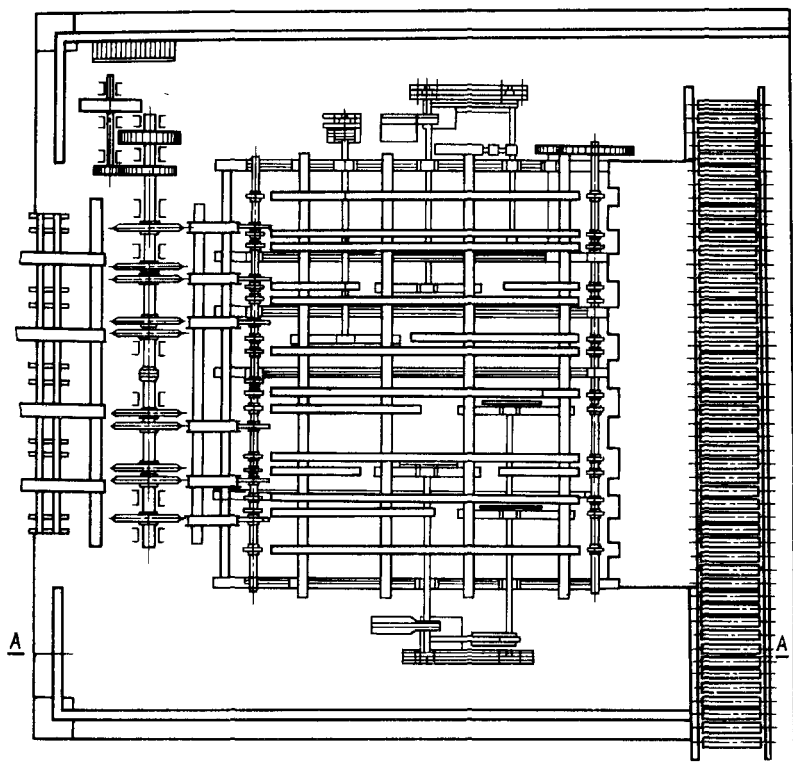
### 2.3.2 Многопильные станки (слешеры)

По принципу надвигания распиливаемых бревен на вращающийся диск пилы работают многопильные станки непрерывного действия, или так называемые слешеры. Многопильный станок (рис. 14) состоит из смонтированного на наклонной деревянной или металлической раме поперечного многоцепного транспортера, подающего бревна к дисковым пилам, располагаемым между цепями, и привода к транспортеру и пилам, помещаемого под станком. Цепи транспортера шарнирного типа снабжены мощными захватами и приводятся в движение звездочками, закрепленными на валу, расположенном в нижней части стола. Число цепей транспортера должно по меньшей мере вдвое превышать число пил, но бывает и больше.

Производительность слешера может быть подсчитана так же, как и для поперечного лесотранспортера. Цепи движутся обычно со скоростью 0,2 м/с, расстояние между захватами около 500 мм. Отсюда теоретическая производительность станка  $02 \cdot 3600 : 0,5 = 1440$  бревен, или 150—250 м<sup>3</sup> плотной древесины, в час.

Число пил на слешере определяется необходимым числом резов и, следовательно, зависит от длины бревна и длины получаемых отрезков. В целлюлозном производстве длина последних обычно около 2—2,5 м, следовательно, шести-семиметровое бревно разрезается на три части, для чего достаточно двух пил. Для древесномассного производства требуются более короткие отрезки, по длине точно соответствующие ширине шахты дефибрера, в связи с чем и число пил на слешере увеличивается до шести-семи.

Слешер, имеющий деревянную раму и предназначенный для распиловки бревен на отрезки длиной по 1200 мм, имеет скорость движения цепей 0,2 м/с и мощность двигателя, приводящего в движение пилы и транспортер, 100 кВт. В другом случае семипильный слешер, смонтированный на железной раме, имеет следующую характеристику: диаметр пил 1525 мм, толщина 6 мм, частота вращения 750 об/мин; мощность электродвигателя 110 кВт, расчетная производительность 150 м<sup>3</sup> древесины в час; число цепей 14; скорость их движения 0,2 м/с. Пилы меняют для



A-A

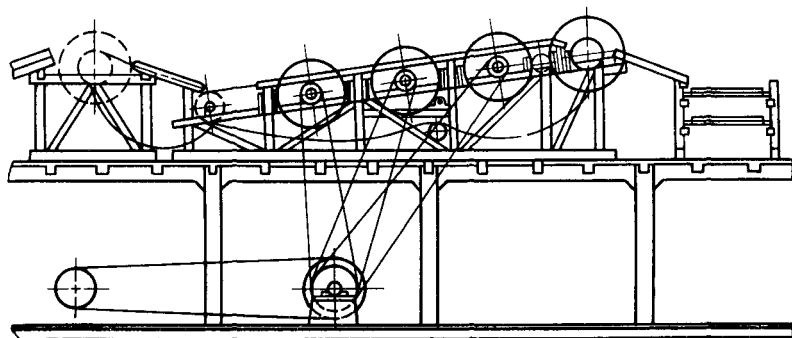


Рис. 14. Многопильный станок (слешер)



точки раз в сутки или в 2 суток. Точка производится на специальных станках с карборундовыми кругами.

Потери древесины на опилки при распиловке невелики и определяются по ширине пропила, который составляет около 1,5 толщины пилы. Например, для пилы диаметром 1500 мм, толщиной 6 мм ширина пропила будет 9 мм. Следовательно, при распиловке шестиметрового бревна на три части, т. е. при двух резах, потери древесины на опилки составят

$$\frac{9 \cdot 2}{6000} 100 = 0,3\%.$$

Кроме того, известное количество древесины теряется в виде отпиливаемых торцов бревен. При распиловке балансов для древесномассного производства эти потери обычно больше (до 2—3%), так как длина чураков должна быть строго определенной.

## 2.4. ОКОРКА БАЛАНСОВ

### 2.4.1. Методы окорки

Балансовые чураки перед измельчением в щепу или перед дефибрированием должны быть освобождены от покрывающей их коры. Толщина слоя коры изменяется в широких пределах в зависимости от породы и возраста дерева, увеличиваясь вместе с диаметром бревна. В среднем для наших северных районов и обычной толщины балансовых еловых бревен доля коры по отношению к объему ствола составляет около 9—10%. Для пихты этот процент, по-видимому, несколько выше, как и для осины (11—12%), сосны и березы (12—14%), а у лиственницы доля коры может составлять 15—18% от объема ствола. У сплавных балансов коры практически всегда несколько меньше, так как часть ее теряется во время сплава; количество оставшейся коры для еловых и сосновых балансов топорной окорки составляет около 2—4% и для балансов продороженных — около 4—5% от объема ствола.

По анатомическому строению древесная кора очень неоднородна. Наружный слой коры представляет собой так называемую корку или пробку, состоящую из мертвых клеток, заполненных воздухом; к корке прилежит тонкий слой живых клеток пробкового камбия; далее следует слой феллодермы, состоящей главным образом из паренхимных клеток, содержащих питательные вещества; и, наконец, последний внутренний слой представляет собой луб, в котором имеется много рассеянных сосудисто-волокнистых пучков, главной составной частью которых являются длинные волокнистые клетки, подобные клеткам трахид или либриформа древесины.

Химический состав коры довольно сильно отличается от состава древесины. Кора содержит меньше целлюлозы (в лубе

хвойных 18—23%, в коре 15—17%) и больше лигнина (в коре сосны до 45%), чем древесины; очень велико содержание в коре водорастворимых таннинов (15—30%); в коре содержится высокообразный суберин. При варке коры сульфатным способом получается небольшой выход (около 20%) целлюлозы из лубяных волокон, сильно засоренной кострой. По сульфитному способу кора не проваривается совершенно.

Кора на срубленном дереве удерживается силами адгезии, которые усиливаются при высыхании или промерзании. Поэтому наиболее трудно окоряются сухие и мерзлые балансы. Наиболее легко отделяется кора у свежесрубленного дерева по слою камбия. Продолжительное пребывание в воде или замачивание древесины в горячей воде облегчает окорку.

По данным А. В. Житкова [17, с. 455], наиболее благоприятная для окорки влажность коры 45—52%.

При размораживании необходимо удалить лишь наружную корку льда для облегчения окорки. Для бревен, погруженных в ванну россыпью при температуре 50—60°С, продолжительность размораживания составляет 25—30 мин. Расход тепла на размораживание равен приблизительно 100—125 тыс. кДж на 1 м<sup>3</sup> плотной древесины.

Для замочки балансов перед окоркой применяют открытые бассейны, для питания которых очень часто используют производственные сточные воды различных цехов, а иногда горячую сульфитную барду или щелок. Расход тепла на замочку (без размораживания) не превышает 8500 кДж/м<sup>3</sup> плотной древесины. Бассейны для замочки могут работать периодически и непрерывно. При периодической работе пучки балансов загружаются в бассейны или ванны кранами. Непрерывно действующие бассейны иногда снабжаются верхним цепным транспортером, который заставляет бревна полностью погружаться в воду во время прохождения через бассейн. Если температура при обработке поднимается до 50—60°С и выше, применяют закрытые камеры через которые балансы проходят на транспортере и обрабатываются паром или горячей водой из sprays и сопел [11, с. 26].

Заслуживает упоминания также способ химической подготовки древесины к окорке, особенно лиственной. Древесина предварительно обрабатывается растворами щелочей и кислот. Способ основан на воздействии химических реагентов на камбиальный слой, связывающий древесину с корой и лубом. Этот слой содержит много гемицеллюлоз, легко гидролизуемых слабыми кислотами и щелочами на холоду.

Способы предварительной обработки древесины водой, паром и химическими реагентами пока не получили широкого распространения. Разрабатывался также способ предварительной химической обработки дерева на корню. Способ состоит в том, что на дереве весной или летом, в период вегетации, снимают вместе с корой кольцевой слой древесины шириной около 60—70 мм и глубиной 15 мм и на обнаженную древесину намазывают пасту, приготовленную с применением какого-либо отравляющего вещества — мышьяка, сульфаниловой кислоты, сульфата аммония и др. Яд, увлекаемый соками дерева, поражает камбиальный слой, что позволяет затем независимо от времени рубки применять так называемую соковую окорку.

Механическим способом кора может быть отделена от ствола различными приемами: срезанием острыми ножами; в результате трения бревен друг о друга; сдиранием по слою камбия; смыванием струей воды под очень высоким давлением. В соответствии с этим машины, служащие для окорки древесины, по

принципу действия разделяются на четыре группы: ножевые, или дисковые, корообдирки; корообдирки трения, или фрикционные; роторные корообдирки (иногда называемые также кулачковыми); гидравлические корообдирки.

#### 2.4.2. Окорка на дисковых или ножевых корообдирках

Рабочим органом дисковой корообдирки служит стальной диск, закрепленный на вертикальном или, чаще, горизонтальном валу (частота вращения 600—1500 об/мин). С задней стороны к диску прикреплены ножи, режущая кромка которых наступает на рабочую сторону диска через предусмотренные для этого прорезы. Обрабатываемый чурак прижимается боковой поверхностью к диску и ножи срезают покрывающую его кору.

Однако вместе с корой снимается и более толстый слой древесины, вследствие чего окорка на дисковых корообдирках всегда сопровождается большими потерями древесины. Размеры этих потерь зависят от конструкции и, в особенности, от способа обслуживания корообдирки, а также от толщины поленьев: чем они тоньше, тем относительно больше потери. При острожке на дисковых корообдирках тонкомера диаметром 7—10 см потери древесины возрастают в 2 с лишним раза по сравнению с нормальными при таком же приблизительно уменьшении производительности.

Типы дисковых корообдирок в деталях весьма разнообразны, основные же элементы машин всех типов одинаковы. Бревно продвигается вдоль диска по роликовому столу, обычно с принудительным вращением роликов, а вокруг оси поворачивается с помощью ролика, снабженного шипами (так называемого «ерша»). Работа корообдирки регулируется изменением скорости подачи бревна. Машин этого типа довольно сложны, требуют квалифицированного и внимательного ухода и умелого обращения, иначе производительность их резко снижается, потери увеличиваются и качество острожки ухудшается.

В среднем дисковые корообдирки характеризуются при нормальных условиях работы следующими показателями: расход энергии 1—2 кВт·ч на 1 м<sup>3</sup> плотной древесины; потери древесины, кроме коры, от 7 до 10%; 10—15% чураков требует доочистки. Вследствие больших потерь древесины и относительно малой производительности дисковые корообдирки в настоящее время почти совершенно не применяются.

#### 2.4.3. Корообдирочные барабаны для коротья

Корообдирки трения — основной тип корообдирочных машин; они работают по принципу трения одного бревна о другое или о стенки аппарата. Корообдирки трения разделяются на три группы: корообдирочные (окорочные) барабаны, бункерные корообдирки и туннельные корообдирки. Основным типом являются корообдирочные барабаны.

Корообдирочные барабаны по принципу работы можно разделить на барабаны со свободным заполнением и барабаны с параллельной укладкой. Первые служат для коротья и работают непрерывно, вторые применяют для длинника, причем они могут быть непрерывного и периодического действия. Кроме того, барабаны разных систем отличаются одни от других конструктивными особенностями: имеются барабаны подвесные на цепях и вращающиеся на роликах, погруженные в ванну с водой и не погруженные, с гладкими стенками и ребристыми и т. п.

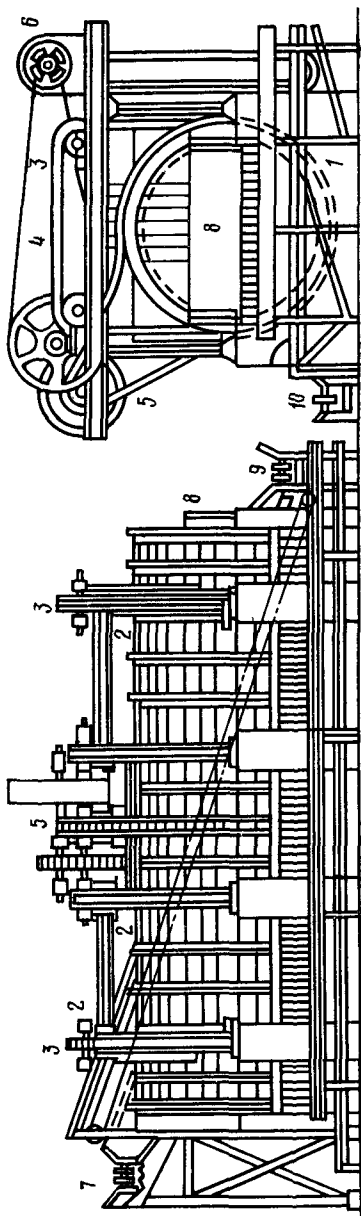


Рис. 15. Коробочный барабан завода «Уралмаш» для коротья:

1 — корпус барабана из швеллерных балок; 2 — шины; 3 — натяжные ролики; 4 — подвесные цепи; 5 — приводная цепь; 6 — электродвигатель; 7 — транспортер для неокоренного баласа; 8 — регулирующая перегородка; 9 — транспортер для возврата недокора; 10 — транспортер для коры

Барабаны со свободным заполнением для коротья широко распространены в связи с методом хранения древесины в кучах. Барабаны устанавливают непосредственно за многопильным станком, распиливающим на короткие чураки поступающие с воды бревна. Короткие чураки падают с подающего транспортера в барабан, заполняя его на  $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{3}$  объема. Переваливаясь внутри него вследствие вращения барабана и ударяясь при этом о его стенки и один о другой, чураки медленно движутся к противоположному разгрузочному концу.

Для примера опишем барабан конструкции завода «Уралмаш» (рис. 15). Корпус барабана сварен с помощью колец из швеллерных балок, обращенных ребрами наружу, и имеет размеры: диаметр в свету 2750 мм, длину 13,8 м. Барабан подвешен на четырех цепях пластинчатого типа, перекинутых через звездочки, установленные на поддерживающей барабан раме, и приводится во вращение от электродвигателя через шестеренную передачу с помощью цепи и зубчатого колеса, опоясывающего барабан по окружности. Мощность электродвигателя 100 кВт, частота вращения 7,5 об/мин. Ниж-

ней своей половиной барабан погружен в наполненную водой железобетонную ванну.

У выхода из барабана чураки орошают сильным водяным sprysком для окончательной обмывки их от грязи и приставших кусочков коры. Расход воды составляет около 3 м<sup>3</sup> на 1 м<sup>3</sup> балансов. Отделившаяся от древесины кора проваливается через промежутки между швеллерами, образующими стенки барабана, падает в ванну и выгребается оттуда прикрепленными к наружным стенкам барабана скребками на проходящий вдоль ванны транспортер.

Пройдя барабан, окоренные чураки у выходного конца переваливаются через поперечную перегородку и падают на продольный пластинчатый транспортер, проходящий вдоль фронта барабанов. Изменяя положение перегородки, можно регулировать время пребывания балансов в барабане и качество очистки. Для повторной окорки плохо очищенные чураки по обратному транспортеру могут быть возвращены на транспортер, подающий балансы на окорку. Количество возвращаемых на доочистку балансов составляет от 5 до 30% и зависит, как и производительность, от состояния балансов и режима работы. Средняя производительность барабанов при окорке бревен, прибывающих сплавом по реке со спокойным течением, составляет 35—40 м<sup>3</sup> в час, расход энергии — около 2 кВт·ч на 1 м<sup>3</sup> плотной древесины. Иногда для промывки балансов после окорки устанавливают отдельные промывные барабаны.

Недостаток корообдирочных барабанов описанного типа заключается в том, что концы чураков разбиваются или, как говорят, размочаливаются, и разбитые торцы их легко забиваются грязью. Одновременно наблюдается и расщепление отдельных чураков, что служит причиной потерь 1—1,5% древесины.

Чтобы уменьшить размочаливание концов, строят барабаны большого диаметра и снижают частоту вращения барабанов с 7—9 до 1,5—2 об/мин, уменьшая этим окружную скорость примерно до 0,5 м/с (вместо 1,2—1,5 м/с у описанных выше барабанов).

На рис. 16 показан барабан системы Вилен диаметром 6 м и длиной 14 м, предназначенный для окорки или доочистки и промывки балансовых чураков длиной 2—2,5 м. Он состоит из широких полос профильного железа с выступом посередине, приваренных к кольцам, и опирается своими бандажами на стальные катки. Для приведения во вращение служит зубчатый обод, сцепленный с шестерней, сидящей на валу, получающем вращение от электродвигателя через редуктор; частота вращения барабана 1,6 об/мин. Средняя производительность барабана на окорке балансов с воды летом 50—60 м<sup>3</sup> в час, а лежалых, зимой 25—30 м<sup>3</sup> в час.

Для окорки сухих лежалых и мороженных балансов, а также лиственного коротья применяют двухсекционные барабаны

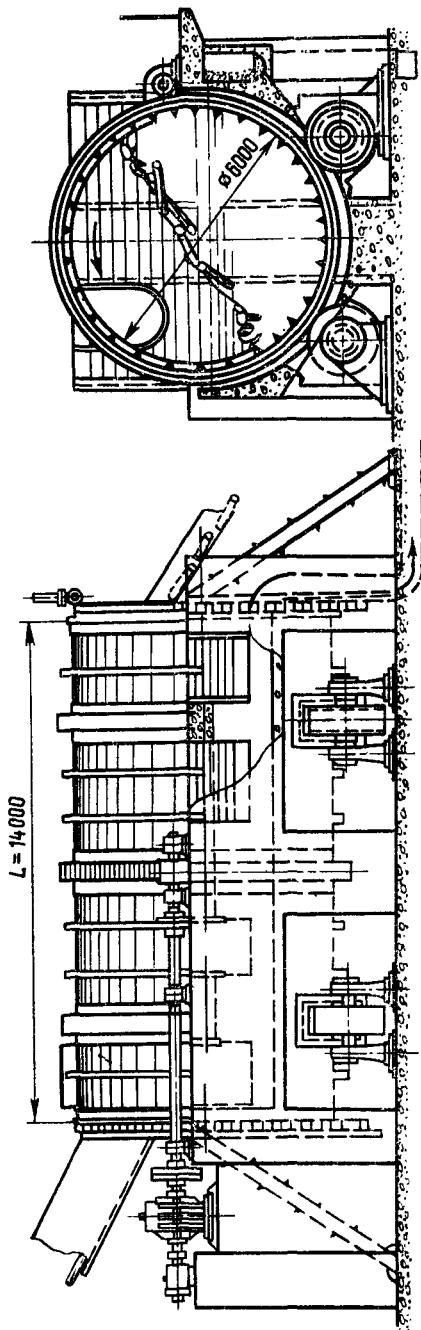


Рис. 16. Коробирочный барабан системы Вилен

с глухой секцией для предварительной подготовки древесины (рис. 17). Внутренний диаметр барабана 3850 мм, длина 20570 мм, частота вращения 6 об/мин. Первая секция представляет собой цилиндр со сплошными стенками, снабженный изнутри по периметру шестнадцатью окорниками (см. разрез II—II на рис. 17), назначение которых — подрезать кору. Внутри глухой секции подается горячая вода, удерживаемая там благодаря круговым порогам по обоим концам цилиндра. Замоченные и размороженные балансы с частично разрушенной корой поступают во вторую окорочную секцию из профильных балок с полукруглым выступом для окончательной окорки; кора проваливается через щели шириной 60 мм между балками и смывается по желобу под барабаном. Каждая секция опирается бандажами на две пары катков и приводится во вращение через редуктор и цилиндрическую шестерню от отдельного электродвигателя мощностью 100 кВт.

В окорочной секции балансы обильно орошаются водой из sprays. На выходе из барабана установлен подвижной затвор с электроприводом, при помощи которого регулируется высота

слоя балансов и время их пребывания в барабане [12, с. 62]. Производительность такого барабана составляет: при окорке мороженых хвойных балансов 50 м<sup>3</sup>/ч, при окорке сухой хвойной и лиственной древесины 35 м<sup>3</sup>/ч.

Секция предварительной подготовки балансов может быть установлена отдельно и использована как самостоятельный агрегат для промывки балансов после хранения их в кучах или шта-

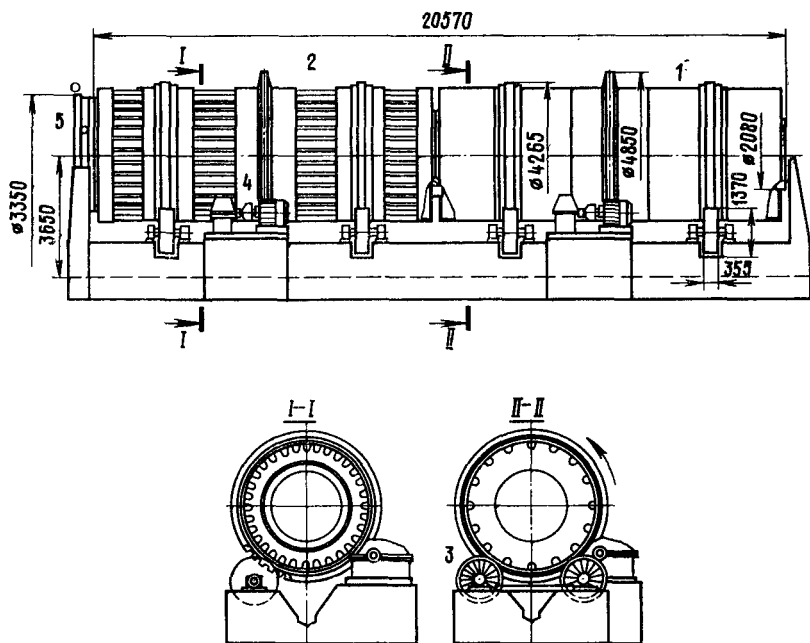


Рис. 17. Корообдирочный барабан типа БД-11 с глухой секцией для окорки сухих балансов:

1 — глухая секция для замочки балансов; 2 — окорочная секция; 3 — опоры барабана; 4 — привод; 5 — затвор для регулирования выхода балансов из барабана

белях. Вторая, окорочная секция может быть изготовлена удлиненной до 14 м и в этом случае также использована самостоятельно для окорки влажных сплавных балансов, не требующих предварительной обработки.

#### 2.4.4. Барабаны для окорки длинника с параллельной укладкой

Барабаны с параллельной укладкой для окорки длинных бревен применяются значительно реже, чем барабаны для коротья. Для примера опишем трехсекционные барабаны типа Ва план (рис. 18), работающие на советских предприятиях. Вместо обычных цепей барабан этого типа подвешен на роликах, скользящих по внутренней обработанной поверхности

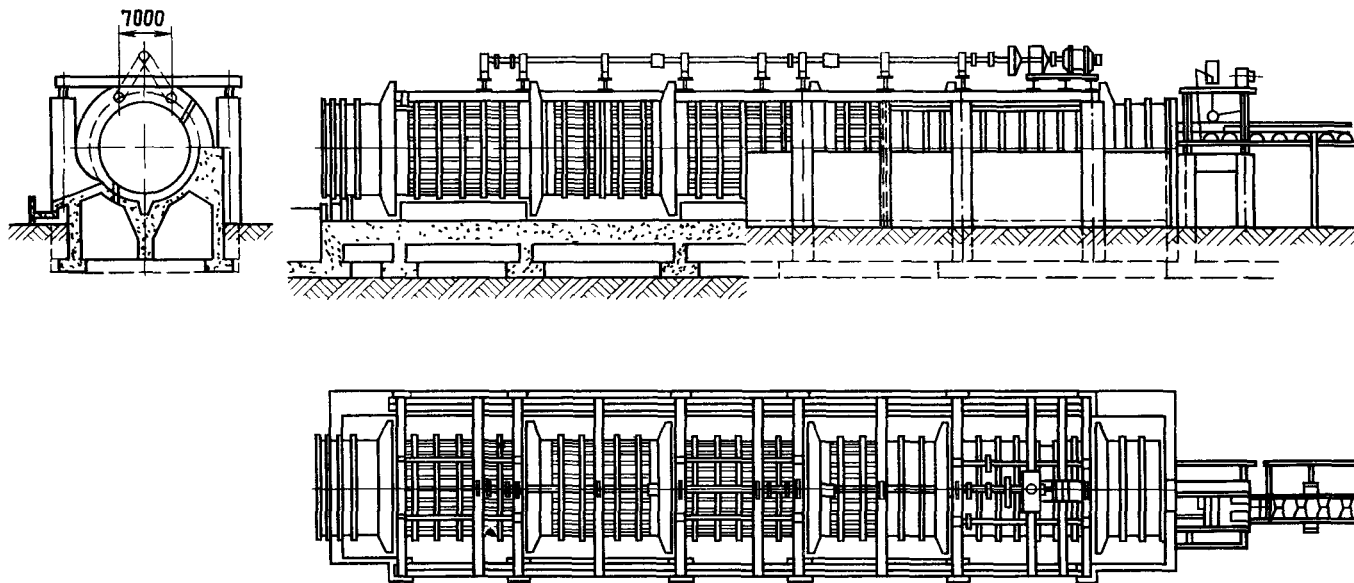


Рис. 18 Трехсекционный барабан типа Ваплан для окорки длинника



двух колец, опоясывающих барабан. Чтобы обрывки коры не попадали под ролики, поверхность колец непрерывно очищают пружинными шаберами. Установка состоит из трех последовательно соединенных секций, образующих один барабан конической формы с диаметром у входа 2745 мм, у выхода 3000 мм и общей длиной 24 м. Длина окоряемых бревен от 4 до 10 м. Производительность барабана около 45 м<sup>3</sup> плотной древесины в час, мощность электродвигателя 100 кВт. Двигатель, снабженный редуктором, с помощью муфты передает вращение центральному валу, на котором насажены цепные звездочки, а от них с помощью цепей двум боковым трансмиссионным валам, на которых закреплены ролики, передающие движение барабану.

Неокоренные бревна непосредственно с реки или из бассейна поднимаются продольным лесотранспортером, заканчивающимся перед барабаном роликовым транспортером. Транспортер снабжен специальным подающим устройством (питателем), поддерживающим бревно на весу, пока оно почти полностью не войдет в верхнюю, свободную от бревен половину барабана. Подающее устройство состоит из автоматически действующего прижимного ролика с масляным приводом, прижимающего бревно сверху к роликам подающего транспортера. В последний момент прижимной ролик отпускает бревно, которое проскакивает внутрь барабана и располагается в нем параллельно его оси. Установочная мощность электродвигателя к питателю 14 кВт. При вращении барабана бревно трутся одно о другое и о стенки барабана, не меняя параллельного положения, и постепенно продвигаются к выходу вследствие конической формы барабана. У выхода барабан полностью открыт, и бревна падают из него в приемный бассейн, из которого извлекаются с помощью транспортера. Отделяющаяся кора проваливается в прорези между полосами, образующими поверхность барабана, и выгребается из ванны скребками, прикрепленными с его наружной стороны.

Сухие балансы топорной окорки почти не поддаются очистке в барабанах типа Ваплан, в то время как бревна в коре, пробывшие достаточно долгое время в воде, окариваются вполне удовлетворительно. Довольно успешно окоряются в этих барабанах березовые балансы. Недостатком барабанов для длинника является переламывание на мелкие части тонкомера, если он окоряется одновременно с крупными бревнами.

Сравнительно недавно стали применяться для окорки длинника барабаны с параллельной укладкой типа КМВ (рис. 19). Барабан состоит из секций диаметром 3,8 м и длиной 10 м, установленных друг за другом горизонтально, причем число секций доходит до пяти. Каждая секция имеет самостоятельный привод и своими двумя бандажами опирается на гидравлические подушки, к которым насосом под давлением 0,3—0,4 МПа непрерывно подается вода из циркуляционного бачка. Барабан

работает по «сухому» способу, т. е. без орошения бревен водой, с малой степенью заполнения (0,20—0,35) и с повышенной окружной скоростью. Проведенными исследованиями было установлено, что производительность барабана при сухой окорке на 10—15% больше, чем при мокрой [20]. Эксплуатационные расходы при сухой окорке значительно ниже, в особенности при окорке мерзлой древесины [21]. Увеличение скорости вращения ведет к увеличению производительности, но лишь до определенного предела, при котором центробежная сила уравнивает силу тяжести слоя бревен и они перестают пересыпаться в ба-

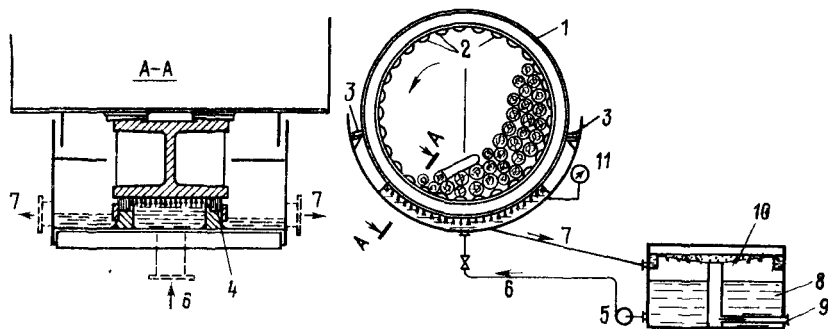


Рис. 19. Сухой барабан типа КМВ с параллельной укладкой бревен:

1 — бандаж, 2 — окорники; 3 — радиальные прокладки, 4 — уплотнения; 5 — насос, 6 — вода под давлением; 7 — обратная вода; 8 — сборный бак, 9 — перелив; 10 — суконный фильтр; 11 — манометр

рабана. Критическая частота вращения (об/мин) определяется из выражения:  $n = 30/R^{1,5}$ , где  $R$  — радиус барабана, м. Параллельная укладка бревен практически позволяет работать при частоте вращения в 2 раза меньшей критической без повреждения торцов бревен и без увеличения потерь древесины. Удельная производительность (на 1 м<sup>3</sup> объема) барабана при параллельной укладке бревен в 2 раза больше, чем при беспорядочном его заполнении.

Как утверждается, в барабанах типа КМВ можно одновременно с длинником окорять 10—20% коротыя, так как короткие поленья под воздействием длинных также ложатся в барабане параллельно. При окорке березы производительность барабана в 2 раза ниже, чем при окорке соснового баланса; при окорке ели производительность понижается примерно на 20%. Потери древесины при параллельной укладке балансов, в особенности при достижении высокой чистоты окорки, меньше, чем при окорке коротыя в барабанах с беспорядочной загрузкой. Балки, из которых сварен барабан КМВ, имеют волнистый профиль и полукруглыми выступами обращены внутрь (см. рис. 19); ширина прорезей для коры 50 мм.

### 2.4.5. Бункерные корообдирки

В бункерных или карманных корообдирках параллельно уложенные балансы в виде коротья или длинника помещаются в бункер (карман) и с помощью различных приспособлений приводятся в движение друг относительно друга, что и вызывает отделение коры в результате трения.

К числу наиболее старых корообдирок этого типа относится корообдирка непрерывного действия типа Торне, состоящая из трех последовательных бункеров, в нижней части которых на горизонтальном валу вращаются со

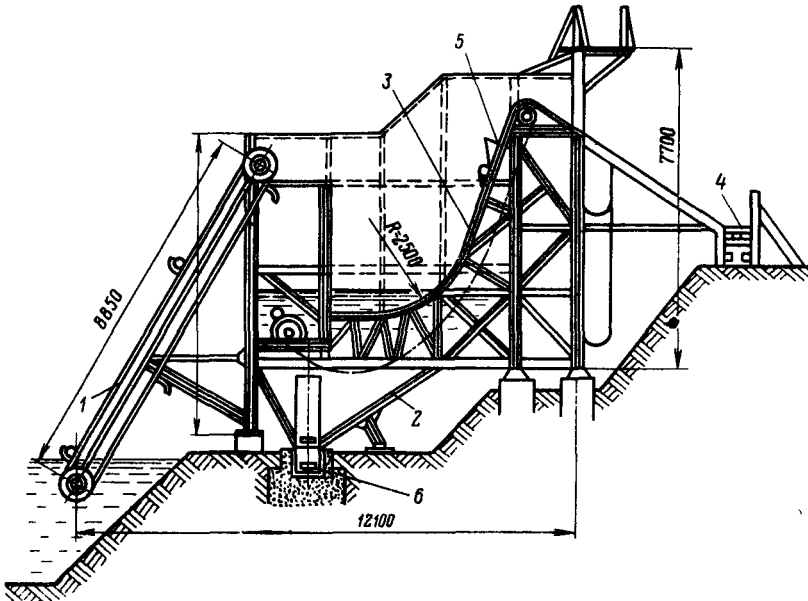


Рис. 20. Бункерная корообдирка типа Ормель:

1 — транспортер; 2 — бункер; 3 — цепной кулачковый транспортер; 4 — роликовый транспортер для окоренных бревен; 5 — сектор управления выгрузкой бревен; 6 — транспортер для коры

скоростью 15 об/мин кулаки в форме восьмерок. В каждом бункере имеются два кулака, повернутые друг относительно друга на 180°. Благодаря этому балансы в бункере получают колебательное движение, что препятствует образованию завалов и увеличивает трение. Корообдирки Торне строят для балансов длиной от 1,2 до 4,8 м. Корообдирка шириной 4,8 м имеет производительность 40—50 м<sup>3</sup> плотной древесины в час при потребляемой мощности 118 кВт.

На отечественных заводах корообдирки этого типа распространения не получили.

На рис. 20 изображена бункерная корообдирка непрерывного действия типа Ормель, предназначенная для окорки длинника. Агрегат представляет собой металлический бункер-ванну, наполненную водой; внутри ванны размещен шестицепной

поперечный транспортер, цепи которого снабжены кулачками на расстоянии 400 мм и захватами на расстоянии 1200 мм один от другого. Скорость движения цепей 0,66 м/с. Бревна подаются в бункер корообдирки непрерывно с помощью поперечного лесотранспортера; нижние ряды их увлекаются движущимися по дну бункера цепями сверху, а верхние ряды постепенно опускаются вниз, вследствие чего приходит в движение вся масса наполняющих бункер бревен, трущихся друг о друга и таким образом освобождающихся от коры. Очищенные бревна обмываются водой из sprысков, выносятся цепями транспортера из бункера и по наклонной плоскости скатываются на продольный роликовый

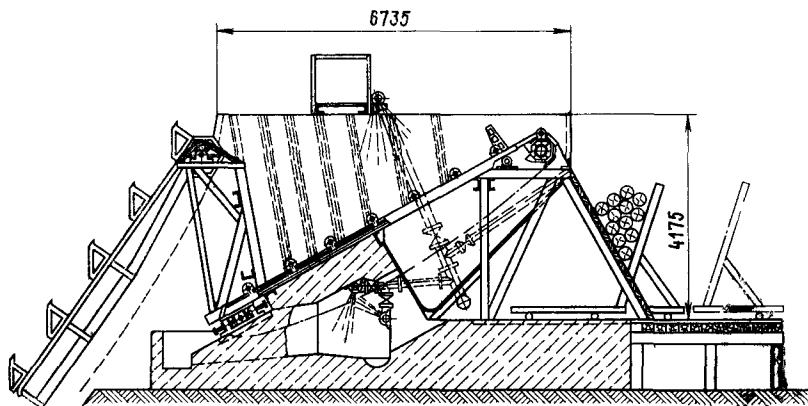


Рис. 21. Бункерная корообдирка типа Хильбом

транспортер, расположенный вдоль фронта корообдирок. Удаляемая с бревен кора проваливается на дно ванны и удаляется из нее скребковым транспортером.

Для корообдирки, рассчитанной на длину бревен 7—7,5 м, установочная мощность электродвигателей составляет на приводе цепей 115 кВт, вала с регулирующими секторами 7,5 кВт, транспортеров коры 8 кВт. Расход воды довольно значителен (5—6 м<sup>3</sup>/мин), что связано с дополнительным расходом энергии (мощность электродвигателя насоса 30 кВт).

Производительность зависит от состояния бревен и составляет при продолжительности сплава 2—2,5 месяца 150 еловых бревен или 200 сосновых бревен в час, что при среднем диаметре бревна 20 см и средней длине 7 м соответствует 35 и 45 м<sup>3</sup> плотной древесины в час. Для сохранения той же производительности зимой при подаче славной древесины из штабелей рекомендуется предварительно оттаивать бревна в течение приблизительно 6 ч в воде с температурой 15—20° С. При окорке древесины сухопутной доставки производительность уменьшается вдвое. Чтобы довести ее до нормы, бревна должны быть распарены в воде при температуре 80° С в течение 12 ч.

Построенная по тому же принципу корообдирка типа Хильбом отличается от описанной выше прямоугольной конфигурацией бункера, не заполняемого водой, но работающего при обильном орошении бревен водяными sprысками (рис. 21).

Корообдирки этого типа строят как для длинных, так и коротких бревен, и они могут работать периодически или непрерывно. При периодической работе задерживающий бревна сектор остается в поднятом положении, пока не завершится окорка очередной партии бревен, а загрузка их в бункер и выгрузка производятся целой пачкой с помощью крана. При непрерывной работе бревна поступают в карман с помощью лесотранспортера и удаление бревен производится непрерывно при опущенных секторах. Последние служат в этом случае для задержания не-

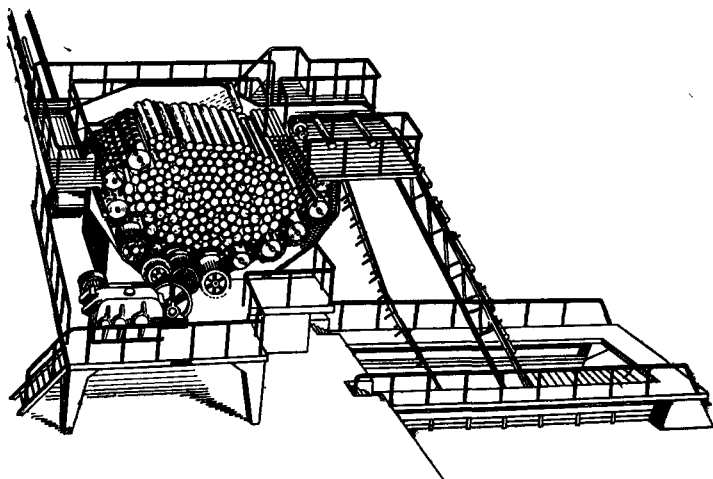


Рис. 22. Бункерная корообдирка типа Валмет

достаточно окоренных бревен. Рабочий, регулирующий работу машины, периодически поднимает или опускает секторы.

Техническая характеристика корообдирок Хильбом для длинника и коротья приведена ниже.

	Длина бревен, м	
	6,5—8,5	2,2
Ширина ванны, м . . . . .	7,2—9,2	2,7
Емкость ванны, м <sup>3</sup> . . . . .	20	5
Число цепей . . . . .	6—8	3
Скорость движения цепей, м/с . . . . .	0,3	0,4
Мощность электродвигателя, кВт:		
для привода цепей . . . . .	118	25
» сектороуправления . . . . .	8,3	—

По данным А. В. Житкова [12, с. 72], продолжительность окорки длинника в корообдирке типа Хильбом составляет: для сплавной ели (влажность коры 60%) 14 мин, для славной пихты 10—11 мин, для ели и пихты железнодорожной доставки (влажность коры 45—50%) 25—30 мин, причем в последнем случае чистота окорки не превышает 90—95%. Более продолжительное пребывание этого баланса в корообдирке приводит к сильному повреждению древесины, мало улучшая качество окорки. При вместимости бункера

25 м<sup>3</sup> кран обслуживает корообдирку на загрузке и выгрузке за 7—8 мин. Отсюда, например, при окорке сплавной ели производительность составляет  $60 \cdot 25 / (14 + 8) \approx 68$  м<sup>3</sup>/ч. При окорке сплавной пихты производительность равна 83 м<sup>3</sup>/ч, древесины железнодорожной доставки — 46 м<sup>3</sup>/ч. Потери древесины при окорке сплавной древесины составляют 0,2%, баланса железнодорожной доставки — 0,5%.

На рис. 22 показано устройство бункерной корообдирки типа Валмет, применяемой для окорки балансов длиной до 4,5 м. Механизм для перетряхивания бревен состоит из нескольких рифленых валиков, расположенных параллельно таким образом, что они образуют дно бункера. Бревна загружаются в бункер корообдирки поперечным транспортером; второй транспортер принимает окоренные бревна, выходящие из бункера. Рифленые валики приводятся во вращение от нескольких электродвигателей через редукторы и шестерни. Кора проваливается в зазоры между валиками и удаляется скребковым транспортером.

Корообдирка может работать периодически или непрерывно. При непрерывной работе продолжительность пребывания бревен в бункере регулируется изменением частоты вращения валиков. При длине окоряемых бревен 4,5 м ширина бункера равна 5 м, вместимость 25 м<sup>3</sup>. Производительность при окорке балансов сухопутной доставки составляет 20—30 м<sup>3</sup>/ч, сплавных балансов — до 45 м<sup>3</sup>/ч; необходимая мощность 75—85 кВт. Корообдирки этого типа успешно окоряют березовую древесину.

#### 2.4.6. Туннельная корообдирка

Туннельная корообдирка (рис. 23), также относящаяся к корообдиркам трения, по своей конструкции близка к корообдирочным барабанам [22]. Нижняя часть неподвижного туннеля образована полукруглой решеткой,

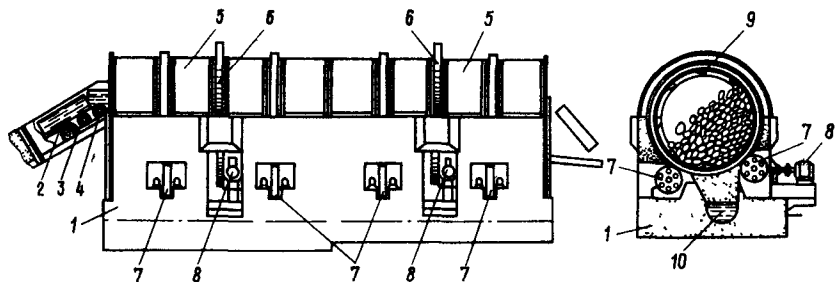


Рис. 23. Туннельная корообдирка:

- 1 — фундамент; 2 — цепной транспортер; 3 — рифленый валик; 4 — валик с шипами; 5 — верхние плиты; 6 — приводные шестерни; 7 — катки; 8 — электродвигатели; 9 — балки-толкатели; 10 — лоток для коры

вмонтированной в бетонный фундамент, в котором устроен желоб для удаления коры. Верхняя часть туннеля состоит из нескольких полукруглых стальных съемных плит. Внутри туннеля вращается подвижная конструкция, состоящая из продольных треугольных балок-толкателей, скрепленных двумя

кольцевыми бандажами, выпущенными за стенки туннеля и опирающимися на катки. Привод во вращение этой конструкции осуществляется с помощью кольцевой шестерни, также выходящей наружу через паз в стенке туннеля и соединенной через промежуточную передачу с редуктором приводного электродвигателя.

Балансы подаются к корообдирке продольным транспортером и с помощью рифленого и шипообразного питательных валиков проталкиваются внутрь туннеля параллельно его оси. Окорка происходит за счет трения балансов друг о друга и о стенки туннеля при вращении внутренней конструкции из балок-толкателей. Ребра решетки в нижней части туннеля снабжены острыми треугольными выступами, которые надрезают кору в продольном и поперечном направлениях и способствуют более быстрому ее отделению. Благодаря этому в туннельных корообдирках успешно окориваются березовые балансы.

Туннельные корообдирки строят двух- и трехсекционными. Диаметр туннеля составляет 3,6 м, длина одной секции 7,3 м. Расход энергии составляет около 1,5 кВт·ч на 1 м<sup>3</sup> балансов, потери древесины — около 0,5%. Удельная производительность туннельной корообдирки примерно на 15—20% выше, чем барабанов при окорке коротья [16, с. 73].

На отечественных предприятиях туннельные корообдирки не нашли применения.

### 2.4.7. Роторные корообдирки

Рабочим органом роторных корообдирок служит вращающийся ротор с центральным отверстием для прохода бревна; на роторе закреплены различного рода приспособления для сдиранья коры с поверхности бревна — цепи, окорники, кулачки. В этих корообдирках можно окорять длинник и коротье, но производительность при работе на длиннике больше. В основном производительность зависит от диаметра бревен, так как бревна пропускаются через корообдирку по одному.

Роторные корообдирки называют также механическими. Основные их разновидности: цепная корообдирка, корообдирка типа Камбио и кулачковые корообдирки. Кулачковые корообдирки [1, с. 77] на целлюлозно-бумажных комбинатах не получили распространения.

Ротор цепной корообдирки типа Острем, или КЦ (рис. 24), состоит из двух концентрических колец, насаженных на приводные барабаны, вращающиеся от отдельных клиноременных шкивов с одинаковой скоростью. Бревно без вращения подается в отверстие ротора с помощью рифленых роликов; вторая пара роликов подхватывает окоренное бревно, выходящее из корообдирки.

Окорка достигается сдирающим действием плотно охватывающих бревно цепей. Один конец каждой цепи укреплен на внутреннем кольце ротора, а второй через пружину, заключенную в гильзе с ушками, — на наружном. В момент начала окорки каждого нового бревна автоматическое тормозящее устройство затормаживает вращение наружного кольца, и в результате этого внутреннее кольцо уходит вперед на некоторый угол (максимум на 1/4 окружности). После этого оба кольца автоматически сцепляются одно с другим, тормозное приспособление

выключается и дальнейшее вращение обоих колец продолжается с одинаковой скоростью. В момент поворота внутреннего кольца относительно наружного каждая из цепей изгибается, плотно охватывает бревно по окружности и при продольном движении бревна сдирает покрывающую его кору, не затрагивая древесины. По выходе бревна из машины наружное кольцо автоматически отключается от внутреннего и возвращается в исходное положение.

У работающей на некоторых предприятиях корообдирки этого типа частота вращения рабочего кольца 275 об/мин. Такая корообдирка способна пропустить в час до 300 пятиметровых бревен диаметром 200 мм, т. е. до

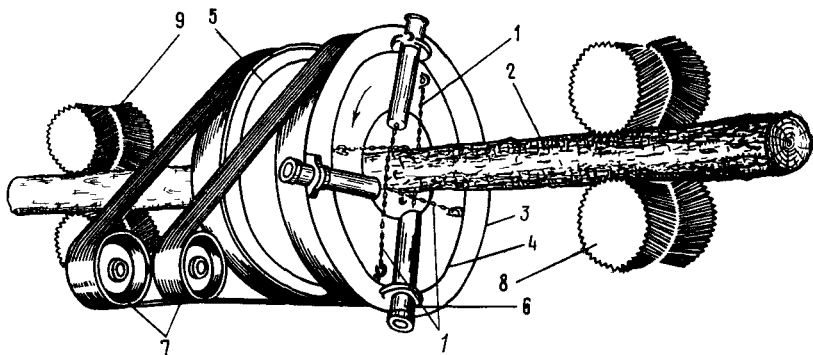


Рис. 24. Цепная корообдирка типа КЦ:

1 — окаривающие цепи; 2 — бревно; 3 — наружное кольцо ротора; 4 — внутреннее кольцо ротора; 5 — барабан; 6 — гильза; 7 — клиноременные шкивы; 8 и 9 — рифленные ролик

45 м<sup>3</sup> плотной древесины, при потребляемой мощности 40 кВт, что соответствует расходу энергии около 1 кВт·ч на 1 м<sup>3</sup>. Для бревен среднего диаметра 150 мм производительность составит не более 25 м<sup>3</sup>/ч при расходе энергии около 1,8 кВт·ч на 1 м<sup>3</sup>. Чистота окорки свежесрубленных и сплавных балансов удовлетворительна, однако на переднем конце бревна неизбежно остается более или менее широкая «манжета» коры, что вызывает необходимость последующей доочистки.

Корообдирки типа Камбио пользуются большим распространением на предприятиях лесной и целлюлозно-бумажной промышленности [23].

Рабочим органом корообдирки типа Камбио, или ОК, является вращающийся ротор (рис. 25) с центральным отверстием, диаметр которого соответствует максимальному диаметру окариваемого бревна. На роторе шарнирно закреплены пять серповидных тупых ножей-короснимателей, кромки которых во время окорки прижимаются к поверхности бревна с помощью резиновых пружин. На изогнутой стороне ножей имеются выступы, которые врезаются в торец бревна при его надвигании на ротор; благодаря этому возникает сила, раздвигающая ножи и застав-



ляющая их соскользнуть на цилиндрическую поверхность бревна. Процесс саморазведения ножей занимает всего 0,1 с. В дальнейшем серповидная кромка ножа никакого участия в окорке не принимает; кора сдирается с поверхности бревна только при тупленной рабочей кромкой, причем кора отделяется по слою камбия, а древесина практически не повреждается.

Для выбрасывания коры ротор снабжен изогнутыми лопастями, шарнирно подвешенными на пальцах возле каждого

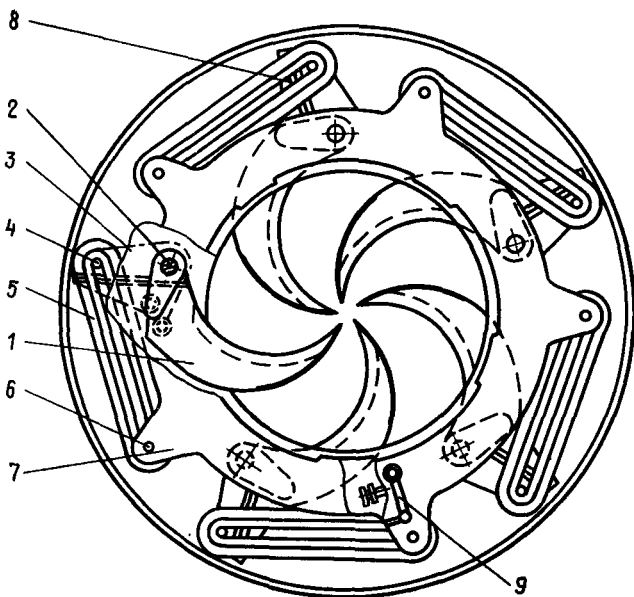


Рис. 25. Ротор корообдирки типа Камбио:

1 — коросниматель; 2 — валик короснимателя; 3 — кронштейн; 4 — палец кронштейна; 5 — резиновая пружина; 6 — палец звездного кольца; 7 — звездное кольцо; 8 — упор; 9 — замок

ножа. Шарнирное крепление лопастей предохраняет их от поломки при попадании крупных комков коры или случайного отщепя древесины.

Бревна подаются в корообдирку с помощью трех прижимных роликов с шипами, консольно закрепленных на коленчатых рычагах, связанных между собой блокировочными тягами. Прижим роликов к бревну происходит под действием трубчатой резиновой рессоры, закрепленной на станине корообдирки и присоединенной к хвостовому концу одного из рычагов. Извлекающий механизм, установленный с тыльной стороны корообдирки, устроен так же, как и подающий.

Ротор корообдирки приводится во вращение с помощью клиновидных ремней от электродвигателя, установленного на кронштейне с задней стороны станины. Тот же двигатель через две пары вспомогательных шкивов, ведущую цепь и звездочки, расположенные внутри коленчатых рычагов, приводит во вращение ролики подающего и извлекающего механизмов.

Таблица 7

Модель корообдирки	Размеры окоряемых бревен		Скорость подачи бревна, м/с		Мощность электродвигателя, кВт	Масса корообдирки, т
	диаметр, см	минимальная длина, м	минимальная	максимальная		
ОК-1 . . . . .	7—30	1,5	0,33	0,50	14	3,0
ОК-2 . . . . .	10—60	2,1	0,66	0,75	28	6,0
Камбио-21 . . . . .	4—20	1,2	0,60	0,90	11	1,0
Камбио-35 . . . . .	5—35	1,5	0,50	0,75	15	1,4
Камбио-54 . . . . .	8—54	1,8	0,42	0,70	28	4,2
Камбио-66 . . . . .	10—66	2,1	0,33	0,66	28	5,5
Камбио-105 . . . . .	10—105	3,7	—	0,45	62	13,6

В табл. 7 приведена техническая характеристика корообдирок типа ОК и Камбио.

Производительность корообдирки в сильной степени зависит от диаметра бревна; ее можно вычислять по формуле

$$Q = 3600 \frac{\pi d^2}{4} \omega \varphi,$$

где  $d$  — средний диаметр бревна, м;  $\omega$  — скорость подачи, м/с;  $\varphi$  — коэффициент использования машины (0,6—0,65).

Например, при одном из испытаний корообдирки Камбио-35 были получены такие данные [24]:

Диаметр бревна, см . . . . .	5	10	15	20	25	34
Производительность, м <sup>3</sup> /ч . . . . .	3,2	12,5	28,2	50,3	78,3	145,0

Удельный расход энергии, по данным того же испытания, при окорке свежесрубленной древесины составил: для осины 0,85, ели 1,15 и березы 1,85 кВт·ч/м<sup>3</sup> плотной древесины. Из общего расхода энергии 75% затрачивается на работу ножей, 10% на подачу и 15% на перемещение балансов транспортерами.

Обслуживается корообдирка Камбио одним человеком в смену.

Чистота окорки сплавной и лежалой древесины в корообдирке типа Камбио, как установил А. В. Житков [12, с. 51], в сильной степени зависит от влажности коры. Еловые сплавные балансы хорошо окоряются при влажности коры выше 52%, удовлетворительно — при влажности выше 47% и практически перестают окоряться при влажности ниже 45%. Сухие лежалые и мороженые балансы могут окоряться на корообдирках этого типа только после предварительной достаточно длительной за-

мочки и размораживания в горячей воде. Например, древесина, замороженная при температуре минус 25—30° С, начинает хорошо окоряться после вымочки в течение 25—30 мин в воде при температуре плюс 50° С, но лежащая сухая древесина с начальной влажностью коры 20—25% требует замочки при тех же условиях в течение 6—8 ч [25, с. 339].

Появившиеся недавно корообдирки финской фирмы «Валон Конек», также относящиеся к типу роторных, имеют два последовательно установленных ротора с окорниками, вращающихся в противоположные стороны: первый ротор выполняет грубую окорку, второй — окончательную доочистку. По имеющимся сведениям [26], корообдирки этого типа обеспечивают чистоту окорки до 97%.

#### 2.4.8. Гидравлические корообдирки

Наряду с корообдирочными машинами описанных типов получили некоторое применение корообдирки, основанные на отделении коры действием мощной водяной струи, направленной на окоряемое бревно под большим давлением. Этот принцип окорки оказался особо пригодным в применении к толстым бревнам диаметром от 50 см до 1,5 м. Бревна таких диаметров подвергают окорке на предприятиях, расположенных на Тихоокеанском побережье США. Давление водяной струи достигает у отдельных окорочных агрегатов 8—10 МПа, что обуславливает высокий расход энергии. Создано несколько конструкций гидравлических корообдирок — с вращающимися вокруг бревен кольцевыми соплами, с соплами, передвигающимися вдоль неподвижного или вращающегося бревна, и т. п.

Рабочая часть струйной корообдирки, предназначенной для окорки балансов струями воды из неподвижных сопел, состоит из двух горизонтальных валов диаметром 600 мм, вращающихся в одну сторону от двух самостоятельных электродвигателей. Вал, служащий для поворота бревна, имеет рифленую в продольном направлении поверхность и вращается медленно, а второй вал, продвигающий бревно в продольном направлении, обвит винтовой спиралью и имеет большее число оборотов. Окоряемое бревно вводится в развилку между валами с помощью цепного транспортера. Для прижима бревна к поверхности валов служат подвесные пружинные ролики. Камера корообдирки внутри освещена лампами и для наблюдения за процессом окорки снабжена окнами. Через крышу камеры вдоль окоряемого бревна установлены три сопла с отверстиями эллиптической формы, через которые подается вертикальными струями вода от насоса под давлением 4,5 МПа. Перед третьим соплом вставлена щетка из гибкой стальной сетки, чтобы очищать грязь и остатки коры, удаленной первыми двумя sprays. Расход воды составляет 5—6 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> балансов, расход электроэнергии около 4—5 кВт·ч/м<sup>3</sup> при окорке бревен диаметром 250—300 мм.

#### 2.4.9. Использование отходов окорки

Как видно из предыдущего, при окорке балансов получают отходы (стружка и кора), количество которых зависит от вида поступающей на окорку древесины и способа окорки. К потерям, происходящим в процессе окорки, присоединяются потери при доочистке плохо окоренных балансов, выполняемой часто с помощью специальных легких подвесных корообдирок фрезерного типа. В среднем количество отходов при доочистке можно принять от 0,5 до 1,5%, из которых приблизительно половину составляет кора и половину — древесина.

Общее количество получаемых при окорке отходов складывается из отходов коры и потерь древесины, величина которых зависит от типа окорочного агрегата. При окорке в корообдирках трения с параллельной укладкой или в роторных корообдирках потери древесины составляют 0,5—1%, а при окорке в барабанах со свободным заполнением 1—1,5%. Суммарно количество отходов вместе с корой значительно больше.

К наиболее простым и распространенным способам использования отходов окорки относится сжигание, которое сравнительно легко осуществимо, если отходы получены от сухой окорки, и очень осложняется при мокром способе окорки в корообдирках трения. В этом случае влажность намокшей коры составляет 75—85%. Теплота сгорания мокрой коры очень низка (менее 4000 кДж/кг), и непосредственное сжигание отходов с влажностью выше 70% практически невозможно. Поэтому после предварительного отделения избытка воды на сетчатом транспортере или в водоотделительном сетчатом барабане кору для удаления оставшейся влаги направляют в специальные короотжимные прессы. Степень достигаемой сухости при этом не превышает 40—45%, что, однако, увеличивает теплоту сгорания коры приблизительно до 6000—7000 кДж/кг и делает сжигание ее рациональным. Прессы строятся трех основных систем: вальцовые (горизонтальные и вертикальные), шнековые и цепные.

Вертикальный вальцовый пресс состоит из двух вращающихся навстречу друг другу валов диаметром 1 м и длиной 1,6 м; один из валов может быть прижат к первому с давлением 7—8 МПа с помощью масляного насоса. Работающая на одном из комбинатов установка с прессами этого типа состоит из четырех прессов (два параллельных потока по два последовательно включенных пресса в каждом) и пропускает в час около 20—25 м<sup>3</sup> насыпной коры (или около 7 т) с влажностью 55—60%.

Применяют также горизонтальные трехвальцовые прессы, развивающие давление 1—1,3 кН/см. Благодаря рифленой поверхности вальцов кора в этих прессах не только отжимается, но и дробится. Недостатком вальцовых прессов является их громоздкость и большой расход энергии [17, с. 80].

Принцип действия конусного винтового пресса основан на отжатии воды за счет прессующего действия вращающегося шнека с уменьшающимся шагом, заключенного в перфорированном стальном кожухе. Отжатая кора выдавливается через узкий конец пресса, выходное отверстие которого снабжено устройством, позволяющим регулировать его сечение, а вместе с тем и степень отжима. Такого типа пресс с диаметром шнека 500/100 мм при частоте вращения 12 об/мин обеспечивает часовую производительность около 6 т отжатой коры с влажностью 55%; мощность электродвигателя на приводе составляет 30 кВт [1, с. 85].

Наибольшим распространением в последнее время пользуются цепные прессы для коры [18, с. 81]. В цепном прессе (рис.

26) кора отжимается между горизонтальным вращающимся перфорированным барабаном и охватывающим его примерно на одну четверть окружности цепным поясом, прижимаемым к барабану тремя валиками. В свою очередь валики к цепному поясу прижимаются с помощью гидравлических масляных цилиндров, причем сила прижима каждого последующего валика по ходу движения коры увеличивается. Отжатая вода проходит через перфорированную поверхность барабана в сливной канал. Пресс

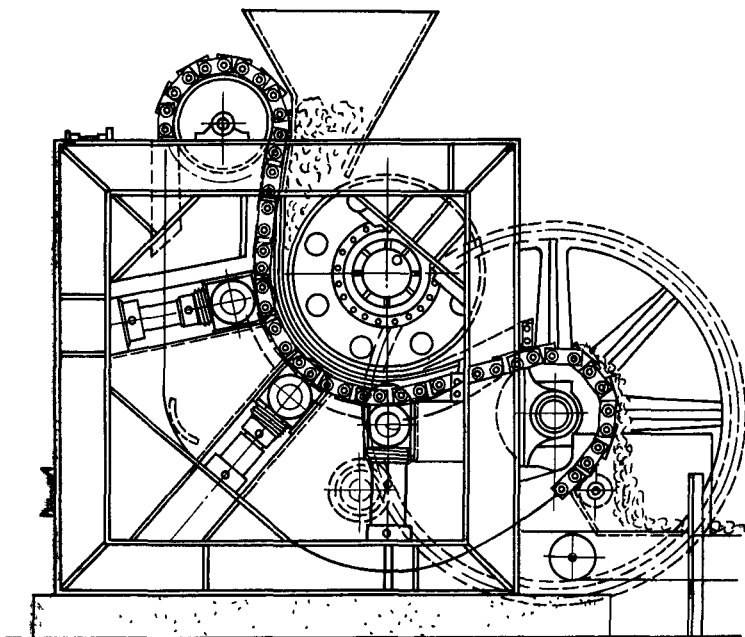


Рис. 26. Цепной пресс для коры

имеет привод от двигателя постоянного тока, и скорость движения цепного пояса регулируется автоматически в зависимости от толщины слоя отжимаемой коры. Благодаря сильному прижиму цепей, имеющих зубчатый профиль, кора в прессе не только отжимается, но и дробится. Из пресса кора выходит в виде пластин толщиной 5—10 см и влажностью 50—55%. Для удобства транспортирования и сжигания отжатой коры ее обычно рыхлят при помощи вращающихся бил, устанавливаемых у выхода из пресса, или дробят в кородробилках. Производительность цепных прессов составляет от 4,5 до 9 т коры в час (в пересчете на абсолютно сухую).

Для дробления коры после отжима применяют различные дробилки. В дробилке типа Вяртсиля кора разрушается

и дробится между неподвижными ножами и вращающимися ножевыми дисками. Ножи заходят друг за друга и режут кору как боковыми, так и торцовыми кромками. Частота вращения ротора с ножевыми дисками 1000 об/мин. Привод дробилки осуществляется от электродвигателя мощностью 75 кВт через клиноременную передачу. Часовая производительность дробилки составляет около 30 т коры влажностью 55—60 %.

Кора дробится на кусочки размером примерно 15×15 мм.

Отходы окорки можно использовать для производства строительных плит и картонов; для этого отходы размалывают в разного типа мельницах и рафинерах и смешивают с другими волокнистыми добавками, гипсом, мелом и пр. Сырая кора может использоваться для укрытия насаждений и кустарников, для покрытия тренировочных площадок и лыжных трасс, для защиты шоссежных дорог от промерзания [27].

Применяются также разные методы брикетирования опилок и отходов от корообдирок с использованием полученных брикетов в виде топлива или для получения древесного газа. Не исключена возможность использования коры для гидролиза или энергохимического применения с получением разных химических продуктов пиролиза древесины.

## 2.5. УСТРОЙСТВО ЛЕСНЫХ БИРЖ

### 2.5.1. Организация хранения древесины и определение запаса

Сооружение биржевых устройств связано с крупными капитальными затратами, поэтому при их проектировании стремятся к обеспечению таких условий поставки, которые требуют хранения на бирже минимального запаса древесины. Наименьших капиталовложений требует организация хранения балансов на воде при водной поставке древесины, однако далеко не всегда такое хранение можно обеспечить в местных условиях. При сухопутной доставке древесины минимальные по размерам склады имеют предприятия, получающие балансы круглый год по железной дороге или автомобильным транспортом [28, с. 93]. В заграничной практике в таких случаях запас древесины иногда не превышает двухнедельного, что практически исключает необходимость организации склада.

Для предприятий, получающих древесину сплавным путем, размеры биржи определяются необходимостью создания запаса на весь межнавигационный период с добавкой небольшого переходящего запаса. Так как сплавной период в северных районах в среднем продолжается 4—5 месяцев в году, минимальный запас древесины должен создаваться в этих условиях исходя из 8—9-месячной потребности предприятия.

При сухопутной доставке запас древесины на бирже большей частью рассчитывается на срок от 1 до 3 месяцев, в зависимости

от условий и равномерности поставки. При смешанной водно-сухопутной доставке балансов необходимый запас определяется расчетом соответственно количеству древесины, поступающей водой в течение сплавного сезона и железной дорогой при круглогодовом поступлении, с учетом возможного коэффициента неравномерности.

Естественно, что при организации биржевого хранения древесины, например водной поставки, приходится считаться с тем, что поступающая в производство древесина в разное время года будет иметь различный срок вылеживания на бирже: в летнее время балансы будут подаваться в производство непосредственно с воды, а весной, перед началом навигации, предприятие будет потреблять выдержанную древесину, пролежавшую на бирже 7—8 месяцев. Длительное хранение древесины благоприятно влияет на ее свойства: при этом выравнивается влажность, а в хвойных породах понижается содержание терпенов, происходит окисление смоляных кислот и уменьшается общее содержание смолы, что имеет большое значение при выработке высококачественной сульфитной целлюлозы, например вискозной. При выработке вискозной сульфитной целлюлозы очень часто хранят древесину в виде окоренного длинника в штабелях, несмотря на то, что этот тип бирж наиболее дорог по капиталовложениям. Сооружение наиболее дешевой биржи водного хранения нельзя рекомендовать, например, при выработке мягкой или вискозной целлюлозы, так как при таком методе хранения повышается неравномерность провара древесины при сульфитной варке.

При строительстве новых крупных целлюлозно-бумажных предприятий в настоящее время отдают предпочтение кучевому методу хранения балансов и технологических дров, предназначенных для получения различных видов целлюлозы и древесной массы. Древесина в кучах хранится в виде окоренного коротья и перед подачей в производство, как правило, подвергается вторичной промывке в барабанах. При штабельном хранении наиболее экономична организация склада лесоматериалов с круглогодовой окоркой и рубкой балансов длинником без предварительной распиловки. При круглогодовой окорке по одной и той же схеме можно хранить и перерабатывать балансы как сплавной, так и железнодорожной поставки. Такая схема примерно в 1,5 раза сокращает число перевалок на складе и снижает на 40—45% стоимость работ, так как вся транспортировка древесины на бирже может производиться в большегрузных пучках [17, с. 23].

С целью сокращения площади сплавных складов и стоимости их эксплуатации можно удлинять сроки выгрузки древесины из воды и подавать возможно большее ее количество непосредственно с воды. Это достигается организацией отстоя части лесоматериалов на рейде в зимнее время, т. е. применением частичного водного хранения.

Хранение лиственной древесины имеет свои специфические особенности. Поскольку лиственная древесина легче подвергается гниению при хранении в кучах и штабелях, прежде всего надо стремиться к сокращению сроков ее хранения и избегать хранения в коре. Наилучшим решением является применение сухопутной доставки лиственной древесины, когда имеется возможность основную часть древесины направлять в производство минуя склад [28, с. 94].

### 2.5.2. Требования к биржевой площадке

Площадка под склад балансов должна быть сухая, незатопляемая в весенний паводок и, по возможности, ровная. В случае необходимости должны быть приняты меры к ее осушке (спуск грунтовых вод, прокладка канав, дренирование и т. п.) или нивелировке (засыпка рвов и оврагов, срытие небольших возвышенностей и т. д.). При выгрузке балансов с воды берег реки или озера не должен быть очень высоким, а береговая линия должна быть возможно прямой и ровной: это облегчает устройство и эксплуатацию выгрузочных механизмов.

Штабеля для лучшей просушки древесины следует располагать по длине в направлении господствующих ветров. Укладывают штабеля на так называемые подступные места, т. е. продольные и поперечные лежни из бракованной, но не гнилой древесины [17, с. 25]. Кучи отсыпают на подготовленной площадке, засыпанной гравием, песком, шлаком или другим подобным материалом.

При устройстве лесных складов большое внимание уделяется противопожарным мероприятиям [29, с. 259]. Согласно нормам строительного проектирования Н 129—55, территория биржи должна иметь пожарные проезды шириной не менее 3 м с обочинами по 2 м с каждой стороны. Сквозные подъезды устраивают к водоемам и гидрантам, расположенным на территории склада.

Для штабельных бирж установлены следующие максимальные размеры штабелей: длина 200 м, высота 14 м, ширина в соответствии с длиной бревен. Если пролет крана позволяет уложить два штабеля, между ними устраивают разрывы шириной 15 м. При этом площадь группы штабелей не должна превышать 2 га, а разрывы между ними должны быть не менее 15 м. Кварталы площадью в 4 га разделяют противопожарными разрывами шириной 25 м. Расстояние от штабелей до дорог должно быть не менее 10 и не более 25 м. Пожарные проезды должны обеспечивать подъезд к каждому кварталу с трех сторон. Штабельные биржи общей площадью до 16 га отделяются от соседних зданий и сооружений противопожарной зоной шириной не менее 50 м; площадью от 16 до 32 га — зоной шириной 100 м и площадью 32—54 га — зоной шириной 200 м.

Склады площадью менее 32 га снабжают водой из противопожарных водоемов; на более крупных штабельных биржах устраивают противопожарный водопровод высокого давления с подачей воды в количестве 30—40 л/с. Кроме того, склад снабжается системой пожарной сигнализации.

Кучевой метод хранения — самый опасный в пожарном отношении. Территория кучевой биржи, так же как и штабельной, делится на участки, от-



деляемые друг от друга противопожарными разрывами. На складах первой группы (с запасом древесины до 400 тыс. м<sup>3</sup>) в каждой куче должно быть древесины не более 50 тыс. м<sup>3</sup> при ширине основания куч не более 50 м; на складах второй группы (с запасом от 400 тыс. до 1 млн. м<sup>3</sup>) в отдельной куче при ширине основания 90 м должно храниться не более 250 тыс. м<sup>3</sup> древесины. На складах первой группы интервал между концами куч должен быть не менее 15 м и между продольными сторонами куч — не менее 25 м; для складов второй группы — соответственно не менее 20 и 30 м. Участок биржи, вмещающий более 1 млн. м<sup>3</sup> балансов, отделяют от соседнего участка или от других зданий и сооружений противопожарной зоной шириной 100 м. Пожарные проезды устраивают так, чтобы был обеспечен подъезд к каждой куче с двух или трех сторон. Расстояние от основания куч до дорог должно быть не менее 5 м и не более 25 м.

Кучевые биржи обязательно оборудуются противопожарным кольцевым водопроводом высокого давления со стационарными лафетными поворотными стволами, установленными на железобетонных вышках. Действующими нормами для второй группы складов предусматривается пожарный расход воды 200 л/с при условии одновременного питания четырех лафетных стволов. Дальность боя струи и высота ее полета должны обеспечивать возможность перекуривания верхушки кучи и подачи воды к любой ее точке не менее чем из двух стволов. В дополнение к лафетным стволам устанавливаются обычные пожарные гидранты на расстоянии 75 м друг от друга.

Противопожарными правилами запрещается применение взрывчатых веществ при разгрузке смерзшихся куч. В летнее сухое время поверхность куч поливают водой из гидрантов 1—2 раза в день во избежание самовозгорания. Предусматривается автоматическая пожарная сигнализация.

Лесные биржи располагаются по отношению к поселку таким образом, чтобы направление господствующих ветров проходило вдоль их границ и ни в коем случае не со стороны биржи на поселок. По отношению к промышленной площадке биржа должна быть расположена так, чтобы на нее не заносились сажа и искры из дымовых труб теплосиловых станций [29, с. 263].

### 2.5.3. Устройство бирж штабельного хранения

Принимая для упрощения, что штабель балансов имеет форму параллелепипеда, количество древесины в штабеле можно подсчитать по формуле (м<sup>3</sup>)

$$Q = kHLB,$$

где  $H$  — средняя высота штабеля, м;  $L$  — длина штабеля, м;  $B$  — ширина штабеля, соответствующая средней длине бревен, м;  $k$  — коэффициент плотности кладки, или коэффициент полноты древесины.

Коэффициент плотности кладки, или коэффициент полноты древесины, показывает, какая часть геометрического объема штабеля (или кучи) заполнена плотной древесиной; обычно этот

коэффициент выражают в долях единицы. Плотность кладки зависит от способа укладки, длины и толщины балансов, наличия или отсутствия коры, сучковатости и т. п.

По способу укладки различают следующие виды штабелей (рис. 27): клеточный, плотный (или беспрокладочный), рядовой, пачковый.

Плотный штабель без прокладок применяется только для коротья; высота штабелей (поленниц) и объем их очень небольшие. Для неокоренных дров, уложенных в поленницы, при длине поленьев до 1,25 м коэффициент кладки в среднем для хвойных пород составляет 0,70, для лиственных 0,68. При длине поленьев 1,25—2 м коэффициент кладки можно принимать равным 0,72 для хвойных и 0,69 для лиственных пород [18, с. 20]. Для балансов в зависимости от их длины и степени окорки рекомендуется принимать следующие коэффициенты полноревности:

	При длине балансов,	
	1,0—1,25 <sup>м</sup>	2,0—2,5
Балансы в коре . . . . .	0,72	0,70
» полуокоренные . . . . .	0,77	0,76
» чистоокоренные . . . . .	0,78	0,77

Укладка в клетку применяется по концам штабелей для придания им устойчивости. Укладка рядовая с прокладками из тонкомерных балансов между рядами бревен обеспечивает хорошее просыхание штабеля и удобство разборки штабеля; применяется на небольших биржах при раскатке бревен транспортерами, лебедками и штабельными элеваторами.

Пачковая укладка с наклонными прокладками между пачками характеризует основной тип штабелей, применяемый на крупных механизированных биржах. Она весьма удобна при крановой укладке и последующей разборке штабелей кранами. Разновидностью этого вида кладки является пачково-рядовая укладка, при которой прокладки кладут не наклонно, а горизонтально.

В табл. 8 приведены средние значения коэффициентов плотности кладки для всех упомянутых типов штабелей в зависимости от толщины балансов в коре. Для чистоокоренных балансов коэффициенты кладки повышаются примерно на 5% против указанных в табл. 8.

Таблица 8

Тип штабеля	Коэффициент плотности кладки для балансов в коре			Тип штабеля	Коэффициент плотности кладки для балансов в коре		
	тонких	средних	толстых		тонких	средних	толстых
Плотный (без прокладок) . . . . .	0,68	0,72	0,75	Рядовой . . . . .	0,45	0,50	0,57
				Пачковый . . . . .	0,64	0,68	0,72
Клеточный . . . . .	0,45	0,50	0,55	Пачково-рядовой	0,58	0,65	0,70

Сплавные окоренные балансы при хранении в штабелях просушиваются в летнее время до воздушносухого состояния примерно за 30—40 дней [30, с. 157].

На рис. 28 представлена схема штабельной биржи крупного сульфитцеллюлозного завода, оборудованной кабельными

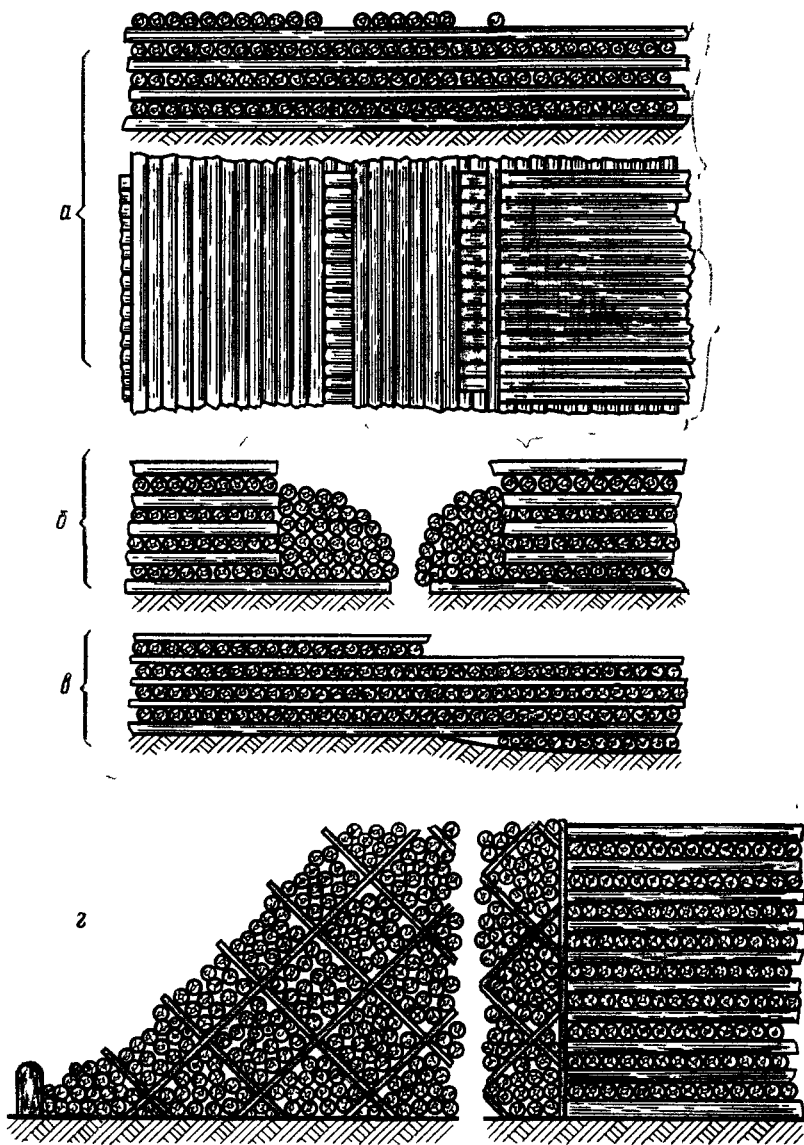


Рис. 27. Типы штабелей

*a* — клеточный; *б* — плотный, или беспрокладочный (по концам — клетки); *в* — рядовой; *г* — пачковый (на конце — клетка)

кранами с пролетом 500 м и грузоподъемностью 7,5 т. Всего установлено шесть кранов, из которых четыре обслуживают биржу балансов и два — биржу дров. Подкрановые пути 1 расположены параллельно берегу; пачки бревен поднимаются с воды кабельными кранами с выносной стрелой. Предварительно бревна окоряются в бункерных корообдирках 3, которых установлено шесть. Бревна с воды подают в корообдирки поперечные лесотранспортеры 4. Пройдя корообдирки, бревна падают в расположенный за корообдирками бассейн, из которого три

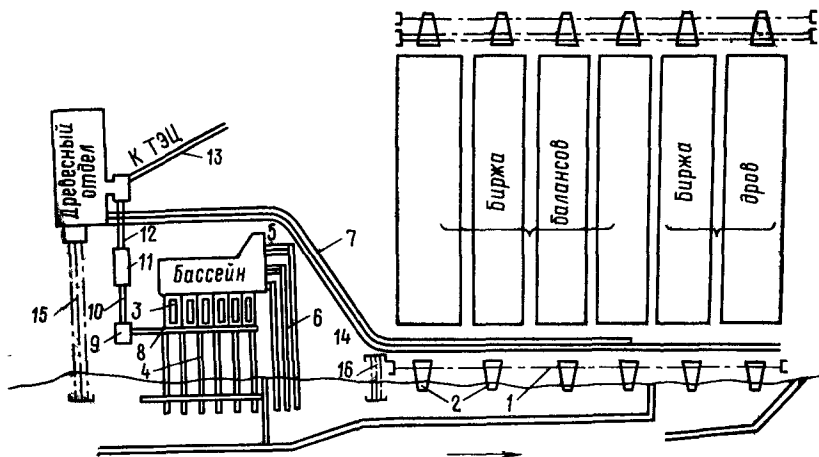


Рис. 28. Схема штабельной биржи для хранения окоренных балансов водной доставки:

1 — подкрановые пути; 2 — машинные башни кранов с выносной стрелой; 3 — бункерные корообдирки; 4 — лесотранспортер; 5 — поперечные транспортеры; 6 — продольные роликовые транспортеры; 7 — гидролоток для балансов; 8 — лоток для коры; 9 — обезвоживающий барабан; 10, 12, 13 — транспортеры для отходов; 11 — пресса; 14 — гидролоток для дров; 15 — дровяной лесотранспортер; 16 — лесотранспортер для короты

поперечных транспортера 5 передают бревна на продольные роликовые транспортеры 6, возвращающие окоренные бревна в реку, используемую для транспортировки окоренных бревен от окорочных агрегатов к кранам. Окоренные бревна после формирования пачек, выгружаются кранами 2, и пачки переносятся в штабель или непосредственно в гидролоток 7, служащий для подачи бревен в производство. Получаемую в корообдирках кору направляют по лотку 8 на обезвоживающие барабаны 9, из которых она сначала транспортером 10 подается в прессы 11 для отжима воды и затем транспортерами 12 и 13 в топку котельной. Дровяные бревна без окорки двумя кранами выкладываются в штабеля на дровяной площадке. Отсюда те же краны (зимой) перегружают их в лоток 14, идущий параллельно с лотком для балансов. Для подачи дровяного мате-

риала в летнее время предусмотрен отдельный трехцепной лесотранспортер 15, а для балансового коротья лесотранспортер 16.

На рис. 29 показана схема склада крупного сульфатцеллюлозного завода, оборудованного кабельным радиальным краном, для штабельного хранения неокоренной древесины, доставляемой по воде и по железной дороге. Летом балансы в производ-

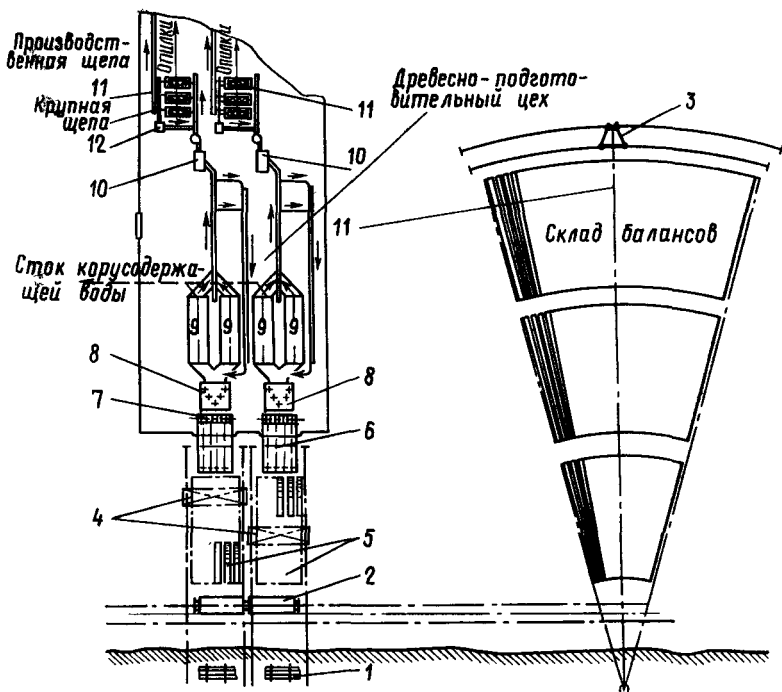


Рис. 29. Схема подготовки древесины и штабельной биржи для хранения неокоренных балансов водной и железнодорожной доставки:

1 — пучки балансов; 2 — железнодорожные вагоны; 3 — радиальный кабельный кран; 4 — мостовые эстакадные краны; 5 — буферные штабеля балансов; 6 — растаскивающее устройство; 7 — торцующий рольганг; 8 — слешеры; 9 — корообдирочные барабаны с глухой секцией; 10 — рубильные машины; 11 — сортировки для щепы; 12 — дезинтегратор крупной щепы

ство подаются с воды и частично из вагонов, зимой — с биржи и также из вагонов. Древесина прибывает в виде крупных пучков объемом 25—30 м<sup>3</sup>. Из воды и из вагонов пучки поднимаются двумя 30-тонными мостовыми кранами на эстакаду, в конце которой устроены раскатные столы с торцующими рольгангами для роспуска пучков. Далее бревна поперечными лесотранспортерами подаются на пятипильные слешеры и полученное коротье проходит окорку в четырех барабанах с глухой

секцией. Плохо окоренные чураки возвращаются на повторную окорку, а чисто окоренные по рольгангам направляются на рубку. Подлежащая хранению древесина в пучках подвозится в железнодорожных вагонах под радиальный кабельный кран грузоподъемностью 20 т, с пролетом 750 м, укладываемый ее в штабели. Часть пучков кран может подавать на склад с воды, так как неподвижная башня крана стоит в воде недалеко от берега. Подача с воды на склад возможна также с перевалкой пучков с мостового крана на железнодорожные платформы. В зимнее время обратным путем пучки подаются радиальным краном на железнодорожные платформы и подвозятся к мостовым кранам. Часть древесины, выгружаемой мостовыми кранами с воды или из вагонов, может временно выкладываться в небольшие штабели под эстакадами.

Капитальные затраты по сооружению радиальных кранов несколько меньше, чем кранов с параллельным движением башен, поскольку меньше протяженность подкрановых путей, но складочная площадь используется в этом случае хуже (см. табл. 9 для кранов грузоподъемностью 20 т).

Таблица 9

Технико-экономические показатели штабелей бирж	Кабельные краны с параллельным движением башен (пролет 500 м)	Радиальный кабельный кран (пролет 750 м)
Удельное заполнение складской площади, м <sup>3</sup> плотной древесины/м <sup>2</sup> : при укладке одинарных штабелей . . . . .	3,0—3,5	2,5—3,0
при укладке двоянных штабелей . . . . .	3,8—4,5	3,0—3,6
Трудозатраты (включая подачу в производство), чел.-день/м <sup>3</sup> плотной древесины . . . . .	0,015—0,018	
Расход электроэнергии, кВт·ч/м <sup>3</sup> плотной древесины . . . . .	1,5—2,0	

### 2.5.4. Кучевые биржи

При выкладке кучи, вытянутой вдоль прямого пути кучекладчика, форма ее соответствует треугольной призме, заканчивающейся по концам двумя полуконусами; количество плотной древесины в такой куче можно вычислить по формуле

$$Q = k \frac{BH}{2} \left( L - B + \frac{\pi B}{6} \right),$$

где  $H$  — высота кучи, м;  $L$  — полная длина кучи, м;  $B$  — ширина кучи, м;  $k$  — коэффициент плотности кладки равный 0,48—0,52 для окоренного коротья.

Угол естественного откоса кучи к горизонту для окоренного коротья составляет 30—32°, для неокоренного 35—36°. При таких значениях угла откоса объем куч в кубических метрах плотной древесины, выкладываемых стандартными кучеукладчиками при высоте  $H$  28 м, можно вычислять по упрощенным формулам:

$$\begin{aligned} \text{для окоренных балансов } (B = 90 \text{ м}) \quad Q &= \\ &= 31\,000 + 650L; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{для неокоренных дров } (B = 80 \text{ м}) \quad Q &= \\ &= 22\,500 + 540L. \end{aligned}$$

При максимально допускаемом пожарными правилами объеме кучи  $Q = 250\,000 \text{ м}^3$  длина ее получается около 400 м.

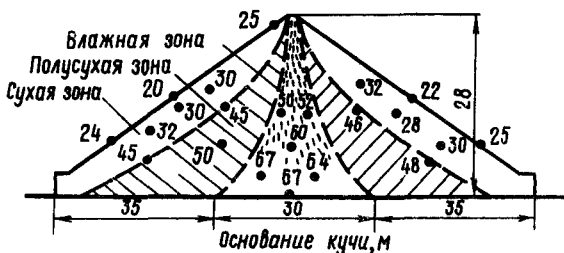


Рис. 30. Распределение влажности в куче балансов после 4-месячного хранения (начальная влажность 62—67%)

Балансы хранятся в кучах только в окоренном виде, поэтому при формировании кучи предварительная распиловка и окорка коротья обязательны. При водной доставке это приводит к необходимости иметь корообдирочные установки, способные за сплавной сезон пропустить годовое количество древесины; зимой окорочный узел бездействует. Однако удорожание, связанное с сезонной окоркой, компенсируется лучшим использованием площади кучевой биржи и высокой степенью ее механизации, так что в целом кучевой метод хранения оказывается более дешевым, чем штабельный.

Кучевое хранение приводит к чрезвычайно неравномерной влажности балансов. По наблюдениям А. В. Житкова [12, с. 19], после 4-месячного хранения сплавных балансов в куче можно различить три зоны: влажную — в центре кучи (влажность древесины составляет 50—65%); полувлажную (влажность 45—50%) и сухую — вблизи поверхности кучи (влажность 20—30%) (рис. 30). Так как при подаче балансов в производство обычно кучу разбирают целиком, с неравномерной влажностью древесины, подаваемой из куч, приходится считаться.

При хранении лиственной древесины размеры куч должны быть меньше, чем куч хвойных балансов. В этом случае иногда вместо длинных куч используют круглые кучи диаметром 90—100 м при сравнительно небольшой высоте [28, с. 94].

Для характеристики устройства склада, оборудованного для кучевого хранения, на рис. 31 приведена одна из возможных

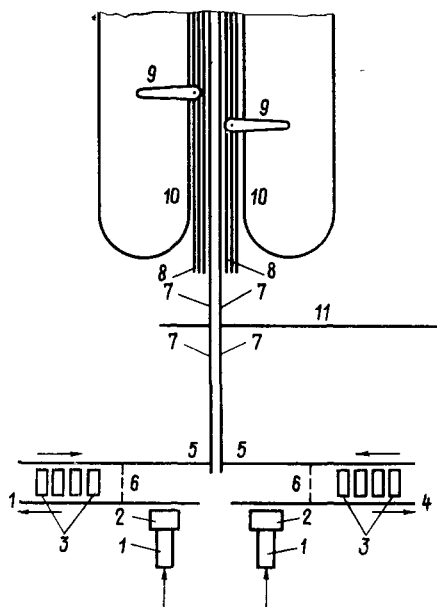


Рис. 31. Схема биржи кучевого хранения:

1 — лесотранспортеры; 2 — слешеры; 3 — коробдиричные барабаны; 4 и 5 — пластинчатые транспортеры; 6 — возвратные цепные транспортеры; 7 — канатно-дисковые конвейеры; 8 — подстакерные пути; 9 — кучеукладчики; 10 — кучи балансов; 11 — цепной транспортер в древесный отдел

схем расположения агрегатов. Прибывающую по реке в виде длинных бревен в коре древесину поднимают поперечным лесотранспортером стационарного типа и, не меняя положения, передают на цепи семи-пильного слешера, на котором разрезают на чураки длиной 1,25 м. Короткие чураки падают на приемный ленточный транспортер, с которого их распределяют по четырем коробдиричным барабанам. По выходе из барабанов окоренные чураки попадают на приемный ленточный транспортер, с помощью которого поступают на главный канатно-дисковый конвейер, транспортирующий их к кучеукладчикам. Для возврата на повторную окорку плохо окоренных чураков предусмотрены цепные передаточные транспортеры, с помощью которых чураки могут быть сброшены на транспортер перед барабанами. Кучеукладчики, передвигающиеся по трехрельсовым путям вдоль конвейеров, поднимают чураки для сбрасывания в кучи.

Для подачи древесины из куч на производство используется обратная ветвь тех же главных конвейеров, которая доставляет чураки к расположенному параллельно берегу транспортеру, передающему древесину в древесный отдел.

Для свалки чураков со склонов к подножию кучи применяют скрепер, имеющий вид якоря или сигарообразного тела с шарнирно отгибающимися якорными лапами. Скрепер прикрепляется к бесконечному канату, перекинутому через кучу и приводимому в движение в ту или другую сторону лебедкой. Для передачи чураков от куч на обратные ветви главных транспор-



теров применяют переносные транспортеры, представляющие собой легкую раму длиной около 15 м с смонтированным на ней цепным транспортером и электродвигателем. Рама для передвижения снабжена посередине парой колес. Такие транспортеры устанавливаются один за другим, образуя общий транспортер достаточной длины для передачи балансов из любой точки разгружаемой кучи. Для подачи балансов на транспор-

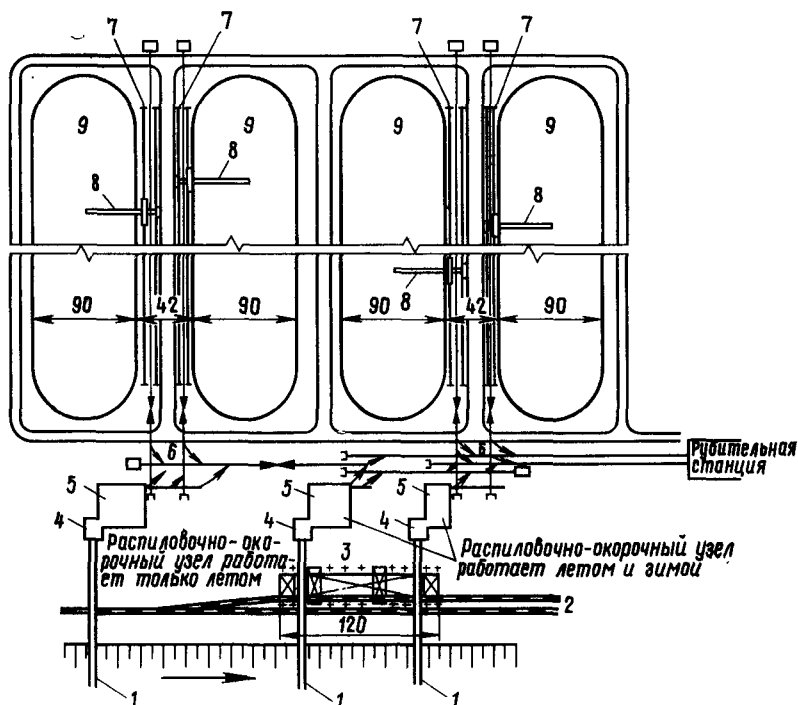


Рис. 32. Схема кучевой биржи при смешанной поставке древесины:

1 — бремсберги; 2 — железнодорожный путь; 3 — мостовой кран; 4 — слешеры; 5 — окорочный узел; 6 — транспортеры; 7 — подстакерные пути; 8 — кучеукладчики; 9 — кучи балансов

теры могут быть с успехом использованы стреловые краны, снабженные захватным приспособлением типа «полип».

В летнее время древесина подается в производство непосредственно с воды, минуя кучи. Это достигается сбрасыванием окоренных чурakov с верхних ветвей главных конвейеров на транспортер, расположенный параллельно берегу.

На рис. 32 показана схема механизации биржи кучевого хранения при поставке древесины водой и по железной дороге [28, с. 98]. Пучки балансов выгружаются из воды бремсбергами. Тележка бремсберга имеет поворотную платформу, позволяющую

без дополнительных устройств сбросить пучок на растаскивающий стол. Отсюда балансы поступают на лесотранспортер слешера.<sup>4</sup> Распиленная балансовая древесина цепными конвейерами распределяется по корообдирочным барабанам. Окоренные балансы попадают на сборный конвейер, на котором отсортировываются плохо окоренные чураки, возвращаемые на доокорку.

Для приема длинника железнодорожной поставки устроена крановая эстакада, оборудованная мостовыми электрокранами.<sup>5</sup> Железнодорожные платформы вкатываются под эстакаду, бревна выгружаются краном и укладываются на растаскивающий стол, а затем поступают на распиловку и окорку.

Количество окоренной древесины, соответствующее суточной потребности, передается на рубку, а избыток ее транспортируется ленточным конвейером на склад. Стаккеры<sup>6</sup> установлены с подъемной стрелой и реверсивным конвейером, используемым как при транспортировке балансов в кучи, так и для подачи древесины с биржи в производство. Для разгрузки куч используются стреловые краны с многолопастными грейферами вместимостью 3—5 м<sup>3</sup>. Древесина, захватываемая грейфером, укладывается на передвижное растаскивающее устройство, равномерно подающее балансы на цепной конвейер стаккера. Этот конвейер транспортирует чураки на нижнюю ветвь главного конвейера, доставляющего их к промывным барабанам в древесно-подготовительном отделе.

Удельная загрузка древесиной полезной складской площади составляет на биржах кучевого хранения 6—7 м<sup>3</sup> плотной древесины на 1 м<sup>2</sup>, а общей площади склада (с учетом габарита оборудования, пожарных разрывов и проездов) 4,5—5 м<sup>3</sup> плотной древесины на 1 м<sup>2</sup>.

### 2.5.5. Хранение древесины на воде

Применение метода водного хранения сильно удешевляет устройство склада балансов, так как выгрузочные механизмы при круглогодичной работе имеют значительно меньшую производительность, а надобность в оборудовании наземной площадки сокращается до минимума. Однако организация такой биржи требует довольно большой водной площади и спокойной акватории и поэтому практически возможна лишь на неглубоких озерах или в больших непроточных заливах рек [31]. В подобном случае незамерзающий рейд может быть организован, если водоем имеет глубину не менее 4 м и если средняя температура воды зимой составляет 0,3—0,4°С. Когда естественный запас тепла недостаточен, его можно увеличить за счет сброса производственных сточных вод.

Балансы водного хранения имеют повышенную, но равномерную в течение всего года влажность (55—60%), что при исполь-

зовании варочных растворов повышенной крепости позволяет получать целлюлозу с очень равномерным проваром. Кроме того, высокая влажность предохраняет древесину от гниения. Однако при водном хранении балансов повышается их вредная смолистость, а дубильные вещества коры диффундируют в периферийные слои древесины [32, с. 30]. Для щелочных способов варки последнее обстоятельство не имеет значения, но при суль-

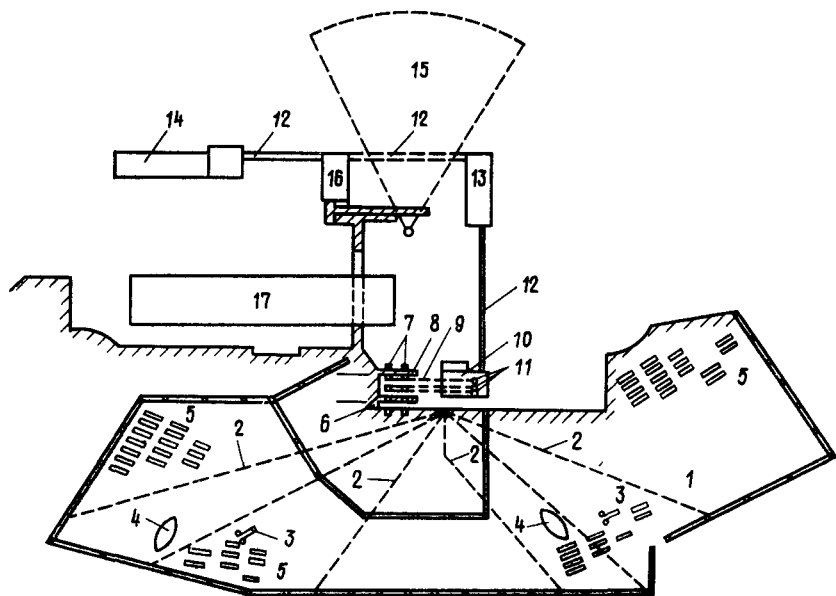


Рис. 33. Схема биржи водного хранения:

1 — акватория биржи; 2 — шланги-воздуховоды; 3 — потокообразователи; 4 — буксиры; 5 — пучки балансов (20—25 м<sup>3</sup>); 6 — каналы для подвода пучков; 7 — мостовые краны грузоподъемностью 25 т; 8 — раскатные столы; 9 — лесотранспортеры; 10 — роликовые транспортеры; 11 — рубильные машины; 12 — транспортеры для щепы; 13 — склад щепы; 14 — варочный отдел; 15 — старая биржа; 16 — старый древесный отдел; 17 — картонная фабрика

фитном способе вызывает заметное ухудшение провара, в связи с чем на целлюлозных предприятиях биржи водного хранения можно применять лишь в тех случаях, когда древесина поступает с лесозаготовок полностью или хотя бы частично окоренная.

На рис. 33 для примера показано устройство склада водного хранения балансов на одном из целлюлозно-бумажных комбинатов, расположенном на берегу озера [33]. Комбинат расходует в год около 1,5 млн. м<sup>3</sup> древесины, из которых примерно половина оставляется для зимнего хранения на воде. Балансовая древесина приплавляется на предприятие в виде пучков по 20—25 м<sup>3</sup>, из которых формируются плоты. На зиму плоты

устанавливаются как можно плотнее друг к другу. Общая площадь водной поверхности, занятая плотами, составляет около 75 га. Таким образом, удельная загрузка водной поверхности равняется примерно  $1 \text{ м}^3$  плотной древесины на  $1 \text{ м}^2$ .

Практика показывает, что водный бассейн, покрытый пучками балансов, промерзает на глубину вдвое меньшую, чем бассейн с открытой поверхностью. Для борьбы с льдообразованием применяются специальные меры: воздушное перемешивание воды, гидравлические потокообразователи, буксиры и орошение оборотной водой каналов и трактов подачи древесины.

Воздух для пневматического перемешивания воды подают двумя компрессорами (подача  $12 \text{ м}^3/\text{мин}$ , электродвигатели по 50 кВт), установленными в помещении древесного отдела. От компрессоров воздух под давлением 0,7 МПа поступает к заложному около берега коллектору, к которому присоединены резиновые шланги диаметром 25—35 мм и длиной до 750 м, привязанные к металлическому тросу. Шланги имеют ниппели, расположенные на расстоянии 2—3 м друг от друга, с отверстиями диаметром 1—2 мм, причем диаметр отверстий к концу шланга увеличивается. На рейде, используемом для размещения  $750 \text{ тыс. м}^3$  древесины, уложено 4000 м шланговых воздухопроводов, подвешенных на поплавках на небольшом расстоянии от дна озера. Давление воздуха у выходных отверстий 0,4—0,5 МПа. Вместо резиновых могут применяться шланги из пластмассы с отверстиями без ниппелей. Струи воздуха, выходящие из отверстий шлангов вверх, увлекают за собой со дна озера нижние теплые слои воды, имеющие температуру 3—4 °С, и вызывают постоянную циркуляцию воды, что препятствует льдообразованию. Удельный расход воздуха составляет 20—40  $\text{м}^3$  на  $1 \text{ м}^3$  растапливаемого льда. При глубине 10 м образуется канал шириной примерно 10 м.

В дополнение к воздушному барботированию для размораживания льда используются потокообразователи, представляющие собой большие осевые насосы, опущенные на глубину 1—1,5 м, с приводом от электродвигателей по 50 кВт, установленных на плотках. Удельный расход энергии составляет 5—10 кВт·ч на  $1 \text{ м}^3$  растапливаемого льда.

Разборка плотов на пучки и транспортировка пучков к выгрузочным мостовым кранам производится маневровыми буксирами. Чтобы уменьшить количество льда, попадающего вместе с древесиной в производство в подводящих к кранам каналах, на раскатных столах после выгрузки пучков из воды и на роликовых транспортерах перед рубильными машинами балансы обильно обмываются оборотной производственной водой.

На всех операциях, начиная с роспуска плотов и до складирования щепы, в смену занято 20—25 рабочих.

На отечественных предприятиях водное хранение древесины большого распространения не получило.

## 2.5.6. Организация труда на лесных биржах

Несмотря на высокую степень механизации, лесные биржи современных целлюлозно-бумажных предприятий требуют большого количества рабочей силы: обычно 20—25% от общего числа рабочих на комбинате бывает занято на различных операциях по обработке древесины.

Производительность труда на лесных биржах колеблется на различных предприятиях очень сильно в зависимости от масштабов производства, типа применяемых механизмов, организации производства и труда. На крупных отечественных комбинатах, имеющих высокомеханизированные современные лесные биржи, производительность труда в 3—4 раза выше, чем на небольших устаревшего типа предприятиях с недостаточно механизированными штабельными биржами.

В среднем, по данным А. В. Житкова [12, с. 24], трудовые затраты на 1000 м<sup>3</sup> балансов для штабельных бирж действующих предприятий при хранении древесины в окоренном виде составляют от 80 до 120 чел.-дней, для кучевых — от 60 до 80 чел.-дней. Для крупных современных комбинатов при штабельном хранении неокоренной древесины и при кучевом хранении окоренного коротья трудовые затраты можно принять равными около 40 чел.-дней на 1000 м<sup>3</sup> балансов.

При водной доставке древесины большое число рабочих занято на рейдовых работах; к числу таких рабочих относятся размолевщики, сортировщики древесины на воде, такелажники рейда. На выгрузке древесины из воды работают лебедчики, крановщики, выгрузчики на лесотранспортере; на укладке балансов в штабели и кучи — рабочие на штабеле под руководством бригадира, машинисты кранов и стаккеров. На обслуживании распиловочно-окорочных узлов заняты станочники слешеров и окорщики на барабанах или бункерных корообдирках. Работой крупных раскряжевочных станций и раскатно-сортировочных столов управляют операторы с центральных пультов; это работа высокой квалификации, требующая соответствующей подготовки [34].

Значительного количества рабочих требует обслуживание биржевых транспортеров и конвейеров, а также гидролотков по подаче древесины в производство. Кроме производственных рабочих для обслуживания и ремонта оборудования, находящегося на лесных биржах, необходимо иметь штат слесарей, механиков и электриков.

В летнее время лесная биржа обычно работает круглосуточно, в три смены. В межнавигационный период подача в производство ведется в три или в две смены — в соответствии с режимом работы древесно-подготовительного отдела.

Работа в ночное время на лесной бирже требует хорошей организации искусственного освещения. Обычно используются сильные прожекторы. Биржевые операции чреваты травматизмом. Поэтому от обслуживающего и руководящего персонала требуется строгое выполнение всех правил техники безопасности.

### Список литературы

1. Непенин Н. Н. Технология целлюлозы. Т. 1. Производство сульфитной целлюлозы. М., 1956. 748 с.
2. Изучение химического состава древесины даурской лиственницы (под ред. Н. И. Никитина). — В кн.: Труды Института леса. М., 1958, с. 165.
3. Хуторщик И. С. Бисульфит-сульфитная варка древесины лиственницы. — «Научные труды ЛТА им. С. М. Кирова», 1971, № 143, с. 32—37.
4. G. Vamoš. The possibilities of extending the utilisation of hard wood for pulping in Europe. Symposium International Eucepa, Madrid, 6—8 Mayo, 1974. 190 p.
5. Джалилов Х. И. Проблемы сырьевой базы целлюлозно-бумажной промышленности. М., 1964. 75 с.

6. Коссой А. С. Использование лиственной древесины в целлюлозно-бумажной промышленности. М., 1967. 316 с.
7. Ванин С. И. Древесиноведение. Изд. 3-е. М., 1949. 472 с.
8. Непенин Н. Н., Конопацкий Г. Н. Качество советского баланса.— «Материалы ВНИИБ», 1932, вып. VI, с. 42—55.
9. Вакин А. Т., Полубояринов О. И., Соловьев В. А. Альбом пороков древесины. М., 1970. 124 с.+39 таблиц.
10. Sheridan T. G. A mill survey of wood deterioration and its effect on pulp yield and quality.— "Pulp and Paper Mag. of Canada", 1958, v. 59, No. C (convention issue), p. 228—235.
11. The effect of tree form and rust infection on wood and pulp properties of loblolly pine.— "Tappi", 1974, v. 57, No. 7, p. 46—50. Aut.: Blair R. L., Zobel B. F., Franklin E. C., Djerf A. C., Mendel F. M.
12. Житков А. В. Подготовка древесины для производства целлюлозы и древесной массы. М., 1962. 134 с.
13. Gilmer W. D. Small wood harvesting, debarking and chipping.— "Tappi", 1974, v. 57, No. 6, p. 54—57.
14. Palenius J. Marginal rap materials in pulp manufacture.— "Papperi ja Puu", 1974, v. 56, No. 3, p. 146—157.
15. Коссой А. С. Промышленное использование лесосечных отходов. М., 1964. 118 с.
16. Громов В. С., Андабурский С. И. Использование опилок в целлюлозно-бумажной промышленности. М., 1968. 24 с.
17. Житков А. В. Оборудование складов лесоматериалов. Изд. 3-е, М., 1965. 558 с.
18. Справочник бумажника. Т. 1. Изд. 2-е. М., 1964. 842 с.
19. Гейман А. А. Грузоподъемные и транспортные устройства в целлюлозно-бумажной и лесохимической промышленности. М., 1970. 296 с.
20. Rauhagen G. New developments in the drum barking of long logs.— "Paper Trade Journal", 1971, v. 155, No. 6, p. 26—30.
21. Hooper S. W. Dry debarking of frozen wood.— "Pulp and Paper Mag. of Canada", 1973, v. 74, No. 7, p. 105—107.
22. Schnyder A. P. The tunnel barker.— "Paper Mill News", 1960, v. 83, No. 39, p. 58—60.
23. Воробьев И. В., Лось А. П. Окорочные станки типа Камбио. М., 1958. 63 с.
24. Копанцев М. М., Левашев А. П. Окорка древесины на корообдирках Камбио.— «Бумажная промышленность», 1958, т. 33, № 7, с. 19—22.
25. Залегаллер Б. Г., Ласточкин П. В. Механизация и автоматизация работ на лесных складах. М., 1965. 444 с.
26. Dry debarking plant handles 100 m<sup>3</sup>/hour with removal efficiency up to 97%.— "Pulp and Paper International", 1973, v. 15, No. 11, p. 58—59.
27. Groon J. Barkens användning.— "Svensk Papperstidning och Svensk Pappersförädlings-tidskrift", 1973, v. 76, No. 1, p. 11—16.
28. Жудро С. Г. Основы проектирования целлюлозно-бумажных предприятий. М., 1965. 266 с.
29. Максимов В. Ф. Охрана труда в целлюлозно-бумажной промышленности. М., 1972. 352 с.
30. Вакин А. Т. Хранение круглого леса. М., 1969. 416 с.
31. Проскурников С. М. Зимнее хранение древесины на воде.— «Бумажная промышленность», 1960, т. 35, № 11, с. 22—23.
32. Непенин Ю. Н. Технология целлюлозы. Т. 2. Производство сульфатной целлюлозы. М., 1963. 936 с.
33. Соломко В. С. Зимнее хранение древесины на воде.— «Бумажная промышленность», 1959, т. 34, № 4, с. 24—25.
34. Шеляпин Ф. Н., Бирюков М. В. Новая технология переработки древесины на Братском комплексе.— «Бумажная промышленность», 1968, т. 43, № 6, с. 17—19.

## Глава 3. РУБКА БАЛАНСОВ В ЩЕПУ

### 3.1. УСТРОЙСТВО РУБИЛЬНЫХ МАШИН

#### 3.1.1. Конструкция малоножевой дисковой машины

Очищенные от коры балансы поступают на дальнейшую операцию — измельчение в щепу [1, с. 100]. На всех целлюлозных заводах балансы измельчают на дисковой рубильной машине,

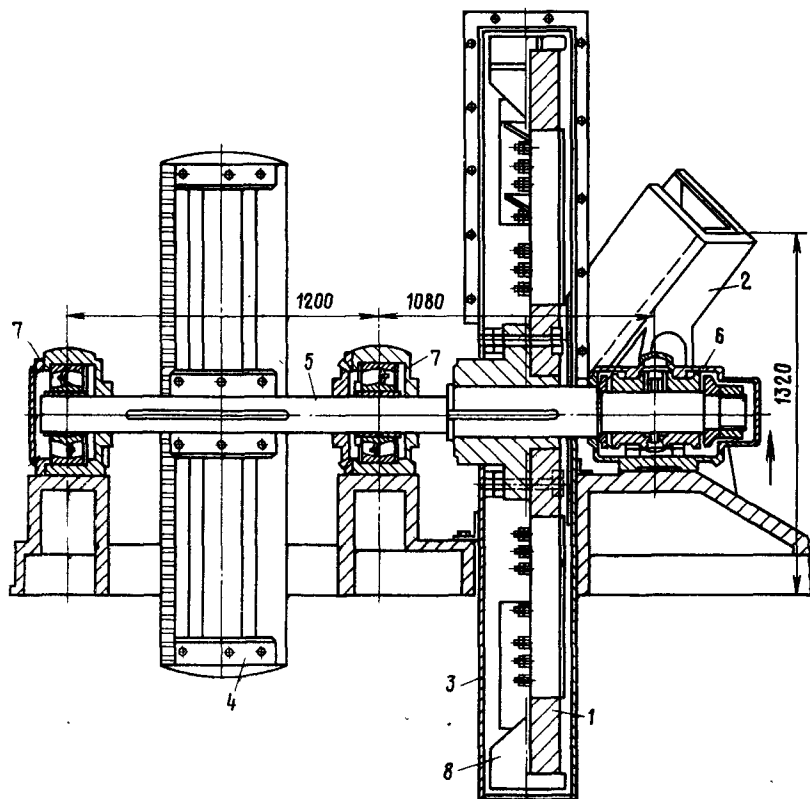


Рис. 34. Поперечный разрез рубильной машины:

1 — диск с ножами; 2 — патрон; 3 — кожух; 4 — шкив; 5 — вал; 6 — подшипник упорный; 7 — роликовые подшипники; 8 — лопатки для выброса щепы

рабочим органом которой является массивный стальной диск с ножами (рис. 34). Диск закреплен на стальном валу, вращающемся обычно в трех подшипниках, из которых один — упорный, гребенчатый или шариковый, другие два — иногда роликовые, иногда скользящие, с кольцевой смазкой. В зависимости от величины и производительности машины, диаметр диска может

изменяться от 2000 до 4000 мм, частота вращения его — от 150 до 650 об/мин. Число рубящих ножей, которые крепятся на диске, в старых конструкциях машин составляет 3—5 (малоножевые машины), в новых — 8—16 (многоножевые машины).

Рассмотрим сначала конструкцию малоножевой машины.

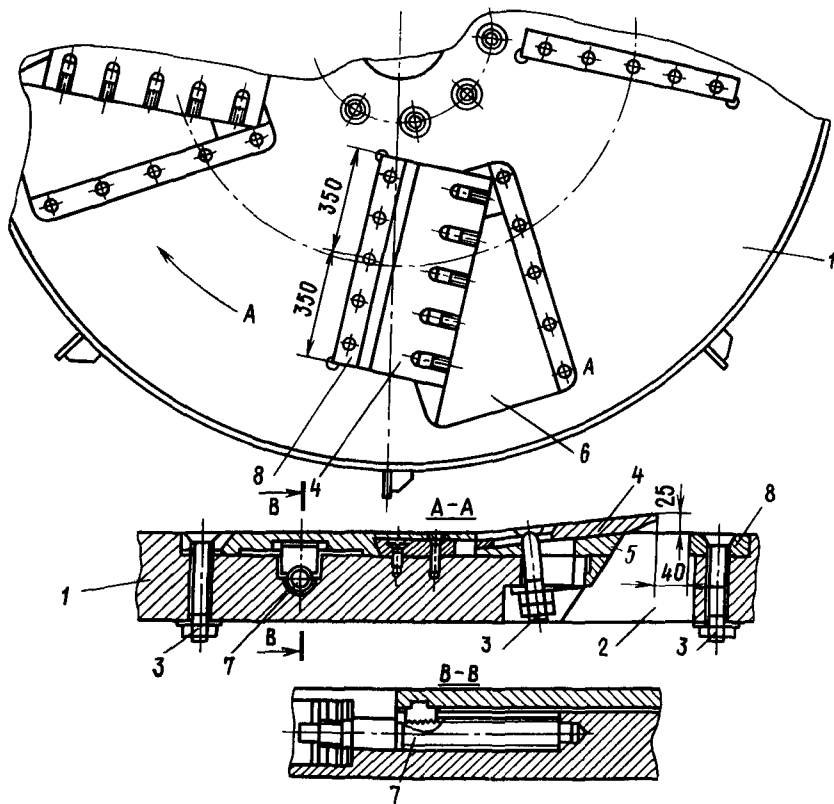


Рис. 35. Крепление ножа к диску с прокладкой в форме клина:

1 — диск; 2 — прорезь в диске; 3 — болты; 4 — дисковый нож; 5 — клиновидная подкладка; 6 — прокладка в форме клина; 7 — винт с квадратной головкой; 8 — смежная планка

В малоножевых машинах (рис. 35) в направлении близком к радиальному (под углом  $8-11^\circ$ ) в диске 1 по числу ножей расположены сквозные прорезы 2 шириной около 100 мм и длиной, соответствующей длине ножа. По обе стороны от прорези в теле диска на лицевой его стороне устроены впадины или гнезда со сквозными отверстиями для болтов 3. Больше по размерам гнездо служит для закрепления в нем ножа 4 размером  $600 \div 700 \times 200 \times 20 \div 25$  мм и имеющего форму четырехугольной пластины из закаленной стали. Одна из кромок ножа заточена в ви-



де лезвия под углом 35—40°, причем чаще всего нож затачивают на две фаски: сначала снимают острую фаску под углом 25—30°, а затем затачивают острие под менее острым углом. Нож укладывают в гнездо и крепят сквозными болтами, утопленными на лицевой стороне заподлицо с диском. С помощью клиновидной подкладки нож закрепляют в гнезде так, чтобы лезвие его выступало на 10—12 мм над поверхностью диска.

Чтобы создать твердую опору для ножа, за тыльной кромкой ножа укладывают стальную прокладку 6. Ширина ее должна изменяться по мере износа ножа и уменьшения его ширины, вследствие чего приходится иметь набор прокладок. Чтобы этого избежать, прокладку делают в виде клина, скользящего в направляющих и одной своей стороной упирающегося в тыльную сторону ножа (см. рис. 35). Положение клина, а следовательно, и ножа устанавливается с помощью винта 7, квадратная головка которого выведена в гнездо на ободу диска. В расположенное по другую сторону прорези меньшее гнездо закладывают заподлицо с диском и закрепляют в нем болтами стальную планку 8, предохраняющую кромку прорези диска от износа.

Для подведения бревна под ножи диска служит наклонный патрон в виде желоба четырехугольного, овального или круглого сечения (см. рис. 34). Патрон устанавливают так, чтобы ось его составляла с горизонтальной плоскостью угол 45—50°, а горизонтальная проекция его оси — некоторый угол к оси вала (в разных конструкциях машин угол изменяется от 0 до 45°). Косое направление подачи бревна значительно облегчает отруб, уменьшая расход энергии на рубку.

Днищу прямоугольного патрона поворотом его вокруг оси в сторону вращения часто придают дополнительный наклон. Благодаря этому бревно при рубке скатывается в нижний угол патрона и меньше подпрыгивает при ударах ножей. Для предохранения стенок патрона от износа днище и стенку его футеруют стальными съемными пластинами. Под нижнюю кромку патрона устанавливают направленный перпендикулярно плоскости диска упорный нож или контрнож (см. рис. 36) в виде стальной пластины с гранью, заточенной под прямым углом.

Диск машины заключен в кожух из листовой стали с закрываемыми во время работы окнами, которыми пользуются для смены ножей. В верхней части к кожуху присоединяется рукав прямоугольного или круглого сечения с небольшим циклоном на конце. Через этот рукав выбрасывается щепка прикрепленными к ободу диска лопатками и струей воздуха, засасываемого лопатками в машину. Высота выброса щепы, считая от оси машины, не должна превышать 3—4 м. В некоторых конструкциях кожухом закрывается только верхняя половина диска, выходной рукав отсутствует, и щепка из машины падает вниз на расположенный под нею транспортер. Машина приводится во вращение от двигателя через ременную или клиноре-

менную передачу. Применяется также привод непосредственно от асинхронного электродвигателя, располагаемого на одном фундаменте с машиной [2].

На рис. 36 показан механизм рубки. Дискосовый нож и контр-нож образуют «ножницы», расстояние между лезвиями которых, во избежание сминания щепы и образования лучин, должно быть 0,5—1 мм. Дискосовый нож отрезает от бревна шайбу, тол-

щина которой зависит от выступа ножа над поверхностью диска. Шайба в процессе рубки раскалывается на отдельные щепочки, которые проскакивают сквозь прорезь диска, ударяются о стенки кожуха и дробятся.

Бревно движется в патроне по направлению к диску в процессе самого отруба, под влиянием затягивающего действия ножа. Торцовая поверхность бревна при этом не остается параллельной поверхности диска, а располагается к ней под некоторым острым углом  $\gamma$ , который называется углом затягивания (см. рис. 36). Сойдя с ножа, бревно упирается своим концом в диск и скользит по нему далее, до встречи со следующим ножом. Поверхность отруба при этом

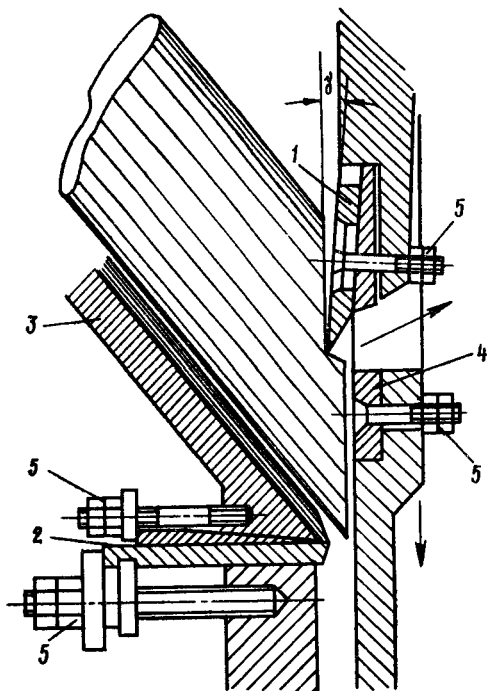


Рис. 36. Механизм рубки:

1 — дискосовый нож; 2 — контрнож; 3 — патрон;  
4 — планка; 5 — установочные болты

приобретает некоторую вогнутость. Толчок бревна о диск сопровождается отскакиванием бревна и, как следствие этого, нарушением длины отруба. Одновременно с этим наблюдается приподнимание заднего конца полена как результат давления ножа, стремящегося опрокинуть его через кромку упорного ножа.

Дискосовые ножи тупятся довольно быстро и их приходится менять не менее 1 раза, а при неблагоприятных условиях и 2 раза в смену. Значительно дольше служит упорный нож, смену который приходится через 10—12 дней, причем в качестве рабочей могут быть использованы по очереди обе грани ножа.

### 3.1.2. Многоножевые рубильные машины

Развитие конструкции рубильной машины для увеличения ее производительности и улучшения качества щепы направлено в сторону создания многоножевых машин с числом ножей от 8 до 16 [3]. Принципиальное отличие многоножевой машины от малоножевой заключается в том, что бревно при рубке находится одновременно под действием двух соседних ножей, как это показано на рис. 37. В результате процесс рубки бревна протекает непрерывно и устраняется подсакивание его в патроне.

Условие непрерывности резания выражается следующей формулой [3, с. 22]:

$$R_p = \frac{d}{2 \cos \alpha_1 \cdot \sin \frac{180^\circ}{z}},$$

где  $R_p$  — радиус реза равный расстоянию от центра диска до оси бревна;  $d$  — диаметр бревна;  $\alpha_1$  — угол наклона патрона к горизонтальной плоскости (обычно  $45^\circ$ — $52^\circ$ );  $z$  — число ножей.

Отсюда следует, что для соблюдения принципа непрерывности резания радиус должен быть возможно малым, т. е. патрон, а следовательно, и ножи должны быть расположены как можно ближе к центру диска. Следствием этого является необходимость при большом числе ножей весьма тесно располагать их на диске; нож приходится крепить в прорези диска, в верхней ее грани, срезанной под углом около  $45^\circ$  к поверхности диска.

Диск многоножевой машины изготовляют из катаной стали или в виде стальной отливки. Иногда диск выполняется из двух дисков, скрепленных заклепками [3, с. 37]. Для предохранения от износа к диску крепятся секторные сменные листы 1 (рис. 38). Для ножей в диске имеются небольшие гнезда, в которые вставляются заподлицо с диском держатели 2. Контр-нож 3 располагается в днище патрона и затачивается под углом  $135^\circ$ . Дисконный нож 4 лежит на опоре 5, вставленной в гнездо под держатели, и прижимается болтом 6, конец которого вставлен в держатель, а головка выведена на тыльную сторону диска.

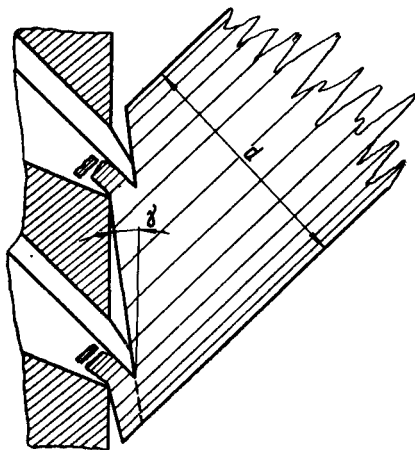


Рис. 37. Непрерывное резание древесины в многоножевой машине

Для получения равномерной щепы необходимо выдерживать одинаковый выпуск всех дисковых ножей. Для этого вновь заточенный нож помещают в мерительную коробку 7 и при помощи регулировочных винтов 8 выбирают зазор по всей длине ножа. Зазор между контрожным и дисковыми ножами не должен превышать 0,8—1 мм; его устанавливают с помощью регулировочного винта в подшипниках на конце вала диска.

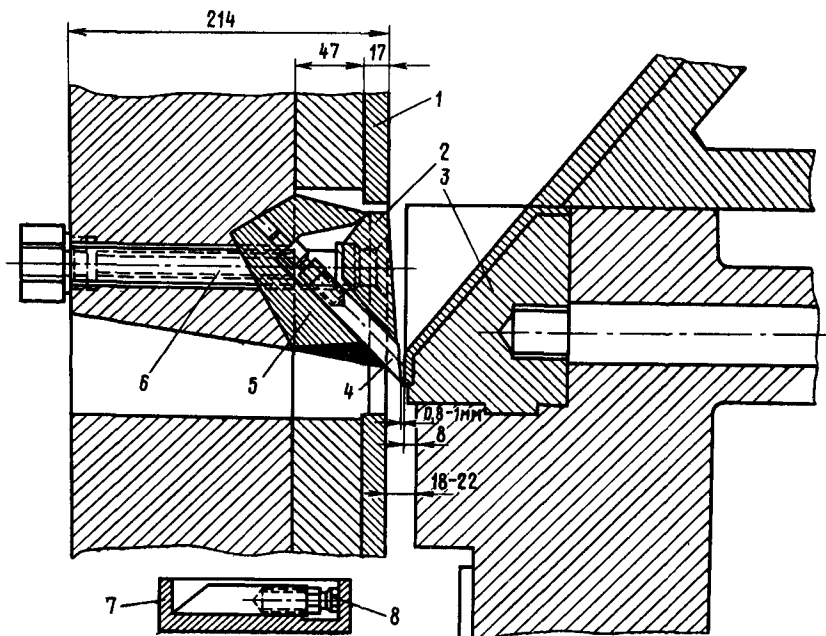


Рис. 38. Крепление дискового ножа в многоножевых машинах:

1 — секторный защитный лист; 2 — держатель; 3 — контрож; 4 — дисковый нож; 5 — фасонная опора; 6 — болт; 7 — мерительная коробка; 8 — регулировочный винт

У некоторых конструкций многоножевых машин на валу насажен дополнительный холостой диск-маховик и имеется тормозное устройство, позволяющее быстро остановить диск после выключения двигателя. Привод многоножевых машин большей частью осуществляется непосредственно от асинхронного электродвигателя или через клиноременную передачу.

К числу несомненных преимуществ многоножевой машины, кроме ее большой производительности, следует отнести повышение равномерности щепы, что подтверждается многочисленными практическими данными. Н. М. Вальщиков [4], испытывавший 10-ножевую машину, наблюдал, что отход крупной щепы, не проходящей через сито  $35 \times 35$  мм, колебался при испытании в разных условиях от 0,6 до 1%, а потеря в виде опилок, проходящих через сито  $5 \times 5$  мм, составляла от 0,45 до 1,21%, что значительно меньше потерь, наблюдаемых при работе малоножевых машин.

В табл. 10 приведена техническая характеристика некоторых отечественных и зарубежных конструкций многоножевых машин в сопоставлении с конструкциями малоножевых машин, еще эксплуатируемых на некоторых предприятиях.

Таблица 10

Техническая характеристика	Многоножевые машины с плоским диском					Малоножевые машины		
	МРМН-20	АЗ-02	АЗ-01	Муррей (США)	Тампелла (Финляндия)	МРМ-28	КМВ (Швеция)	Кархула (Финляндия)
Диаметр диска, мм . . . . .	2000 10	2140 10	2440 10	2286 10	2440 10	2800 4	3000 4	3000 5
Число ножей . . . . .								
Частота вращения диска, об/мин . . . . .	580	375	460	360	365	220	175	190
Производительность, м <sup>3</sup> плотной древесины в час	25—33	37	100	140	75—100	30—35	35—50	45—65
Форма патрона . . . . .	Круглая	Прямоугольная	Прямоугольная	Круглая	Овальная	—	—	—
Мощность двигателя, кВт . . . . .	80	280	500	440	370	180	—	200
Коэффициент использования машинного времени (по Вальшикову)	0,27	0,46	0,70	0,70	0,47	0,67	0,90	0,90

Многоножевые машины, как и малоножевые, строятся либо с верхним выбросом щепы в циклон, либо с нижним — на транспортер через воронку. В случае выброса щепы в циклон обычно устраивают возвратный воздухопровод из циклона в кожух машины.

Для более надежного и равномерного резания одновременно двумя ножами в некоторых конструкциях многоножевых машин поверхности диска в пространстве между ножами сообщают винтовую или, точнее, геликоидальную форму; эта поверхность сливается с кромками ножей, которые затачиваются с помощью специальных шаблонов также по геликоидальной кривой. Теоретический расчет показывает, что плоскость отруба бревна описывается уравнением геликоидальной поверхности; поэтому в машинах с геликоидальной поверхностью диска наблюдается идеальное совпадение плоскости отруба с поверхностью диска (рис. 39), что соответственно обеспечивает очень плотную посадку бревна в патроне.

Геликоидальные машины выпускаются относительно небольшой производительности. Отечественная 16-ножевая машина типа АЗ-11 имеет диаметр диска 1270 мм и при частоте вращения 735 об/мин обеспечивает производительность 25 м<sup>3</sup>/ч; мощность электродвигателя равна 75 кВт.

За рубежом наиболее известны геликоидальные машины типа Норман; 12-ножевая машина этого типа с диаметром диска

2150 мм при частоте вращения 440 об/мин и мощности двигателя 300 кВт развивает производительность около 80 м<sup>3</sup>/ч.

Машины с геликоидальным диском дают очень равномерную щепу из балансов и позволяют измельчать с удовлетворительным результатом лесопильные отходы — рейки и горбыли.

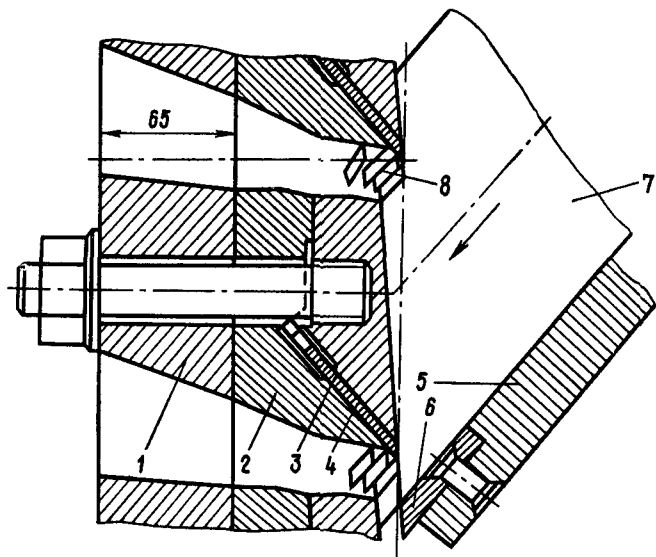


Рис. 39. Механизм рубки в многоножевой машине с диском геликоидальной формы:

1 — диск; 2 — подкладка; 3 — накладка; 4 — дисковый нож; 5 — дно патрона; 6 — контрнож; 7 — полено; 8 — щепа

### 3.1.3. Машины для рубки длинника и лесопильных отходов

Наряду с описанными дисковыми машинами, предназначенными для рубки балансовых чураков относительно небольшой длины — до 2,5—3 м, в настоящее время строят машины для рубки длинных бревен. При этом отпадают операции распиловки балансов и связанные с нею потери древесины и затраты энергии.

Машины для рубки длинника имеют горизонтально расположенный питающий патрон, к которому бревна подводятся по роликовому транспортеру. По отношению к оси вала патрон располагается под углом 38—45°, причем своим концом патрон развернут в сторону периферии диска (рис. 40), а не в направлении оси вала, как у машины с наклонной подачей.

Машины с горизонтальной подачей, как правило, имеют относительно небольшой диск (диаметром 1220—1420 мм), но с большой частотой вращения (970—720 об/мин). Число диско-

вых ножей колеблется от 6 до 10. В некоторых конструкциях применяется консольное расположение диска на конце вала. Горизонтальная подача исключает возможность ударов бревен о диск, что дает возможность облегчить его конструкцию. Для сохранения необходимого махового момента на вал насаживают холостой маховик. Некоторые конструкции машин этого типа снабжаются вторым наклонным патроном для измельчения крупной щепы или древесных отходов одновременно с рубкой балансов.

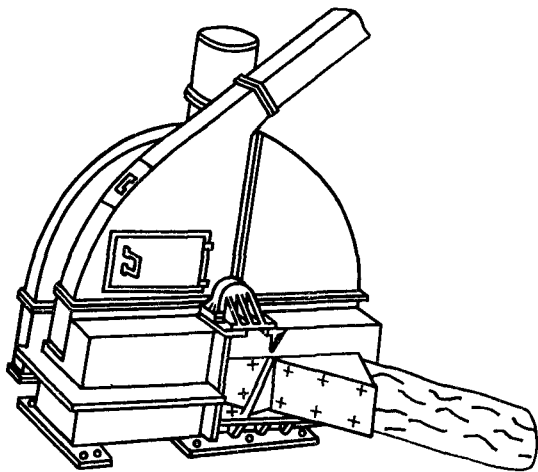


Рис. 40. Рубильная машина для рубки длинника с горизонтальной подачей балансов

Привод рубильных машин с горизонтальной подачей осуществляется как от асинхронных, так и синхронных электродвигателей. В последнем случае частота вращения диска может достигать 1500 об/мин.

Отечественным машиностроением выпускаются машины с горизонтальной подачей типа АЗ-12 и МРГ-35. Первая из них, производительностью 20 м<sup>3</sup>/ч, имеет диск диаметром 1270 мм, с 12 ножами, с частотой вращения 675 об/мин; мощность двигателя 55 кВт. Машина МРГ-35 производительностью 35 м<sup>3</sup>/ч предназначена для рубки дровяной древесины и имеет второй патрон для измельчения древесных отходов; 10-ножевой диск диаметром 1600 мм имеет частоту вращения 585—735 об/мин.

Специальные рубильные машины с принудительной подачей для рубки лесопильных отходов (горбылей и реек) выпускаются с малым числом ножей — от 3 до 5. Патрон прижимает к кожуху машины под углом около 40° к горизонтальной плоскости. Проекция оси патрона на горизонтальную плоскость параллельна оси вала.

Механизм принудительной подачи (рис. 41) состоит из пяти валиков с шипами, из которых три нижних свободно вращаются в шариковых подшипниках, а два верхних являются одновременно грузовыми и приводными; их подшипники уложены в шарнирной вилке, имеющей движение вверх и вниз. Верхний валик большого диаметра получает привод от отдельного не-

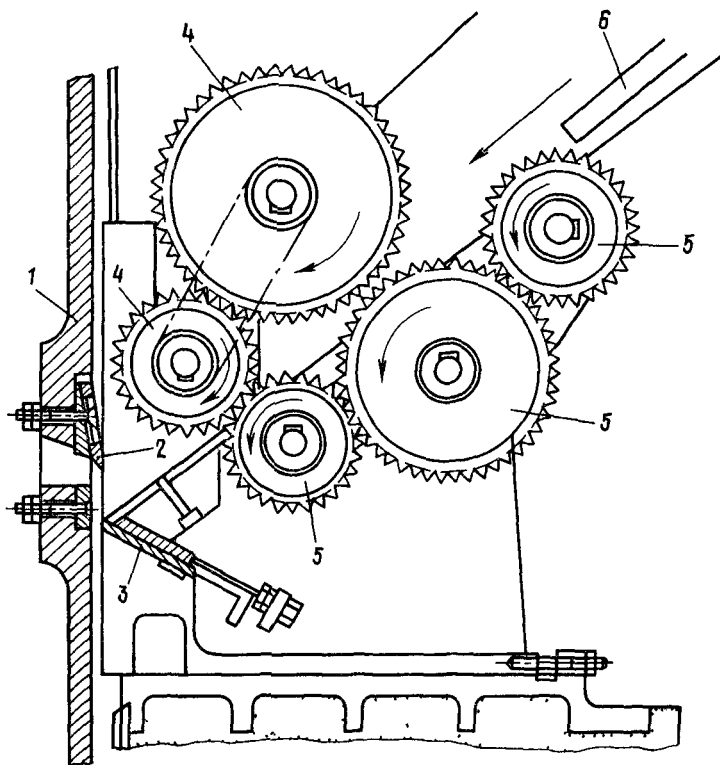


Рис 41 Механизм принудительной подачи рубильной машины для рубки лесопильных отходов  
 1 — диск, 2 — дисковый нож, 3 — контрнож, 4 — верхние приводные валики с шипами, 5 — нижние валики с шипами, 6 — поступление отходов в патрон

большого электродвигателя через редуктор и цепную передачу и передает вращение через вторую цепную передачу малому валуку

Рейки и горбыли, загружаемые в патрон, попадают в зазор между первой парой больших валиков, зажимаются ими и передаются второй паре валиков, подводящих материал под ножи

В табл 11 приведена техническая характеристика рубильных машин для лесопильных отходов типа Кархула



Таблица 11

Марка машины	Число дисковых ножей	Диаметр диска, мм	Частота вращения диска, об/мин	Площадь сечения патрона, мм <sup>2</sup>	Производительность		Мощность, кВт	
					м <sup>3</sup> щепа в час	м <sup>3</sup> древесины в час	главного двигателя	двигателя принудительной подачи
С-1600-3	3	1600	400—500	320×225	30—40	10—12	30—40	—
С-2000-4	4	2000	350—420	440×310	50—75	15—25	50—75	6—7
С-2000-5	5	2000	350—420	440×310	70—90	20—30	70—90	6—7
С-2500-4	4	2500	275—330	560×410	90—110	30—35	90—110	10—12
С-2500-5	5	2500	275—330	560×410	110—140	35—45	100—130	10—12

Отечественным машиностроением выпускаются аналогичные машины типа РМО-1600, трехножевые, с диском диаметром 1600 мм, вращающимся с частотой 500 об/мин. Производительность машины составляет 9—12 м<sup>3</sup>/ч, привод — клиноременный от электродвигателя мощностью 55 кВт. Механизм принудительной подачи состоит из двух пар приводных роликов с шипами.

Испытание машины типа РМО-1600 показало [5], что при рубке реек длиной 0,6—0,7 м щепа получается достаточно равномерной количество крупного отхода составляло 10—12%, опилок 2,2%.

### 3.1.4. Другие конструкции рубильных машин

Рубка толстомерных балансов в обычных дисковых машинах возможна при условии предварительного раскалывания бревен на 3—4 части, что требует установки механических колунов. На тихоокеанском побережье США для рубки толстых бревен применяются специальные дисковые машины с диаметром диска 4000 мм и более, имеющие широкий патрон и привод от двигателя мощностью 1500—2000 кВт.

Не получили широкого распространения дисковые машины с наклонным и горизонтальным диском [3, с 74]. Машина с наклонным диском имеет патрон для горизонтальной подачи балансов и устанавливается в одном этаже здания. Однако наклонное положение диска обуславливает значительное осевое давление на подшипники, а наклонное расположение подшипников приводит к вытеканию из них смазки. Несколько целесообразнее устроена рубильная машина с горизонтальным диском [1, с 110]. К диску, закрепленному на вертикальном валу, опирающемся на шариковый подшипник и вращающемся с частотой 600 об/мин, бревна подводятся одновременно по двум (а иногда трем и даже четырем) наклонным патронам. В результате достигается высокая производительность и выравнивается нагрузка на двигатель. Из машины щепа попадает в дополнительный измельчитель-десинтегратор, ротор которого насажен на главный вал. Машина с четырехножевым диском диаметром 1500 мм и двумя патронами имеет производительность 70—80 м<sup>3</sup>/ч. Недостатком конструкции являются большая осевая нагрузка на опорный подшипник и большой опрокидывающий момент, развивающийся при рубке.

Кроме дисковых рубильных машин заслуживают внимания барабанная рубильная машина с цепной подачей балансов и спиральная рубильная машина.

Барабанные машины параллельного резания установлены на некоторых канадских сульфитцеллюлозных заводах [6]. Машина производительностью 100 м<sup>3</sup>/ч имеет полый ножевой барабан диаметром 1,8 м и шириной 1,4 м, вращающийся на горизонтальном валу с частотой 38 об/мин. На цилиндрической поверхности барабана закреплены 18 комплектов ножей, длина которых соответствует рабочей ширине барабана. Каждый комплект состоит из двух ножей — переднего, с фестонообразно заточенной кромкой, и заднего, с гладкой кромкой. В станине машины горизонтально закреплен упорный нож.

Устройство для подачи балансов напоминает шахту цепного дефибрера; высота шахты 3,7 м. Балансы, распиленные на чураки длиной 1,4 м, прижимаются цепями к поверхности барабана параллельно его оси, и ножи снимают стружку по всей длине чурок. При этом идущий впереди фестонообразный нож сначала протрагивает желобки, а задний гладкий нож подбирает образовавшиеся выступы. Толщина щепы составляет 3—4 мм и может легко регулироваться выпуском ножей. Щепа проходит внутрь барабана сквозь пазы между ножами и высыпается из торцов барабана на транспортер. По отзывам, щепа получается очень равномерной и не требует сортирования. Для привода описанной машины необходим электродвигатель мощностью 224 кВт. Скорость цепей равна 2,5 м/мин. Точка ножей производится каждые 36 ч. Удельный расход энергии составляет немногим более 2 кВт·ч на 1 м<sup>3</sup> плотной древесины.

Спиральные рубильные машины начали строиться в Швеции всего несколько лет тому назад [3, с. 88]. Спиральная машина имеет два конической формы режущих диска, насаженных на общий горизонтальный вал, вращающийся с частотой 700 об/мин. Конусность дисков выбрана такой, чтобы при измельчении бревен в щепу резание происходило в продольно-поперечном направлении. Ножи располагаются по двум спиральям на конических поверхностях дисков, обращенных друг к другу. В каждой спирали 33 ножа, а общее их количество составляет 132. Бревно поступает по роликовому столу в промежуток между дисками и под действием ножей движется в горизонтальном направлении со скоростью 0,75 м/с. Машина развивает производительность до 100 м<sup>3</sup>/ч. Мощность приводного двигателя 150 кВт, а удельный расход энергии не превышает 1,2 кВт·ч на 1 м<sup>3</sup> плотной древесины.

## 3.2. ТЕОРИЯ ПРОЦЕССА РУБКИ ДРЕВЕСИНЫ

### 3.2.1. Основные параметры процесса резания толстой стружки

С точки зрения теории резания древесины рубка балансов в дисковой рубильной машине является процессом резания толстой стружки. Отрезаемая ножом толстая стружка, т. е. шайба, под давлением тыльной грани режущего ножа раскалывается на тонкие элементы — щепу. Толщина отрезаемой стружки или отрубаемой шайбы соответствует выпуску режущего ножа над поверхностью диска; обозначим ее  $h$ . Поскольку патрон для подвода бревен к диску наклонен и повернут относительно плоскости диска, отрубаемая шайба будет иметь форму не круга,

а эллипса с осями равными (см. рис. 42)

$$2a = \frac{d}{\cos \alpha_1} \text{ и } 2b = \frac{d}{\cos \alpha_2},$$

где  $d$  — диаметр бревна;  $\alpha_1$  — угол наклона патрона к горизонтальной плоскости;  $\alpha_2$  — угол между проекцией оси патрона на горизонтальную плоскость и осью вала.

Если ввести понятие суммарного угла наклона и поворота патрона  $\alpha$  (фактически это будет угол между осью патрона и осью вала), косинус которого  $\cos \alpha = \cos \alpha_1 \cdot \cos \alpha_2$ , то длина щепы, образующейся в результате раскалывания шайбы, теоретически будет равна

$$l = \frac{h}{\cos \alpha_1 \cos \alpha_2} = \frac{h}{\cos \alpha}.$$

В отечественной практике принято считать нормальной длину щепы для варки целлюлозы от 20 до 25 мм. Чтобы получить щепу длиной 25 мм при углах наклона и поворота патрона равных, например,  $\alpha_1 = 52^\circ$  и  $\alpha_2 = 20^\circ 30'$ , выпуск ножа над поверхностью диска должен быть равен

$$h = 25 \cos 52^\circ \cdot \cos 20^\circ 30' = 25 \cdot 0,615 \cdot 0,935 = 14 \text{ мм.}$$

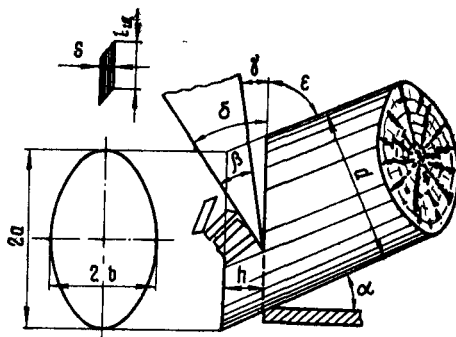


Рис. 42. Геометрические параметры резания толстой стружки:

$h$  — выпуск ножа;  $l$  — длина щепы;  $s$  — толщина щепы;  $\alpha$  — суммарный угол наклона и поворота патрона;  $\beta$  — угол заточки ножа;  $\epsilon$  — угол встречи;  $\gamma$  — угол затягивания;  $\delta = (\beta + \gamma)$  — угол резания;  $d$  — диаметр бревна;  $2a$  — большая ось эллипса резания;  $2b$  — малая ось эллипса резания

Фактически выпуск ножа может быть принят приблизительно на 2 мм меньше, так как поверхность отреза шайбы не параллельна поверхности диска, а образует в ней угол  $\gamma$  (см. выше рис. 42). Иногда рубят щепу более короткую (в особенности это принято в США), иногда образуют размеры щепы с качеством целлюлозы, регулируя соответствующим образом выпуск ножей.

При установлении длины щепы следует принимать во внимание длину природных волокон в древесине. Теоретическое соотношение между длиной волокон в древесине  $l_B$ , длиной щепы  $l$  и средней длиной волокон в щепе  $l'_B$ , дается уравнением [7, с. 271]:

$$l'_B = l_B \frac{l}{l + l_B}.$$

На рис. 43 эта зависимость представлена графически. Как можно видеть, при рубке коротковолокнистой древесины опас-

ность перерубания волокон гораздо меньше; поэтому листовую древесину, если рубка ее производится отдельно от хвойной, целесообразно рубить на щепу длиной 12—15 мм.

Теоретический расчет показывает [8], что продвижение бревна под действием силы тяжести при рубке в быстроходной многоножевой машине минимально и не может существенным образом влиять на длину щепы.

Если длина щепы регулируется в процессе резания толстой стружки сравнительно просто — изменением выпуска ножей, то толщина щепы не может произвольно изменяться, так как она определяется свойствами древесины и зависит от геометрии режущего инструмента, в частности от угла заточки ножа  $\beta$  и угла встречи  $\epsilon$  (см. рис. 42). Эти углы определяют создаваемое в процессе резания скалывающее усилие, направленное вдоль волокон древесины [9].

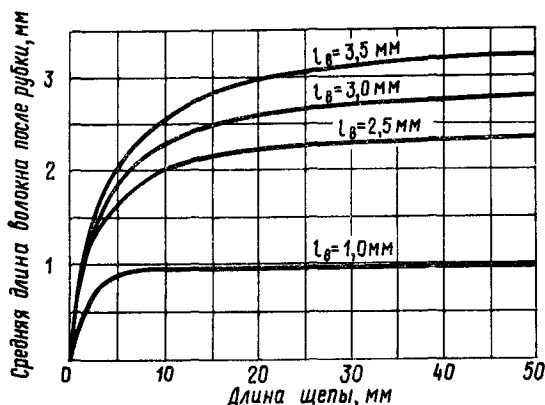


Рис. 43. Зависимость длины волокна после рубки от длины щепы

На рис. 44 изображена схема действия сил при резании толстой стружки. При внедрении ножа его передняя грань воздействует на древесину с усилием  $Q$  и  $fQ$ . В плоскости скалывания  $AB$ , совпадающей с направлением волокон в древесине, действуют силы сжатия  $F + f_1N$ , а в перпендикулярной ей плоскости сила  $N$ , которая стремится оторвать элементы щепы. Эту силу можно определить, исходя из условий прочности древесины на разрыв [3, с. 25]:

$$N = lbK_p,$$

где  $l$  — длина щепы;  $b$  — ширина реза;  $K_p$  — предел прочности древесины на разрыв в направлении, перпендикулярном волокнам.

Условия равнопрочности на скалывание элемента древесины и его смятие вдоль волокон можно записать в следующем виде:

$$F + f_1N = sbK_{сж} \text{ и } F = K_{ск}bl,$$

где  $K_{ск}$  — предел прочности древесины на скалывание вдоль волокон;  $K_{сж}$  — предел прочности древесины на сжатие вдоль во-

локон;  $f_1$  — коэффициент трения между слоями древесины в момент скалывания ( $f_1 = 0,6 \div 0,7$ );  $s$  — толщина элемента щепы.

Решая совместно три вышенаписанные уравнения, получим

$$s = \frac{K_{ск} + f_1 K_p}{K_{сж}} l.$$

В табл. 12 указана рассчитанная по этой формуле толщина щепы для различных пород древесины в воздушносухом состоянии [3, с. 26].

Чаще всего толщина щепы составляет 15—20% от ее длины. Наиболее толстую щепу дают береза и сосна.

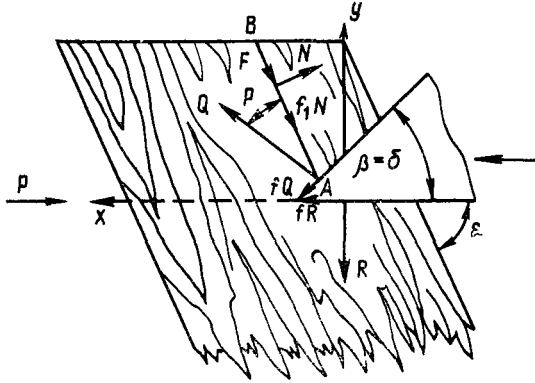


Рис. 44. Схема сил, действующих при резании толстой стружки

Процесс щепообразования более или менее неизбежно сопровождается смятием щепы со стороны, обращенной к режущей грани ножа, и кроме того, перед моментом скалывания древесина растрескивается в нескольких плоскостях; в результате щепы с одного конца часто приобретает «профиль метлы», в то время как другой конец остается чисто обрезанным [7, с. 269].

Ранхаген [10] показал, что смятие и повреждение щепы уменьшаются с увеличением угла наклона патрона и с уменьшением угла заточки ножа.

Таблица 12

Порода древесины	Коэффициент прочности, МПа			Толщина щепы, мм, при длине, мм			
	$K_{ск}$	$K_p$	$K_{сж}$	12	16	20	25
Ель	4,9—5,5	4,5	39	2,3—2,5	3,1—3,3	3,9—4,2	4,8—5,2
Сосна	5,3—6,8	5	28	3,5—4,2	4,7—5,6	5,9—6,4	7,1—8,5
Пихта	3,6—5,2	5	25	3,1—3,9	4,1—5,2	5,2—6,5	6,3—7,9
Лиственница	4,8	7	30	3,4	4,5	5,7	6,9
Береза	7,0—9,2	10,8	46,5	3,2—3,9	4,8	6,0	7,5
Осина	5,7	6,9	37,0	3,2—3,6	4,3	5,4	6,2

### 3.2.2. Производительность рубильных машин и расход энергии

Теоретическая производительность рубильной машины может быть определена произведением объема отрубаемой с каждым ударом ножа шайбы на число отрубов. в единицу времени:

$$Q_{\text{теор}} = V_{\text{ш}} N_{\text{отр}},$$

где  $Q_{\text{теор}}$  — теоретическая производительность рубильной машины;  $V_{\text{ш}}$  — объем одной отрубаемой шайбы равный  $Fh$  ( $F$  — площадь отруба,  $h$  — толщина шайбы равная выступу ножа над диском);  $N_{\text{отр}}$  — число отрубов.

Площадь отруба представляет собой эллипс (см. рис. 42), площадь которого равна

$$F = \frac{\pi}{4} 2a2b = \frac{\pi d^2}{4 \cos \alpha_1 \cos \alpha_2}.$$

Тогда объем шайбы

$$V_{\text{ш}} = \frac{\pi d^2 h}{4 \cos \alpha_1 \cos \alpha_2}.$$

Заменяв  $h$  на  $l \cos \alpha_1 \cos \alpha_2$  (см. стр. 107), получим

$$V_{\text{ш}} = \frac{\pi d^2 l}{4}.$$

Число отрубов  $N_{\text{отр}} = nz$ ,

где  $n$  — частота вращения диска;  $z$  — число ножей.

Таким образом,

$$Q_{\text{теор}} = \frac{\pi d^2 l}{4} nz 60 [\text{м}^3],$$

где  $d$  — максимальный диаметр бревна, на который рассчитана машина, м;  $l$  — заданная длина щепы, м;  $n$  — частота вращения диска, об/мин;  $z$  — число ножей на диске.

Поскольку производительность прямо пропорциональна частоте вращения диска и числу дисковых ножей, очевидно, что наиболее производительными будут быстроходные многоножевые машины.

Практическая производительность машины ниже теоретической и в выведенную выше формулу для  $Q_{\text{теор}}$  должен быть введен поправочный коэффициент  $K$ , равный  $K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$ , где  $K_1$  — коэффициент использования рабочего времени;  $K_2$  — коэффициент, учитывающий отклонения средней фактической толщины бревен от расчетной;  $K_3$  — коэффициент, учитывающий отклонения средней фактической длины щепы от заданной, установленной по выпуску ножа.

Значения коэффициента  $K$  могут колебаться в широких пределах, снижаясь при прерывной рубке коротких и особенно тонкомерных бревен до 0,2—0,3 и соответственно возрастая при благоприятных условиях до 0,5—0,7 и выше.

Для определения полезной мощности резания примем во внимание, что дисковые ножи, срезая слой древесины, внедряются в бревно с некоторой переменной силой [3, с. 28]

$$P = \int_{b_1}^{b_2} p db,$$

где  $p$  — удельное усилие резания;  $b_1$  и  $b_2$  — пределы изменения ширины резания  $b$ .

Работа резания одной шайбы будет равна

$$A = \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} P R_p d\varphi = p \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} R_p d\varphi \int_{b_1}^{b_2} db,$$

где  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  — углы поворота диска, зависящие от радиуса резания  $R_p$  и длины эллипса резания  $2a$ .

После интегрирования получим

$$A = pF = p \frac{\pi d^2}{4 \cos \alpha_1 \cos \alpha_2},$$

где  $F = \frac{\pi d^2}{4 \cos \alpha_1 \cos \alpha_2}$  — площадь эллипса резания.

Полезная мощность резания зависит от числа отрубов в секунду и может быть определена из выражения

$$N_0 = \frac{1000}{60 \cdot 102} p \frac{\pi d^2}{4 \cos \alpha_1 \cos \alpha_2} n z,$$

где  $p$  — усилие резания, Н/мм;  $d$  — максимальный диаметр бревна, м;  $n$  — частота вращения диска, об/мин;  $z$  — число дисковых ножей.

Мощность резания, как и производительность, пропорциональна квадрату диаметра бревна, поэтому удельный расход энергии теоретически не зависит от размера бревен. Обозначим полезный удельный расход энергии (кВт·ч/м<sup>3</sup>) через  $E_p$ . Получим  $E_p = N_0/Q_{\text{теор}}$ , или  $E_p = 0,276 p/h$ , где  $h$  — выпуск ножа, мм;  $p$  — усилие резания, Н/мм.

Полный удельный расход энергии  $E$  складывается из полезного расхода  $E_p$  и расхода энергии  $E_x$  за счет холостых ходов и работы без нагрузки:  $E = E_p + E_x$ .

Средние практические данные об удельном расходе энергии на рубку древесины различных пород при влажности 30—50% и соответствующие удельные усилия резания приводятся Н. М. Вальщиковым [3, с. 16]:

	Удельное усилие резания, Н/мм	Удельный расход энергии, кВт·ч/м <sup>3</sup> плотной древесины
Ель . . . . .	70—90	1,5—2,1
Сосна . . . . .	85—105	2,1—2,4
Пихта . . . . .	60—85	1,5—2,1
Лиственница . . . . .	85—105	2,1—2,4
Береза . . . . .	110—140	2,6—3,3
Осина . . . . .	70—90	1,4—2,1
Бук . . . . .	150—165	2,2—2,5

По расчетам Самсона [11], расходуемая в процессе рубки энергия распределяется по отдельным статьям следующим образом (%):

Отрезание шайбы . . . . .	9,3	Выброс щепы . . . . .	7,2
Раскалывание шайбы на щепу . . . . .	60,0	Трение в подшипниках . . . . .	0,3
Трение бревна по диску . . . . .	14,3	Раскалывание щепы в ко- жухе . . . . .	6,9
Трение бревна по патрону . . . . .	2,0		

Таким образом, 60% энергии расходуется на преодоление сопротивления древесины скалыванию под воздействием поверхности ножа, выполняющего роль клина с низким коэффициентом полезного действия.

Рубка тупыми ножами существенно увеличивает расход энергии. Выброс щепы под машину несколько сокращает расход энергии и уменьшает дробление щепы, но осложняет транспорт щепы от рубильной машины к сортировкам.

Установочную мощность двигателя вследствие больших колебаний нагрузки выбирают обычно на 25—30% больше расчетной.

### 3.2.3. Влияние различных факторов на качество щепы и расход энергии

К числу основных факторов, оказывающих влияние на толщину и качество щепы и на удельный расход энергии при рубке, относятся: порода и влажность древесины, выпуск ножей, угол заточки ножей, угол встречи, скорость резания и скорость подачи бревна.

Влияние породы древесины на удельный расход энергии отражено выше (см. с. 112). Твердые лиственные породы (бук, дуб, береза) требуют большего удельного расхода энергии, но толщина щепы при их рубке получается примерно такая же, как у большинства хвойных пород. Количество мелочи и опилок, образующихся при рубке этих пород, несколько больше, чем у хвойных. Расход энергии и усилие резания при рубке лиственницы оказываются такими же, как при рубке сосны.

Повышенная влажность щепы уменьшает расход энергии. При этом, как установили Мурто и Кивимаа [12], особенно благоприятно влияет увеличение влажности древесины до 20%. В той же работе показано, что толщина щепы возрастает с увеличением влажности до 30%, а затем несколько уменьшается. Количество мелочи уменьшается до влажности 30%, затем слегка увеличивается: степень поврежденности волокон немного возрастает. В работе сотрудников ВНИИБа [13] констатировано благоприятное влияние



увеличения влажности вплоть до 50%: при этом улучшились фракционный состав щепы и качество среза, а расход энергии был на 8% меньше, чем при влажности 25%.

С увеличением выпуска ножа, т. е. длины щепы, толщина щепы также увеличивается (см. табл. 11), а удельный расход энергии уменьшается — теоретически в обратной пропорции. Количество образующейся мелочи и степень поврежденности волокон при рубке более крупной щепы, естественно, должны уменьшаться, что и наблюдается на практике [12].

Увеличение угла заточки ножа в пределах от 20 до 50° С, сопровождаемое соответствующим увеличением угла резания  $\delta$  (см. рис. 42), влияет неблагоприятно: при этом возрастают удельный расход энергии и усилие резания, растет толщина щепы, увеличиваются количество опилок и степень поврежденности волокон. Поэтому следует стремиться к уменьшению угла заточки ножей. В отечественных конструкциях ножей применяются подвергнутые термозакалке хромистые стали 3ХС или 6ХС с твердостью НВ 580, которые позволяют уменьшать угол заточки до 30—35°. Устойчивая работа при угле заточки 30° по сравнению с работой при угле заточки 40° может обеспечить 10—15% экономии в расходе энергии и улучшение механических свойств целлюлозы на 3—4% [14].

Влияние угла встречи в плоскости резания с направлением волокон древесины исследовал Хартлер [15], констатировавший увеличение усилия резания более чем в 2 раза при переходе от продольного резания к поперечному. Практически при рубке в дисковой машине угол встречи зависит от углов наклона и поворота патрона  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ : чем они больше, тем меньше угол встречи  $\epsilon$  (см. рис. 42). Мурто и Кивимаа [12], исследовавшие влияние углов наклона и поворота патрона в отдельности, установили, что с увеличением угла наклона патрона  $\alpha_1$  от 30 до 60° толщина щепы уменьшается; удельный расход энергии для угла наклона в пределах 30—50° почти не изменяется, но при 60° заметно возрастает; количество опилок примерно одинаково для углов наклона от 40 до 60°, но для угла в 45° заметно больше, чем для угла наклона 30°. С увеличением угла поворота патрона  $\alpha_2$  по отношению к оси диска от 0 до 30° толщина щепы мало изменяется, расход энергии и количество мелочи уменьшаются, а степень поврежденности щепы возрастает.

Скорость резания в дисковых машинах принимается равной окружной скорости вращения диска по оси патрона, причем расстояние от оси патрона до оси диска называется радиусом резания  $R_p$ . Следовательно, скорость резания

$$w_p = \frac{2\pi R_p n}{60},$$

где  $n$  — частота вращения диска, об/мин.

Для малоножевых машин скорость резания составляет в среднем 15—18 м/с, для многоножевых 20—25 м/с и более.

Удельный расход энергии теоретически не зависит от скорости резания, и практические данные подтверждают, что расход энергии при рубке в малоножевых и многоножевых машинах практически одинаков. Скорость резания оказывает влияние на качество щепы: с увеличением скорости резания чистота среза улучшается и количество мелочи сокращается.

Скорость подачи бревна определяется выпуском ножа и числом отрубов в единицу времени, так как за время одного отруба бревно должно продвигаться под влиянием затягивающего действия ножа на длину, соответствующую длине щепы. Если подача происходит непрерывно, как в многоножевых машинах, то средняя скорость подачи равна

$$w_{\text{под}} = \frac{lzn}{60} = \frac{hzn}{60 \cos \alpha_1 \cos \alpha_2},$$

где  $l$  и  $h$  — длина щепы и выпуск ножа, м;  $z$  — число ножей на диске.

Для многоножевых машин средняя скорость подачи составляет от 1,1 до 3,3 м/с, а для малоножевых не превышает 0,5 м/с.

В малоножевой машине подача носит прерывистый характер: когда заканчивается один отруб, второй нож еще находится на некотором расстоянии от поверхности бревна, которое упирается своим концом в поверхность диска между ножами и в этот момент не продвигается по патрону. Хартлер [16] наглядно показал это явление с помощью кино съемки. В момент между отрубам, если сила тяжести недостаточно велика (бревно малого диаметра, конец бревна), неизбежны отскакивания бревна от диска, что приводит к нарушению длины щепы и появлению большого количества отходов. На удельный расход энергии скорость подачи заметного влияния не оказывает.

### **3.3. СОРТИРОВАНИЕ И ДЕЗИНТЕГРИРОВАНИЕ ЩЕПЫ**

#### **3.3.1. Характеристика щепы после рубки**

При рубке балансов наряду со щепой нормальных размеров неизбежно образуется некоторое количество мелочи и крупных кусков. Различают следующие фракции: пыль и опилки; мелкая щепка; нормальная щепка; крупная щепка.

Пыль и мелкие опилки проходят через сито с отверстиями диаметром 5—6 мм. Тщательное отделение этой фракции чрезвычайно важно, так как в ней содержатся частицы коры, обломки здоровых и больных сучков, частицы смолы и другие загрязнения, засоряющие целлюлозу. Мелкая щепка или щепка второго сорта составляет фракцию, проходящую через сито с отверстиями от 10×10 мм до 12×12 мм. Нормальная щепка, проходящая через квадратные отверстия размером 30×30 мм или через продолговатые отверстия размером от 15×75 мм до 20×90 мм, представляет собой основную фракцию. Во избежание усложнения производственной схемы фракции мелкой и нормальной щепы в большинстве случаев смешивают.

Крупная щепка в виде обрубков, широких щепок, выпавших сучков и пр., задерживающаяся на сите с указанными выше крупными отверстиями, подлежит дополнительному измельчению.

Содержание опилок в щепе после малоножевых машин составляет 2—3%, после многоножевых — около 1%, но может значительно возрастать при мерзлых и гнилых балансах, рубке тупыми ножами и пр. Непосредственной причиной образования мелочи и опилок при рубке являются сильные удары щепы о стенки кожуха машины, так как щепка вылетает из-под ножей с очень большой скоростью.

Количество крупных отходов в щепе после малоножевых машин обычно не превышает 4—5%, но может достигать 10—12%, причем 80—90% этого отхода представляют собой вполне доброкачественную древесину, дополнительно измельчаемую в дезинтеграторах и присоединяемую после сортирования к нормальной щепе. После многоножевых машин количество крупной фракции, как уже указывалось, весьма невелико, в связи с чем надобность в установке дезинтегратора иногда отпадает.

### 3.3.2. Сортировки для щепы

Для сортирования щепы могут использоваться сортировки барабанные и плоские.

Барабанная сортировка представляет собой слегка конический барабан, состоящий из легкого каркаса, обтянутого плетеной сеткой или перфорированными железными листами. Барабан снабжается либо сквозным валом со спицами, опирающимся на подшипники, либо поддерживается при водными роликами; барабан вращается через передачу со скоростью 10—15 об/мин. Щепа поступает в барабан с узкого его конца в первую секцию, обтянутую мелкой сеткой с ячейками 5—6 мм, через которые отделяются мелкие опилки и пыль. Следующие секции покрыты сеткой с крупными ячейками, обычно продолговатой формы размером  $15 \div 30 \times 60 \div 80$  мм; через эту сетку проходит нормальная щепа и на ней задерживаются крупные отходы. Для экономии места барабанную сортировку иногда делают из двух сетчатых барабанов, концентрически вставленных один в другой.

Из-за громоздкости и малой производительности барабанные сортировки в настоящее время вышли из употребления.

Особым распространением пользуются сейчас плоские сортировки вибрационного и гирационного типа. Вибрационная сортировка представляет собой продолговатой формы ящик, изготовленный из листового железа и установленный под углом около  $20^\circ$  к горизонту. Ящик имеет два сита из железных перфорированных листов толщиной 5 мм; верхнее сито с отверстиями  $50 \times 50$  мм служит для отделения крупных отходов, а нижнее — с круглыми отверстиями диаметром 6 мм — для отсева мелочи. Ящик получает быстрые вибрационные колебания в вертикальном направлении от горизонтального вала, проходящего через середину ящика и соединенного клиноременной передачей с электродвигателем мощностью 5 кВт и частотой вращения 950 об/мин. По обоим концам вала насажены балансирующие колеса с противовесами. Для того чтобы вибрационные колебания не передавались на фундамент, сортировку подвешивают на четырех стальных тросах, прикрепленных по углам ящика. При размерах сит  $3,6 \times 1,2$  м производительность сортировки составляет 70—80 м<sup>3</sup> щепы, или 25—30 м<sup>3</sup> плотной древесины в час. Строят сортировки этого типа и вдвое большей производительности, с размером сит  $1,8 \times 4,2$  м.

Основное преимущество плоских сортировок перед барабанными заключается в значительно лучшем использовании поверхности сортирующих сит, меньшем расходе энергии и небольшой занимаемой площади.

Кроме вибрационных получили распространение гирационные плоские сортировки, совершающие колебательное движение в горизонтальной плоскости от короткого вертикального эксцентрикового вала с клиноременным приводом. На валу насажен рычаг с противовесом, передвигая который можно регулировать число колебаний сортировки.

Гирационные сортировки либо устанавливаются на опорные шарикоподшипники, либо имеют тросовую подвеску. Во втором

случае электродвигатель и шкивы располагаются на опорной раме над сортировкой.

В качестве примера гирационной сортировки напольного типа на рис. 45 изображена трехситная сортировка СЩ-120 производительностью 120 м<sup>3</sup> щепы в час. Сортировка смонтирована

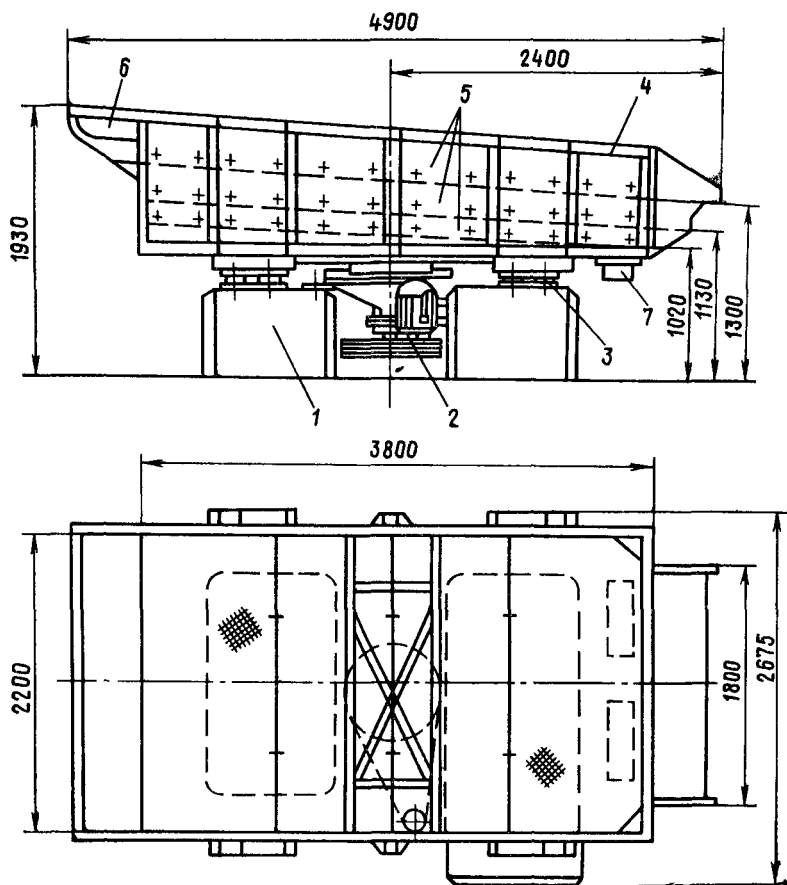


Рис. 45 Сортировка для щепы гирационного типа марки СЩ-120:  
 1 — фундамент; 2 — электродвигатель с клиноременной передачей; 3 — опорные подшипники; 4 — ящик сортировки; 5 — сита; 6 — загрузочный лоток; 7 — выход опилок

на бетонном фундаменте 1. Привод осуществляется от вертикального электродвигателя 2 через клиноременную передачу на эксцентриковый вал в нижнем дне ящика сортировки. Вал снабжен перемещаемым противовесом. Ящик 4 сортировки с ситами 5 установлен на двоянных опорных шарикоподшипниках 3. Щепа поступает на верхнее сито через загрузочный лоток 6.

Крупная и нормальная фракции щепы ссыпаются с сит в одну сторону. Мелочь и опилки со дна сортировки через отверстие 7 поступают на отдельный транспортер.

Недавно появились высокопроизводительные гирационные сортировки подвешенного типа, производительность которых достигает 300—900 м<sup>3</sup> щепы в час. На рис. 46 представлена общая схема установки. Щепа из рубильной машины по выкидному рукаву выбрасывается в выравнивающий циклон-питатель, уровень щепы в котором автоматически регулируется с помощью

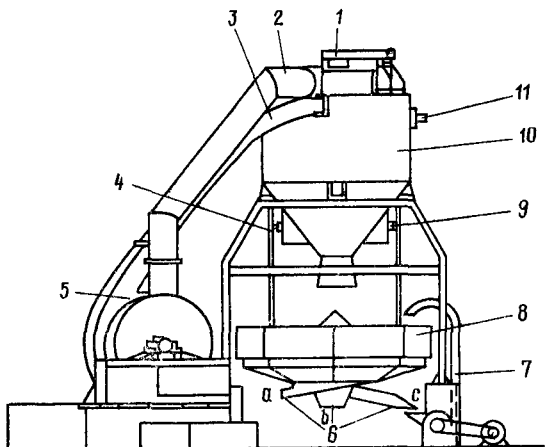


Рис. 46. Установка высокопроизводительной плоской сортировки подвешенного типа:

1 — двигатель; 2 — обратный отвод воздуха; 3 — выкидной рукав; 4 — тросы; 5 — рубильная машина; 6 — выход опилок (а), отсортированной (b) и крупной (с) щепы; 7 — дезинтегратор; 8 — сортировка; 9 и 11 — указатели уровня; 10 — циклон

двух указателей, воздействующих на выгрузочное устройство. Из нижней части бункера щепа выгружается приводными лопастями, сидящими на вертикальном валу с приводом от небольшого электродвигателя, установленного сверху циклона. Выходящая из отверстия циклона щепа разбрасывается по периферии верхнего сита сортировки. Сортировка представляет собой шести- или восьмигранный ящик, разделенный радиальными перегородками соответственно на шесть или восемь отделений, с центральным отверстием для удаления щепы, в сторону которого треугольные сита в каждом отделении несколько наклонены. Верхнее сито с крупными отверстиями служит для отделения крупных кусков, нижнее — для нормальной щепы; опилки проваливаются на дно ящика. Вывод всех трех фракций производится через предназначенные для них отверстия внизу у центра сортировки. Ящик сортировки подвешен на

стальных тросах диаметром 10—18 мм и совершает вибрационные колебания в горизонтальной плоскости под действием небольшого электродвигателя, насаженного на эксцентриковый вертикальный вал, имеющий рычаг с противовесом. Число колебаний можно регулировать, передвигая противовес.

Таблица 13

Техническая характеристика	Марка сортировки		
	SCL-A	SCL-I	SCL-II
Производительность, м <sup>3</sup> щепы в час:			
при длине щепы 19 мм . . . . .	200—300	300—450	600—900
при длине щепы 25 мм . . . . .	100—200	150—250	300—500
Число сортировочных сит . . . . .	2+2	6+6	8+8
Общая площадь поверхности сит, м <sup>2</sup> :			
верхнего . . . . .	4,5	6,1	11,7
нижнего . . . . .	4,5	5,9	11,2
Число подвесных тросов . . . . .	4	3	4
Диаметр стальных тросов, мм . . . .	10	14	18
Амплитуда колебаний, мм . . . . .	40—50	40—50	40—50
Мощность электродвигателя, кВт	2,2	7,4	7,4

В табл. 13 приведены основные технические данные описанных гирационных высокопроизводительных сортировок типа КМВ.

### 3.3.3. Дезинтеграторы для крупной щепы

Крупные отходы дополнительно измельчают в аппаратах, называемых дезинтеграторами. Применяют в основном дезинтеграторы типа Ломбарда (рис. 47). Рабочим органом дезинтегратора является быстро вращающийся на стальном валу ротор, набранный из отдельных дисков, закрепленных на валу на некотором расстоянии один от другого. В промежутках между дисками вставлены в несколько рядов литые железные била, свободно подвешенные одним концом на сквозных болтах, пропущенных через диски у их кромки. Ротор заключен в массивном кожухе, снабженном верхним входным и нижним выходным отверстиями для щепы. На боковой поверхности кожуха, против вращающихся на валу дисков, укреплены в два ряда вставные неподвижные пальцы. При вращении ротора, частота вращения которого от 720 до 1200 об/мин, свободно подвешенные била под действием центробежной силы принимают радиальное положение и, проходя в промежутках между неподвижными пальцами, разбивают поступающую через верхнее отверстие щепу, увлекаемую вращением ротора в кольцевое пространство между ротором и кожухом. При попадании твердых кусков свободно закрепленные подвижные била отскакивают назад и таким образом предохраняются от поломки.

Дезинтеграторы типа Ломбарда строят пяти разных величин на производительность от 50 до 200 м<sup>3</sup> щепы в час при мощности двигателя от 7,5 до 45 кВт.

Кроме дезинтеграторов описанного типа в качестве измельчителей крупной щепы используют небольшие рубильные дисковые машины, чаще всего 10-ножевые, производительностью 10—20 м<sup>3</sup>/ч, с выбросом щепы вверх или вниз [17, с. 101]. На некоторых отечественных предприятиях применяется как дезинтегратор 10-ножевая машина типа АЗ-00 с плоским диском диаметром 1070 мм, с частотой вращения 750 об/мин. После однократ-

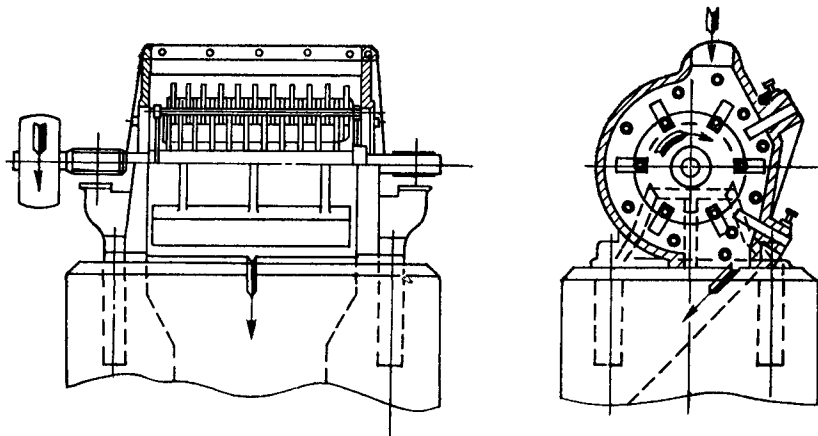


Рис. 47. Дезинтегратор типа Ломбарда

ного пропуска крупного отхода через эту машину получается 30—35% нормальной щепы и около 60% остается в виде крупной фракции [18, с. 85].

После измельчения в дезинтеграторе щепы или возвращается на сортировки (как показано выше на рис. 46), или направляется на отдельную небольшую сортировку, где сортируется на нормальную щепу, присоединяемую к общему потоку, и окончательный крупный отход, направляемый вместе с опилками на сжигание в котельную. Последняя схема, по-видимому, является лучшей, так как она позволяет отделить от потока нормальной щепы сучки, не разбитые в дезинтеграторе, и образующуюся при дополнительном измельчении мелочь.

### 3.4. УСТРОЙСТВО ДРЕВЕСНЫХ ОТДЕЛОВ

#### 3.4.1. Транспорт балансов и щепы в древесном отделе

В древесных отделах применяются разного типа транспортеры, поперечные и продольные, обычно цепные, иногда роликовые или пластинчатые, а также ленточные.

Для щепы и отходов в основном используются транспортеры ленточные и скребковые, горизонтальные и наклонные, ковшевые элеваторы ленточные и цепные, а также пневматический транспорт. Описание и методы расчета всех этих транспортных устройств можно найти в специальных руководствах по внутризаводскому транспорту [19].

Рабочим органом ленточного транспортера служит плоская или желобчатая резиновая или балатовая (иногда стальная) лента, движущаяся между двумя шкивами по поддерживающим роликам, укрепленным на раме на расстоянии 1—1,5 м один от другого. Обычная скорость для резиновой или балатовой ленты принимается до 2 м/с, стальной — до 2,5 м/с; желобчатой ленте для уменьшения износа сообщают несколько меньшую скорость. Для сброса щепы с ленточного транспортера применяют косо поставленную к направлению движения деревянную планку, подбитую ремнем, а для желобчатой ленты — сбрасывающую тележку. Тележка перемещается вдоль транспортера по рельсам с помощью ручного привода или электродвигателя. Потребная мощность на перемещение материала ленточным транспортером составляет приблизительно 0,002—0,003 кВт на 1 т/ч и 1 м длины; на скребковый транспортер — приблизительно 0,007 кВт. Скребковые транспортеры встречаются сравнительно редко. Скорость их выбирается в пределах от 0,25 до 0,7 м/с.

Транспортеры часто устраивают наклонными; чтобы щепка не скользила, угол наклона не должен быть больше 18—20° для ленточного (для стальной ленты 12—14°) и 40—45° для скребкового.

Для подъема щепы в вертикальном направлении пользуются ковшевыми элеваторами. Ковши с полукруглым днищем, клепаные или сварные, прикрепляют через каждые 0,5—1,2 м к двум параллельным цепям или к резиновой ленте. Ленточные элеваторы значительно надежнее цепных.

На заводах с небольшой производительностью для передачи щепы и отходов часто применяют пневматический транспорт. В этом случае транспортируемый материал поступает в трубопровод, по которому вентилятором нагнетается воздух. Для транспорта щепы и древесных отходов обычно применяют вентиляторы низкого давления (от 1—2 до 3—5 кПа). Количество воздуха на единицу массы материала должно быть довольно значительно — от 2 до 3 м<sup>3</sup> на 1 кг щепы. Расход энергии зависит от конфигурации трубопровода. Приблизительно можно считать, что на 1 т/ч расходуется от 0,1 до 0,15 кВт, значительно больше, чем при подаче щепы транспортерами и элеваторами. К недостаткам пневматического транспорта относится также дробление щепы при ударах о стенки труб. Тем не менее этот вид транспорта вследствие простоты устройства довольно широко применяется для передачи щепы из древесного отдела в варочный.

### 3.4.2. Очистка щепы от гнили и коры

В связи с тем, что в последние годы целлюлозно-бумажная промышленность в возрастающем объеме потребляет в качестве сырья технологические дрова, появилась необходимость в разработке методов очистки дровяной древесины и получаемой из нее щепы от гнили.

На небольших предприятиях гниль предварительно выкалывают на механических колунах, а затем иногда вырубает топором вручную. Механические колуны применяются также для раскалывания крупномерных балансов перед рубкой, если они не помещаются в патрон рубильной машины. Колуны бывают вертикальные и горизонтальные, с пневматическим, гидравлическим и механическим приводом, с надвижением бревна на колун или колуна на бревно [20, с. 382]. Горизонтальные ко-



луны несколько удобнее в работе. Колуны требуют ручного обслуживания и малопроизводительны. Удаление гнили путем выколки поэтому практически непригодно для крупных предприятий.

Значительно целесообразнее удалять гниль из щепы после рубки. Возможны три способа отделения гнили из щепы: механическое отсеивание, гравитационное отвеивание, гидравлическое отмывание. Наиболее прост первый способ. Известно, что при рубке на рубильной машине трухлявая и гнилая древесина в значительной степени распадается на мелкие фрагменты, которые при последующем сортировании попадают в опилки. А. В. Житков с сотрудниками [21] пришел к выводу, что гниль коррозионно-деструктивного типа изымается при рубке значительно интенсивнее, чем гниль чисто коррозионная, и соответственно эффективнее отсортировывается. Например, при потерях здоровой древесины около 10% (при применении нижних сит с отверстиями 12 мм) из пихтовой щепы можно отделить с опилками 65% коррозионно-деструктивной гнили и только 30% коррозионной. При обследовании одного из комбинатов, перерабатывающего низкокачественную лиственную и хвойную древесину с содержанием 9—10% гнили, было установлено [22], что в щепе, идущей на варку, после сортирования на напольных сортировках остается 3% коррозионной гнили, 1,5% коррозионно-деструктивной гнили и 1,25% коры.

Общий недостаток очистки дровяной древесины от гнили отсеиванием на сортировках — относительно большие потери здоровой древесины.

Пневматические и аэрогравитационные способы очистки щепы от коры и гнили пока не нашли применения в целлюлозно-бумажной промышленности. Способы основаны на том, что гниль имеет на 30—40% меньшую объемную плотность, чем здоровая древесина, и может поэтому от нее отвеиваться. А. В. Житков, Э. П. Лицман и О. И. Пономарев [23] изучили скорости витания частиц сосновой древесины с коррозионной гнилью при влажности 10 и 52% и пришли к выводу, что отвеивание в вертикальном воздушном потоке позволяет удалить 38% гнили при потерях здоровой древесины около 10%. Сочетание отвеивания с сортированием на ситах дает возможность увеличить количество отделяемой гнили до 43% при тех же потерях здоровых опилок и мелкой щепы (примерно 10%).

Отвеивать гниль и кору можно также на так называемом пневмосортировочном столе, представляющем собой наклонную плоскость из мягкой сетки, продуваемую воздухом. Сетка имеет двойной уклон — в продольном и поперечном направлениях — и совершает колебательные движения в поперечном направлении. При продувке слоя щепы, находящегося на сетке, легкие частицы всплывают вверх и перемещаются в продольном направлении, а тяжелые опускаются вниз и передвигаются поперек сетки. В результате происходит разделение щепы на ряд фракций, которые принимаются в приемники, устроенные по краям сетки. Было установлено [23], что при пневмосортировании сосновой щепы, отобранной на ситах с отверстиями 10 и 15 мм, можно удалить до 50% коррозионной гнили. Потери здоровой древесины при этом составляют 10%.

Гидравлический вакуумный способ отделения гнили основан на том, что гнилая древесина имеет большую пористость, чем

здоровая, и быстрее пропитывается водой. Сходный метод Вак-Синк рекомендован для отделения коры из щепы и основан на том, что кора, наоборот, пропитывается водой под вакуумом хуже, чем здоровая древесина. Подлежащая сортированию щепка загружается в герметичный сборник, из которого вакуум-насосом удаляют воздух, а затем туда же подают воду. Вакуумированная щепка быстро поглощает воду и тонет, а кора всплывает на поверхность воды и механически удаляется. По финским данным, таким методом можно удалить 90—95% коры из щепы, полученной из неокоренной березовой древесины.

Гнилая щепка по скорости впитывания воды под вакуумом, как оказалось [23], занимает промежуточное положение между здоровой заболонной и ядровой древесиной. Поэтому процесс гидравлического сортирования целесообразно проводить в две ступени: на первой ступени (при вакууме 40 кПа) отделять заболонную щепку, а на второй (при вакууме 85 кПа) — основное количество гнилой щепы. Утоп после первой ступени направляется на производство как нормальная щепка, а утоп после второй ступени — в отход как гниль. При комбинировании гидравлического сортирования с предварительным механическим отсортированием гнили на сортировках удается удалить из щепы с коррозийной гнилью до 70—75% гнилой древесины при потерях здоровой, не превышающих 10%.

Для отделения из щепы коры предлагался еще гидравлический способ, основанный на том, что частицы коры задерживаются на поверхности раздела двух несмешивающихся жидкостей, тогда как здоровая щепка всплывает на поверхность более легкой жидкости. На образцах сухой щепы и коры из осины получено таким методом почти 100%-ное разделение [24].

Если будут найдены практически удовлетворительные пути отделения коры от щепы, в будущем вполне возможен отказ от операции окорки балансов перед рубкой.

### 3.4.3. Примерные схемы древесно-подготовительных отделов

Выбор производственной схемы древесного отдела определяется качеством производимой на заводе целлюлозы, количеством перерабатываемых балансов и типом биржевых устройств.

Примером устройства древесного отдела для двух самостоятельных производственных потоков может служить схема, приведенная на рис. 48. Последовательность операций ясна из схемы и подробного описания не требует. Древесина идет двумя независимыми потоками: с кучевой биржи — короткими окоренными чураками и со штабельной биржи — длинными неокоренными бревнами. Необходимый запас балансов перед древесным отделом создается в бассейнах, в которых происходит и оттаивание мерзлых балансов.

Характерным для изображенной схемы обработки штабель-

ных балансов является соединение основных производственных агрегатов в отдельные блоки, каждый из которых состоит из двух роторных корообдирок, одной рубильной машины и одной плоской сортировки. Такое разделение мощного производственного потока на более мелкие, не зависящие один от другого, представляет известные преимущества, но имеет тот недостаток, что отдельные агрегаты не могут заменять один другой.

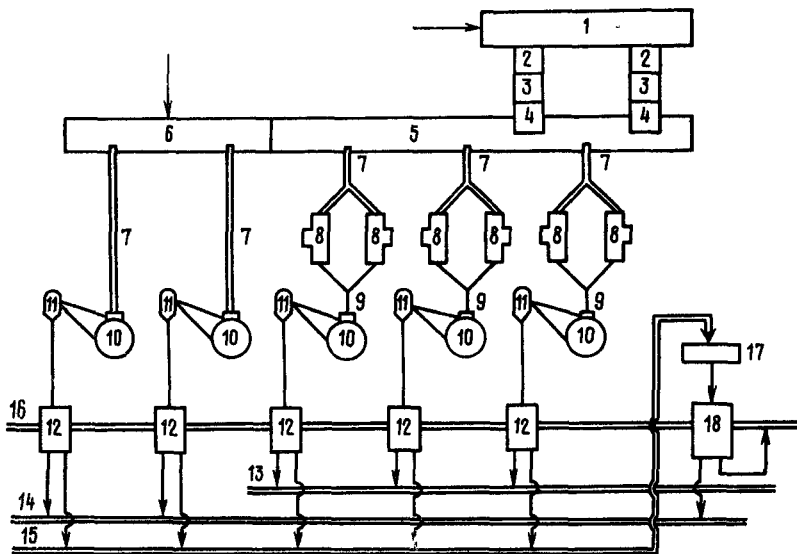


Рис. 48. Схема древесного отдела на два потока щепы:

1 — бассейн для длинника; 2 — поперечные лесотранспортеры; 3 — слешеры; 4 — наклонные столы; 5 — бассейн штабельного потока; 6 — бассейн кучевого потока; 7 — продольные лесотранспортеры; 8 — корообдирки типа Камбио; 9 — роликковые транспортеры; 10 — рубильные машины; 11 — циклоны; 12 — плоские сортировки; 13 — транспортер варочной щепы штабельного потока; 14 — транспортер варочной щепы кучевого потока; 15 — транспортер крупного отхода; 16 — транспортер для опилок; 17 — дезинтегратор; 18 — сортировка после дезинтегратора

Одна из схем древесного отдела, работающего на балансах, прошедших предварительную окорку в виде длинника, приведена на рис. 49.

Из штабелей или непосредственно из окорочных агрегатов бревна по лотку 1 поступают в бассейн 2, из которого поперечным лесотранспортером 3 передаются на слешер 4, распиливающий бревна на отрезки длиной 1,5 м. Далее короткие чурки ленточный транспортер 5 распределяет для доокорки в два барабана 6 типа Вилен; из них чурочки подают в бассейн 7. Из бассейна чурочки извлекаются продольным транспортером 10 и направляются в многоножевые рубильные машины 11. Вдоль транспортеров 10 организована сортировка и доочистка с помощью ручных фрез, причем плохо окоренные бревна могут

быть возвращены транспортерами 8 и 9 для повторной окорки в барабаны. При каждой рубильной машине имеются циклон и своя вибрационная сортировка 12. Обычная система ленточных транспортеров (13 — для нормальной щепы; 14, 15 и 16 — для отходов) служит для транспортирования материала от сортировок. Кора от барабанов удаляется транспортером 17, дезинтегратора нет.

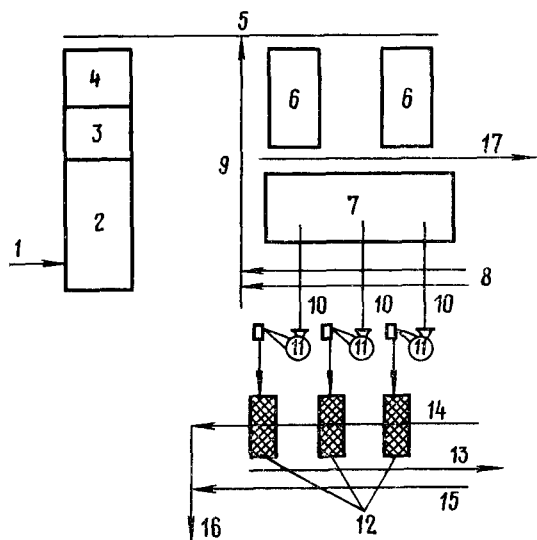


Рис. 49. Схема древесного отдела с барабанной доочисткой:

1 — гидроток; 2 — бассейн; 3 — поперечный лесотранспортер; 4 — слешер; 5 — ленточный транспортер; 6 — корободирочные барабаны типа Вилен; 7 — бассейн; 8 и 9 — транспортеры для возврата плохо окоренных балансов; 10 — продольные транспортеры; 11 — рубильные машины; 12 — вибрационные сортировки; 13 — транспортер нормальной щепы; 14 — транспортер для опилок; 15 — транспортер для крупного отхода; 16 — сборный транспортер для отходов; 17 — транспортер для коры

Вместо приемного бассейна за барабанами с последующим подъемом балансов из бассейна лесотранспортерами, что связано с дополнительной затратой рабочей силы, целесообразнее направлять чураки из барабанов непосредственно на сортировочный транспортер.

Рис. 50 показывает устройство древесно-подготовительного отдела крупного целлюлозно-бумажного комбината, перерабатывающего около 5000 м<sup>3</sup> балансов и технологических дров в сутки. Из этого количества 3500 м<sup>3</sup> в сутки поступают в окоренном и распиленном виде из распиловочно-окорочного цеха на бирже и 1500 м<sup>3</sup> в виде неокоренного длинника железнодорожной доставки. Длинник распиливается на слешере и прохо-

дит окорку в двух барабанах с глухой секцией. Выходящие из барабанов балансы поступают на двухъярусный сортировочный ленточный конвейер; часть балансов сбрасывается с конвейера на транспортер, направляющий их в древесномассный завод, а недоокор обратную ветвь конвейера возвращается на повторную окорку в барабаны. Остальная часть окоренных балансов вместе с балансами биржевого потока направляется по рольгангам в четыре 10-ножевые рубильные машины. На каждую ру-

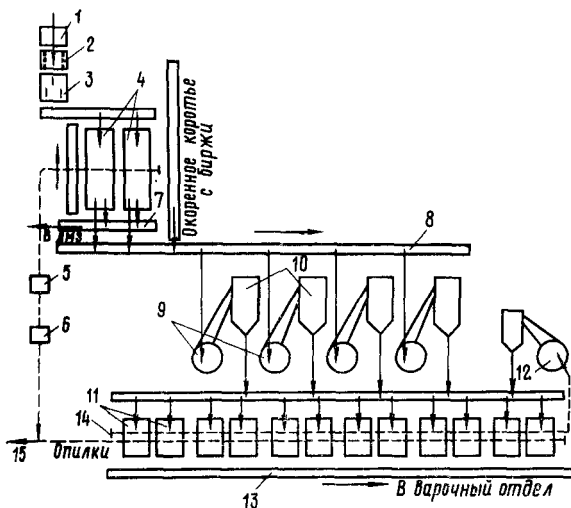


Рис. 50. Схема древесно-подготовительного отдела крупного комбината:

- 1 — раскисывающий стол; 2 — лесотранспортер; 3 — слешер; 4 — корообдирочные барабаны; 5 — короотжимный пресс; 6 — корорубка; 7 — сортировочный конвейер; 8 — рольганг; 9 — 10-ножевые рубильные машины; 10 — циклоны; 11 — сортировка типа С-120; 12 — 10-ножевой дезинтегратор АЗ-00; 13 — транспортер кондиционной щепы; 14 — транспортер крупной щепы; 15 — сборный транспортер отходов

бильную машину установлено по три гириационные сортировки типа С-120. Щепа из рубильных машин выбрасывается в циклоны и попадает на общий скребковый транспортер, распределяющий ее по сортировкам. Таким образом, сортировки и рубильные машины работают независимо друг от друга. Крупные отходы сортировок проходят дополнительное измельчение в дезинтеграторе типа АЗ-00 и возвращаются на сортировки. Опилки убираются сборным ленточным транспортером, а нормальная щепа направляется наклонным ленточным транспортером в бункера сульфатцеллюлозного завода, вырабатывающего беленую целлюлозу. Кора от корообдирочных барабанов отжимается до влажности 50—55% на короотжимном прессе цепного типа и измельчается на корорубке, после чего поступает на сборный транспортер отходов.

#### 3.4.4. Доставка и хранение готовой технологической щепы

В последнее время все шире применяется снабжение целлюлозно-бумажных предприятий готовой технологической щепой, приготовленной из лесопильных или других отходов деревообработки на лесопильных и деревообрабатывающих предприятиях [25]. В этом случае рубильные машины с принудительной подачей или геликоидального типа устанавливаются на деревообрабатывающих предприятиях, а иногда там же производится и сортировка щепы, что избавляет целлюлозный завод от необходимости иметь у себя древесный отдел на полную мощность предприятия. Однако качество готовой щепы значительно хуже, чем собственной щепы, приготовляемой из балансов на месте. Особенно большие затруднения причиняет наличие в щепе коры в случае, когда сырьем являются неокоренные лесопильные отходы. Как показывают расчеты и практика, окорка пиловочника в корообдирках Камбио экономически себя вполне оправдывает, и в настоящее время окорочные станки внедряются на отечественных лесопильных заводах. Согласно техническим условиям МРТУ 13-02-3—66 технологическая щепка должна содержать не менее 84% щепы нормальных размеров, не более 3% коры, не более 6% гнили и не более 1% опилок.

Готовая технологическая щепка доставляется на целлюлозные заводы либо водным, либо железнодорожным транспортом [18, с. 142]. Для речных и озерных перевозок пользуются преимущественно открытыми несамоходными баржами (деревянными, вместимостью 250—300 м<sup>3</sup> и металлическими вместимостью 8000—1000 м<sup>3</sup> щепы), которые разгружаются с помощью плавучих грейферных кранов или пневматическим способом. В последнем случае в трюм баржи опускают гибкий стальной гофрированный рукав диаметром 250—300 мм, соединенный с вакуумной турбовоздуходувкой. Пневматическая разгрузка очень удобна и проста, но связана с относительно большим расходом энергии.

При железнодорожной доставке щепы перевозится в специальных вагонах-щеповозах, оборудованных верхними люками для загрузки и нижними откидными люками для выгрузки щепы. Для побуждения выгрузки иногда используют электро-вибраторы. Грузоподъемность четырехосного вагона составляет 58 т, полезный объем 140 м<sup>3</sup>. В США для перевозки щепы применяют большегрузные гондолы с раскрывающимися донными люками, вмещающие до 40 т щепы 50%-ной влажности [26]. Щепу с подвижного состава обычно разгружают в траншеи, оборудованные скребковыми конвейерами.

При близком расположении деревообрабатывающего предприятия и целлюлозного завода можно пользоваться для передачи щепы пневматическим транспортом высокого давления (0,03—0,06 МПа) или системой ленточных транспортеров.

В последние годы широко используется для доставки готовой щепы с лесопильных и деревообрабатывающих предприятий автотранспорт — самосвалы с надстроеными бортами и специальные автофургоны с кузовами вместимостью от 12 до 40 м<sup>3</sup>, имеющими боковую или заднюю разгрузку. Автотранспорт экономически оправдывает себя при расстояниях перевозок до 100 км.

При снабжении целлюлозных заводов готовой технологической щепой необходимо устраивать достаточно емкие склады, так как всегда возможны более или менее длительные перерывы между прибытием на предприятие очередных партий щепы. В зарубежной практике широко применяется хранение щепы в открытых кучах — не только для привозной технологической щепы, но и для щепы собственного изготовления. Как правило, хранение щепы в кучах требует значительно меньших капитальных и эксплуатационных затрат, чем штабельное или кучевое хранение балансов и, следовательно, является экономически более выгодным. На некоторых зарубежных предприятиях имеются кучевые склады для щепы вместимостью до 1 млн. м<sup>3</sup>.

Площадку под кучевой склад щепы нужно выбирать на возвышенном сухом месте, не затопляемом дождями. Территорию склада выравнивают и покрывают слоем гравия или песка, а основание под кучи делают асфальтобетонным. В кучи щепы подается пневмоустановками высокого давления; для выравнивания щепы применяются бульдозеры. При формировании куч щепы с помощью пневмоустановок применяют специальные разбрасывающие насадки [18, с. 135]. Скорость воздуха в пневмопроводе составляет 30—35 м/с, дальность выброса щепы 20—24 м. Кучи формируются объемом до 150—250 тыс. м<sup>3</sup> щепы и высотой до 25—30 м.

Кроме пневмоустановок в последнее время для засыпки щепы в кучи начали применять передвижные стакеры с ленточными транспортерами [27].

Для разгрузки куч используют бульдозеры, тракторы, шнекороторные машины, передвижные эстакадные транспортеры. Щепка со склада кучевого хранения в бункера варочного отдела или в промежуточный наземный склад подается ленточными транспортерами или пневматическим транспортом.

Для примера на рис. 51 схематично изображено устройство открытого склада для щепы [28]. Щепка хранится в двух кучах 1, между которыми проходят пневмотрубопроводы 2 с разбрасывателями 3. Из саморазгружающихся вагонов 4, подаваемых по железнодорожному пути 5, щепка поступает в приемник 6. Пневмотранспорт снабжается воздухом высокого давления от турбовентилятора 7, причем щепка загружается в пневмопровод через питатель 8. Из приемной камеры под железнодорожными путями в питатель щепка передается наклонным транспортером

9. При помощи переключателя 10 поток щепы может быть направлен в любую из куч или непосредственно на производство по воздухопроводу 11. При разгрузке кучи щепа подается тран-

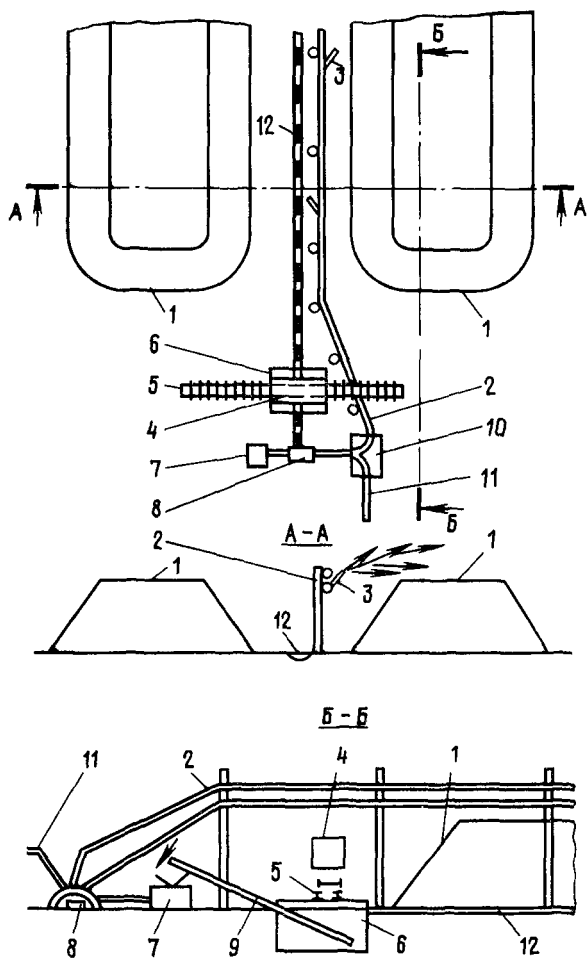


Рис. 51. Устройство открытого склада для хранения щепы

спортером 12 к питателю того же пневмоустройства. Кучи щепы располагают в таком месте, чтобы они по возможности меньше заносились пылью и сажой из дымовых труб. Для предохранения щепы от загрязнения кучи прикрывают брезентом или полиэтиленовой пленкой.



Весьма важен вопрос о загнивании щепы в кучах [29, с. 43]. В открытых кучах большой емкости спустя 15—20 дней после засыпки щепы резко повышается температура в средних слоях (до 50—60° С), причем максимальная температура практически не зависит от времени года и температуры наружного воздуха. Через 2—3 месяца температура в середине и внизу кучи выравнивается и устанавливается на уровне 35—40° С. Влажность щепы в центре кучи вследствие повышения температуры и испарения влаги в течение первых 2 месяцев хранения уменьшается, а в верхних слоях — повышается в результате конденсации водяных паров, поднимающихся из нижних слоев. При последующем хранении влажность щепы по сечению кучи постепенно выравнивается, достигая 50—55%. Оптимальные условия для развития грибов при хранении щепы — температура 25—30° С и влажность 30—50%.

При длительном хранении в кучах щепы теряет окраску, поражается синевой и белой плесенью, а объемная плотность ее уменьшается. Спустя 6—7 месяцев хранения потери (по массе) лиственной щепы могут составить 10% и более, причем щепы постепенно начинает темнеть вследствие конденсации лигнина [30]; потери хвойной щепы несколько меньше. Замечено, что потери при хранении в больших кучах меньше, чем в малых, так как при недостатке воздуха грибные повреждения развиваются медленнее, несмотря на то, что большинство грибов, вызывающих гниение, являются аэробными.

По мнению большинства исследователей [29, с. 48], механические и химические свойства целлюлозы, полученной из щепы, хранившейся в кучах не более 6 месяцев, мало отличаются от свойств целлюлозы из балансовой щепы. Однако заметно снижается белизна сульфитной целлюлозы. При более длительном хранении снижаются выход и сопротивление целлюлозы раздиранию. Резко ухудшает результат хранения щепы в кучах присутствие коры, поэтому в кучах должна храниться только щепа, полученная из окоренных древесных отходов или балансов. Для некоторого предохранения щепы в кучах от загнивания рекомендуется опрыскивание щепы 0,5%-ным раствором сульфата никеля или поливка зеленым сульфатным щелоком [31].

Хранение щепы под открытым небом имеет свои положительные стороны, так как при этом происходит выветривание и окисление смолы, в результате чего уменьшаются смоляные затруднения в производстве сульфитной целлюлозы и пенные затруднения в сульфатцеллюлозном. Правда, одновременно снижается выход побочных продуктов — мыла и скипидара.

Плотность укладки щепы в больших кучах, в результате самоуплотнения, получается примерно на 10% более высокой, чем балансов при кучевом хранении, и достигает 0,5—0,55 м<sup>3</sup> плотной древесины в 1 м<sup>3</sup> объема. Кучи чаще всего формируются прямоугольные, причем угол естественного откоса щепы составляет 40—45°. При высоте отсыпки куч 30 м фактическая удельная загрузка общей площади склада достигает 6—8 м<sup>3</sup> древесины на 1 м<sup>2</sup>.

Для лиственной щепы предельным сроком хранения щепы в кучах является, по-видимому, 3 месяца. Вместо длинных куч прямоугольной формы в этом случае часто формируют круглые кучи диаметром 90—100 м и высотой 15—20 м.

При близком расположении предприятий-поставщиков технологической щепы или при организации бесперебойной ее доставки можно не устраивать больших открытых складов. В подобных случаях достаточно иметь промежуточные склады на двух-трехсуточный запас щепы. На американских заводах для этой цели строят цилиндрические бетонные башни с коническим днищем из стальных листов, на наружной стенке которых устанавливаются вибраторы — побудители разгрузки щепы. Вместимость таких башен достигает 2—3 тыс. м<sup>3</sup>. Для выгрузки щепы из башен применяются тарельчатые или шнековые разгрузатели [26]. Щепа поступает на ленточные транспортеры, которыми подается в варочный отдел. Иногда небольшие запасы щепы хранят просто в траншеях, куда разгружаются вагоны и откуда щепа скребковыми транспортерами подается на производство.

Кроме опасности загнивания хранение щепы в кучах связано с опасностью самовозгорания щепы и подобные случаи уже зарегистрированы [32]. Причиной возгорания служит выделение летучих продуктов (уксусной кислоты и т. п.) при местных перегревах щепы в результате развития процесса гниения. Щепа из смолистых пород загорается легче. Опасность возгорания усиливается при наличии в щепе большого количества опилок, затрудняющих отвод тепла из кучи. Для предупреждения возгорания необходимо периодически контролировать температуру внутри кучи и при повышении температуры свыше 75° С кучу немедленно разбирать.

### **3.4.5. Производственный контроль и организация труда в древесном отделе**

Контролю в древесном отделе подлежат: количество и качество поступающих балансов, качество окорки, количество отделяемой коры, качество получаемой щепы, определяемое ее равномерностью по размерам, влажность щепы, количество отходов при сортировании и пр. Определение количества отходов в разных стадиях обработки, характеризуя правильность применяемого режима, позволяет одновременно составить материальный баланс отдела и установить расход древесины на варку, что в свою очередь дает возможность проверить выход целлюлозы из древесины, определить степень наполнения котла щепой и т. п. Поэтому определение потерь, повторяемое хотя бы от времени до времени, но систематически, нужно считать обязательным для правильного ведения процесса.

Число обслуживающих древесный отдел рабочих определяется числом обслуживаемых агрегатов, их производительностью и в особенности степенью механизации всех видов транспорта. Безупречный уход за машинами, правильное распределение обязанностей, повышение технической квалификации рабочего персонала позволяют значительно повысить производительность машин и улучшить качество щепы. Весьма важное значение имеет правильное построение системы заработной платы с учетом не только количественных, но и качественных показателей.

Повышает производительность в древесном отделе применение дистанционно-кнопочного управления электродвигателями и телевизионных установок, позволяющих оператору с центрального пульта наблюдать за работой

оборудования и транспортеров и следить за качеством окорки балансов, выходящих из корободирочных машин.

Как правило, древесно-подготовительные отделы работают непрерывно на три смены в сутки с остановом в каждой смене на 1 ч для смены ножей рубильных машин. Если мощность оборудования и вместимость бункеров это позволяет, иногда работа древесного отдела организуется в две смены в сутки.

### Список литературы

1. Непенин Н. Н. Технология целлюлозы. Т. 1. Производство сульфитной целлюлозы. М., 1956. 748 с.
2. Вольман Н. С. Применение короткозамкнутых асинхронных двигателей для электропривода рубильных машин.— «Труды ЛТИ ЦБП», 1970, вып. 27, с. 105—113.
3. Вальщиков Н. М. Рубительные машины. Л., 1970. 328 с.
4. Балшиков Н. М. Многоножевые рубительные машины.— «Бумажная промышленность», 1950, т. 25, № 5, с. 15—19.
5. Русинов Н. П. Рубительная машина РМО-1600.— «Бумажная промышленность», 1961, т. 36, № 12, с. 21—22.
6. Castagne M. R. Continuous drum chipper reduces fiber damage.— “Pulp and Paper”, 1960, v. 37, No. 13, p. 81—83.
7. Rydholm S. A. Pulping Processes. Interscience Publishers. N. Y.—London—Sydney, 1965, 1269 p.
8. Samson T. Kurzer Bericht über die Ottersland-Hackmaschine mit 10 Messern und mit hoher Drehzahl.— “Das Papier”, 1950, B. 4, Nr. 11, S. 199—202.
9. Kawka W., Kikiewicz Z. Eine neue Methode zur Berechnung der Widerstandskraft bei der Holzzerkleinerung in der Scheibenhackmaschine.— “Zellstoff und Papier”, 1973, B. 22, Nr. 1, S. 15—21.
10. Ranhagen G. Influence of chipper geometry on chip quality and resulting pulp.— “Paper Trade Journal”, 1974, v. 158, No. 3, p. 20—23.
11. Samson T. Om hugging av flis.— “Svensk Papperstidning”, 1942, v. 45, No. 9, p. 175—182.
12. Murto J. O., Kivimaa E. Investigations on factors effecting the chipping of pulp wood.— “Selluloasapuun Lastutus II” Helsinki, 1951, v. 67, p. 1—32.
13. Лицман Э. П., Гусаров А. А., Федотовская Т. А. Исследование многоножевой рубительной машины.— «Сборник трудов ВНИИБ», 1971, вып. 58, с. 215—223.
14. Hartler N. The effect of sharpness angle as studied in an experimental chipper.— “Svensk Papperstidning”, 1962, v. 65, No. 10, p. 397—403.
15. Hartler N. The effect of spont angle as studied in an experimental chipper.— “Svensk Papperstidning”, 1962, v. 65, No. 9, p. 351—362.
16. Hartler N. Studies on the suction feeding of chippers.— “Svensk Papperstidning”, 1962, v. 65, No. 12, p. 475—487.
17. Справочник бумажника. Т. 1. Изд. 2-е. М., 1964. 842 с.
18. Щепы из отходов лесопиления. М., 1971, с. 168. Авт.: Ю. А. Пушкин, Ю. П. Авксентьев, Е. Е. Бурсин, А. Г. Рудкин, В. А. Крупин.
19. Шемякин С. Н. Внутриводской транспорт деревообрабатывающих предприятий. М., 1940, 288 с.
20. Залегаллер Б. Г., Ласточкин П. В. Механизация и автоматизация работ на лесных складах. М., 1965. 444 с.
21. Исследование процесса очистки дровяной древесины от гнили методом избирательного измельчения.— «Труды ВНИИБ», 1967, № 52, с. 324—341. Авт.: А. В. Житков, Э. П. Лицман, О. И. Пономарев, Л. К. Молотков, Б. Ю. Воробейчик.
22. Житков А. В., Воробейчик Б. Ю. Изучение процессов подготовки низкокачественной хвойной и лиственной древесины для производства целлюлозы.— «Труды ВНИИБ», 1969, вып. 55, с. 98—107.
23. Житков А. В., Лицман Э. П., Пономарев О. И. Механические способы очистки щепы из хвойной дровяной древесины от гнили.— «Реферат. информ. Химическая переработка древесины», 1968, № 15, с. 8—10.

24. Erickson J. R. Bark-chip segregation: a key to whole-tree utilization.— "Forest Product Journal", 1971, v. 21, No. 9, p. 110—113.

25. Пушкин Ю. А. Производство технологической щепы. М., 1970. 48 с.

26. Кнопов А. Л. Транспортировка, выгрузка и хранение щепы на предприятиях США и Канады.— «Бумажная промышленность», 1959, т. 32, № 4, с. 25—26.

27. Chip handling: valliant uses first-in, first-out system.— "Pulp and Paper", 1972, v. 46, No. 10, p. 58—60.

28. Ильин Б. А. Прием и хранение технологической щепы из отходов.— «Бумажная промышленность», 1960, т. 35, № 9, с. 30—31.

29. Житков А. В. Оборудование складов лесоматериалов. М., 1965. 558 с.

30. Iglíč V. Überblick über die neuzeitlichen Holzlagerungsmethoden — "Wochenblatt für Papierfabrikation", 1970, B. 98, Nr. 22, S. 973—976.

31. Worster H. E., Guest E., Wiesner W. Response of coastal Western hemlock chips to outside pile storage.— "Pulp and Paper Mag. of Canada", 1972, v. 73, No. 9, p. 112—116.

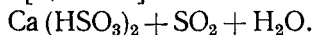
32. Bergman O. Thermal degradation and spontaneons ignition in outdoor chip storage.— "Svensk Papperstidning och Svensk Pappersförädlingstidskrift", 1974, v. 77, No. 18, p. 681—684.

## Глава 4. ПРИГОТОВЛЕНИЕ СЫРОЙ СУЛЬФИТНОЙ КИСЛОТЫ

### 4.1. СОСТАВ И СВОЙСТВА СУЛЬФИТНОЙ КИСЛОТЫ

#### 4.1.1. Характеристика сульфитной кислоты

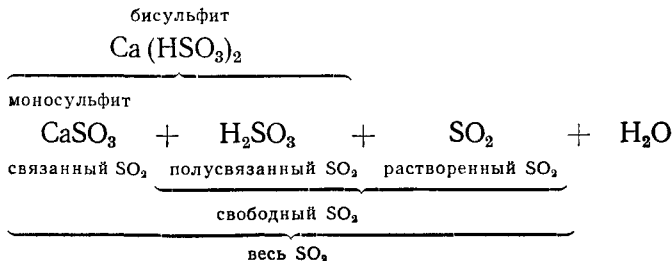
Как упоминалось, при производстве целлюлозы сульфитным способом древесную щепу подвергают варке при повышенных температуре и давлении с раствором кислой сернистокислой соли (бисульфита) кальция, магния, натрия или аммония, содержащим значительный избыток сернистой кислоты, или, вернее, растворенной двуокиси серы. Условно, пренебрегая количественными соотношениями, состав сульфитной кислоты, содержащей, например, бисульфит кальция в качестве основания, можно изобразить выражением [1, с. 134]:



Кислоту, получаемую в кислотном отделе сульфитцеллюлозного завода, называют сырой сульфитной кислотой. Варочная кислота представляет собой смесь сырой сульфитной кислоты с продуктами сдувок из котлов, удаляемыми в процессе варки. Варочная кислота всегда содержит больше растворенной двуокиси серы, чем сырая, но содержание бисульфита в ней, напротив, меньше. В этой главе рассматривается только получение сырой, или башенной, кислоты.

Для характеристики состава сульфитной кислоты в практике установилась несколько условная, но вполне определенная терминология. Концентрацию компонентов кислоты выражают в единицах двуокиси серы или сернистого ангидрида ( $\text{SO}_2$ ). Общее содержание сернистого ангидрида, входящего в состав как

сернистой кислоты, так и бисульфита, называют «весь  $\text{SO}_2$ » или «общий  $\text{SO}_2$ ». Весь  $\text{SO}_2$  разделяется на «связанный  $\text{SO}_2$ » и «свободный  $\text{SO}_2$ ». Под связанным  $\text{SO}_2$  понимают количество  $\text{SO}_2$  эквивалентное содержанию в кислоте основания (окиси кальция, магния, натрия или аммония), условно допуская, что это количество  $\text{SO}_2$  содержится в кислоте в виде средней соли — моносульфита. Дополнительное количество  $\text{SO}_2$ , входящее в состав действительно присутствующего в кислоте бисульфита (по своей величине оно, очевидно, равно содержанию связанного  $\text{SO}_2$ ) вместе с избытком растворенной двуокиси серы объединяется понятием свободного  $\text{SO}_2$ . Иногда дополнительное количество  $\text{SO}_2$ , входящее в состав бисульфита, называют «полусвободным» или «полусвязанным»  $\text{SO}_2$ , а имеющийся в растворе избыток  $\text{SO}_2$ , соответствующий содержанию сернистой кислоты, обозначают термином «растворенный» или «действительно свободный»  $\text{SO}_2$ . Таким образом, состав сульфитной кислоты может быть characterized следующим образом (для случая кальциевого основания):



В литературе и практике принято выражать содержание компонентов кислоты в процентах, относя их, однако, не к массе, а к объему кислоты, т. е. условно принимая плотность кислоты равной единице. Иными словами, содержание в кислоте, например, 3% всего  $\text{SO}_2$  означает, что в 100 мл кислоты содержится 3 г всего  $\text{SO}_2$ .

Для характеристики состава кислоты, очевидно, достаточно назвать содержание всего и связанного  $\text{SO}_2$  или всего и свободного  $\text{SO}_2$  или, наконец, указать, кроме всего  $\text{SO}_2$ , относительный процент свободного или связанного  $\text{SO}_2$  по отношению к содержанию всего  $\text{SO}_2$ .

Вместо содержания связанного  $\text{SO}_2$  часто пользуются содержанием соответствующего основания в собственных единицах. Воспользовавшись молекулярными соотношениями, можно написать:

$$\begin{aligned}
 \% \text{CaO} &= \frac{56}{64} \cdot \% \text{связ. SO}_2; \quad \% \text{MgO} = \frac{40}{64} \cdot \% \text{связ. SO}_2; \\
 \% \text{Na}_2\text{O} &= \frac{62}{64} \cdot \% \text{связ. SO}_2; \quad (\text{NH}_4)_2\text{O} = \frac{52}{64} \cdot \% \text{связ. SO}_2.
 \end{aligned}$$

В последнем случае допущена условность: как известно, «окись аммония» не существует ни самостоятельно, ни в растворе, но для удобства и единообразия расчетов такое допущение принято.

Для примера возьмем сырую кислоту, содержащую 3,5% всего  $\text{SO}_2$ , из коих 60% приходится на долю свободного  $\text{SO}_2$ , и выразим содержание в ней связанного  $\text{SO}_2$  в собственных единицах различных оснований. Получим:

$$\% \text{своб. SO}_2 = 0,60 \cdot 3,5 = 2,1; \quad \% \text{связ. SO}_2 = 3,5 - 2,1 = 1,4;$$

$$\% \text{CaO} = \frac{56}{64} \cdot 1,4 = 1,22\%; \quad \% \text{MgO} = \frac{40}{60} \cdot 1,4 = 0,88;$$

$$\begin{aligned} \% \text{Na}_2\text{O} &= \frac{62}{64} \cdot 1,4 = 1,35; & (\text{NH}_4)_2\text{O} &= \\ &= \frac{52}{64} \cdot 1,4 = 1,14. \end{aligned}$$

Как видно, одно и то же содержание связанного  $\text{SO}_2$  соответствует весьма различным цифрам содержания разных оснований. Это надо иметь в виду при сопоставлении литературных и производственных данных.

Как будет показано в главе 6, состав сырой кислоты, которая готовится в кислотном отделе, задается условиями варки и на данном предприятии должен быть строго постоянен. Поскольку условия варки и качество целлюлозы на разных заводах изменяются в довольно широких пределах, соответственно изменяется и состав кислоты. Эти колебания находятся примерно в пределах 2,8—4% всего  $\text{SO}_2$  и 0,9—1,5% связанного  $\text{SO}_2$ ; относительный процент свободного  $\text{SO}_2$  в сырой кислоте составляет обычно от 55 до 70% по отношению к содержанию всего  $\text{SO}_2$ . Содержанием всего  $\text{SO}_2$  определяется крепость кислоты.

Для текущего контроля в производстве пользуются определенным плотностью кислоты с помощью ареометра. Показания ареометра могут дать лишь приблизительное представление о составе кислоты, так как плотность ее зависит от содержания как всего  $\text{SO}_2$ , так и связанного  $\text{SO}_2$ . Для кислоты на кальциевом основании действительна следующая эмпирическая формула [2, с. 19]:

$$\gamma_{15^\circ} = 1 + 0,0051 (a + 3b),$$

где  $\gamma_{15^\circ}$  — плотность кислоты при температуре  $15^\circ \text{C}$ ;  $a$  — процент всего  $\text{SO}_2$  в кислоте;  $b$  — процент  $\text{CaO}$  в кислоте.

#### 4.1.2. Физико-химические свойства двуокиси серы

Раньше чем перейти к описанию технологических процессов приготовления кислоты, необходимо остановиться на свойствах двуокиси серы, имеющих значение в производстве. Двуокись серы, или сернистый ангидрид, представляет собой при нормальных условиях бесцветный газ с характерным острым запахом, сильно действующий на слизистые оболочки носа, гортани и глаз. Предельно допустимая концентрация сернистого газа в воздухе рабочей зоны производственных помещений —  $10 \text{ мг/м}^3$ .

При температуре 0°С и давлении 760 мм рт. ст. (101,32 кПа) масса 1 м<sup>3</sup> сернистого газа составляет 2,93 кг, а 1 кг его занимает объем 0,34 л. При технических расчетах часто пользуются приближенными значениями этих величин, найденными из закона о молекулярном объеме. Удельный объем тогда составит 22,4:64=0,35 м<sup>3</sup>/кг, а плотность 64:22,4=2,85 кг/м<sup>3</sup>.

Сернистый газ легко сжижается; например, при 15°С для этого достаточно избыточного давления 0,17 МПа (1,7 кгс/см<sup>2</sup>). Жидкая двуокись серы при нормальном давлении кипит при температуре —10°С и замерзает при —73°С. Плотность жидкой SO<sub>2</sub> равна 1,396 г/см<sup>3</sup> (при 15°С), теплота испарения 351 кДж/кг (при 20°С).

Из свойств двуокиси серы имеет особое значение при приготовлении кислоты растворимость в воде, которая, как для всякого газа, зависит от температуры и парциального давления или концентрации SO<sub>2</sub> в газе. Ниже приведена растворимость SO<sub>2</sub> в воде при парциальном давлении SO<sub>2</sub> 760 мм рт. ст. (101,32 кПа).

Температура, °С . . . . .	0	5	10	15	20	30	40	50
Содержание SO <sub>2</sub> , г/л воды . . . . .	228,5	193,1	161,9	155,5	112,7	81,3	57,3	40,8

Практически можно считать, что растворимость SO<sub>2</sub> в воде подчиняется закону Генри. Для приближенного определения растворимости двуокиси серы в воде при различных температурах и парциальных давлениях SO<sub>2</sub> в газе над раствором можно пользоваться формулой Гумма [2, с. 20]:

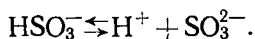
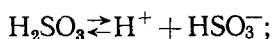
$$x = 0,03 p_{\text{SO}_2} \cdot 1,0363^{-t},$$

где  $x$  — растворимость SO<sub>2</sub> в воде, г/100 мл;  $p_{\text{SO}_2}$  — парциальное давление SO<sub>2</sub> в газе, мм рт. ст. (1 мм рт. ст. = 133,3 Па);  $t$  — температура, °С.

При растворении двуокиси серы в воде образуется сернистая кислота:



Сернистая кислота представляет собой слабую кислоту; она диссоциирует на ионы по уравнениям:



Соответствующие константы диссоциации при 25°С равны:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} = 2,0 \cdot 10^{-2};$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} = 6,0 \cdot 10^{-8}.$$

Подобно другим слабым кислотам, сернистая кислота находится в водном растворе в равновесии со своим ангидридом — двуокисью серы:



Чем выше температура раствора, тем меньшая часть общего количества растворенной  $\text{SO}_2$  находится в виде сернистой кислоты и тем большая его часть присутствует в виде ангидрида. Например, при  $10^\circ\text{C}$  в виде  $\text{H}_2\text{SO}_3$  находится в растворе около 80% всей растворенной  $\text{SO}_2$ , а при  $90^\circ\text{C}$  — около 10%.

В свободном состоянии сернистая кислота не выделена. При нагревании водного раствора  $\text{SO}_2$  улетучивается в виде газа; кипячением можно добиться практически полного удаления  $\text{SO}_2$  из раствора [3, с. 20].

Максимальная концентрация  $\text{SO}_2$  в водном растворе при  $0^\circ\text{C}$  и  $p_{\text{SO}_2} = 760$  мм рт. ст. (101,32 кПа) составляет 22,8 г/100 мл. При повышенном давлении можно получить насыщенный раствор, содержащий 25—26%  $\text{SO}_2$ . Дальнейшее насыщение этого раствора сернистым газом приводит к разделению его на два слоя: верхний — водный насыщенный раствор  $\text{SO}_2$  и нижний, состоящий из жидкой двуокиси серы [4, с. 208]. При охлаждении насыщенного раствора  $\text{SO}_2$  до  $+11^\circ\text{C}$  он затвердевает вследствие образования семиводного кристаллогидрата  $\text{SO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Наряду с растворимостью двуокиси серы в воде большое практическое значение имеет растворимость ее в растворах бисульфитов. В этом случае, очевидно, общая растворимость  $\text{SO}_2$ , выражаемая в единицах всего  $\text{SO}_2$ , будет зависеть не только от температуры и парциального давления  $\text{SO}_2$  в газовой фазе, но и от концентрации в растворе бисульфита или, иными словами, от содержания в сульфитной кислоте основания, связывающего химически некоторое дополнительное количество  $\text{SO}_2$ .

Если ввести расчет по вышеприведенной упрощенной формуле, то для случая растворимости  $\text{SO}_2$  в растворах бисульфитов в нее надо ввести дополнительный множитель и поправку на содержание связанного  $\text{SO}_2$  [5]:

$$x = 0,03p_{\text{SO}_2} \cdot 1,0363^{-t} \cdot 0,89^{2c} + 2c,$$

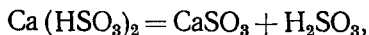
где  $x$  — концентрация всего  $\text{SO}_2$  в растворе, г/100 мл;  $c$  — концентрация связанного  $\text{SO}_2$  в растворе, г/100 мл.

При этом оказывается, что концентрация растворенного  $\text{SO}_2$ , представляющего собой разность между всем и бисульфитным  $\text{SO}_2$ , с увеличением содержания в кислоте основания не остается постоянной, а уменьшается, как это видно из рис. 52, на котором приведены данные для  $p_{\text{SO}_2} = 760$  мм рт. ст. (101,32 кПа).

Условия равновесия системы  $\text{SO}_2$ — $\text{CaO}$ — $\text{H}_2\text{O}$  изучались разными исследователями. На рис. 53 приведены диаграммы равновесия, полученные Конрадом и Бешлейном [6] в результате собственных наблюдений и обработки данных других исследователей. Первые четыре номограммы (рис. 53, а, б, в, г) соответствуют условиям равновесия в системе с бисульфитом кальция при температурах 15, 25, 50 и  $60^\circ\text{C}$ . Линии  $0AB$  на номограммах представляют собой кривые растворимости  $\text{SO}_2$  в воде при



данной температуре, а кривые *ODE* определяют состояние равновесия в системе, за пределами которого (в правом нижнем углу диаграмм) наступает разложение бисульфита кальция:



причем моносульфит выпадает из раствора в осадок. Расположение кривых *ODE* показывает, что существование бисульфита кальция в растворе возможно лишь при некотором избытке растворенного  $\text{SO}_2$  — тем большем, чем выше концентрация бисульфита, т. е. содержание связанного  $\text{SO}_2$ . Прямые, расположенные на площадке *BAODE*, иллюстрируют изменение содержания всего  $\text{SO}_2$  в растворе в зависимости от парциального

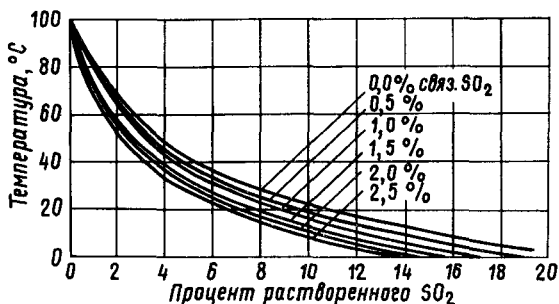
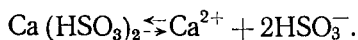


Рис. 52. Содержание растворенного  $\text{SO}_2$  в растворе бисульфита кальция при парциальном давлении  $\text{SO}_2$  в газе 760 мм рт. ст. (101,32 кПа)

давления  $\text{SO}_2$  в газе над раствором для разных значений содержания связанного  $\text{SO}_2$ . Присутствующий в этой зоне бисульфит кальция в противоположность мало диссоциированной сернистой кислоте диссоциирует почти нацело по уравнению



На рис. 53 *д* и *е* представлены составленные по данным Конрада и Брайса [7] две диаграммы равновесия, относящиеся к бисульфиту магния при температурах 15 и 25° С. Наиболее существенное отличие их от равновесных диаграмм для бисульфита кальция заключается в следующем: для существования бисульфита кальция всегда требуется некоторый избыток растворенного  $\text{SO}_2$  в насыщенном растворе и, следовательно, отношение всего  $\text{SO}_2$  к связанному  $\text{SO}_2$  всегда больше 2, для раствора бисульфита магния оно, наоборот, всегда несколько меньше 2 (около 1,95 в среднем). Это значит, что в насыщенном растворе бисульфита магния не весь  $\text{SO}_2$  связан в бисульфите, некоторая его часть остается связанной в моносульфите.

Второе различие состоит в том, что растворимость бисульфита магния значительно превосходит растворимость бисуль-

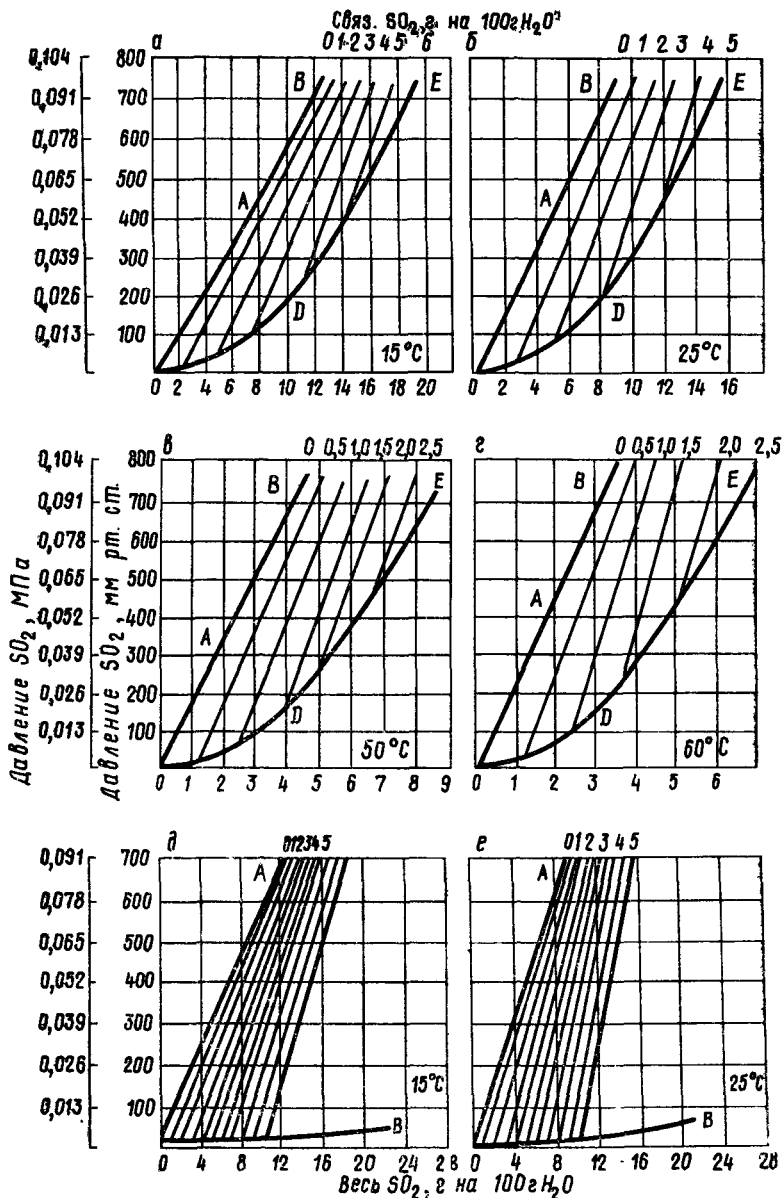


Рис. 53. Диаграммы равновесия для бисульфитных растворов: а — бисульфит кальция при  $15^{\circ}C$ ; б — то же при  $25^{\circ}C$ ; в — то же при  $50^{\circ}C$ ; г — то же при  $60^{\circ}C$ ; д — бисульфит магния при  $15^{\circ}C$ ; е — то же при  $25^{\circ}C$

фита кальция, что ясно видно из расположения кривой *OB*, определяющей равновесное состояние для раствора бисульфита магния.

И. Н. Кузьминых и М. Д. Бабушкина [8] на основе измерений упругости  $\text{SO}_2$  над растворами  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$  и  $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ , насыщенными по сульфиту при разных температурах, установили ошибочность расположения кривых равновесия для насыщенных растворов на диаграммах, представленных на рис. 53 (кривые *ODE* и *OB*). Фактически эти кривые располагаются заметно ниже.

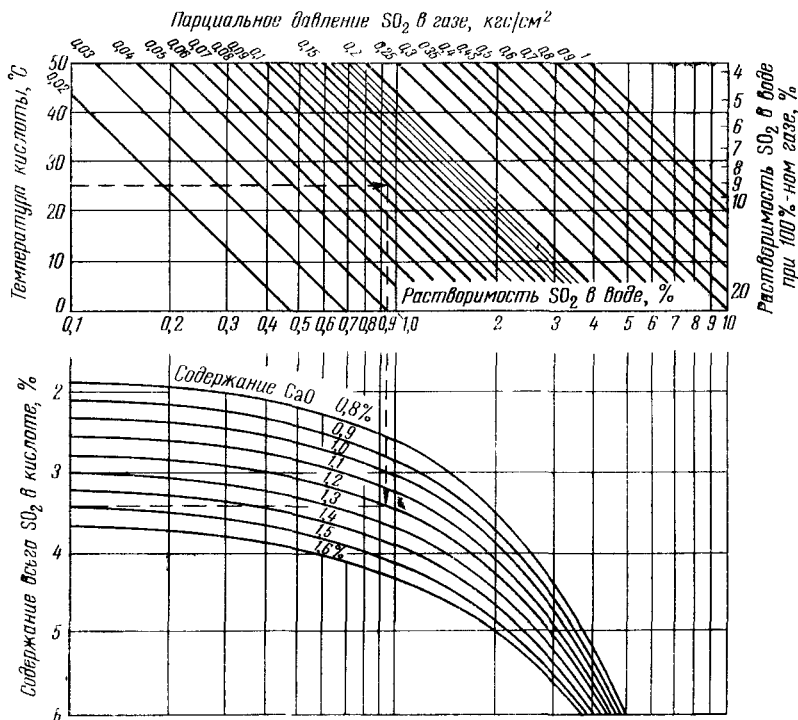


Рис. 54. Номограмма для определения содержания всего  $\text{SO}_2$  в кислоте на кальциевом основании в зависимости от температуры, содержания  $\text{CaO}$  и парциального давления  $\text{SO}_2$  в газе (для перевода парциального давления в единицы СИ надо его значение в  $\text{kg/cm}^2$  умножить на  $9,80665 \cdot 10^4$ )

Пользуясь диаграммами, изображенными на рис. 53, или формулой растворимости  $\text{SO}_2$  (см. с. 136), можно установить теоретический состав кислоты для любых заданных условий температуры, концентрации газа, общего давления и т. п. Удобная для практического пользования номограмма составлена И. И. Блоштейном [9]. На рис. 54 стрелками показан пример пользования этой номограммой для отыскания равновесного содержания в кислоте всего  $\text{SO}_2$  при температуре  $25^{\circ}\text{C}$ , парциальном давлении  $\text{SO}_2$  в газе 0,009 МПа и содержании кальциевого основания 1,2%  $\text{CaO}$ . Как видно, при этих условиях предельно возможная крепость кислоты отвечает 3,45% всего  $\text{SO}_2$ .

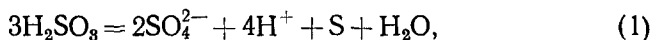
Из других свойств  $\text{SO}_2$ , имеющих существенное значение в производственных процессах, нужно указать на способность двуокиси серы окисляться в серный ангидрид  $\text{SO}_3$ . Переход  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  в газовой среде происходит по уравнению



Окислению способствуют избыток воздуха и присутствие некоторых катализаторов, а также определенные температурные условия. Для технического газа максимум образования  $\text{SO}_3$  (30% от  $\text{SO}_2$ ) наблюдается при  $600^\circ\text{C}$ . Введение в качестве контактного вещества платинированного асбеста увеличивает максимум до 98—99% и перемещает его к температуре  $400\text{—}430^\circ\text{C}$ .

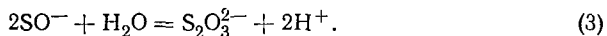
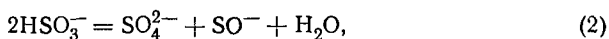
В присутствии огарковой пыли ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) максимум составляет 45—50% при температуре около  $550^\circ\text{C}$ .

В водных растворах окисление  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  может происходить автокаталитически и за счет кислорода воздуха, находящегося в растворе или воздействующего на поверхность раствора. Самоокисление водных растворов  $\text{SO}_2$  и растворов бисульфита было обстоятельно изучено Фёрстером и сотрудниками [10]. Основная реакция разложения сернистой кислоты, происходящая по схеме

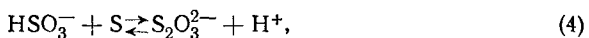


протекает очень медленно. Даже при  $100^\circ\text{C}$  для достижения конца реакции требуется много дней, а при  $150^\circ\text{C}$  — около 2 суток.

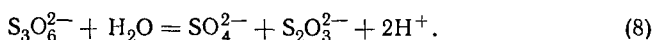
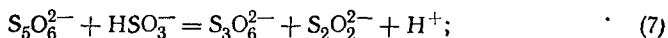
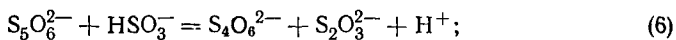
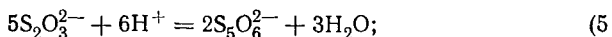
На скорость реакции влияют образующиеся в процессе разложения сера и ион водорода, при чем сера ускоряет, а водородный ион задерживает процесс. Механизм окислительно-восстановительного процесса является весьма сложным; по Фёрстеру, первая его фаза характеризуется медленно протекающими реакциями:



Ускоряющее каталитическое действие серы сказывается в том, что образование тиосульфат-иона может происходить значительно быстрее по реакции

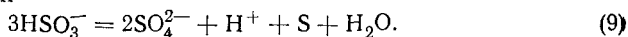


чем в результате вышеприведенных реакций. В дальнейшем серноватистая кислота дает начало следующему ряду превращений:



Как видно, в результате этих реакций вновь происходит через полиитионаты образование серной кислоты, повышение активной кислотности и накопление тиосульфатона, который и является, таким образом, положительным катализатором процесса. Тормозящее воздействие  $H^+$ -ионов Фёрстера объясняет тем, что накопление их сдвигает реакцию (4) влево и ведет, таким образом, к разрушению положительного катализатора  $S_2O_3^{2-}$ , с выделением элементарной серы.

Автокаталитическое разрушение бисульфита совершается по той же схеме, но протекает значительно энергичнее и в конечном результате также приводит к образованию серной кислоты и серы по реакции

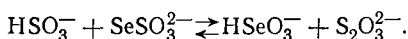


Большую скорость протекания процесса в этом случае объясняют меньшей концентрацией ионов  $H^+$ .

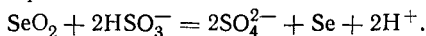
Выпадение серы является заключительной стадией процесса, наступающей после того, когда уже значительная часть бисульфита разложилась и образовалось много серной кислоты. Требуемое по формулам (1) и (9) теоретическое соотношение между сульфатной и элементарной серой, равное 2:1, не достигается; элементарной серы образуется меньше, чем требуется по этому соотношению, так как значительная часть серы присутствует в тиосульфате и полиитионатах.

Саморазложение бисульфитных растворов ускоряется в присутствии некоторых контактных веществ. К таким веществам принадлежит прежде всего селен, часто встречающийся в природных соединениях серы, служащих сырьем для производства кислоты. Ничтожные добавки селена к кислоте нарушают ее стабильность и губительно сказываются на результатах варки целлюлозы.

По мнению Фёрстера [10], селен, добавленный в элементарном виде или в виде селенистой кислоты ( $SeO_2$ ), переходит в раствор в форме селеносульфата  $SeSO_3^{2-}$  и находится в растворе в равновесии по уравнению

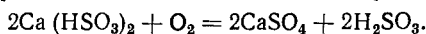


Таким образом, в растворе присутствует анион селенистой кислоты, проявляющей весьма энергично свое окислительное действие:



Выделяющийся свободный селен вновь образует анионы селеносульфата  $SeSO_3^{2-}$ , и цепной процесс окисления непрерывно возобновляется.

Окисление бисульфита в сульфат возможно не только автокаталитически, но и за счет добавочного кислорода. Протекающая при этом реакция сопровождается образованием гипса и свободной сернистой кислоты:



При одном из наблюдений в лаборатории кафедры целлюлозно-бумажного производства ЛОЛЛТА им. С. М. Кирова пробка кислоты, содержащей 3,52% всего  $SO_2$  и 1%  $CaO$ , при хранении в открытом стакане потеряла через 2 дня 1,4%, через 6 дней 6,3% и через 50 дней 82,8% от всего содержащегося в начальной пробе количества  $SO_2$ . Наоборот, в пробе кислоты того же состава, приготовленной на дистиллированной и предварительно

прокипяченной воде и хранившейся без доступа воздуха, потеря  $\text{SO}_2$  за 3,5 месяца хранения составила всего 0,6%. Добавка селена в кислоту в количестве 0,7 мг/л весьма заметно ускоряла процесс окисления (в 2,5—3 раза). Другие загрязнители кислоты —  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , элементарная сера и т. п. также ускоряют реакцию окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ , но в значительно меньшей степени, чем селен.

Интересно, что природа катиона основания не является безразличной. Наиболее стойкой, по опытам целлюлозно-бумажной лаборатории ЛТА [11], оказалась кислота с натриевым основанием и наименее стойкой — кислота, приготовленная на кальциевом основании.

При повышенных температурах разложение кислоты происходит значительно быстрее. До температуры  $140^\circ\text{C}$  наибольшей стойкостью отличается кислота на натриевом основании, а выше  $140^\circ\text{C}$  — на магниевом. Наименее стойка, особенно при  $160^\circ\text{C}$  и продолжительном воздействии загрязнителей, кислота на кальциевом основании.

#### 4.1.3. Схема получения сырой сульфитной кислоты

Необходимую для приготовления кислоты газообразную двуокись серы получают путем сжигания серы или серного колчедана, природного или флотационного. Сжиганию природного колчедана предшествует его дробление, так как современные печи приспособлены для сжигания колчедана в виде мелких зерен или в пылевидном состоянии. Полученный в результате сжигания серы и особенно колчедана горячий газ засорен разными вредными примесями; поэтому его подвергают тщательной очистке и охлаждению. После этого газ направляют в погложительные аппараты, в которых происходит собственно процесс образования сульфитной кислоты. В практике приготовления кислоты на кальциевом основании применяют два способа поглощения  $\text{SO}_2$  — в высоких башнях (турмах), наполненных известковым камнем и орошаемых водой, и в разного типа аппаратах известковым молоком. Первый способ более употребителен; он носит название башенного (турмового), второй называется известковомолочным.

К известковомолочному способу приближается техника приготовления сырой сульфитной кислоты на магниевом основании, сырьем для которого служит окись магния.

Кислота на натриевом и аммониевом основаниях готовится в абсорберах различного типа; в качестве поглотителя используются аммиачная вода и раствор кальцинированной соды или так называемой содопоташной смеси.

Таким образом, производственная схема кислотного отдела складывается из следующих операций: получения  $\text{SO}_2$  сжиганием серы или колчедана; очистки газа; охлаждения газа; поглощения газа в башнях с известняком или в различных абсорбционных аппаратах.

## 4.2. СЫРЬЕ И МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КИСЛОТЫ

### 4.2.1. Сера природная и газовая

Сера — элемент S, с атомной массой 32,07. Желтые кристаллы природной серы имеют ромбическую форму, устойчивую до 95,6° С, после чего сера переходит в моноклинную. Плотность ромбической серы 2,06, моноклинной 1,96 г/см<sup>3</sup>. Температура плавления ромбической серы 112,8° С, моноклинной 119° С; при дальнейшем нагревании расплавленная сера темнеет и густеет в интервале температур 150—250° С, после чего к ней постепенно возвращается подвижность. Плотность серы, расплавленной при 120° С, равна 1,81, при 133° С — 1,86 г/см<sup>3</sup>. Скрытая теплота плавления ромбической серы 62,4, моноклинной 43,5 кДж/кг. При 444,6° С сера кипит, превращаясь в красно-бурые пары. Загорается сера на воздухе при 360° С, в кислороде — при 285° С. Теплоемкость [кДж/(кг·°С)] твердой серы: ромбической  $(0,112+0,0002T) \cdot 4,13$  (от 0 до 95,6° С), моноклинной  $(0,111+0,00022T) \cdot 4,18$  (от 0 до 110° С); жидкой  $(0,057+0,00006T) \times 4,18$ , где  $T$  — абсолютная температура (К). Теплота перехода ромбической серы в моноклинную равна 113 кДж/кг (при 95,6° С), теплота испарения 1470 кДж/кг.

Сера добывается из природных месторождений, где она залегает в виде более или менее чистой руды. Выплавленная из руды сера после очистки поступает потребителям. Количество примесей в товарной сере незначительно и обычно составляет от 0,2 до 0,3%. Полуочищенная серная руда называется серным концентратом и содержит 70—80% серы.

Помимо естественных месторождений, серу в виде так называемой газовой серы получают улавливанием двуокиси серы, содержащейся в отходящих газах металлургических печей при обжиге сернистых руд меди, цинка и других металлов. Процесс превращения SO<sub>2</sub> в серу происходит за счет восстановления по

Таблица 14

Показатели	Природная сера			Газовая сера	
	Высший сорт	1-й сорт	2-й сорт	1-й сорт	2-й сорт
Содержание серы, %, не менее . . . . .	99,9	99,5	98,6	99,8	98,8
Содержание золы, %, не более . . . . .	0,05	0,2	0,5	0,1	0,5
Кислотность в пересчете на H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %, не более . . . . .	0,005	0,005	0,01	0,02	0,03
Содержание органических веществ, %, не более . . . . .	0,06	0,3	0,8	Не определяется	
В том числе содержание углерода, %, не более . . . . .	0,048	0,24	0,64	То же	
Содержание мышьяка, %, не более . . . . .	0,0005	0,0005	0,003	0,01	0,05
Содержание влаги, %, не более . . . . .	0,2	2,0	2,0	0,2	0,5

Примечание. Для целлюлозно-бумажной промышленности должна поставляться природная и газовая сера, не содержащая селена.

реакции  $\text{SO}_2 + \text{C} = \text{CO}_2 + \text{S}$ ; образующиеся при этом некоторые количества сероуглерода, сероокиси углерода и сероводорода реагируют в присутствии катализаторов с избытком  $\text{SO}_2$ , также давая серу.

По действующему ГОСТ 127—64 природная и газовая сера должна удовлетворять техническим условиям, приведенным в табл. 14.

#### 4.2.2. Серный колчедан рядовой и флотационный

Серный колчедан, или пирит, в химически чистом виде представляет собой двусернистое железо, отвечающее формуле  $\text{FeS}_2$  и содержащее 53,5% S и 46,5% Fe. Природный колчедан всегда содержит то или иное количество посторонних примесей (пустой породы), состоящих из силикатов, сернокислых и углекислых солей кальция, магния и из сернистых соединений других металлов: меди, свинца, цинка и пр. Присутствие пустой породы уменьшает общее содержание серы в колчедане, а наличие металлов понижает содержание горючей серы, так как образующиеся в процессе обжига окислы этих металлов реагируют с присутствующим в печи  $\text{SO}_3$  и остаются в огарках в виде сульфатов. Кроме указанных примесей в природном (рядовом) колчедане обычно присутствуют незначительные количества мышьяка и селена. Наиболее распространенной в природе кристаллической формой колчедана является пирит в виде кубических и октаэдрических кристаллов. Плотность колчедана 4,8—5,2 г/см<sup>3</sup>, насыпная масса 1 м<sup>3</sup> кускового (рядового) колчедана от 2000 до 2500 кг.

В целлюлозно-бумажной промышленности применяют колчеданы, содержащие от 40 до 47% горючей серы при относительно незначительном содержании неактивных сернистых соединений меди, свинца и пр. Содержание селена из-за его вредного каталитического действия должно быть не выше 0,012%, или 120 г на 1 т колчедана.

Повышенная влажность колчедана является следствием перевозки или хранения его под открытым небом и в зимнее время ведет к смерзанию колчедана в монолитную массу, что сильно затрудняет операции по его перевалке, транспортировке и дроблению.

Основные запасы колчедана в СССР сосредоточены на Урале. Уральские колчеданы богаты серой, содержат ее обычно около 45—47%, но, к сожалению, в них часто содержится и селен в количестве, превышающем допустимую норму.

Колчеданы Подмосковского бассейна содержат до 15—18% угля, что не только понижает относительное содержание серы в колчедане, но и затрудняет его непосредственный обжиг в печи без предварительной очистки от угля.

К колчеданам относятся также так называемые пирротины общей формулы  $\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$  ( $n > 5$ ), с относительно низким содержанием серы. Пирит воспламеняется при 402, пирротин — при 420° С.



Получаемые на флотационно-обогажительных фабриках флотохвосты содержат 32—40% серы. Содержание серы в них может быть повышено вторичной флотацией до 47 и даже 50% (пиритный концентрат). По ГОСТ 444—51 содержание серы у I, II, III и IV сортов соответственно должно составлять 47, 45, 42 и 38%. Характерным для флотационного колчедана является чрезвычайно мелкое раздробление (величина частиц 0,07 мм и меньше) и повышенная влажность (8—12%), требующая искусственной сушки. Высушенные флотационные хвосты приобретают вследствие малых размеров частиц свойства текучести, при содержании же влаги свыше 4% легко смерзаются (по ГОСТ 444—51 содержание влаги допускается до 3,8% и в летние месяцы — до 12%). Эти свойства создают известные затруднения при транспортировании. Масса 1 м<sup>3</sup> сухих хвостов легкой насыпки составляет 2100 кг, при сильном уплотнении — 2800 кг.

### 4.2.3. Жидкая двуокись серы

Жидкая двуокись серы, или жидкий сернистый ангидрид, получается на химических и металлургических предприятиях сжижением 100%-ного сернистого газа. При давлении 760 мм рт. ст. (101,32 кПа) температура кипения жидкой двуокиси серы составляет — 10,06°С, температура кристаллизации — 72,7°С. Давление паров жидкого SO<sub>2</sub> при температурах от —20° до +70°С приведено ниже:

Температура, °С	—20	—10	0	+10	20	30	40	50	60	70
Давление паров SO <sub>2</sub> (абсолютное), МПа	0,062	0,098	0,150	0,221	0,316	0,441	0,600	0,801	1,052	1,359

Физические свойства жидкой двуокиси серы при температуре 20°С следующие [4, с. 128]: плотность 1,383 г/см<sup>3</sup>, удельный объем 0,723 см<sup>3</sup>/г, теплоемкость 1,37 кДж/(кг·°С), теплопроводность 0,0119 кДж/(м·ч·°С), теплота испарения — 352 кДж/кг, вязкость 0,345 мПа·с.

Согласно ГОСТ 2918—72 в технической жидкой двуокиси серы второго сорта содержание нелетучих примесей должно быть не более 0,05%, содержание мышьяка — не более 0,00002%, содержание влаги — не более 0,1%.

Жидкая двуокись серы доставляется на предприятия в железнодорожных цистернах, вмещающих 18 и 40 т.

В настоящее время жидкая SO<sub>2</sub>, как относительно дорогой продукт, используется на сульфитцеллюлозных заводах лишь периодически, в случае необходимости одновременно и быстро увеличить крепость кислоты. Со временем химическая промышленность будет поставлять целлюлозным предприятиям дешевую жидкую двуокись серы в достаточном количестве, что позволит сульфитцеллюлозным заводам отказаться от собственных установок по получению сернистого газа.

#### 4.2.4. Известняк и известь

Известняк используется в качестве сырья при получении кислоты на кальциевом основании по башенному (турмовому) способу. Известняк представляет собой горную породу, состоящую главным образом из минерала кальцита. Химически чистый кальцит по составу отвечает формуле  $\text{CaCO}_3$  и содержит 56%  $\text{CaO}$ .

Чистые известняки имеют белый или серый цвет; примеси органических веществ окрашивают известняки в темные цвета, окислы железа — в желтый и коричневый. Частой химической примесью в известняке является углекислый магний. Если эквивалентное соотношение  $\text{MgCO}_3:\text{CaCO}_3$  достигает единицы, то такой камень называют доломитом, а известняк с содержанием 15—20%  $\text{MgCO}_3$  — ~~доломитизированным~~. Такие известняки совершенно непригодны для башенного способа получения кислоты.

В башни загружают известняк в виде камней неправильной формы размером 200—500 мм в поперечнике. Складочная масса известкового камня около 1300—1500 кг/м<sup>3</sup>.

Высокосортный известняк должен содержать не менее 96%  $\text{CaCO}_3$ , или 54%  $\text{CaO}$ , не более 0,3% остатка, нерастворимого в соляной кислоте, и не должен содержать заметных количеств железа и марганца. Содержание  $\text{MgCO}_3$  выше 3% считается нежелательным, а выше 6—7% — недопустимым. Известняк должен иметь плотное строение, низкую пористость и плотность не менее 2,5 г/см<sup>3</sup> (нормально 2,7—2,8 г/см<sup>3</sup>).

Известь, используемая для получения кислоты на кальциевом основании по известкомолочному способу, представляет собой продукт обжига известняка или мела. Чистая обожженная известь представляет собой белый кристаллический порошок плотностью 3,2 г/см<sup>3</sup>; температура плавления — около 2570°С. При взаимодействии с водой образует гидроксид кальция, плохо растворимую в воде (0,123 г  $\text{CaO}$  на 100 мл при 20°С).

Техническая негашенная известь имеет вид пористых кусков серовато-белого, иногда желтоватого цвета, пронизанных мелкими трещинами. Хорошо обожженная известь сохраняет начальную форму кусков, значительно более стойких при хранении, чем порошкообразная известь, легко поглощающая углекислоту и влагу из воздуха.

В отношении химического состава к извести предъявляются менее строгие требования, чем к известняку. Содержание активной  $\text{CaO}$  должно быть не менее 85%, нерастворимого остатка — не более 0,5%, полуторных окислов — не более 3%. Содержание  $\text{MgO}$ , в отличие от известняка, не нормируется, так как для известкомолочного способа присутствие  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в известковом молоке можно считать только благоприятным.

#### 4.2.5. Окись магния, магнезит и брусит

Основным сырьем для приготовления кислоты на магниевом основании является окись магния. Окись магния представляет собой белое порошкообразное вещество плотностью 3,7—3,9 г/см<sup>3</sup>, с температурой плавления 2800° С. Окись магния, полученная обжигом карбоната магния при 800—900° С, легко взаимодействует с кислотами, но при действии воды дает гидроксид, плохо растворимую в воде (около 0,3 г/л). Прокаленная при высоких температурах (1600—1700° С) окись магния устойчива к действию кислот и очень трудно гасится водой.

На целлюлозно-бумажные предприятия техническая окись магния поступает в виде так называемого каустического магнезита, получаемого при обжиге (температура 750—800° С) природного магнезита с последующим размолом. Каустический магнезит входит в состав магнезитовой пыли — отхода при производстве металлургической окиси магния. Магнезитовая пыль состоит из зерен величиной от 0,05 до 0,5 мм, насыпная масса ее составляет около 1500 кг/м<sup>3</sup>. В табл. 15 приводится химический состав каустической магнезитовой пыли, отпускаемой целлюлозным заводам.

Таблица 15

Род топлива при обжиге	Плотность магнезитовой пыли, г/см <sup>3</sup>	Потери при прокаливании, %	Химический состав, %				
			MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub>
Мазут . . . . .	3,165	19,56	94,30	1,85	1,74	1,53	0,47
» . . . . .	3,427	3,63	93,30	2,61	1,45	1,89	0,65
Угольная пыль . . .	3,067	13,29	84,70	3,76	5,98	2,10	2,69
» . . . . .	3,127	9,55	84,40	3,79	5,78	2,01	2,36

Плотность каустического магнезита должна быть в пределах 3,1—3,4 г/см<sup>3</sup>; более высокая плотность свидетельствует о пережоге окиси магния: такой продукт плохо гасится водой.

Природный кристаллический магнезит почти нацело состоит из карбоната магния, с небольшими примесями солей кальция, марганца и железа. Плотность его 2,9—3,1 г/см<sup>3</sup>, твердость по Моосу 3,5—4,5. В необожженном виде природный магнезит для приготовления сульфитной кислоты непригоден, так как он очень медленно реагирует с сернистой кислотой.

Брусит — природный минерал, по химическому составу соответствующий кристаллической гидроксиде магния Mg(OH)<sub>2</sub>. Месторождения брусита открыты на Дальнем Востоке.

Физические свойства брусита [12, с. 30]: плотность 2,73 г/см<sup>3</sup>, пористость 12,8%, твердость по Моосу 2,0—2,5, водопоглощение 0,3%. Для приготовления сульфитной кислоты пригодна мономинеральная разновидность брусита, химический состав которой следующий: 60—68% MgO, 0,2—4,6% CaO, 0,16—1,36% SiO<sub>2</sub>, 0,1—0,6% полуторных окислов.

Стабильность сульфитной кислоты на магниевом основании из брусита и из химически чистой окиси магния одинакова [13].

#### 4.2.6. Кальцинированная сода, содопоташная смесь и аммиачная вода

Кальцинированная сода добывается частично из некоторых уральских озер, но в основном производится синтетически — по аммиачному методу. Техническая кальцинированная сода должна содержать после прокаливания не менее 95%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , не более 1%  $\text{NaCl}$  и не более 0,1%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; потери при прокаливании не должны превышать 3,5%.

Физические свойства чистого карбоната натрия: плотность — 2,53 г/см<sup>3</sup>, температура плавления 851°С, растворимость при 20°С 21,5 г на 100 г воды, при 45°С — 45,5 г.

На заводы кальцинированная сода поступает затаренная в бумажные мешки по 50 кг.

Содопоташная смесь представляет собой отход от производства глинозема из природных нефелинов. По ГОСТ 10689—70 содопоташная смесь марок А и Б должна иметь общую щелочность в пересчете на  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  не менее 91,5—93%, содержание окиси калия не более 6,2—8,6%, сернокислого калия в пересчете на  $\text{K}_2\text{O}$  не более 2,4—3,8%; содержание нерастворимого остатка не должно превышать 0,2%, содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ —0,02%.

Аммиачная вода представляет собой водный раствор аммиака, содержащий 20—25%  $\text{NH}_3$ . Содержание нелетучего остатка по ГОСТ 9—67 допускается не более 0,2—0,4% (марка Б). Водный раствор аммиака, содержащий 25%  $\text{NH}_3$ , имеет плотность при 15°С 0,91 г/см<sup>3</sup>.

На предприятия аммиачная вода доставляется в железнодорожных цистернах.

#### 4.2.7. Хранение материалов для приготовления кислоты

Во избежание перебоев в снабжении целлюлозного завода серой или колчеданом на предприятии создают запас этих материалов, достаточный на 2—3 месяца работы. С этой целью вблизи от кислотного отдела устраивают соответствующие склады.

Для удобства разгрузки прибывающих вагонов вдоль склада, внутри его или снаружи, прокладывают железнодорожный путь. С целью механизации разгрузочных работ пользуются различными транспортными устройствами: стационарными и переносными ленточными транспортерами, мостовыми кранами с грейферами, монорельсами и т. п.

Для хранения серы применяют наряду со складами железобетонные силосы круглого сечения, с большой вместимостью (2000—3000 м<sup>3</sup>), оборудованные транспортерами для загрузки и разгрузки.

Для жидкой двуокиси серы складов, как правило, не устраивают, но на некоторых предприятиях установлены танки-хранилища в виде горизонтальных стационарных цистерн, в которые жидкая двуокись серы передавливается из железнодорожных цистерн азотом с помощью компрессора [14, с. 331]. Танк-хранилище можно заполнять не более чем на 90%.

Известковый камень хранят на открытых площадках вблизи кислотных башен. Для механизации открытых складов применяют передвижные краны с грейферными захватами. Подача камня к турмам чаще всего производится

вагонетками по узкоколейке. В будущем предполагается поставка известкового камня предприятиям в контейнерах. В этом случае для механизации могут использоваться автопогрузчики, а наверху турм тельфер для разгрузки контейнеров.

Склады для извести устраиваются примерно так же, как и склады для серы и колчедана. Основным правилом при хранении извести в закрытых складах является содержание в исправном состоянии крыши, так как попадание дождевой воды в штабель извести может привести к сильному разогреванию и пожару. Помещение склада должно быть достаточно сухим и хорошо проветриваемым, а еще лучше — снабженным искусственной вентиляцией, так как сухая негашеная известь легко выделяет едкую раздражающую пыль.

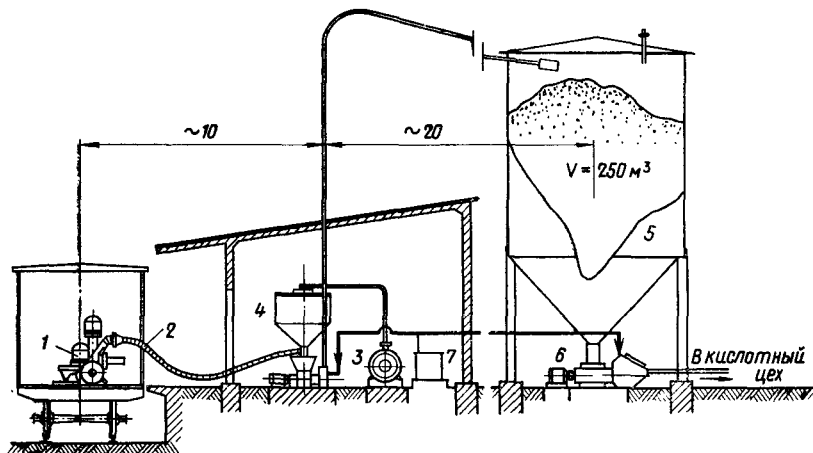


Рис. 55. Схема пневматической установки для транспортировки соды:  
1 — пневматический разгрузчик; 2 — заборный шланг; 3 — вакуум-насос типа РМК; 4 — пневмоподъемник; 5 — бункер для соды; 6 — пневматический насос; 7 — компрессор

По тому же типу устраивают склады для каустического магнетита и окиси магния. Опасность самовозгорания в этом случае практически отсутствует, поскольку с водой окись магния реагирует гораздо медленнее, чем известь.

Кальцинированную соду и содопоташную смесь хранят либо в сухом виде в бункерных складах, либо в жидком виде в бассейнах. В сухом виде сода сильно пылит и попадание этой пыли на слизистые оболочки глаз и носа может вызвать серьезные травмы. Рабочие обязаны носить защитные очки и респираторы, а транспортировка сухой соды должна производиться по закрытым трактам.

Весьма удобны для транспортирования сухой соды из вагонов в бункера пневматические установки. Пример такой установки показан на рис. 55. За счет вакуума, создаваемого вакуум-насосом, сода из вагонов забирается пневморазгрузчиком и по гибкому шлангу передвигается в приемник пневматического подъемника, поднимающего ее в смеси с воздухом вверх бункера для хранения объемом  $250 \text{ м}^3$ . Из бункера по мере надобности соду передвигают пневматическим насосом в кислотный отдел; пневмонасос обеспечивает подачу на расстояние  $200\text{—}250 \text{ м}$  с одновременным подъемом на высоту  $25 \text{ м}$ . Для обслуживания пневмонасоса и пневмоподъемника установлен воздушный компрессор на давление  $0,8 \text{ МПа}$ .

Наиболее удобно осуществляется хранение соды в виде насыщенного водного раствора [12, с. 140]. В интервале температур 0—33° С карбонат натрия кристаллизуется из раствора в виде десятиводного гидрата; кристаллы его легко соединяются между собой, образуя сплошной твердый кристаллический осадок плотностью 1,45 г/см<sup>3</sup>. При 33° С растворимость соды достигает максимального значения — около 33,5%. При температурах от 33 до 105° С карбонат кристаллизуется из раствора в виде моногидрата Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, кристаллы которого не обнаруживают склонности соединяться в крупные грузы и способны находиться в насыщенном растворе в виде взвеси или суспензии. Поэтому температуру раствора при жидком хранении соды нужно поддерживать не ниже 35—40° С.

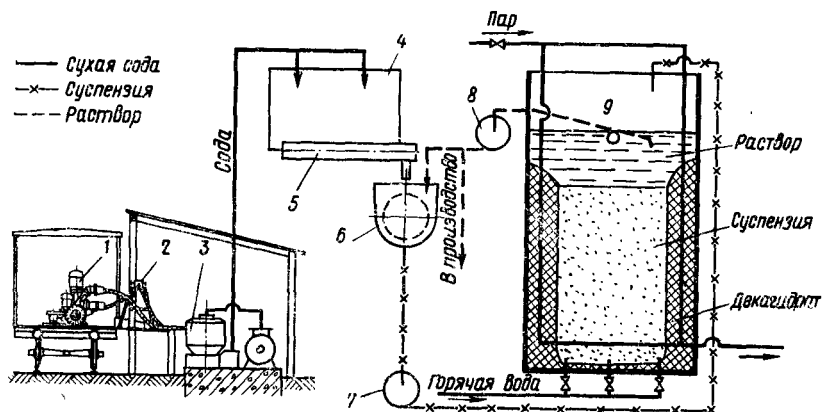


Рис. 56. Схема устройства склада для жидкого хранения соды:

1 — пневматический разгрузчик; 2 — пульт дистанционного управления; 3 — пневматический подъемник; 4 — бункер; 5 — шнек; 6 — мешалка; 7 — насос для перекачки суспензии; 8 — насос для откачки раствора; 9 — емкость для жидкого хранения соды

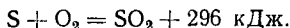
На рис. 56 показана схема установки для жидкого хранения соды на одном из отечественных предприятий [14, с. 319]. Сухая сода из вагонов пневматическим способом транспортируется в бункер, откуда шнеком подается в лопастную мешалку вместимостью 10 м<sup>3</sup>, где смешивается с насыщенным раствором соды, образуя суспензию плотностью 1,5—1,6 г/см<sup>3</sup>. Эта суспензия поступает для хранения в металлические резервуары объемом по 165 м<sup>3</sup>, установленные на открытом воздухе. В 1 м<sup>3</sup> такой суспензии содержится около 950 кг соды (в единицах Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), тогда как при сухом хранении насыпная плотность ее не превышает 700 кг/м<sup>3</sup>. В хранилище поддерживается температура раствора около 40—45° С периодической подачей пара через змеевики. Около стенок резервуара раствор может охладиться ниже 33° С и тогда из раствора выпадает плотный осадок декагидрата, прилипающий к стенкам и играющий роль теплоизоляционного слоя. Кристаллы моногидрата осаждаются в нижней части хранилища, куда для их частичного растворения периодически подают горячую воду. Насыщенный раствор на производство и в мешалку отбирают с помощью декантационной трубы из верхней части резервуара.

Хранение аммиачной воды не требует каких-либо специальных устройств и осуществляется в обычных стальных баках различной емкости, установленных в помещении или под открытым небом, куда аммиачная вода перекачивается насосами из железнодорожных цистерн.

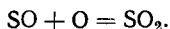
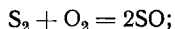
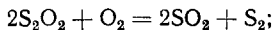
### 4.3. ПОЛУЧЕНИЕ SO<sub>2</sub> ПРИ СЖИГАНИИ СЕРЫ

#### 4.3.1. Сжигание серы и состав газовой смеси

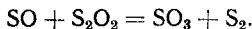
Реакцию горения серы за счет кислорода воздуха можно представить уравнением



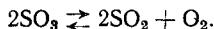
С помощью спектрального анализа установлено [12, с. 33], что на самом деле процесс окисления серы в двуокись представляет собой цепную реакцию и происходит с образованием ряда промежуточных продуктов: моноокиси серы S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, молекулярной серы S<sub>2</sub>, свободных атомов серы S и свободных радикалов моноокси серы SO. Первичным продуктом соединения серы с кислородом является моноокись S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Дальнейший ход процесса можно представить следующим образом:



Параллельно может происходить образование серного ангидрида:



При высокой температуре в зоне горения (выше 900°С) SO<sub>3</sub> диссоциирует на двуокись серы и кислород:



Из суммарной реакции горения серы следует, что на 1 кг сгорающей серы требуется 1 кг кислорода и образуются 2 кг SO<sub>2</sub>. Из 1 л кислорода получается 1 л двуокиси серы и на 1 кг серы выделяется тепла

$$\frac{296 \cdot 1000}{32,06} = 9300 \text{ кДж.}$$

Так как воздух по объему состоит приблизительно из 21% кислорода и 79% азота и при горении серы из одного объема кислорода получается один объем SO<sub>2</sub>, то максимальное теоретически возможное содержание SO<sub>2</sub> в газовой смеси составляет 21%. На практике горение происходит с некоторым избытком воздуха и объемное содержание SO<sub>2</sub> в газовой смеси всегда меньше теоретически возможного, составляя обычно 14—15%, а в печах новейших конструкций — 18—19%. В этом случае газовая смесь будет по-прежнему содержать 79% азота, в то время как остальные 21% распределяются между SO<sub>2</sub> и неизрасходованным при горении кислородом.

Избыток воздуха  $\alpha$  по отношению к теоретически необходимому количеству можно вычислить из выражения  $\alpha = 21/a$ , где  $a$  — процент SO<sub>2</sub> в газе. Для вращающихся печей избыток воздуха составляет от 1,25 до 1,5, для стационарных — от 1,1 до 1,3.

Объем газовой смеси, образующейся при сжигании 1 кг серы, нетрудно подсчитать. Как было указано, из 1 кг серы полу-

чается 2 кг  $\text{SO}_2$ , занимающих объем  $0,7 \text{ м}^3$  (1 кг  $\text{SO}_2$  занимает объем около  $0,35 \text{ м}^3$ ). Если в газовой смеси объемное содержание  $\text{SO}_2$  будет  $a\%$ , то объем всей газовой смеси  $V$  при нормальных условиях ( $0^\circ \text{C}$ , 760 мм рт. ст.) составит  $V = (0,70 : a) \cdot 100 = 70 : a \text{ м}^3$ .

Например, при крепости газа 18%  $\text{SO}_2$  объем газовой смеси (при нормальных условиях), полученной при сгорании 1 кг серы, будет равен  $70 : 18 = 3,9 \text{ м}^3$ .

Очевидно, что таким будет при данной крепости газа и объем воздуха, необходимого для сжигания 1 кг серы. Состав газовой смеси в этом примере будет 18%  $\text{SO}_2$ , 3%  $\text{O}_2$  и 79%  $\text{N}_2$ , или в абсолютных единицах:  $3,9 \cdot 0,18 = 0,70 \text{ м}^3 \text{ SO}_2$ ,  $3,9 \times 0,03 = 0,12 \text{ м}^3 \text{ O}_2$ ,  $3,9 \times 0,79 = 3,08 \text{ м}^3 \text{ N}_2$ .

Полученные объемы легко перевести в массовые единицы, зная, что масса  $1 \text{ м}^3 \text{ SO}_2$  составляет 2,85 кг,  $1 \text{ м}^3 \text{ O}_2$  1,43 кг,  $1 \text{ м}^3 \text{ N}_2$  1,257 кг. Тогда для данного примера массовый состав газовой смеси будет:  $0,70 \cdot 2,85 = 2,00$  кг, или 33,1%,  $\text{SO}_2$ ,  $0,12 \cdot 1,43 = 0,17$  кг, или 2,8%,  $\text{O}_2$ ,  $3,08 \cdot 1,257 = 3,87$  кг, или 64,1%,  $\text{N}_2$ . Итого 6,04 кг, или 100%.

Для сжигания 1 кг серы при данных условиях потребуется  $3,9 \cdot 1,293 = 5,04$  кг воздуха ( $1 \text{ м}^3$  воздуха при нормальных условиях весит 1,293 кг). Таким образом, масса полученной газовой смеси на 1 кг больше, чем масса затраченного воздуха. Это понятно и без вычислений, так как к массе затраченного воздуха присоединился в газовой смеси 1 кг сгоревшей серы.

### 4.3.2. Плавление серы

При сжигании серы в стационарных печах сера предварительно подвергается плавлению и подается в печь в жидком виде.

Практически температура расплавленной серы поддерживается  $130\text{—}140^\circ \text{C}$ ; в этих условиях жидкая сера представляет собой желтую легкоподвижную жидкость. В качестве источника тепла используется пар давлением  $0,4\text{—}0,5$  МПа. Скрытое тепло плавления серы составляет, как указывалось выше,  $43\text{—}62$  кДж/кг. Полные затраты тепла, с подогревом расплавленной серы до  $130\text{—}140^\circ \text{C}$  и потерями тепла в окружающую среду, повышаются до  $250\text{—}300$  кДж на 1 кг серы и соответственно расход пара на плавление серы составляет в среднем около 100 кг/т.

Для плавления серы применяют плавильники трех типов: горизонтальные, вертикальные и бункерные.

Горизонтальный плавильный бак имеет вид железного или железобетонного ящика (см. далее рис. 58), разделенного перегородками на три секции. Вместимость бака может составлять от 10 до  $50 \text{ м}^3$ , что примерно соответствует количеству расплавленной серы от 20 до 100 т. Обогрев ведется через горизонтальные паровые меевики, площадь поверхности которых должна составлять около  $2 \text{ м}^2$  на  $1 \text{ м}^3$  бака [4, с. 137]. Общий коэффициент теплопередачи от пара к сере принимают равным около  $200 \text{ кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot ^\circ \text{C})$ .

Горизонтальный плавильник трудно чистить от шлама, образующегося из зольных компонентов, содержащихся в сере. Чистится плавильник обычно раз в полгода.

Вертикальный плавильник более прост по конструкции и доступен для чистки [1, с. 155]. Плавильник состоит из двух вертикальных стальных труб длиной 3,2 м, вставленных одна в другую с зазором между ними в  $25\text{—}30$  мм, который служит паровой рубашкой. Внутренний диаметр плавильника 508 мм, наружный 610 мм. Снизу присоединена обогреваемая паром камера с вогнутым днищем, на котором собирается расплавленная сера, вытекающая через штуцер диаметром 75 мм. Производительность плавильника указанных размеров составляет около 25 т серы в сутки, давление пара — 0,5 МПа.

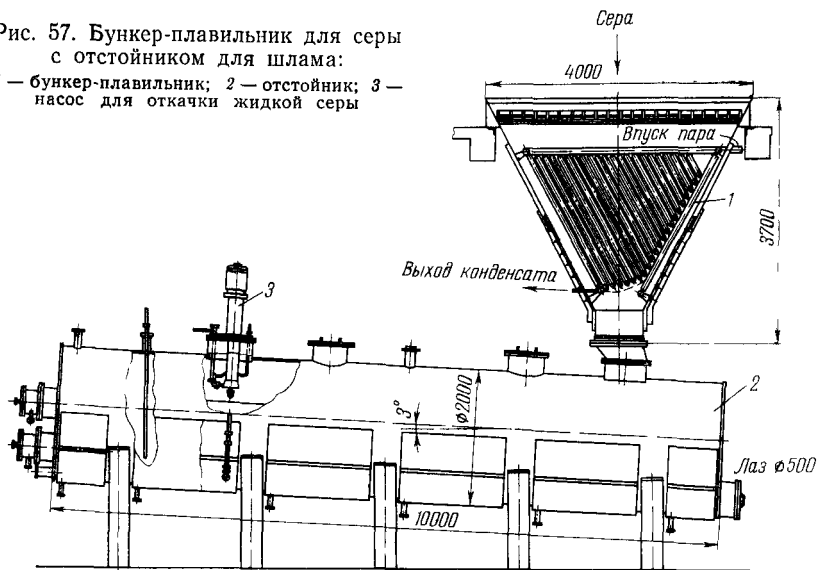
Бункер-плавильник производительностью 60 т серы в сутки изображен на рис. 57. Внутри бункера по всем стенкам расположены паровые меевики из труб диаметром 84 и 109 мм, общая площадь поверхности которых равна



31 м<sup>2</sup>. Снаружи воронка бункера также обогревается нагревательными элементами из труб. На некотором расстоянии от верха в бункере устроена решетка, задерживающая крупные куски серы. Расплавленная сера стекает в отстойник, имеющий форму слегка наклоненного горизонтального цилиндра длиной 10 м и диаметром 2 м; внутри отстойника проложены паровые змеевики. Сера откачивается плунжерным погружного типа насосом, объемную подачу которого можно регулировать от 4 до 8 м<sup>3</sup>/мин; напор его равен 36—40 м, частота вращения 2900 об/мин, мощность электродвигателя 7 кВт. Шлам из

Рис. 57. Бункер-плавильник для серы с отстойником для шлама:

1 — бункер-плавильник; 2 — отстойник; 3 — насос для откачки жидкой серы



отстойника удаляется через люк в нижней торцевой стенке. Для дополнительной очистки жидкую серу, подаваемую в печь, пропускают через дисковый фильтр (площадь фильтрующей поверхности 6 м<sup>2</sup>) с девятью вращающимися дисками, обтянутыми сеткой из нержавеющей проволоки [4, с 138].

### 4.3.3. Серные печи вращающиеся и стационарные

Цилиндрические вращающиеся серные печи с камерой дополнительного сгорания для сжигания сухой или расплавленной серы сохранились только на небольших старых предприятиях [1, с. 150]. Производительность таких печей не превышает 10 т серы в сутки, а концентрация SO<sub>2</sub> в газе составляет не более 14—15% по объему.

Значительно совершеннее происходит процесс сжигания серы в печах стационарного типа, в которых расплавленная сера распыливается механической или паровой форсункой. Распыление жидкой серы регулируют с помощью центрального стержня с винтовой насадкой; форсунка и трубопровод для подачи серы из плавильника снабжены паровой рубашкой.

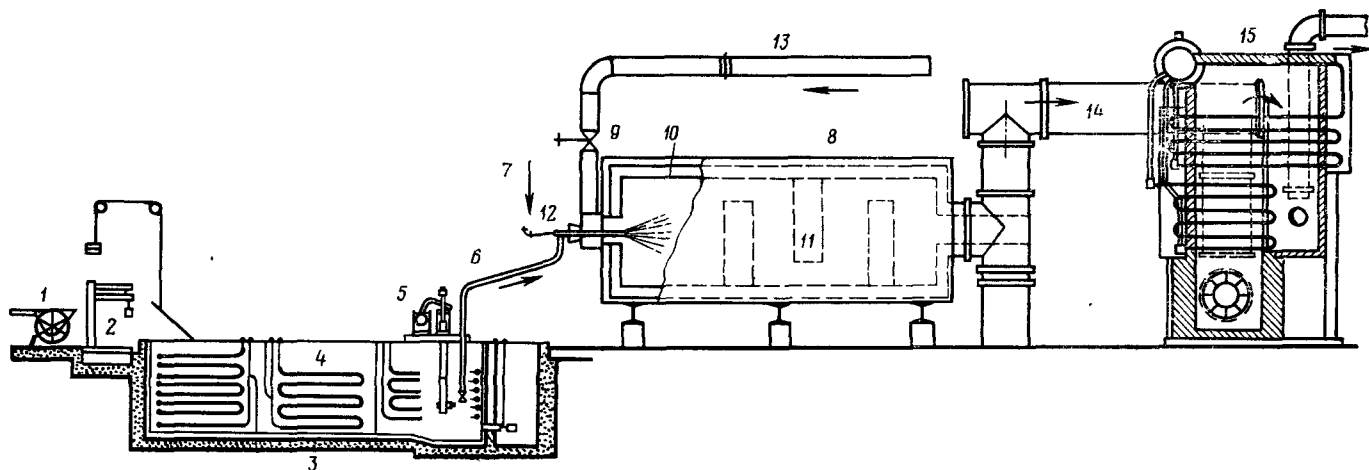


Рис 58. Стационарная серная печь впрыскивающего типа:

1 — подача серы, 2 — весы; 3 — плавильный бак; 4 — паровой змеевик; 5 — насос для жидкой серы; 6 — серопровод; 7 — подвод пара; 8 — серная печь, 9 — воздушный вентиль, 10 — футеровка, 11 — перегородка; 12 — форсунка; 13 — подвод воздуха; 14 — газопровод; 15 — паровой котел

Серные печи впрыскивающего типа строят на производительность до 60 т/сутки. На рис. 58 изображена печь производительностью 40 т/сутки. Наружный диаметр кожуха такой печи 3,4 м, длина 10 м. Печь футерована внутри двумя рядами шамотного кирпича общей толщиной 300 мм. Для лучшего перемешивания капель и паров серы с воздухом по длине печи установлены две или три поперечные перегородки, оставляющие узкие проходы для газа. Плавильный бак для серы, рассчитанный на полуторасуточный запас, расположен ниже уровня пола. Жидкую серу подают центробежным насосом (из кислотоупорной стали; подача 2 т серы в час) под давлением около 1,2 МПа к двум форсункам, расположенным в передней стенке печи. Воздух для горения нагнетается в печь под давлением 2,94 кПа через прозеи около форсунок вентилятором (подача 10 000 м<sup>3</sup>/ч) или засасывается вентилятором, стоящим перед кислотными башнями.

Тепловое напряжение объема печи составляет 250—300 тыс. кДж/(м<sup>3</sup>·ч) и выше. Газы, выходящие из печи, имеют температуру 1200—1300°С. Их направляют под паровой котел-утилизатор (площадь поверхности нагрева 176 м<sup>2</sup>), из-под которого они уходят с температурой 300—350°С. Барабан котла вынесен наружу и с газами не соприкасается. Тепловой КПД установки достигает 80%, пара получается 3—3,5 кг на 1 кг сжигаемой серы.

Поступление серы регулируется в основном изменением частоты вращения двигателя, который приводит в движение серный насос. В качестве двигателя к насосу устанавливают обычно паровую турбинку (4000 об/мин) с автоматическим регулятором, изменяющим частоту вращения в зависимости от температуры газа за печью.

Иногда для подачи серы в печь из плавильника ставят поршневые насосы с электродвигателями. Применяется и распыление серы сжатым воздухом под давлением (0,5—0,6 МПа), в этом случае серу в печь нагнетают под меньшим давлением (0,05—0,1 МПа), и подача серы может быть осуществлена без помощи насоса, самотеком, при расположении бака с расплавленной серой на высоте 5—6 м над печью. Выходящий из печей впрыскивающего типа газ, имея концентрацию 16—18% SO<sub>2</sub> и температуру 1100—1200°С, почти не содержит SO<sub>3</sub>.

Опасным загрязнителем газа серных печей является мелкодисперсная сублимированная сера, образующаяся как продукт конденсации не успевших сгореть паров серы. При правильном регулировании процесса явление сублимации серы, однако, относительно редко.

#### 4.3.4. Сжигание серы в кипящем и жидкокипящем слое

Сравнительно недавно появились печи для сжигания серы в кипящем слое (рис. 59). Сера сжигается в этой печи в сухом виде, причем для создания псевдокипящего слоя витающих

частиц к сере добавляют кварцевый песок или гранулированный шлак. Производительность печи 45—50 т серы в сутки [12, с. 40]. Кожух печи представляет собой цилиндр с суженной нижней частью. Внутренний диаметр широкой части 4500 мм, суженной — 2700 мм. Высота печи составляет 10 м, объем 80 м<sup>3</sup>. Футеровка печи выполнена из слоя шамотного кирпича; между кирпичной кладкой и кожухом засыпан изоляционный слой азбурита. Общая толщина футеровки 255 мм. Под печи выполнен из жароупорного бетона; в полу установлены сопла с гриб-

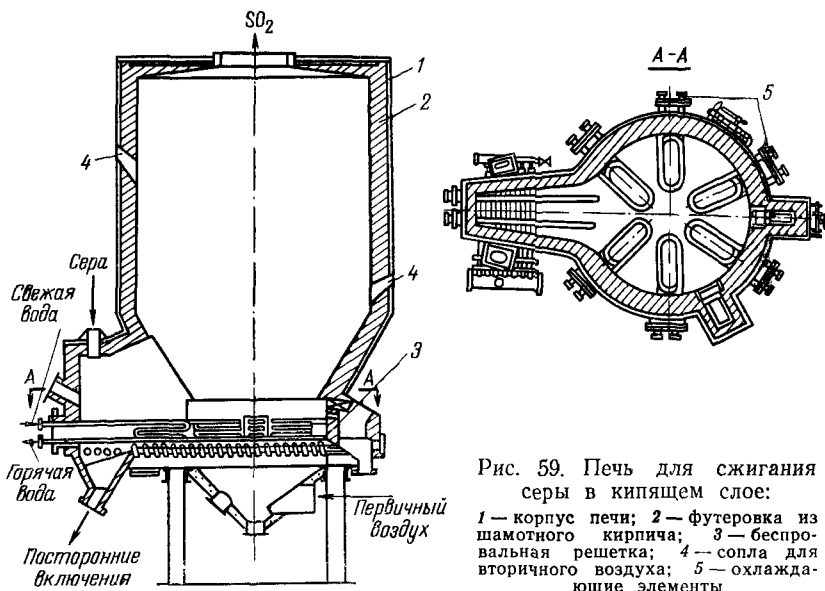


Рис. 59. Печь для сжигания серы в кипящем слое:

1 — корпус печи; 2 — футеровка из шамотного кирпича; 3 — беспровальная решетка; 4 — сопла для вторичного воздуха; 5 — охлаждающие элементы

ками, через которые под давлением 0,01 МПа подается первичный воздух для горения серы и создания кипящего слоя. Порошкообразная сера поступает в форкамеру, пристроенную к нижней части печи. Зона кипящего слоя создается над подом, образующим беспровальную решетку. В кипящем слое радиально расположены охлаждаемые водой змеевики (площадь поверхности 7,5 м<sup>2</sup>). За счет избыточного тепла горения можно получить около 2 т/ч пара давлением 0,2—0,3 МПа. Газ выходит из печи через отверстие в верхнем своде диаметром 1250 мм.

Печь разжигается соляровым маслом, для подачи которого смонтированы две форсунки. После того как температура достигнет 500°С, начинают подавать серу в форкамеру. Сера из бункера подается шнековым питателем с уменьшающимся шагом, который дополнительно измельчает крупные куски. Попадая в форкамеру, сера плавится, частично испаряется и воспламеняется. Несгоревшие частицы естественным переливом

перемещаются в зону кипящего слоя и сгорают в объеме печи. Песок, добавленный к сере при пуске печи, может служить продолжительное время, так как унос его с газами незначителен. Часть инертных примесей удаляется через провальное дно форкамеры, состоящее из жароупорных труб, охлаждаемых водой.

Высота кипящего слоя в камере горения составляет около 1 м, сопротивление его проходу воздуха — около 7,5 кПа. Первичный воздух под решетку подается воздухоподувкой с объемной подачей 13 000 м<sup>3</sup>/ч (электродвигатель мощностью 75 кВт).

Газ выходит из печи с температурой 900—1000°С при содержании 13—14% SO<sub>2</sub>. Температура в зоне кипящего слоя благодаря охлаждению составляет 750—850°С. Относительно низкая концентрация SO<sub>2</sub> в газе является недостатком этой печи.

При производительности 50 т серы в сутки и объеме печного пространства 80 м<sup>3</sup> теплонпряженность топки составляет (9300 · 50 000) : (24 · 80) = 232 000 кДж/(м<sup>3</sup> · ч), т. е. того же порядка, как и у стационарных впрыскивающих печей.

Более интенсивное горение серы обеспечивается в печи с жидкок кипящим слоем, в которой материалом слоя служит расплавленная сера. Печь представляет собой вертикальный футерованный цилиндр с двумя конусами по концам, из которых нижний используется как емкость для кипящей серы. Сера в печь подается из бункера шнековым питателем, имеющим 12 ступеней скорости, что позволяет регулировать производительность в пределах от 5 до 25 т серы в сутки. Сквозь расплавленную серу барботируют пузыри воздуха, который подается под давлением 0,02—0,03 МПа в количестве 10% от общего расхода через распределительную трубу с отверстиями в слое серы. Воздух для горения (остальные 90%) подается выше зеркала кипящего слоя через тангенциально направленные сопла со скоростью 25 м/с вентилятором низкого давления. При нормальных условиях высота жидкок кипящего слоя поддерживается около 0,7 м, а температура жидкой серы в слое 350—400°С. На границе соприкосновения с воздухом температура слоя повышается до 444°С; происходит интенсивное испарение и сгорание серы. Из печи газы выходят с содержанием 16—18% SO<sub>2</sub> при температуре 900—950°С, причем сублимированной серы газы не содержат [15].

В нижней части печи имеется переливная труба для непрерывного удаления шлама. Потери серы со шламом довольно велики — 2—4% от общего количества.

При объеме печи 8 м<sup>3</sup> и нормальной производительности 20 т серы в сутки теплонпряженность топочного пространства составляет (9300 · 20 000) : (24 × 8) = 970 000 кДж/(м<sup>3</sup> · ч), что значительно выше, чем для печи с «сухим» кипящим слоем.

### 4.3.5. Циклонная серная печь

Циклонная печь для сжигания серы отличается высокой интенсивностью горения. Она получила широкое распространение на сульфитцеллюлозных заводах.

Циклонная печь (рис. 60) представляет собой горизонтальную стационарную печь сравнительно небольших размеров: внутренний диаметр ее (за вычетом толщины шамотной футеровки) составляет 1000 мм, длина кожуха 3,5 м. Печь непосредственно примыкает к газоходу. Посредине длины печи имеется одна шамотная перегородка с центральным отверстием для

прохода газов диаметром 500 мм. Вокруг этого отверстия в перегородке устроен кольцевой канал для вторичного воздуха (см. сечение *В—В*, рис. 60), сообщающийся с печным пространством 16 радиально направленными отверстиями диаметром 20 мм. Расплавленная сера через механическую распылительную

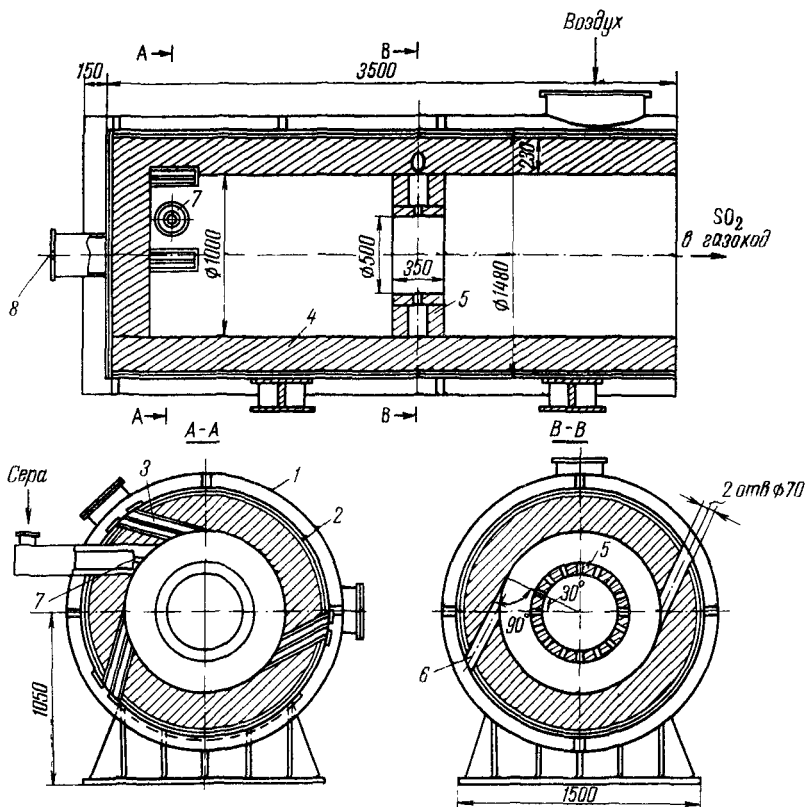


Рис. 60. Циклонная печь для сжигания серы:

1 — кожух печи; 2 — корпус печи; 3 — тангенциальные каналы для первичного воздуха; 4 — футеровка; 5 — кольцевая перегородка; 6 — каналы для вторичного воздуха; 7 — форсунка для расплавленной серы; 8 — смотровое отверстие

форсунку, направленную тангенциально, подается в переднюю часть печи (см. разрез *А—А*, рис. 60) под давлением 0,4—0,5 МПа со скоростью 25—30 м/с. Капли серы подхватываются вихрем первичного воздуха, поступающего через три тангенциально направленные сопла. В образующемся «циклоне» капли и пары серы хорошо перемешиваются с воздухом, а полнота сгорания обеспечивается подачей вторичного воздуха в кольцо перегородки. Вторичный воздух составляет около 10% от об-

шего расхода, а общий коэффициент избытка воздуха  $\alpha$  около 1,15—1,25.

Первичный и вторичный воздух нагнетается общим вентилятором под давлением 1—1,5 кПа и перед поступлением в печь подогревается за счет теплоотдачи в кольцевом кожухе, охватывающем корпус печи снаружи. Печные газы, содержащие 16—18%  $\text{SO}_2$  и имеющие температуру 1200—1400°С, выводятся в газодход, соединяющий печь с полым скруббером. Разрежение в печи нормально составляет 30—50 Па.

Производительность описанной циклонной печи равна 45—50 т серы в сутки, что при объеме топки 2,5 м<sup>3</sup> дает тепловую напряженность около 7300 тыс. кДж/(м<sup>3</sup>·ч). Построены и работают циклонные печи производительностью до 150 т серы в сутки.

Запуск печи при розжиге мазутом требует 3—4 ч времени. Температура в печи перед подачей серы должна быть 600—700°С [16]. Уходящие из циклонной печи газы практически не содержат несгоревших паров серы и  $\text{SO}_3$ . Тепло их можно использовать для получения пара в паровом котле-утилизаторе таким же образом, как и при сжигании серы в стационарных печах.

Рассчитаем для примера часовые материальный и тепловой балансы циклонной серной печи, изображенной на рис. 60, предположив, что она сжигает 48 т серы в сутки, или 2 т в час. На 1 кг серы расход воздуха составит 5,04 кг, количество азота в газах 3,87 кг, кислорода 0,17 кг, двуокиси серы — 2 кг (см. с. 152). Содержание в воздухе водяных паров для упрощения не учитываем.

Материальный баланс печи на 1 час работы получим в следующем виде: В приходе будут:

$$\begin{array}{r} \text{сера:} \quad \quad \quad 2000 \text{ кг/ч;} \\ \text{воздух:} \quad 5,04 \cdot 2000 = 100800 \text{ кг/ч.} \\ \hline \text{Итого} \quad \quad \quad 12080 \text{ кг/ч} \end{array}$$

В расходе — газы:

$$\begin{array}{r} \text{SO}_2: \quad 2,0 \cdot 2000 = 4000 \text{ кг/ч;} \\ \text{N}_2: \quad 3,87 \cdot 2000 = 7740 \text{ кг/ч;} \\ \text{O}_2: \quad 0,17 \cdot 2000 = 340 \text{ кг/ч.} \\ \hline \text{Итого} \quad 12080 \text{ кг/ч.} \end{array}$$

Для составления теплового баланса примем следующие исходные данные: теплота сгорания серы 9300 кДж/кг; теплоемкости [кДж/(кг·°С)]: жидкой серы — 0,335, воздуха — 1,0, сернистого газа — 0,8, азота — 1,13, кислорода — 1,09; температуры (°С): жидкой серы 125, воздуха (без подогрева) 20, площадь наружной поверхности кожуха печи (по рис. 60) 20 м<sup>2</sup>.

Приход тепла составит:

$$\begin{array}{r} \text{с жидкой серой:} \quad 0,335 \cdot 2000 \cdot 125 = 83700 \text{ кДж/ч;} \\ \text{с сухим воздухом:} \quad 1,0 \cdot 10080 \cdot 20 = 201600 \text{ кДж/ч;} \\ \text{тепло горения серы:} \quad 9300 \cdot 2000 = 18600000 \text{ кДж/ч.} \\ \hline \text{Итого} \quad \quad \quad 18885300 \text{ кДж/ч.} \end{array}$$

Для ориентировочного подсчета потерь тепла за счет теплоотдачи примем, что они составляют около 20000 кДж/ч с 1 м<sup>2</sup> наружной поверхности кожуха или всего

$$20000 \cdot 20 = 400000 \text{ кДж/ч.}$$

Тепло, уносимое из печи газами, определим по разности

$$18\ 885\ 300 - 400\ 000 = 18\ 485\ 300 \text{ кДж/ч.}$$

Температура газовой смеси, уходящей из печи, должна составить

$$\frac{18\ 485\ 300}{0,8 \cdot 4000 + 1,13 \cdot 7740 + 1,09 \cdot 340} = 1490^\circ\text{C.}$$

За счет теплоотдачи кожуха печи воздух можно подогреть примерно на  $400\ 000 : (1,0 \cdot 10\ 080) \cong 40^\circ\text{C}$ .

Если тепло газов использовать для получения пара в котле-утилизаторе и принять, что котел имеет КПД примерно 0,75 и вырабатывает пар давлением 1,4 МПа (теплосодержание 2790 кДж/кг), а температура питательной воды равна  $20^\circ\text{C}$ , то будет получено пара

$$\frac{18\ 485\ 300 \cdot 0,75}{2790 - 20 \cdot 4,18} = 5100 \text{ кг в час, или } 5100:2000 =$$

$$= 2,55 \text{ кг/кг серы.}$$

## 4.4. ПОЛУЧЕНИЕ $\text{SO}_2$ ПРИ ОБЖИГЕ КОЛЧЕДАНА

### 4.4.1. Дробление колчедана

Колчеданные печи для сжигания рядового колчедана требуют его предварительного измельчения до величины зерен 3—5 мм. На сульфитцеллюлозных заводах колчедан дробят по общепринятой схеме: после предварительного грубого измельчения в щековых дробилках полученную смесь зерен и кусков различного размера сортируют на грохотах или просевных барабанах и отсортированный крупный отход дополнительно измельчают в вальцовых дробилках.

Рабочим органом щековой дробилки является пара щек с рифленой поверхностью, образующих так называемую пасть, в которую засыпают куски колчедана. Одна щека неподвижна, другая свободно качается вокруг укрепленной на станине оси и совершает как бы жевательные движения, то приближаясь к неподвижной щеке, то удаляясь от нее. Частота вращения вала 250—325 об/мин. Засыпанные в пасть крупные куски колчедана раздавливаются и в виде кусков размерами до 50—70 мм падают вниз в момент отхода подвижной щеки от неподвижной. Щеки изготавливают из марганцовистой стали (6—10% Mn) и делают съемными для возможности замены. Срок службы щек колеблется от 2 до 6 месяцев. В целлюлозно-бумажной промышленности применяют в основном дробилки производительностью 10—15 т в час. На 1 т колчедана щековая дробилка расходует около 0,5—1 кВт·ч энергии.

Для сортирования дробленого колчедана применяют просевной барабан, представляющий собой сито цилиндрической формы с отверстиями диаметром 7—8 мм. Барабан вращается на роликах с частотой от 10 до 20 об/мин. Барабаны строят диаметром от 0,6 до 1,4 м, длиной от 2,5 до 4,5 м, производительностью от 10 до 40 т в час. Иногда применяют барабаны конической формы.

Кроме барабанов для сортирования колчедана используют также вибрационные грохоты [4, с. 141].

Крупные куски с просеивного барабана направляют на дополнительное дробление в вальцовые мельницы. Рабочей частью вальцовой мельницы служит пара валцов, вращающихся в противоположных направлениях, навстречу один другому. Ширину зазора устанавливают в зависимости от желаемой степени измельчения; обычно она составляет 5—7 мм. Чтобы валцы не ломались при попадании между ними твердых кусков, один из валцов установ-

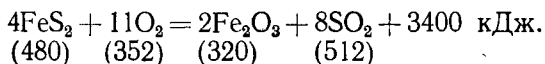


лен в подвижных, скользящих на раме подшипниках, с пружиной. Вальцы защищены съёмными рубашками из зеркального чугуна или стали, заменяемыми новыми в случае износа.

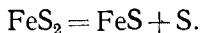
Вальцовые мельницы строят с шириной вальцов 250—400 мм, диаметром от 400 до 600 мм, производительностью от 8—10 до 30—40 т в час. Расход энергии около 1,0—1,2 кВт·ч на 1 т колчедана. Дополнительному дроблению в вальцовых мельницах подвергается обычно 30—80% колчедана, поступающего в щековую дробилку. Для обслуживания дробильного отделения даже при большой производительности достаточно одного рабочего.

#### 4.4.2. Обжиг колчедана и состав газовой смеси

Реакция обжига колчедана выражается суммарным уравнением



Фактически процесс происходит более сложно и сопровождается промежуточными реакциями, характер которых еще недостаточно разъяснен. Несомненно, что в первую очередь (при температурах до 700°С) имеет место отщепление второй частицы серы:



Выделившаяся сера немедленно сгорает в SO<sub>2</sub>, а односернистое железо проходит через ряд превращений, приводящих в результате к образованию окиси железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (частично Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) и сернистого газа SO<sub>2</sub>.

Образованием FeS объясняется часто наблюдающееся явление спекания, причиняющее большие затруднения при обжиге колчедана. FeS плавится при достаточно высокой температуре (1170°С), но обладает способностью размягчаться и слипаться уже при значительно более низких температурах (около 650—800°С). Кроме того, FeS способно давать сплавы с FeO, являющейся также промежуточным продуктом при горении колчедана, и с SiO<sub>2</sub>, почти всегда присутствующей в пустой породе. Эти сплавы также имеют более низкую температуру плавления, чем чистое односернистое железо (ниже 1000°С).

Из общего уравнения реакции следует, что при теоретическом горении 1 кг колчедана образуется 512:480=1,07 кг SO<sub>2</sub> и 320:480=0,66 кг Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Для сгорания 1 кг колчедана требуется 352:480=0,733 кг O<sub>2</sub>, что соответствует 0,733:0,23=3,187 кг, или 3,187:1,293=2,47 м<sup>3</sup>, воздуха при нормальных условиях.

Из уравнения горения колчедана следует, что из 11 объемов кислорода, участвующих в реакции, получается только 8 объемов SO<sub>2</sub>, а остальные 3 объема кислорода расходуются на образование Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, составляющей так называемый огарок. Таким образом, из 21 объемной части кислорода, заключенной в 100 объемных частях воздуха, получится лишь 21·8/11=15,3 объемных

части  $\text{SO}_2$ . Общий объем полученной газовой смеси будет, следовательно, состоять из 79 частей азота и 15,3 части  $\text{SO}_2$ , а всего он составит 94,3 объемных части (против исходных 100). Максимально возможное объемное содержание  $\text{SO}_2$  в газовой смеси составит  $15,3 \cdot 100 : 94,3 = 16,2\%$ .

Таким образом, если для теоретического сжигания 1 кг колчедана требуется  $2,47 \text{ м}^3$  воздуха, то объем полученной газовой смеси составит  $2,47 \cdot 0,943 = 2,33 \text{ м}^3$ , в которых 16,2%, или около  $0,38 \text{ м}^3$ , приходится на долю  $\text{SO}_2$  и 83,8%, или  $1,95 \text{ м}^3$ , — на долю азота. Фактически концентрация  $\text{SO}_2$  в газах колчеданных печей различных типов колеблется в пределах от 8 до 14%, и соответственно избыток воздуха, вычисляемый из соотношения  $\alpha = 16,2 : a$ , где  $a$  — содержание  $\text{SO}_2$  в газовой смеси (изменяется примерно от 1,15 до 2).

Горение колчедана сопровождается выделением значительного количества тепла, которое на 1 кг химически чистого  $\text{FeS}_2$  составляет  $3400 \cdot 1000 : 4 \cdot 120 = 7100 \text{ кДж}$ .

Температура воспламенения колчедана колеблется в зависимости от породы и содержания примесей и составляет около  $400^\circ \text{C}$ .

Определим количество образующихся продуктов горения и огарков, получаемых при сжигании 1 кг колчедана в зависимости от крепости газа и содержания серы в исходном колчедане и огарках [1, с. 161].

Предположим, что содержание  $\text{SO}_2$  в газе равно  $a\%$ , содержание серы в колчедане  $x\%$ , содержание серы в огарках  $y\%$  и количество образующего огарка  $A$  кг/кг колчедана.

Выше было показано (см. с. 152), что при сжигании 1 кг серы объем образующейся газовой смеси, содержащей  $a\%$   $\text{SO}_2$ , равен  $70 : a \text{ м}^3$ . Очевидно, что количество серы, выгорающей из 1 кг колчедана, при принятых обозначениях составит

$$\frac{x}{100} - \frac{Ay}{100} = \frac{x - Ay}{100} \text{ кг,}$$

а объем образующейся газовой смеси (при нормальных условиях)

$$V = \frac{70}{a} \left( \frac{x - Ay}{100} \right) \text{ м}^3.$$

Как уже упоминалось, часть серы сгорает не в  $\text{SO}_2$ , а в  $\text{SO}_3$ . С практически достаточной точностью это может быть учтено, если под  $a$  мы будем подразумевать сумму процентов  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ , находящихся в газе.

Определим количество огарков, образующихся из 1 кг колчедана. Очевидно, общая масса огарков складывается из следующих составных частей: несгораемых примесей колчедана; окиси железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , образующейся при горении, несгоревшей части  $\text{FeS}_2$ .

Если содержание серы в колчедане равно  $x\%$ , то химически чистого соединения  $\text{FeS}_2$  в 1 кг колчедана содержится

$$\frac{x}{100} \cdot \frac{120}{64} = \frac{1,875x}{100} \text{ кг,}$$

а количество посторонних негоряемых примесей составит

$$1 - \frac{1,875x}{100} \text{ кг.}$$

Из уравнения реакции горения колчедана видно, что на  $4 \cdot 32 \cdot 2 = 256$  частей серы, заключенных в соединении  $\text{FeS}_2$ , образуется 320 частей  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , или на 1 часть серы  $320 : 256 = 1,25$  части  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Из 1 кг колчедана выгорает серы  $(x - Ay) : 100$  кг. Следовательно,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  образуется

$$\frac{x - Ay}{100} \cdot 1,25 \text{ кг.}$$

Количество невыгоревшей серы, оставшейся в огарках, равно  $Ay/100$ . Количество  $\text{FeS}_2$ , соответствующее этому количеству серы, составит

$$\frac{120}{64} \cdot \frac{Ay}{100} = 1,875 \cdot \frac{Ay}{100} \text{ кг.}$$

Таким образом, определились все три составные части огарка и можно написать уравнение

$$A = 1 - \frac{1,875x}{100} + \frac{x - Ay}{100} \cdot 1,25 + 1,875 \frac{Ay}{100} \text{ кг,}$$

откуда

$$A = \frac{100 - 0,625x}{100 - 0,625y} \text{ кг на 1 кг колчедана.}$$

Разделив числитель и знаменатель на 0,625, окончательно получим количество огарка:

$$A = \frac{160 - x}{160 - y} \text{ кг на 1 кг колчедана.}$$

Не повторяя подобных расчетов, укажем, что для углистого колчедана количество огарков на 1 кг колчедана составит

$$A = \frac{160 - x - 1,6z}{160 - y} \text{ кг,}$$

где  $z$  — процентное содержание углерода в колчедане.

Для примера подсчитаем объем и состав газов для следующих условий: содержание серы в колчедане равно 45%, в огарках — 1%; объемное содержание в газовой смеси  $\text{SO}_2$  — 14% и  $\text{SO}_3$  — 0,5%.

Масса огарков  $A = (160 - 45) : (160 - 1) = 0,723$  кг, объем продуктов горения (при нормальных условиях)

$$V = \frac{70}{14 + 0,5} \cdot \frac{45 - 0,723 \cdot 1}{100} = 2,14 \text{ м}^3.$$

Для определения состава газа подсчитаем предварительно количество выгоревшего  $\text{FeS}_2$ . Количество сгоревшей серы, очевидно, равно  $(45 - 0,723 \cdot 1,0) : 100 = 0,44$  кг, а соответствующее ему количество сгоревшего  $\text{FeS}_2$  будет  $0,44 \cdot (120 : 64) = 0,825$  кг.

Из предыдущего известно, что на 1 кг  $\text{FeS}_2$  образуется  $2,33 \text{ м}^3$  продуктов горения. Следовательно, на  $0,825$  кг  $\text{FeS}_2$  продуктов горения будет  $2,33 \cdot 0,825 = 1,92 \text{ м}^3$ , из них объем азота составит  $1,92 \cdot 0,838 = 1,61 \text{ м}^3$ .

Очевидно, что разница между полученным выше фактическим объемом продуктов горения  $2,14 \text{ м}^3$  и теоретическим объемом  $1,92 \text{ м}^3$  ( $0,22 \text{ м}^3$ ) представляет собой избыточный воздух, в котором содержится  $0,22 \cdot 0,79 = 0,17 \text{ м}^3$  азота и  $0,22 \cdot 0,21 = 0,05 \text{ м}^3$  кислорода.

Таким образом, окончательный состав газовой смеси по объему будет:

$\text{SO}_2$ :	$2,14 \cdot 0,14 = 0,30 \text{ м}^3$ ,	или 14,0%;
$\text{SO}_3$ :	$2,14 \cdot 0,005 = 0,01 \text{ м}^3$ ,	или 0,5%;
$\text{N}_2$ :	$1,61 + 0,17 = 1,78 \text{ м}^3$ ,	или 83,2%;
$\text{O}_2$ :	$0,05 \text{ м}^3$ ,	или 2,3%.
Итого		$2,14 \text{ м}^3$ , или 100,0%.

Для пересчета объемного состава на массовый достаточно перемножить полученные объемы составных частей смеси на соответствующие плотности их при нормальных условиях.

$\text{SO}_2$ :	$0,30 \cdot 2,85 = 0,86$ кг,	или 26,8%;
$\text{SO}_3$ :	$0,01 \cdot 3,57 = 0,04$ кг,	или 1,3%;
$\text{N}_2$ :	$1,78 \cdot 1,257 = 2,24$ кг,	или 69,7%;
$\text{O}_2$ :	$0,05 \cdot 1,43 = 0,07$ кг,	или 2,2%.
Итого		$4,21$ кг, или 100,0%.

Теперь легко определить количество воздуха, необходимого для сжигания 1 кг колчедана при заданных условиях. Действительно, при теоретическом горении на 1 кг колчедана требуется  $2,47 \text{ м}^3$  воздуха (см. с. 161). В нашем случае сгорает  $0,825$  кг  $\text{FeS}_2$ ; следовательно, воздуха требовалось бы  $2,47 \cdot 0,825 = 2,04 \text{ м}^3$ . Избыток воздуха равен  $0,22 \text{ м}^3$  (см. выше). Таким образом, всего требуется воздуха  $2,04 + 0,22 = 2,26 \text{ м}^3$ , т. е. больше, чем получается продуктов горения. Это вполне понятно, так как часть кислорода поступающего воздуха расходуется на окисление железа. Коэффициент избытка воздуха  $\alpha$  равен  $2,26 : 2,04 = 1,11$ .

Расход воздуха  $2,26 \cdot 1,293 = 2,93$  кг на 1 кг колчедана.

Проверим общий материальный баланс процесса. Приход складывается из 1 кг колчедана и  $2,93$  кг воздуха:  $1,0 + 2,93 = 3,93$  кг. Расход составляют огарок и газы:  $0,72 + 3,21 = 3,93$  кг. Как видно, расход равен приходу, что подтверждает правильность расчетов.

#### 4.4.3. Механические полочные печи для обжига колчедана

Для обжига колчедана в сульфитцеллюлозном производстве применяют печи четырех типов: механические полочные, горизонтальные вращающиеся, камерные для обжига пылевидного колчедана и печи для обжига колчедана в кипящем слое.

Механические полочные печи, заимствованные из сернокислотного производства, еще недавно были основным типом кол-

чеданных печей на сульфитных заводах [1, с. 163]. В настоящее время эти печи являются устаревшими, но так как они еще работают на предприятиях, для примера опишем устройство механической колчеданной печи типа Г отечественной конструкции (рис. 61).

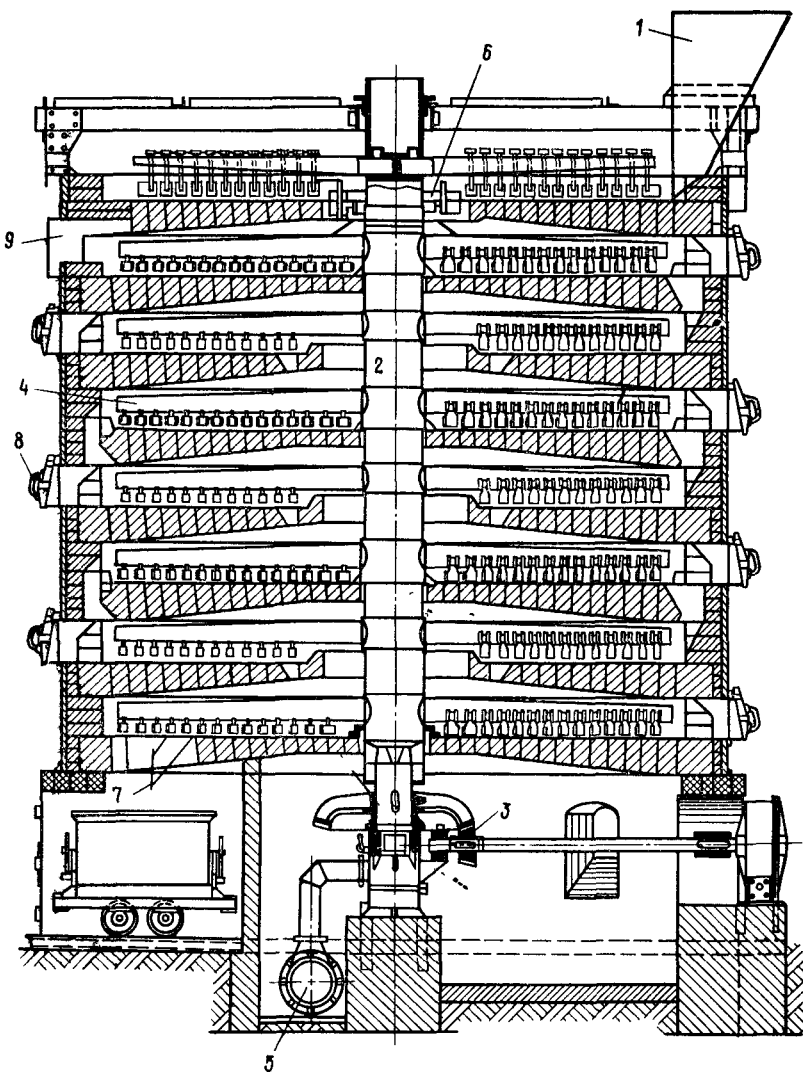


Рис. 61. Механическая колчеданная печь:

1 — бункер для колчедана; 2 — центральный вал; 3 — привод вала; 4 — ручки с гребками; 5 — подача воздуха для охлаждения вала и ручек; 6 — питатель; 7 — выход огарка; 8 — люки; 9 — выход газа

Корпус печи представляет собой кожух, сваренный из стальных листов толщиной 5 мм и футерованный изнутри шамотным кирпичом толщиной 280 мм. На некоторых заводах для футеровки использован жароупорный бетон, содержащий 80—85% битого шамота или хромитовой руды, иногда в смеси с магнетитом, а в качестве связующего — жидкое стекло или глинозёмистый цемент [17].

Высота печи типа Г, имеющей производительность 12 т колчедана в сутки, составляет 6610 мм, наружный диаметр 5400 мм. Восемью кольцевыми сводами, сложенными из шамотного кирпича, печь разделена на семь отсеков, или этажей. Верхний наружный свод называется подсушивающим, внутренние семь — рабочими. В кожухе против каждого этажа предусмотрены люки, которые служат для доступа в печь при ремонтах. В нижнем этаже по окружности расположены шесть регистровых отверстий, через которые в печь поступает необходимый для горения воздух. В центре печи установлен полый чугунный вал диаметром 600 мм с толщиной стенок 40 мм, опирающийся нижним концом на подпятник. Вал приводится во вращение через редуктор и шкив от электродвигателя мощностью 4,5 кВт, частота вращения вала 0,5 об/мин.

На уровне каждого этажа вал имеет два диаметрально расположенных гнезда. В эти гнезда вставляются ручки, которые приходится менять довольно часто. Ручка представляет собой толстостенную чугунную трубу конической формы, внутреннее пространство которой разделено перегородкой, не доходящей до конца; одна половина имеет вход в торцевой части, а другая — выход к боковой стенке, близ основания. Охлаждающий воздух, подаваемый вентилятором с давлением 2,94 кПа в количестве 75 м<sup>3</sup>/мин, из центрального вала проникает в ручку через вход, огибает перегородку и через выход поступает в кольцевое пространство между двойными стенками вала.

Для перемешивания и передвижения колчедана по сводам на ручки надевают съемные гребки, для чего ручки по длине снабжены крючьями. Рабочей частью гребка служит пластина, смещенная под некоторым углом к оси ручки. Гребки делают с поворотом пластины вправо или влево от оси ручки для перемещения колчедана по своду от центра к периферии или в обратном направлении.

Для питания печи колчеданом над верхним подсушивающим сводом сбоку установлен железный бункер (см. рис. 61), обычная вместимость которого около 1 т колчедана. К одной из ручек, вращающихся вместе с валом, прикреплен стержень, или нож, который при каждом обороте вала заходит в бункер через щель и выбрасывает порцию колчедана. Выдвигаю нож на большую или меньшую длину, можно регулировать количество колчедана, поступающего в печь. Передвигаясь по сушильному своду с помощью гребков, прикрепленных к наружным ручкам,

колчедан продвигается постепенно к валу и через песочный затвор проваливается внутрь печи. Попадая на первый рабочий свод у вала, колчедан гребками перемещается от центра к периферии, проваливается здесь через восемь расположенных по окружности отверстий на второй рабочий свод, движется по нему от периферии к центру и т. д. На последнем своде прогоревший колчедан в виде огарка высыпается у периферии через снабженное заслонкой отверстие в вагонетку или на транспортер.

Необходимый для горения воздух поступает в печь через регистровые отверстия в нижний этаж печи и поднимается в направлении, противоположном движению колчедана, обогащаясь сернистым газом. Из печи газовую смесь выводят в газоход через окно четырехугольного сечения, расположенное на высоте первого этажа.

Не останавливаясь на описании печей других конструкций, отметим в числе их особенностей разные способы крепления ручек и гребков, применение валов большого диаметра с наружной футеровкой, применение воды вместо воздуха для охлаждения и т. п. Механические печи строят производительностью до 35 т в сутки с числом этажей от 5 до 13, всегда нечетным.

Пущенная в работу механическая печь может работать без остановки на капитальный ремонт 2—3 года. Наибольшей интенсивности реакции горения колчедана достигают на втором и третьем, а в больших печах и на четвертом-пятом сводах, в которых соответственно этому наблюдаются и наиболее высокие температуры. В огарках остается 1—1,5% серы. Теплонапряженность топочного пространства составляет даже для крупных механических печей (25—35 т/сутки) всего 50—65 тыс. кДж/(м<sup>3</sup>·ч).

Интенсивность обжига колчедана в полочных печах характеризуют величиной удельной производительности (с 1 м<sup>2</sup> рабочей поверхности сводов), которая колеблется в пределах 100—130 кг колчедана в сутки. Концентрация SO<sub>2</sub> в газах составляет 9—10%, иногда снижается до 7—8%. Разрежение в газоходе непосредственно за печью поддерживается в пределах 9,8—19,6 Па, а в нижнем этаже, за счет разницы температур, — в пределах 29—49 Па.

Особого внимания требуют система охлаждения и состояние ручек и гребков. Температура охлаждающего воздуха на выходе не должна превышать 250°С; нормальное давление его около 2000—3000 Па, а расход воздуха около 150—250 м<sup>3</sup>/ч на 1 т колчедана, сжигаемого в сутки. Еще большего внимания требует водяное охлаждение. Охлаждающая вода должна быть чистой и мягкой. Температура уходящей воды обычно около 40°С. При этих условиях на 1 т колчедана, сжигаемого в сутки, затрачивается в час 0,5—0,6 м<sup>3</sup> охлаждающей воды.

В нижних этажах ручки служат по несколько лет, не требуя замены. В верхних этажах нормальная продолжительность работы ручки 6—12 месяцев, а гребков, изнашивающихся главным образом от механического истирания, 4—6 месяцев. В качестве материала для изготовления гребков хорошо зарекомендовал себя чугун с большим содержанием кремния и хромистый чугун (с 15—20% хрома).

В механических печах иногда сжигают углистый колчедан; вследствие его более высокой теплоты сгорания температура в печи при этом сильно повышается. Чтобы уменьшить интенсивность горения колчедана на верхних сводах, рекомендуется: в верхние этажи печи вводить дополнительный воздух при одновременном сокращении подачи через нижние регистры;

добавлять к колчедану некоторое количество огарков; сверху через сушильный свод подавать не весь колчедан, а часть его вводить непосредственно в средний этаж (третий или четвертый); сокращать время пребывания колчедана на верхних сводах, увеличивая количество ручек в верхних этажах.

Как правило, углистый колчедан стараются сжигать в смеси с нормальным колчеданом, добавляя его в количестве 30—50%, в зависимости от содержания в нем угля.

При сжигании в механических печах флотационного колчедана общий тепловой баланс печи не отличается от баланса при сжигании рядового колчедана. Трудности же возникают в результате слишком быстрого и интенсивного выгорания серы из флотационного колчедана, отличающегося чрезвычайно малыми размерами частиц. Возникающая при этом чрезмерно высокая температура на верхних сводах вызывает спекание колчедана; в этом случае требуются специальные мероприятия, которые указаны выше для углистого колчедана.

Горизонтальные вращающиеся печи для обжига колчедана, как и механические, в настоящее время считаются устаревшими из-за относительно небольшой производительности и громоздкости. Для примера можно указать, что горизонтальная печь производительностью 45—50 т колчедана в сутки имеет длину 35 м и диаметр 3 м; частота вращения печи 0,2—0,3 об/мин. Концентрация  $SO_2$  в газах при нормальной работе составляет 10—11%, потери серы в огарках 1—2% [4, с. 171]. Температура горения в печи колеблется от 600 до 900°С. Температура газа на выходе из печи 550°С.

#### 4.4.4. Печи для обжига пылевидного колчедана

Печи для обжига пылевидного колчедана получили некоторое распространение на сернокислотных предприятиях и на некоторых сульфитцеллюлозных заводах за рубежом. Эти печи используются главным образом для сжигания флотационного колчедана. Для примера на рис. 62 изображен схематический разрез печи производительностью 40 т флотационного колчедана в сутки. Печь представляет собой футерованный внутри опорной кладкой стальной цилиндр, заканчивающийся внизу воронкой-бункером, в котором собирается огарок. Распыленный колчедан в смеси с воздухом вдувается в печь с помощью форсунки, установленной в верхнем своде печи или внизу под углом 10—12° к вертикальной оси печи; в последнем случае требуемое давление воздуха составляет 8000—10 000 Па (при верхней подаче — почти в 2 раза меньше). Через форсунку в виде аэро-смеси подают в печь от  $\frac{1}{2}$  до  $\frac{2}{3}$  воздуха, необходимого для горения, а остальную его часть в виде вторичного воздуха вводят в верхнюю зону печи (или в нижнюю, при подаче колчедана сверху) через предусмотренные для этого сопла. Частицы кол-



чедана, вдуваемые в печь снизу, поднимаются силой воздушной струи вверх, а затем падают вниз, в бункер для огарка, успевая на этом двойном пути отдать заключенную в них серу.

Для некоторого снижения температуры газов, защиты от действия высокой температуры и предотвращения налипания частиц колчедана верхний свод защищают экраном из труб, в которых циркулирует вода ( $5 \text{ м}^3$  на  $1 \text{ т}$  колчедана), нагрева-

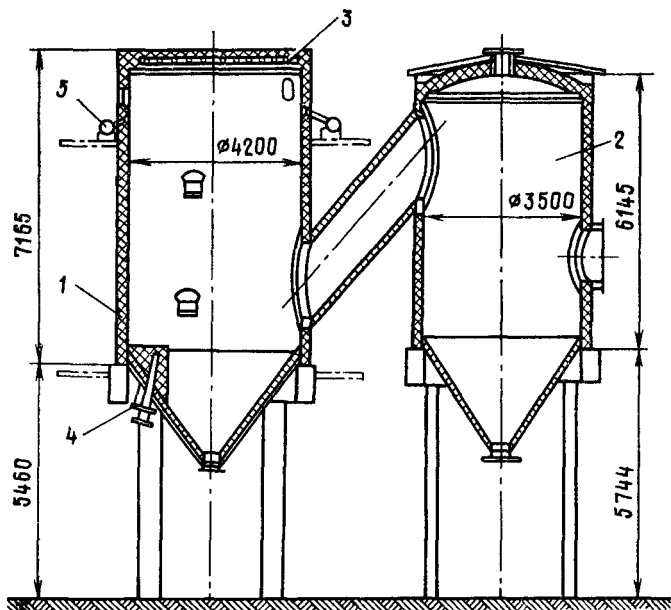


Рис. 62. Печь для обжига пылевидного флотационного колчедана:

1 — печь; 2 — пыльник; 3 — водяной экран; 4 — форсунка; 5 — сопла вторичного воздуха

ющаяся при этом до  $80^\circ \text{C}$ . Газы, которые уносят с собой от 25 до 40% огарка, отводят снизу через газовое окно и для отделения грубой пыли пропускают через пыльник, по форме и размерам подобный печи.

По опыту сернокислотного производства производительность печей может быть доведена до  $900\text{--}1000 \text{ кг/м}^3$  в сутки. Соответственно теплонпряженность печного пространства печей достигает  $250\text{--}300 \text{ тыс. кДж/(м}^3 \cdot \text{ч)}$ .

Концентрация  $\text{SO}_2$  в газе составляет 11—12% при весьма низком содержании  $\text{SO}_3$  непосредственно за печью. В процессе охлаждения газа за счет контактного воздействия огарковой пыли концентрация  $\text{SO}_3$  может значительно повыситься и до-

стичь 0,5—0,6%. Температура газов, обычно составляющая на выходе из печи 800—950° С, повышается с увеличением концентрации газа и повышением содержания серы в колчедане. Относительное содержание серы в огарке составляет 1—2%.

К недостаткам печи следует отнести высокую запыленность газа за пыльником (часто до 100—120 г/м<sup>3</sup> газа), что осложняет дальнейшую очистку газа и вызывает быстрое изнашивание газоходов. Необходимость подсушки колчедана и охлаждения огарка также усложняет установку. На сушку расходуется в среднем 15—16 кг условного топлива на 1 т 45%-ного колчедана.

#### 4.4.5. Обжиг колчедана в кипящем слое

Значительные успехи в технике сжигания колчедана в последнее время связаны с осуществлением принципа обжига в псевдооживленном состоянии в кипящем слое. В этом случае

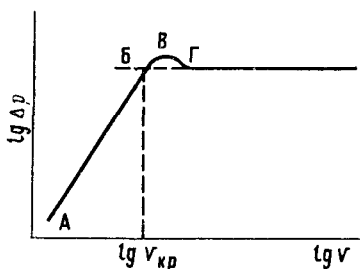


Рис. 63. Логарифмическая зависимость перепада давления от скорости воздуха при продувании через слой

горение измельченного колчедана или флотохвостов происходит в состоянии витания при продувании через слой горящих частиц воздуха под небольшим давлением, достаточным для преодоления сопротивления слоя. Под действием струй воздуха частицы подбрасываются вверх и находятся в состоянии непрерывного движения, создающего впечатление кипения. Кипящий слой приобретает свойства «псевдожидкости» и способен течь в горизонтальном направлении под влиянием разности уровней.

На рис. 63 показана логарифмическая зависимость перепада давлений  $\Delta p$  от скорости воздуха  $v$  при продувании его через слой зернистого материала [18]. Наклонная часть кривой  $AB$  соответствует возрастанию сопротивления неподвижного фильтрующего слоя частиц, лежащего на решетке. После того как скорость достигает критического значения  $v_{кр}$  и давление воздуха становится равным весу зернистого материала, приходящегося на единицу поверхности, начинается приподнимание частиц и слой расширяется (участок  $BB$ ). Увеличение скорости на этом участке приводит к некоторому увеличению высоты слоя, но сопротивление его увеличивается мало по сравнению с величиной, соответствующей весу слоя. Как только частицы достаточно разойдутся (в точке  $B$ ), слой становится похожим на вязкую жидкость, т. е. переходит в псевдооживленное состояние. Дальнейшее увеличение скорости потока приводит к образованию фазы интенсивно перемешивающихся частиц, похожей на

кипящую жидкость и имеющей ясно выраженную границу раздела; перепад давлений при этом несколько снижается (участок кривой  $BГ$ ). Начиная с этого момента витающие частицы находятся в режиме кипящего слоя, и увеличение скорости газа не приводит к изменению перепада давлений вследствие происходящего дальнейшего расширения слоя и удаления частиц друг от друга.

Перепад давления (кПа) в кипящем слое равен

$$p = H(\gamma_{\text{ТВ}} - \gamma_{\text{Г}}) \cdot (1 - \varepsilon) 9,81,$$

где  $H$  — высота кипящего слоя, м;  $\gamma_{\text{ТВ}}$  — плотность твердых частиц, кг/м<sup>3</sup>;  $\gamma_{\text{Г}}$  — плотность газа, кг/м<sup>3</sup>;  $\varepsilon$  — относительный объем газа в слое, доли единицы.

Обычно высота кипящего слоя в колчеданных печах составляет 1—1,5 м и необходимое давление воздуха 11,7—14,7 кПа.

Основное преимущество этого метода заключается в хорошем контакте обжигаемого колчедана с воздухом, в результате чего достигается высокая концентрация газа (13—15%  $\text{SO}_2$ ) и, главное, высокая интенсивность горения, позволяющая сжигать на 1 м<sup>2</sup> решетки до 10—12 т колчедана в сутки.

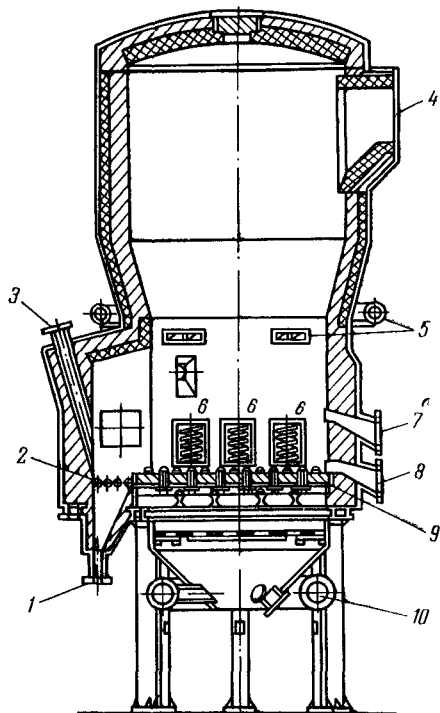
Высокая интенсивность процесса способствует развитию высоких температур, что может вызвать нежелательные осложнения. Для снижения температуры в кипящий слой вводят охлаждающие элементы, либо подают колчедан в печь в виде пульпы, содержащей 25—30% воды.

В кипящем слое могут обжигаться зерна самого различного размера — от сотых и десятых долей миллиметра (флотохвосты) до 50 мм и выше. Практически рядовой колчедан измельчают до зерен такого же размера, что и при обжиге в механических печах (2—3 мм). Расход воздуха составляет от 500 до 2000 м<sup>3</sup>/ч на 1 м<sup>2</sup> площади решетки, что соответствует линейной скорости газов в камере печи от 0,15 до 0,6 м/с. Несмотря на такую сравнительно небольшую скорость, унос с газами огарковой пыли даже при сжигании рядового колчедана очень значителен, 50—90% от общего количества огарка. Это является существенным недостатком печей. Чтобы уменьшить унос огарка, в некоторых конструкциях печей расширяют сечение верхней камеры. Для улавливания основного количества пыли непосредственно за печью устанавливают циклоны.

Советским химическим машиностроением в настоящее время строятся печи для обжига колчедана в кипящем слое различных размеров и разных конструкций: обычные печи с кипящим слоем (типа КС), универсальные печи с расширяющимся кипящим слоем (УРКС), печи с двойным кипящим слоем (типа ДКС), на некоторых отечественных предприятиях реконструированы старые механические колчеданные печи.

На рис. 64 изображено устройство печи типа КС с кипящим слоем, работающей на ряде отечественных заводов [12, с. 55].

Производительность типовых печей составляет от 100 до 200 т колчедана в сутки. Корпус печи, выполненный сварным из стальных листов с футеровкой из огнеупорного кирпича, имеет форму цилиндра, слегка расширяющегося в верхней части. Корпус опирается на четыре поддерживающие колонны из двутавровых стальных балок. Под печи выполнен из жароупорного бетона и представляет собой так называемую беспровальную решетку, в которую вставлены на расстоянии 150—200 мм друг от друга воздушные вертикальные сопла, неплотно прикрытые крышками — дутьевые грибки (см. деталь на рис. 64), через которые из расположенной под подом распределительной воздушной камеры подается воздух для создания кипящего слоя и горения колчедана. При прекращении подачи воздуха колчедан падает на под, причем крышки грибков препятствуют попаданию зерен через сопла в распределительную камеру.



*Дутьевой грибок*

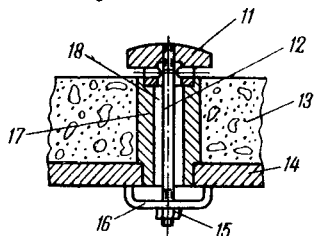


Рис. 64. Печь типа КС для обжига колчедана в кипящем слое:

1 — люк для удаления крупных кусков; 2 — провальная решетка; 3 — поступление колчедана; 4 — выход газа; 5 — фурмы для вторичного воздуха; 6 — охлаждающие элементы; 7 — выход огарка; 8 — люк для чистки решетки; 9 — беспровальная решетка; 10 — подвал первичного воздуха; 11 — головка грибка; 12 — крепящий болт; 13 — плита решетки; 14 — колосник; 15 — гайка; 16 — скоба; 17 — штуцер; 18 — воздушный канал

Печи кипящего слоя менее требовательны к качеству колчедана, чем механические. Колчедан из дробильного отделения или флотационный колчедан подают ленточным транспортером или элеватором в бункер печи, из которого тарельчатый питатель по наклонному лотку непрерывно подает его к загрузочному отверстию форкамеры, пристроенной к корпусу печи на уровне пода. Форкамера имеет решетку провального типа, состоящую из охлаждаемых водой труб, сквозь щели между которыми при ра-

ботающем дутье могут проваливаться тяжелые крупные куски и посторонние предметы, удаляемые через люк. При прекращении дутья в этот же люк проваливается и зернистый материал, возвращаемый затем в бункер.

Когда слой на решетке находится в состоянии псевдооживления, поступление новых порций колчедана из форкамеры вызывает течение слоя в поперечном направлении к выходному отверстию для огарка. Для обеспечения полноты сгорания часть воздуха (10—15% от общего расхода) подают через сопла вторичного воздуха, расположенные выше кипящего слоя. Первичный воздух в распределительную камеру и под провальную решетку форкамеры подают турбовоздуходувкой под давлением 11,7—14,7 кПа. Грибки форкамеры должны быть изготовлены из стали, так как в форкамере иногда наблюдается спекание колчедана с образованием «козла» и спекшиеся комья приходится разбивать ломом. Дутьевые грибки основной решетки могут быть чугунными.

Высота кипящего слоя обычно составляет 900—1100 мм. О высоте слоя во время работы печи судят по давлению воздуха, так как сопротивление решетки известно и постоянно (588—784 Па). Температура кипящего слоя регулируется в основном подачей колчедана и чаще всего составляет 700—800°С.

Для отбора тепла от кипящего слоя на высоте 100 мм от решетки в печи располагают радиальные охлаждающие элементы в виде стальных змеевиков, в которых циркулирует вода. Если на тракте газов после печи установлен паровой котел-утилизатор, то охлаждающие элементы включаются в циркуляционный контур котла. В этом случае температура поступающей в элементы воды составляет 102—105°С, а температура выходящей пароводяной эмульсии — около 250°С [19]. С парового котла можно снять на 1 т сжигаемого колчедана 1,5—1,8 т пара давлением 4 МПа.

Образующаяся в печи газовая смесь с температурой 850—900°С, содержащая до 14—15%  $\text{SO}_2$ , из верхней части печи падает в газоход и направляется на охлаждение в воздушно-газовые холодильники или в котел-утилизатор и на дальнейшую очистку. При обжиге флотационного колчедана унос пыли с газами может достигать 90 и даже 100% от всего количества огарка; при обжиге дробленого рядового колчедана уносится 50—70% огарка. Содержание пыли в газе достигает 300 г/м<sup>3</sup>.

Размеры стандартной печи КС-100 производительностью 100 т колчедана в сутки: диаметр корпуса наружный 5300 мм, внутренний 4270 мм, полная высота 14 м, объем печного пространства 88 м<sup>3</sup>, площадь пода 9 м<sup>2</sup>, площадь поверхности охлаждающих элементов 16 м<sup>2</sup>, сечение газохода 1,2×0,8 м.

Удельная производительность этой печи, следовательно, составляет  $100 : 9 = 11,1$  т/м<sup>2</sup> пода в сутки, или  $100\,000 : (24 \cdot 88) = 47,5$  кг/м<sup>3</sup> объема в час. Если принять теплоту сгорания колчедана с содержанием 45% серы (имея в виду, что при сгорании 1 кг  $\text{FeS}_2$  с 53,5% серы выделяется 7100 кДж/кг) равной  $7100 \cdot (45 : 53,5) = 6000$  кДж/кг, то теплонапряженность печного про-

странства печи КС составит  $6000 \cdot 47,5 = 285\,000$  кДж/(м<sup>3</sup>·ч). Выгорание серы из колчедана при сжигании в кипящем слое происходит довольно полно, и остаток серы в огарке обычно не превышает 1%.

В печах КС можно сжигать колчедан и в виде пульпы. В этом случае колчедан смешивают с водой в мешалке и подают в печь насосом, футерованным резиной. При пуске печи на ее под загружается слой материала, состоящего примерно из 75% огарка и 25% колчедана. После загрузки шихты печь разогревают мазутом с помощью растопочной форсунки до температуры воспламенения колчедана. Затем включают подачу первичного воздуха, создают кипящий слой, отключают мазутную форсунку и начинают нормальную подачу колчедана [12, с. 57].

#### 4.4.6. Усовершенствованные печи для обжига колчедана в кипящем слое

Так называемые универсальные печи с расширяющимся кипящим слоем (печи типа УРКС) позволяют снизить пылеунос огарка, улучшить выгорание серы и в широких пределах регулировать количество сжигаемого колчедана. Уменьшение уноса огарка с газами достигается за счет придания кипящему слою концентрически-кольцевой формы, а также применением тангенциальной подачи вторичного воздуха.

Печь УРКС (рис. 65) имеет строго цилиндрическую форму [20, с. 106]. Футеровка стенок состоит из слоя шамотного кирпича с тепловой изоляцией между кожухом и кладкой. Свод печи может быть выполнен в двух вариантах: либо плоским из жароупорного бетона со стальным наружным каркасом, либо выпуклым из клиновидного шамотного кирпича. Форкамеры для поступающего колчедана печь не имеет.

В нижней зоне печи, предназначенной для образования кипящего слоя, футеровка на высоту около 1 м от пода выполнена в форме воронки с углом стенок около 75°. Под печи представляет собой плиту из жароупорного бетона с гнездами для установки воздушных сопел, расположенных концентрическими кругами. Каждые два ряда сопел отделяются друг от друга кольцевым выступом треугольного сечения из жароупорного чугуна или бетона. В центре пода устроен полый стальной конус высотой около 1,5 м и диаметром в основании 1,9 м, снабженный водяной рубашкой. Кольцевые выступы вместе с центральным конусом и наклонными стенками печи образуют два-четыре концентрических расширяющихся кверху кольцевых канала, в каждом из которых установлено по два ряда сопел. Литые чугунные сопла диаметром 35 мм вставляются снизу в предназначенные для них гнезда и закрепляются клиньями. Верхняя часть сопел утоплена в пазах по обе стороны канала, благодаря чему обеспечивается ровная поверхность рабочей части пода и свободное перемещение по нему колчедана. В каждом сопле имеется семь отверстий диаметром 5 мм для выхода воздуха, направленных в сторону канала. Общее живое сечение решетки составляет около 2,5% от площади пода.

Под подом расположена кольцевая распределительная ка-

мера для первичного воздуха. Вторичный воздух подается через четыре сопла, установленных в топке под углом  $10^\circ$  к радиусу на высоте 1,5 м над уровнем кипящего слоя. Первичный и вторичный воздух нагнетается одной воздухоподдувкой типа ТВ с давлением 12,7 кПа. Колчедан подается в печь из бункера вибрационным питателем, защищенным водяной рубашкой. На диа-

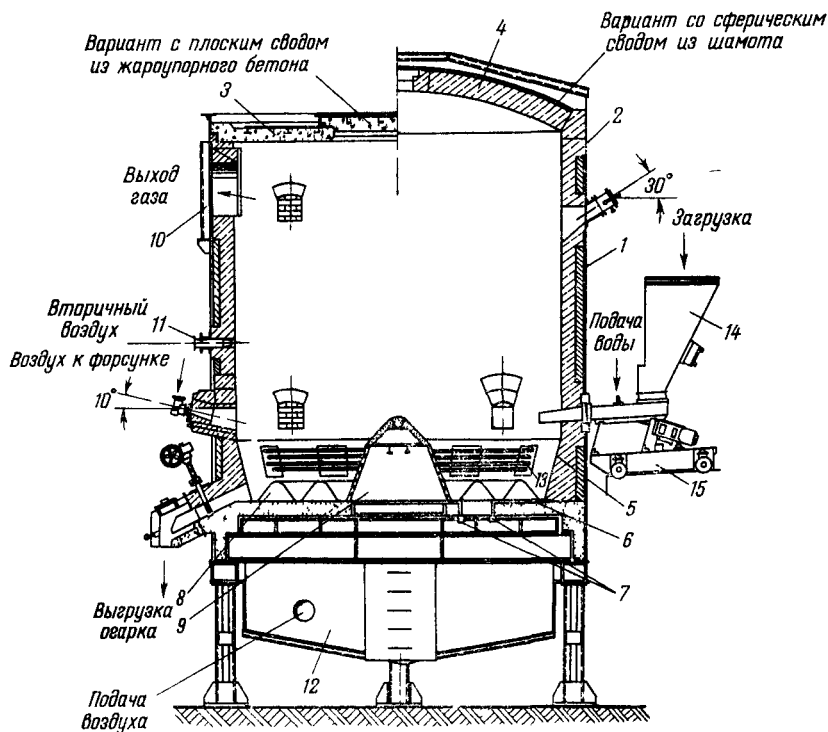


Рис. 65. Универсальная печь с расширяющимся кипящим слоем (типа УРКС):

1 — корпус печи; 2 — шамотная футеровка; 3 — свод печи (вариант плоского свода), 4 — свод печи (вариант выпуклого свода); 5 — расширяющаяся часть футеровки; 6 — решетка; 7 — гнезда для сопел; 8 — концентрические разделительные выступы; 9 — центральный охлаждаемый водой конус; 10 — выход газа; 11 — сопла для вторичного воздуха; 12 — распределительная камера для первичного воздуха, 13 — охлаждающие элементы, 14 — бункер для колчедана, 15 — вибрационный питатель

метрально противоположной стороне печи предусмотрена выгрузка огарка на уровне пода. В кипящем слое радиально размещены охлаждающие элементы в виде змеевиков и труб, сообщающихся с водяной рубашкой центрального конуса.

Отечественным машиностроением выпускаются печи УРКС производительностью 60, 100 и 140 т колчедана в сутки. В табл. 16 приведены их основные размеры и характеристики.

По проекту температура в кипящем слое должна составлять  $700\text{--}800^\circ\text{C}$ , температура уходящих газов  $900^\circ\text{C}$ , средняя концентрация  $\text{SO}_2$  в газах 15%, содержание несгоревшей серы в огарках не более 1%.

Показатели	Тип печи		
	УРКС-60	УРКС-100	УРКС-140
Средняя производительность печи, т колчедана в сутки . . . . .	60	100	140
Наружный диаметр печи, мм . . . . .	5000	6200	7100
Внутренний диаметр, мм . . . . .	4200	5400	6300
Высота от основания пода, мм . . . . .	5625	5625	5625
Площадь кольцевого пода, м <sup>2</sup> . . . . .	1,9	3,3	4,5
» сечения шахты, м <sup>2</sup> . . . . .	13,3	22,9	31,2
Число кольцевых каналов . . . . .	2	3	4
Ширина кольцевых каналов, мм . . . . .	110	105	95
Площадь поверхности змеевиков, м <sup>2</sup> : при сжигании дробленого колчедана . . . . .	11,4	21,4	31,4
при сжигании флотационного колчедана . . . . .	10,3	17,6	23,8
Высота кипящего слоя, м . . . . .	1,0	1,0	1,0

Количество пыли, выносимой газами из кипящего слоя, зависит от скорости газов: газы увлекают с собой только те частицы, скорость падения которых меньше скорости газов. В печах КС, у которых сечение кипящего слоя постоянно, уменьшить скорость газов на выходе из слоя невозможно, скорость же газов на входе в слой при нормальной нагрузке печи составляет всего 0,22—0,27 м/с [12, с. 61]. В таких условиях на поду печи легко могут скапливаться крупные частицы, образуя застойные места, что иногда приводит к возникновению «козла».

В печах УРКС расширяющаяся форма кипящего слоя придает ему переменное сечение, увеличивающееся по направлению кверху. При этом, как видно из табл. 16, площадь сечения слоя у пода печи в 6—7 раз меньше, чем на уровне верхней его границы, совпадающей с полным сечением шахты. Это дает возможность создавать при входе в слой скорости воздуха в 2 раза большие (примерно около 0,5 м/с), чем в печи КС, а на выходе из слоя, наоборот, в 3 раза меньше. Большая скорость на уровне пода вызывает энергичное бурление, предупреждающее скопление на нем крупных частиц, а небольшая скорость газов на выходе (0,07—0,08 м/с) способствует уменьшению пылеуноса. Последний составляет приблизительно 15—25% от общего количества огарка. Производительность печей типа УРКС можно легко регулировать в пределах  $\pm 25\%$  от номинальной.

Печи с двойным кипящим слоем (типа ДКС) с 1964 г. работают на сернокислотных заводах [19], но на сульфитцеллюлозных заводах они пока не нашли применения. Как показывает название, в печах этого типа имеются два кипящих слоя, что требует устройства двух дутьевых решеток, расположенных на разных уровнях.



Колчедан подается в форкамеру, пристроенную к нижней решетке, сгорает на ней в кипящем слое, а огарок потоком газов переносится на верхний под, где к нему добавляют огарок, уловленный в циклонах, и подвергают дополнительному обжигу во втором кипящем слое. Воздух подается только под первый дутьевой под, причем давление его должно быть достаточным для преодоления сопротивления обеих решеток и обоих кипящих слоев. Оба кипящих слоя охлаждаются с помощью водяных змеевиков, в которых можно молчать пар. Производительность печей типа ДКС при одинаковых размерах может быть на 50% выше, чем печей типа КС.

На одном из серноокислотных заводов печь ДСК производительностью 150 т колчедана в сутки работает со следующими показателями [12, с. 63]: содержание  $\text{SO}_2$  в газе 13,5—14,5%, температура первого кипящего слоя  $850^\circ\text{C}$ , второго  $450\text{—}480^\circ\text{C}$ , температура газов под вторым подом  $780\text{—}800^\circ\text{C}$ , содержание серы в огарках 0,6—0,7%, содержание серы в уносимой пыли 1,2—1,4%, вылеусно из печи 85—90%, удельная нагрузка пода 11,5—12 т колчедана в сутки с  $1\text{ м}^2$  пода, расход воздуха на 1 кг колчедана  $2,25\text{ м}^3$  (из коих 90% под нижнюю решетку и 10% в течку питателя), сьем пара с охлаждающих элементов 1,2 т на 1 т колчедана.

#### 4.4.7. Материальный и тепловой балансы колчеданной печи с кипящим слоем

Чтобы правильнее судить о процессах, происходящих при обжиге колчедана, для примера рассчитаем часовые материальный и тепловой балансы колчеданной печи кипящего слоя типа КС производительностью 100 т/сутки.

Часовая производительность печи составит  $100\ 000 : 24 = 4170$  кг сухого колчедана.

Примем, что влажность колчедана составляет 4%, и, следовательно, с ним поступает воды  $(4170 \cdot 4) : 96 = 174$  кг в час.

Прочие условия, чтобы не повторять расчетов, примем те же, что на с. 163, т. е. относительное содержание серы в колчедане 45%, в огарках 1%,  $\text{SO}_2$  в газе по объему 14%,  $\text{SO}_3$  0,5%.

Расход сухого воздуха составит (см. с. 164)  $2,93 \cdot 4170 = 12\ 218$  кг в час.

Примем, что воздух имеет температуру  $20^\circ\text{C}$  и относительную влажность 65%; тогда его влагосодержание составит 0,01 кг/кг и с воздухом поступит в печь влаги  $0,01 \cdot 12\ 218 = 122$  кг в час.

Согласно прежним расчетам огарка образуется  $0,723 \cdot 4170 = 3002$  кг в час.

Масса продуктов сгорания колчедана и сухих газов составит:

$$\begin{aligned} \text{SO}_2 &: 0,86 \cdot 4170 = 3\ 586 \text{ кг в час;} \\ \text{SO}_3 &: 0,04 \cdot 4170 = 167 \text{ кг в час;} \\ \text{N}_2 &: 2,24 \cdot 4170 = 9\ 341 \text{ кг в час;} \\ \text{O}_2 &: 0,07 \cdot 4170 = 292 \text{ кг в час.} \end{aligned}$$

Итого сухих газов 13 386 кг в час.

Кроме того, в газах будет находиться водяных паров  $174 + 122 = 296$  кг в час.

Суммарный материальный баланс печи представлен в табл. 17.

При составлении теплового баланса необходимо принять во внимание, что основной приходной статьей является тепло горения колчедана, и, кроме того, в печь вносится некоторое количество тепла с колчеданом и воздухом. Подсчитаем приход тепла по этим статьям.

1. При сгорании 1 кг химически чистого  $\text{FeS}_2$  выделяется 7100 кДж/тепла. В нашем случае из 1 кг технического колчедана выгорает 0,825 кг  $\text{FeS}_2$  (см. с. 164). Следовательно, количество тепла, образующегося при обжиге 1 кг колчедана, составит  $7100 \cdot 0,825 = 5870$  кДж/кг, или

$$Q_1 = 5870 \cdot 4170 = 24\ 486\ 240 \text{ кДж/ч.}$$

Приход веществ, кг/ч	Расход веществ, кг/ч
1. С колчеданом: сухой колчедан . . . . . 4 170 влага . . . . . 174	1. Огарок . . . . . 3 002 2. С газами: SO <sub>2</sub> . . . . . 3 586 SO <sub>3</sub> . . . . . 167 азот . . . . . 9 341 кислород . . . . . 292 водяные пары . . . . . 296
2. С воздухом: сухой воздух . . . . . 12 218 водяной пар . . . . . 122	
Итого . . . . . 16 684	Итого . . . . . 16 684

2. Тепло, вносимое в печь колчеданом и влагой в нем, при температуре колчедана 15°С и теплоемкости сухого колчедана 0,54 кДж/(кг·°С) составит

$$Q_2 = 4170 \cdot 0,54 \cdot 15 + 174 \cdot 4,18 \cdot 15 = 33\,770 + 10\,930 = 44\,700 \text{ кДж/ч.}$$

3. Тепло, вносимое воздухом, при температуре его 20°С, теплоемкости сухого воздуха 1,00 и водяных паров 1,93 кДж/(кг·°С) равно

$$Q_3 = 12\,218 \cdot 1,00 \cdot 20 + 122 \cdot 1,93 \cdot 20 = 244\,360 + 4710 = 249\,070 \text{ кДж/ч.}$$

Общий приход тепла по всем трем статьям составляет

$$Q = 24\,486\,240 + 44\,700 + 249\,070 = 24\,780\,010 \text{ кДж/ч.}$$

Это тепло частично затрачивается на испарение воды из колчедана и на получение пара в охлаждающих элементах, частично на теплоотдачу кожухом печи, а все остальное количество тепла уносится с огарком и с газами, уходящими из печи. Подсчитаем все эти затраты.

1. На испарение воды из колчедана, если принять теплоту испарения как при 0°С (так как теплота перегрева учитывается в теплосодержании газов) равной 2490 кДж/кг, нужно затратить тепла

$$Q_4 = 2490 \cdot 174 = 433\,430 \text{ кДж/ч.}$$

2. Тепло, уносимое огарком, определим, приняв его теплоемкость равной 0,96 кДж/(кг·°С) и считая, что 60% огарка будет унесено с газами при температуре 850°С, а 40% выходит через точку для огарка при температуре 650°С:

$$Q_5 = 3002 \cdot 0,60 \cdot 0,96 \cdot 850 + 3002 \cdot 0,40 \cdot 0,96 \cdot 650 = 1\,479\,890 + 750\,500 = 2\,230\,390 \text{ кДж/ч.}$$

3. Тепло, уносимое газами, при температуре их 850°С и теплоемкостях для этой температуры SO<sub>2</sub> — 0,71, N<sub>2</sub> — 1,09, O<sub>2</sub> — 1,00 и H<sub>2</sub>O (перегретый пар) 1,93 кДж/(кг·°С) получим

$$Q_6 = [(3586 + 167) \cdot 0,71 + 9341 \cdot 1,09 + 292 \cdot 1,00 + 296 \cdot 1,93] \times \\ \times 850 = 11\,648\,160 \text{ кДж/ч.}$$

4. Тепло, теряемое за счет теплоотдачи наружным кожухом печи, определим, приняв площадь поверхности кожуха равной 150 м<sup>2</sup> и средние потери тепла примерно равными 2000 кДж/(м<sup>2</sup>·ч) [12, с 72]:

$$Q_7 = 2000 \cdot 150 = 300\,000 \text{ кДж/ч.}$$

5. Тепло, отбираемое охлаждающими элементами кипящего слоя, найдем по разности между общим приходом тепла и суммой остальных расходных статей:

$$Q_8 = 24\,780\,010 - (433\,430 + 2\,230\,390 + 11\,648\,160 + 300\,000) = 10\,168\,030 \text{ кДж/ч.}$$

Если в охлаждающих элементах вырабатывается пар давлением 4,0 МПа (теплосодержанием 2790 кДж/кг) и теплота жидкости составляет 418 кДж/кг, то за счет отбираемого тепла можно получить  $10\,168\,030 \cdot (2790 - 418) = 4280$  кг/ч пара, или на 1 кг колчедана  $4280 : 4170 = 1,03$  кг пара. Дополнительное количество пара может быть получено в паровом котле-утилизаторе, установленном на горячих газах за печью.

Сводный тепловой баланс печи КС показан в табл. 18.

Таблица 18

Приход тепла	кДж/ч	%	Расход тепла	кДж/ч	%
1. Тепло сгорания колчедана . . . . .	24 486 240	98,8	1. Испарение воды из колчедана . . . . .	433 430	1,8
2. Вносится с колчеданом . . . . .	44 700	0,2	2. Уносится огарками	2 230 390	9,0
3. Вносится с воздухом	249 070	1,0	3. Уносится газами . . . . .	11 648 160	47,0
			4. Теплоотдача . . . . .	300 000	1,3
			5. Отнимается охлаждающими элементами	10 168 030	40,9
Итого . . . . .	24 780 010	100,0	Итого . . . . .	24 780 010	100,0

#### 4.4.8. Удаление и использование колчеданных огарков

Красно-бурого цвета колчеданный огарок, получающийся при обжиге в количестве 70—75% от массы колчедана, при выходе из печей имеет высокую температуру, очень легко пылит, нередко сохраняет запах сернистого газа и обладает корродирующими свойствами, особенно при соприкосновении с влагой. Все это делает необходимым быстрее его удаление из цеха и вместе с тем превращает его в обременительный отход, трудный для транспортировки.

При удалении из помещения огарок транспортируют сухим или гидравлическим способом. В простейшем случае пользуются узкоколейным вагонеточным транспортом. Столь же простым устройством на небольших предприятиях является наклонный ковшевой элеватор. При большом числе печей применяют сборные скребковые или ленточные транспортеры, а также вращающиеся трубы на опорных роликах. Труба может служить и холодильником для огарка при орошении ее снаружи водяными sprysками [21]. Скребковые конвейеры устраиваются в виде прямоугольных желобов с днищем, охлаждаемым водяной рубашкой, по которым движутся цепи со скребками. При удалении горячего огарка из печи КС на охлаждение конвейера расходуется около 20 м<sup>3</sup> воды в час [12, с. 79].

Для охлаждения и увлажнения огарка используют также шнеки-гасители и холодильные барабаны. Шнеки применяют

для удаления огарка от механических печей. Диаметр шнека 400—450 мм, длина 3—4 м, частота вращения 4—6 об/мин. Вода подается в шнек в таком количестве, чтобы огарок имел влажность 10—20%.

Барабанный холодильник диаметром 1200 мм и длиной 2 м, футерованный изнутри шамотным кирпичом, устанавливается с небольшим уклоном и вращается с частотой 2 об/мин на опорных роликах от шестеренчатого привода. Вода для охлаждения огарка подается внутрь через sprays или орошает барабан снаружи. Охлажденный огарок далее транспортируется скребковым конвейером или вращающейся трубой.

Для удаления огарков не только из помещения печей, но и с территории завода может быть применен гидравлический способ. В этом случае огарки смешивают с водой (20—30 м<sup>3</sup> на 1 т огарков) и в виде пульпы перекачивают насосом по трубам в отстойные бассейны, расположенные на расстоянии 700—1000 м от завода. Однако этот способ имеет ряд недостатков: значительный расход энергии, загрязнение водоемов, корродирующее действие воды, растворяющей сульфаты и серную кислоту, быстрый износ труб вследствие истирающего действия твердых частиц и т. п. Чтобы уменьшить коррозию и осадить растворимые сульфаты, к пульпе огарка можно добавлять известь.

Эффективное удаление огарков необходимо вследствие большой вредности огарковой пыли и вызываемого ею антисанитарного состояния цеха. Параллельно стоит вопрос об использовании огарков, содержащих ценные для народного хозяйства вещества. В среднем огарки содержат около 50% железа, 0,8% меди, 15 г/т серебра и 1,2 г/т золота [22]. Особенного внимания заслуживает медь, извлечение которой рассматривалось как первая задача использования огарков. Имеет практическое значение использование огарков для доменной плавки с предварительной агломерацией их для удаления избытка серы и превращения их в пористую массу. Для агломерации огарки, смешанные с топливом и увлажненные, подвергаются обжигу.

Для использования огарков в строительстве предлагалось смешивать их с известью для получения гидравлического вяжущего вещества типа роман-цемента, годного для кладки кирпичей. Были предложения обрабатывать огарки серной кислотой с получением сернокислого железа, дальнейшая обработка которого известковым молоком позволяет получать термоизоляционный пористый материал в виде так называемого ферри-гипса, иногда с добавлением волокнистой массы. Смешением сернокислого железа с разными добавками (мел, глина, алебастр) и последующим обжигом смеси можно получать минеральные краски.

## 4.5. ОЧИСТКА И ОХЛАЖДЕНИЕ ГАЗОВ

### 4.5.1. Примеси и загрязнения, содержащиеся в газах

Газовая смесь, получаемая в результате сжигания серы или обжига колчедана, выходит из печей с температурой от 700 до 1200°С и содержит (в особенности газы колчеданных печей) ряд нежелательных примесей и загрязнений: огарковую пыль, серный ангидрид, селен, сублимированную серу, окислы мышь-

яка. Эти примеси способствуют саморазложению сульфитной кислоты и оказывают вредное влияние на процесс варки целлюлозы; поэтому они должны быть удалены из газов перед поглощением  $\text{SO}_2$  в кислотных башнях или других абсорбционных аппаратах.

Пыль состоит из частиц огарка различной величины — от мельчайших пылинок, измеряемых микронами, до зерен крупной пыли размером в десятые доли миллиметра. Чтобы частица пыли могла быть увлечена газовым потоком, динамическое давление струи газа должно быть больше, или по меньшей мере, равно весу частицы. Из этого условия для частицы шаровой формы, для которой коэффициент сопротивления среды может быть принят равным единице, получается следующая простая зависимость [23, с. 171]:

$$\omega \geq 3,6 \sqrt{\frac{d(\gamma_1 - \gamma_2)}{\gamma_2}},$$

где  $\omega$  — скорость газового потока, м/с;  $d$  — диаметр частицы пыли, м;  $\gamma_1$  — плотность частицы, кг/м<sup>3</sup>;  $\gamma_2$  — плотность газов, кг/м<sup>3</sup>.

Если для огарка принять  $\gamma_1 = 2500$  кг/м<sup>3</sup>, а для горячих газов  $\gamma_2 = 0,5$  кг/м<sup>3</sup>, то

$$\omega \geq 255 \sqrt{d} \text{ м/с, или } d \leq \frac{\omega^2}{65\,000} \text{ м.}$$

Например, если  $d = 1$  мм, то  $\omega \geq 8$  м/с, а если  $\omega = 1$  м/с, то  $d \leq 0,015$  мм.

Содержание пыли в газах механических колчеданных печей при сжигании нормального колчедана обычно колеблется от 3 до 5 г/м<sup>3</sup>, в газах печей для сжигания пылевидного колчедана оно достигает, однако, 100 г/м<sup>3</sup>, а в газах печей кипящего слоя доходит даже до 300 г/м<sup>3</sup>. Вредность пыли объясняется тем, что она как катализатор способствует окислению  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  и забивает аппаратуру, затрудняя прохождение газов, понижая коэффициент теплопередачи в холодильниках и т. п.

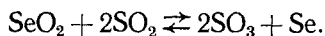
Серный ангидрид образуется в печи в процессе горения и на дальнейшем пути газа за счет перехода  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  при участии избыточного кислорода, чему благоприятствуют определенные температурные условия и наличие огарковой пыли. Серный ангидрид, температура кипения которого около 45°С и температура кристаллизации 16,8°С, находится в газе в газообразном или капельно-жидком состоянии. Во влажной среде он, по-видимому, не полностью переходит в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , присутствующую в газах в виде тончайшего тумана с размерами частиц 0,1—0,5 мкм. и в виде мелких капель, адсорбированных на частицах пыли.

Образование  $\text{SO}_3$  увеличивает потери серы, усиливает коррозию аппаратуры, а при приготовлении кислоты на кальциевом

основании  $\text{SO}_3$  образует гипс, значительная часть которого вследствие малой его растворимости, оседает на поверхности известкового камня в башнях или дает шлам в известково-молочных аппаратах. Растворимость гипса при повышении температуры увеличивается приблизительно до  $40^\circ\text{C}$ , а затем падает, вследствие чего гипс при нагревании кислоты в варочном котле выпадает из раствора и отлагается на волокнах целлюлозы и внутренней арматуре котла.

Общее объемное содержание  $\text{SO}_3$  в газовой смеси в большой степени зависит от условий работы и обычно колеблется в газах серных печей от 0,1 до 0,2%, а в газах колчеданных печей — от 0,3 до 0,6%; при нарушениях режима содержание  $\text{SO}_3$  может быть значительно выше.

Селен представляет собой элемент (Se) с атомной массой 79,2, по свойствам близкий к сере. При сжигании он образует селенистый ангидрид, представляющий собой твердое вещество с температурой плавления  $340^\circ\text{C}$ . В газовой смеси селен присутствует в виде  $\text{SeO}_2$  и в виде элементарного селена, который может образоваться по реакции:



Не исключена возможность возгонки селена, имеющего температуру испарения  $688^\circ\text{C}$ .  $\text{SeO}_2$  хорошо растворим в воде, а также в серной кислоте; температура возгонки  $\text{SeO}_2$   $315^\circ\text{C}$ . Следует иметь в виду, что все соединения селена ядовиты. Вредность селена, как уже указывалось, обусловлена его чрезвычайно сильным каталитическим действием на реакцию саморазложения бисульфита во время варки. Селен должен быть признан исключительно вредной примесью, а возможно более полная очистка от него газов — совершенно обязательной.

Сера попадает в газы в результате сублимации, присутствуя в них вначале в виде паров, которые, охлаждаясь, в дальнейшем превращаются в так называемый серный цвет, состоящий из мельчайших частиц тонкодисперсной серы. Серный цвет осаждается на стенках аппаратуры и газоходов и весьма быстро их забивает. Вредное действие серы, попавшей в кислоту, проявляется подобно действию селена, но сказывается значительно (в 500 раз) слабее.

Мышьяк присутствует в газах преимущественно в виде мышьяковистого ангидрида (температура возгонки  $218^\circ\text{C}$ ) и в тех дозах, в которых он обычно встречается, по-видимому, большого значения не имеет. Присутствие его в газах нежелательно вследствие отравляющего действия на человека и усиления контактного действия огарковой пыли.

Таким образом, при очистке газов приходится иметь дело с загрязняющими примесями весьма разных свойств. Это требует применения различных методов очистки и соблюдения раз-

ных условий. Применяются три основных способа очистки газов: сухой, электрический и мокрый. Все эти способы подробно рассматриваются в курсе процессов и аппаратов химической технологии [23, с. 165].

#### 4.5.2. Сухая очистка газов

Сухая очистка газов служит главным образом для отделения пыли, что может быть проще всего достигнуто ее осаждением, обусловленным силой тяжести. На этом принципе построены осадительные камеры разных систем. Производительность пыльной камеры зависит от площади осаждения и скорости падения частиц пыли:

$$Q = \omega_0 F_0,$$

где  $Q$  — производительность по газу,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;  $\omega_0$  — скорость осаждения пыли,  $\text{м}/\text{с}$ ;  $F_0$  — площадь осаждения,  $\text{м}^2$ .

Скорость осаждения пыли определяется размером частиц, их плотностью, а для очень мелких частиц (размерами от 2 до 100  $\mu\text{м}$ ), кроме того, вязкостью газа.

Пылеосадительные камеры полочного типа применяются на некоторых предприятиях для очистки от грубой пыли сухих горячих газов от печей КС. Степень очистки не превышает 40—50%. Скорость газа в камере должна быть не более 0,5  $\text{м}/\text{с}$ . Пыль с размерами частиц менее 50  $\mu\text{м}$  в пыльных камерах не улавливается.

В некоторых случаях для очистки газов при обжиге пылевидного колчедана устанавливают циклоны, работающие под действием центробежной силы. Как известно, степень очистки обратно пропорциональна радиусу циклона, вследствие чего вместо одного циклона большого диаметра иногда устанавливают несколько параллельно включенных циклонов небольшого диаметра (250  $\text{мм}$ ) в виде батарейного аппарата заданной пропускной способности (мультициклон). Такого рода установки не получили, однако, широкого распространения вследствие создаваемого ими высокого сопротивления на газовом потоке. Подобно пылеосадительным камерам, циклоны служат лишь для удаления крупных частиц пыли и для тонкой очистки недостаточны. Для примера можно указать, что типовые циклоны НИИОГаз обеспечивают степень улавливания огарковой пыли 70—80%. Диаметр их составляет от 200 до 1000  $\text{мм}$ , скорость газа на входе 18—20  $\text{м}/\text{с}$ ; сопротивление циклонов проходу газа 390—830  $\text{Па}$  [12, с. 85].

#### 4.5.3. Электрическая очистка газов

Электрическая очистка газов основана на явлении истечения электричества от высокозаряженного проводника, сопровождаемом ионизацией в прилегающем к проводнику слое газового потока. Пробивание газового слоя происходит в неоднородном поле и должно быть ограничено небольшим пространством вокруг излучающего проводника. Отсюда следует, что излучающий электрод может быть выполнен в виде тонкой проволоки, а осадительный электрод — в виде трубы или пластины. Соответственно этому электрофильтры бывают двух видов: трубча-

тые и пластинчатые. Во избежание короткого замыкания напряжение в проводнике нельзя повышать выше известного предела, соответствующего пробойному сопротивлению среды. На практике довольствуются общим напряжением около 50 кВ. Разряды, происходящие вокруг излучающего проводника, сопровождаются свечением, или коронным сиянием (отсюда название излучающего электрода — «коронирующий»), и вызывают ионизацию, т. е. расщепление молекул газа на ионы. При встрече с пылинками или капельками жидкости ионы передают им свой заряд, вследствие чего они отталкиваются от излучающего электрода, направляются к осадительному и на нем отлагаются.

Ток для заряжения электродов применяется постоянный; коронирующий электрод заряжается отрицательным зарядом, а осадительный — положительным, что обеспечивает степень очистки 95—99%. Скорость газа в камере принимается 0,5—0,7 м/с, время пребывания газа в электрическом поле — от 3 до 6 с и длина пути газа — от 3 до 3,5 м. При напряжении 40—50 кВ сила тока очень невелика, и расход энергии вместе с потерями не превышает 0,6 кВт·ч на 1000 м<sup>3</sup> газа.

Основное электрооборудование камеры состоит из трансформатора для преобразования напряжения, выпрямителя тока, распределительного щита с измерительными приборами и системы высоковольтной арматуры.

В практике целлюлозного производства электрофильтры применяют как сухие, служащие в основном для улавливания пыли, так и мокрые для заключительной очистки газа, главным образом от серного ангидрида и селена (так называемые «селеновые камеры»).

Сухие электрофильтры строятся разной производительности, в том числе и весьма мощные, как, например, электрофильтр типа ОГ-3-120 на 120 т колчедана в сутки.

На рис. 66 изображен сухой электрофильтр типа ХК-45. Стенки его камеры сложены из кирпича; камера разделена внутренней перегородкой на два отделения, каждое из которых представляет собой самостоятельный электрофильтр. Газы входят по газоходу диаметром 1100 мм в общий канал, или аванкамеру. Здесь они разделяются на два параллельных потока, проходящих через снабженные клапанами окна в оба отделения камеры, а затем снова соединяются в общий поток у выхода.

Осадительные электроды представляют собой связанные из углового железа рамки, на которые натянута плетеная сетка из проволоки толщиной 3 мм. Размеры каждой рамки 3×1,76 м. В каждом отделении подвешено по девять сеток (осадительных пластин) на расстоянии 250 мм одна от другой. Для удаления осевшей пыли осадительные пластины через 2—4 дня встряхиваются при помощи кулачковых валов. Пыль падет в бункер под пластинами, откуда периодически удаляется при открывании затвора. Во время встряхивания ток должен быть выключен.



чен, газы пропускаются только через работающее отделение.

Коронирующие электроды сделаны из хромоникелевой проволоки толщиной 2 мм; проволоки подвешены к верхней раме, склепанной из уголков, и натягиваются между пластинами рядами (восемь рядов в каждом отделении) с помощью чугунных грузов. Верхняя рама подвешена к траверсе, опирающейся на два фарфоровых изолятора. Коронирующие провода встряхивают периодически с помощью молотка, ударяющего по верх-

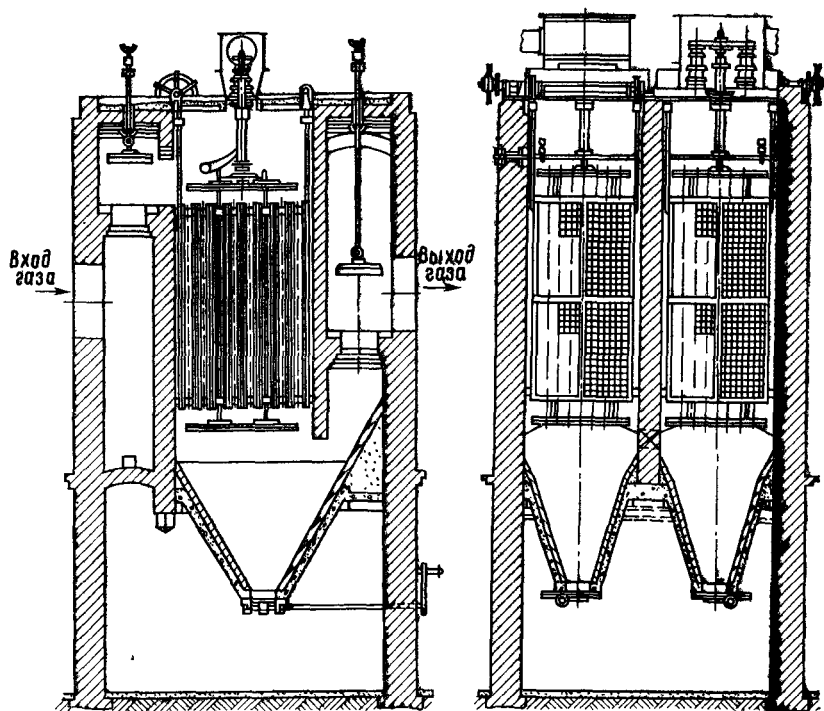


Рис. 66. Сухой вертикальный пластинчатый электрофильтр типа XK-45

ней раме. Молотковое устройство применяют и для встряхивания осадительных пластин, причем молоток в этом случае ударяет по одной из полос, на которых подвешены пластины.

Данные о некоторых сухих электрофильтрах приведены в табл. 19.

Одним из обязательных условий правильной эксплуатации сухого электрофильтра является минимальная влажность и высокая температура газа. Температура газа на выходе из электрофильтра должна быть не ниже 250—280° C ( $\text{SO}_3$  конденсируется в виде  $\text{H}_2\text{SO}_4$  уже при 200° C); вместе с тем желательно, чтобы при входе она во всяком случае не превышала 500° C.

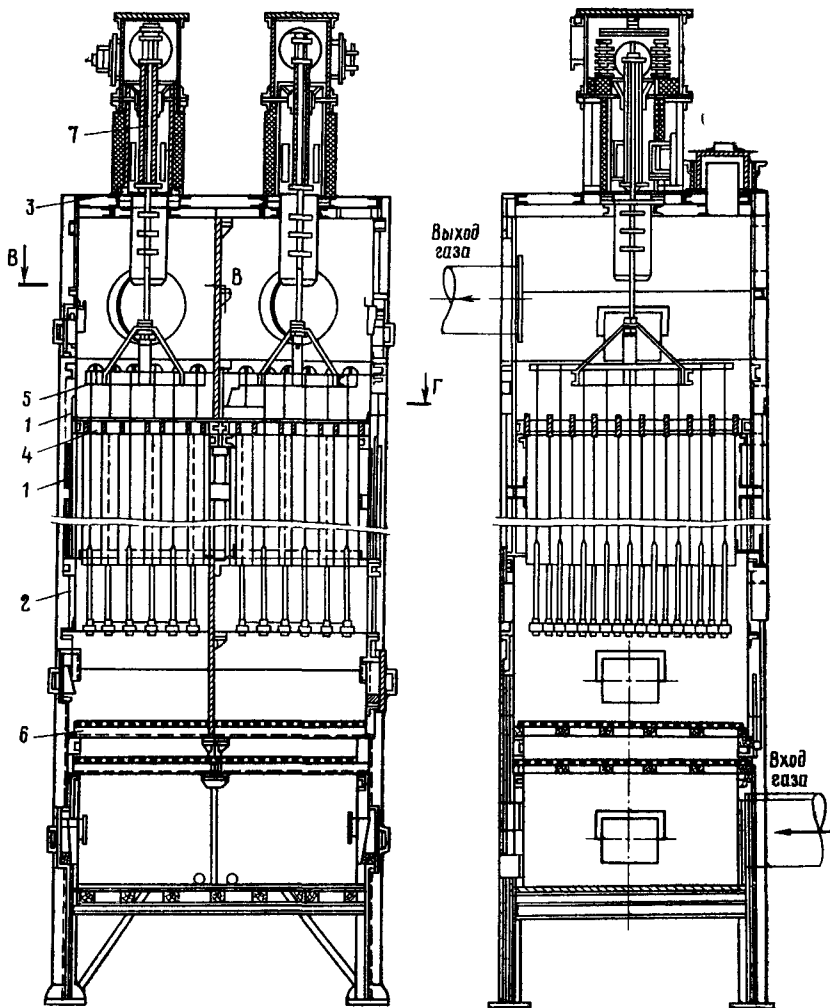
Таблица 19

Показатели	Типы сухих электрофильтров			
	ХК-45	ОГ-3-120	ВП-7,4	ОГ-4-8
Объем пропускаемого газа, м <sup>3</sup> /с . . .	5,5	10,0	3,75	8,0/4,8
Скорость газа в активной зоне, м/с	0,75	0,5	0,5	1,0/0,6
Площадь сечения активной зоны, м <sup>2</sup> . . . . .	7,4	20,0	7,4	8,0
Число полей в каждой полукammerе	1	3	1	1
Гидравлическое сопротивление, Па	—	—	245	145
Общее число осадительных пластин	18	84	18	32
Размеры осадительных пластин, м	1,67×3	1,67×3	1,67×3	1,98×4,5
Число коронирующих электродов в секции . . . . .	64	312	64	70
Общая активная длина электродов, м . . . . .	384	1747	360	1204
Габаритные размеры камеры, мм:				
длина . . . . .	5520	14 730	5 520	13 520
ширина . . . . .	4490	8 280	4 990	3 450
общая высота . . . . .	9000	9 700	10 700	11 450
Потребляемая мощность, кВт . . . . .	11	40	11	—
Достигаемая степень очистки газа от пыли, % . . . . .	95	95	98	98

Электрофильтры ХК-45 и ВП-7,4 — вертикальные пластинчатые, электрофильтры ОГ-3-120 и ОГ-4-8 — горизонтальные двухкамерные, причем первый имеет в каждом отделении три последовательные системы электродов (три поля).

Селеновая камера, или мокрый электрофильтр, имеет своим назначением улавливать селен и серный ангидрид, а также мышьяк. Селеновую камеру изготовляют из свинца (на железном каркасе). Для улавливания SO<sub>3</sub> и селена в селеновой камере газ должен быть влажным и иметь температуру не выше 35—40°С. Поэтому селеновую камеру устанавливают за холодильником и газ нередко искусственно увлажняют с помощью водяных sprays. Капельки серной кислоты растворяют SeO<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub>, взаимодействующие между собой с частичным образованием элементарного селена и селенополитионов. Собирающийся на осадительном электроде конденсат серной кислоты стекает вниз, увлекая за собой поглощенные соединения и селенистый ангидрид, часть которых остается вместе с остатками пыли на поверхности осадительных электродов.

На рис. 67 изображен мокрый двухкамерный вертикальный электрофильтр типа М-5,4 с трубами шестигранного сечения. Электрофильтр изготовлен из свинцовых листов на железном каркасе и свинцовой перегородкой разделен на две камеры с самостоятельными входным и выходным газоходами диаметром 500 мм. В каждой камере помещено по 52 свинцовых электрода в виде шестигранных труб с диаметром вписанной окружности 250 мм и длиной 3500 мм. По оси каждой трубы проходят



ВВ - ГГ

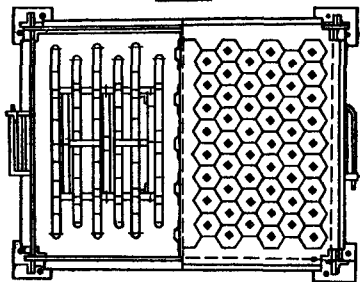


Рис. 67. Мокрый электрофильтр типа М-5,4 с шестигранными осадительными трубами:

- 1 — каркас; 2 — корпус; 3 — крышка;
- 4 — система подвеса осадительных труб;
- 5 — система подвеса коронирующих электродов; 6 — газораспределительная решетка; 7 — изоляторная коробка

коронирующие электроды в виде железных проволок диаметром 2 мм, оцинкованных в виде шестигранника с наружным диаметром 9—9,5 мм. Проволоки в каждой камере подвешены к оцинкованной раме, висящей на центральной тяге, защищенной кварцевой трубкой и прикрепленной к траверсе, лежащей на двух опорных изоляторах. Газ поступает в каждую камеру раздельно, снизу, проходит через распределительную решетку, поднимается по трубам и выводится из каждой камеры через верхний газоход. Производительность электрофильтра М-5,4 при условной скорости газа 1 м/с составляет 19 600 м<sup>3</sup> газа в час, что соответствует приблизительно 120 т колчедана или 60 т серы в сутки.

Данные о мокрых электрофильтрах, выпускаемых химическим машиностроением, приведены в табл. 20.

Таблица 20

Показатели	Типы мокрых электрофильтров			
	М-64	ПМ-4	М-5,4	М-7,0
Объем пропускаемого газа, м <sup>3</sup> /с . . .	3,5	2,0	5,4	7,0
Скорость газа в активной зоне, м/с . . .	2,0	0,5	1,0	1,0
Площадь сечения активной зоны, м <sup>2</sup>	1,75	4,0	5,4	7,0
Гидравлическое сопротивление, Па . . .	—	—	100—145	100—145
Количество осадительных электродов	64	11	102	134
Число коронирующих электродов . . .	64	80	102	134
Общая активная длина электродов, м	122	240	342	450
Габаритные размеры камеры, мм:				
длина . . . . .	3 020	3 600	3 450	3 870
ширина . . . . .	2 070	2 670	2 740	3 010
высота . . . . .	10 080	11 030	12 900	12 900
Потребляемая мощность, кВт . . . . .	3,5	5,0	7—8	9—10
Степень очистки газа от SO <sub>3</sub> , % . . . .	—	—	99	99
Условная производительность по колчедану (газ с 10% SO <sub>2</sub> ), т/сутки . . . .	80	50	120	160

Для удаления селенового шлама электроды необходимо периодически, через 10—12 дней, промывать горячей водой (80—90° С) с предварительной пропаркой влажным паром в течение 2—3 ч.

Для более эффективной очистки газы пропускают через две последовательно включенные камеры; перед вводом во вторую камеру газ дополнительно увлажняют с помощью парового или водяного sprays, введенного в газоход, или в небольшой колонке с насадкой. Результаты работы камер вполне удовлетворительны. При одном испытании были получены следующие данные: до камеры содержание SO<sub>3</sub> составило 0,1—0,8%, пыли 0,05—0,18 г/м<sup>3</sup>; после камеры — соответственно 0% и 0—0,0003 г/м<sup>3</sup>.

Расход энергии, по эксплуатационным данным заводов, составляет 0,3—0,4 кВт·ч на 1000 м<sup>3</sup> газа.

Для экономии свинца строят мокрые электрофильтры, имеющие стальной корпус, футерованный асбовинилом или кислотоупорным кирпичом на полиизобутиленовой обкладке.

#### 4.5.4. Мокрая очистка газов

Очистка газов мокрым способом или промывкой возможна путем распределения воды в струе газа или, наоборот, распределением газа в слое воды. Аппараты, построенные по первому принципу, называются оросительными. Распределение воды может быть достигнуто распылением ее на мелкие капли форсунками или применением неподвижной насадки, по которой вода стекает тонким слоем. Аппараты, построенные по принципу распределения газа в слое воды, называются барботирующими.

Весьма перспективным представляется метод очистки газов «в пенном слое», создаваемом пропусканием газа при высокой скорости потока через слой воды, распределенной на перфорированной поверхности [24].

Недостаток мокрой очистки — потеря SO<sub>2</sub> с промывными водами вследствие растворения. К достоинствам промывных аппаратов относится достигаемое одновременно с очисткой быстрое охлаждение газовой смеси до температуры, при которой исключается переход SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub>.

Полая спрысковая промывалка, или полый скруббер, представляет собой стальной цилиндр, футерованный шамотным кирпичом на кислотостойкой замазке по асбестовой прокладке. Газ поступает в скруббер через футерованный штуцер, расположенный в нижней части корпуса и, поднимаясь вверх, промывается и охлаждается водой, разбрызгиваемой форсунками. Для хорошего распыления воды ее следует подавать подогретой, так как при этом уменьшаются поверхностное натяжение и размер капель [4, с. 181]. Давление в форсунках должно быть не менее 0,6—0,7 МПа. Расход воды составляет 5—10 м<sup>3</sup>/ч на 1 м<sup>2</sup> площади сечения скруббера. Промывалки этого типа могут работать и по принципу прямого тока.

Скорость газа в скруббере не должна превышать 1—1,5 м/с во избежание уноса водяных капель с газами. Гидравлическое сопротивление полых промывалок обычно не превышает 150—200 Па. Степень очистки газа от огарковой пыли достигает 50—60%; кроме того, улавливаются заметные количества SO<sub>3</sub> и селена. Промывную воду для сокращения потерь серы большей частью используют повторно. При такой системе работы содержание SO<sub>2</sub> в промывной воде полых промывалок составляет 0,03—0,04%, SO<sub>3</sub> до 0,2%, селена 25—30 мг/л [12, с. 95]. Полые скрубберы применяют главным образом для охлаждения, увлажнения и предварительной очистки горячих печных газов.

В подобных случаях температура промывной воды может доходить до 80—90° С, а температура отходящих газов составляет 200—250° С.

Для более тщательной очистки газа от пыли и серного ангидрида с одновременным глубоким его охлаждением до 30—40° С (ниже точки росы) используют скрубберы с насадкой. В качестве насадки чаще всего употребляются керамические кольца Рашига. Иногда применяют скрубберы, имеющие

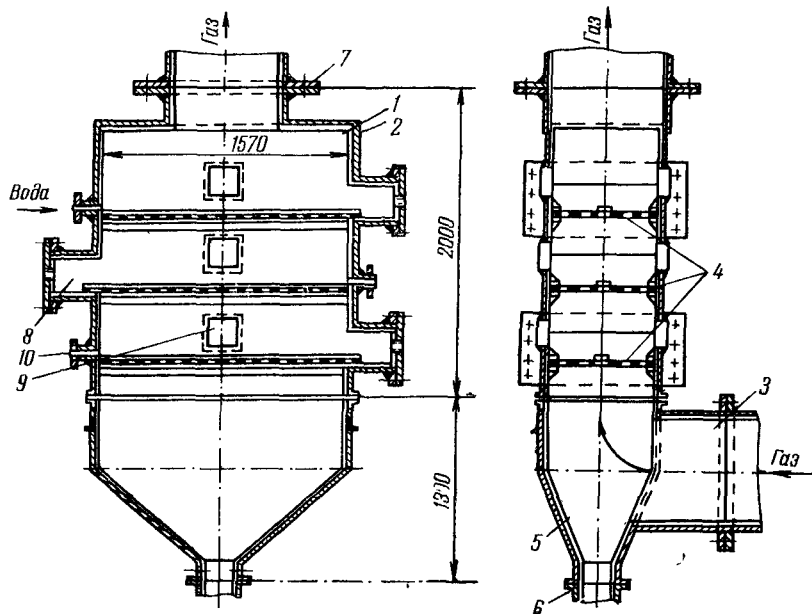


Рис. 68. Барботажный газопромыватель:

1 — обкладка винилпластом; 2 — корпус; 3 — входной патрубок для газа; 4 — перфорированные тарелки; 5 — сборный конус; 6 — выпуск воды; 7 — выходной патрубок для газа; 8 — сливной патрубок; 9 — смотровое окно; 10 — подача воды

две колосниковые решетки и два загруженных на них слоя насадки: нижний слой состоит из колец размером 100×100 мм, верхний из колец 80×80 мм.

Насадочные скрубберы всегда работают по принципу противотока газа и жидкости. Вода разбрызгивается через поворотную форсунку из кислотоупорной стали, установленную в виде полусферы с отверстиями диаметром 15 мм в верхней крышке. Нижняя часть скруббера используется как отстойник для промывной воды. Вода либо сливается в канализацию, либо используется повторно. При температуре 50° С в ней содержится 0,2% SO<sub>2</sub> и 1,2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [12, с. 97]. Скорость газа при выходе из насадки составляет 0,8—1,3 м/с. Плотность орошения скруббера с насадкой равна 19—25 м<sup>3</sup> воды на 1 м<sup>2</sup> площади сечения

в час. Сопротивление скруббера колеблется от 300 до 800 Па. Степень очистки газа от пыли достигает 75—85%; степень очистки от  $\text{SO}_3$ , по данным одного из заводов, составляет 56%, от мышьяка 50%, от селена 58% [25].

Примером промывного аппарата, работающего по принципу распределения газа в слое воды, может служить барботажный газопромыватель (рис. 68). Корпус аппарата, имеющий в сечении форму прямоугольника размером 1570×680 мм, изготовлен из листовой стали и выложен внутри винипластом [25].

По высоте промывателя на расстоянии 400 мм друг от друга расположены три ситчатые тарелки из кислотоупорной стали с отверстиями диаметром 7 мм, по которым протекает вода слоем высотой 25—30 мм. Давление газа, проходящего по аппарату снизу вверх, не позволяет воде проливаться через отверстия, и она последовательно перетекает с верхних тарелок на нижние по наружным соединительным патрубкам (на рисунке не показаны), а газ на каждой тарелке мелкими пузырями пробулькивает через слой воды. Газопромыватель предназначен главным образом для улавливания серного ангидрида и селена и его устанавливают, подобно селеновой камере, на потоке охлажденного газа. При расходе воды около 25 м<sup>3</sup>/ч степень очистки газа от  $\text{SO}_3$  составляет 60—70%, причем газ одновременно охлаждается от 50—60 до 30—35°С.

Вытекающая промывная вода при температуре 35—40°С содержит 0,4—0,5%  $\text{SO}_2$ . Сопротивление трехполочного газопромывателя составляет 750—900 Па.

Основной недостаток проточных барботажных промывателей — большие потери  $\text{SO}_2$  с промывными водами, достигающие 6—7% от общего количества  $\text{SO}_2$  в газе. На некоторых заводах  $\text{SO}_2$  из промывных вод извлекают отдувкой воздухом в десорберах насадочного или барботажного типа [26].

Пенный газопромыватель (рис. 69) по своему устройству напоминает только что описанный барботажный промыватель. Ситчатые тарелки изготовляют из листовой кислотоупорной стали с диаметром отверстий 5 мм. Живое сечение тарелки должно составлять 15—20% от общей площади. Высота

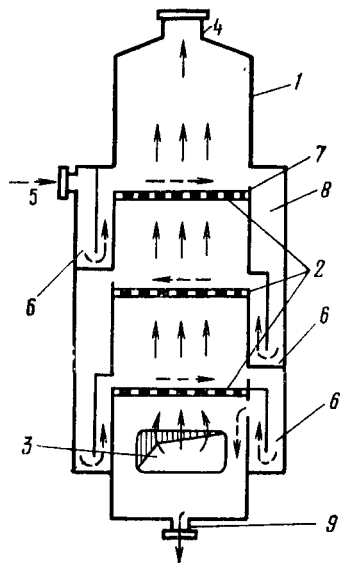


Рис. 69. Схема устройства пенного газопромывателя:

- 1 — корпус;
- 2 — ситчатые тарелки;
- 3 — вход газа;
- 4 — выход газа;
- 5 — вход воды;
- 6 — гидрозатворы;
- 7 — порожки;
- 8 — сливные коробки;
- 9 — сток воды

слоя пены определяется высотой сливных порожков, составляющей от 30 до 60 мм.

Отличие пенного газопромывателя от барботажного состоит в том, что газ проходит через аппарат и отверстия тарелок со значительно большей скоростью. При скоростях газа в аппарате от 0,7 до 3,5 м/с на решетках образуется подвижная пена, обладающая высокоразвитой поверхностью с непрерывно обновляемыми пленками, которая активно адсорбирует твердые частицы и капельки тумана из газовой фазы. Оптимальной скоростью газа в пенных газоочистителях считается 1,5—2,5 м/с, что соответствует истинной скорости в отверстиях около 10—12 м/с. При более высоких скоростях усиливается брызгоунос с газами, при меньших усиливается протечка жидкости через отверстия тарелок. Протекающая через отверстия вода увлекает с собой примерно половину улавливаемой пыли. Потребный общий расход воды составляет 0,2—0,3 л/м<sup>3</sup> газа.

Практическое применение для очистки и охлаждения газа в кислотных цехах целлюлозных заводов нашли однополочные и двухполочные пенные аппараты [4, с. 195]. Однополочные газопромыватели используют при небольшой запыленности газа (15—20 г/м<sup>3</sup>), двухполочные — при большой запыленности (вплоть до 300 г/м<sup>3</sup>). Степень очистки газа от пыли с размером частиц около 10 мкм достигает 90% для однополочных аппаратов, а более крупные фракции пыли улавливаются почти целиком.

#### 4.5.5. Охлаждение газов

В тех случаях, когда для использования тепла печных газов непосредственно за серной или колчеданной печью устанавливается паровой котел-утилизатор, он по существу является первичным аппаратом для охлаждения газов, так как температура газов за котлом снижается до 300—400° С, а иногда и ниже. На отечественных сульфитцеллюлозных заводах котлы-утилизаторы не нашли применения, но на зарубежных предприятиях такие установки не единичны. Для питания котлов используется конденсат или химически очищенная вода. В газоходе размещаются змеевики, связанные с барабаном котла, расположенным снаружи кладки; с ним же связаны охлаждающие элементы самой печи. Давление пара 4—4,5 МПа, температура перегрева 400—450° С, пар используется для турбин Паросъем с 1 м<sup>2</sup> поверхности нагрева составляет 55—60 кг/ч.

Вместо котлов-утилизаторов для охлаждения горячих печных газов от печей кипящего слоя на некоторых наших заводах применены вертикальные воздушные холодильники кожухотрубного типа (рис. 70). Холодильник состоит из двух секций с током газа сверху вниз в обеих секциях [20, с. 113]. Из одной секции в другую газ перепускается по соединительному газоходу, обмурованному жароупорным бетоном и снабженному линзовым компенсатором. Поверхности теплообмена представляют собой трубчатки из труб нержавеющей стали диаметром 90 мм, по которым движется газ со скоростью 20—22 м/с. Воздух, нагнетаемый вентилятором, движется в межтрубном про-



странстве. Кожух теплообменников выполнен из обычной стали и снаружи имеет тепловую изоляцию. Головки обеих секций также из обычной стали, но изнутри футерованы жароупорным бетоном. Нижние трубные решетки снабжены линзовыми компенсаторами. К нижним головкам примыкают сборные бункера для огарковой пыли; пыль из них удаляется периодически через пылевые затворы. Длина труб во второй секции и соответственно поверхность нагрева вдвое больше, чем в первой. Стандартный

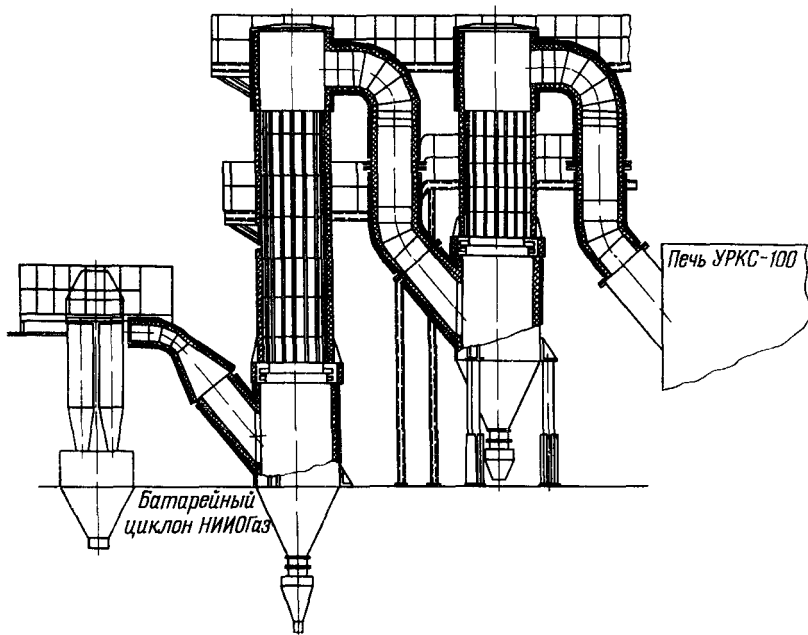


Рис 70 Воздушный холодильник для газов

воздушный холодильник типа ВГТ достаточен для охлаждения 10 000 м<sup>3</sup> газа в час от 900 до 500°С; расход охлаждающего воздуха составляет 8000 м<sup>3</sup>/ч для первой секции и 11 000 м<sup>3</sup>/ч для второй. Нагретый до 300—350°С воздух используется для получения тепловой воды или для целей отопления.

Воздушные холодильники просты по устройству, но громоздки, так как коэффициент теплопередачи от газов к воздуху не превышает 125 кДж/(м<sup>2</sup>·ч·°С).

Выше упоминалось, что газы перед поступлением в поглотительные аппараты охлаждают до температуры 30—35°С. При применении мокрой очистки газы первую стадию охлаждения проходят в промывных аппаратах, откуда выходят с температурой 150—200°С. Для дальнейшего их охлаждения применяют водяные поверхностные холодильники, преимущест-

венно орошаемые, которые бывают с трубами круглого, овального и четырехугольного сечения.

Холодильник с трубами четырехугольного сечения составляется из отдельных звеньев. Каждое звено состоит из четырех вертикальных труб сечением  $450 \times 120$  мм. Произвольное число звеньев образует секцию с большей или меньшей поверхностью охлаждения. На рис. 71 изображена секция холодильника из четырех звеньев, площадь поверхности охлаждения которых равна  $80 \text{ м}^2$ . Секция состоит из двух нижних и двух верхних камер прямоугольного сечения, попарно (нижняя с верхней) соединенных 16 вертикальными трубами прямоугольного сечения. Верхние камеры соединены между собой патрубками также прямоугольного сечения и опираются на оцинкованные балочки, к ко-

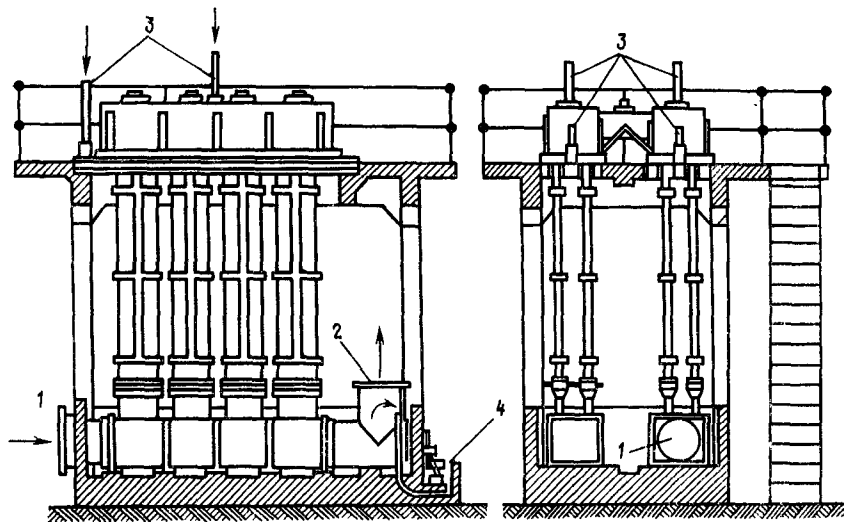


Рис. 71. Орошаемый холодильник с трубами прямоугольного сечения:  
1 — вход газа; 2 — выход газа; 3 — подвод воды; 4 — желоб для стока воды

торым подвешивают и вертикальные трубы. Эти трубы припаяны к верхним камерам и соединены с нижними не жестко, а с помощью водяного затвора. Нижние камеры погружены в железобетонную ванну с циркулирующей в ней водой. Газ поступает с одного конца нижней камеры и поднимается по трубам первых двух рядов в первую верхнюю камеру, откуда по соединительным патрубкам переходит во вторую верхнюю камеру и далее по трубам третьего и четвертого рядов опускается во вторую нижнюю камеру. Снаружи трубы орошаются водой, стекающей по ним тонким слоем из распределительных тарелок. Обычно скорость газа в трубах не превышает  $8-10 \text{ м/с}$ ; коэффициент теплопередачи в этом случае составляет  $80-125 \text{ кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{С})$ . При начальной температуре газа  $150-200^\circ\text{С}$  и конечной  $30^\circ\text{С}$  площадь поверхности холодильника может быть принята равной  $6-8 \text{ м}^2$  на  $1 \text{ т}$  сжигаемого в сутки колчедана. Расход воды на охлаждение составляет  $2-3 \text{ л/мин}$  на  $1 \text{ м}^2$  площади поверхности.

Как видно из предыдущего, охлаждение газа при мокрой очистке обычно достигается в две стадии: до температуры  $150-200^\circ\text{С}$  в промывалках того или иного типа и до конечной темпе-

ратуры 30—35° С в специально устанавливаемых холодильниках. Между тем газ можно охладить сразу до конечной температуры в промывных башнях; такую систему широко применяют. На рис. 72 показана схема установки, состоящей из двух промывных башен, или скрубберов, для охлаждения газов циклонной серной печи. Температура газа за печью этого типа достигает 1200—1300° С. Первая башня — полая, спрыскового типа — рассчитана на охлаждение газа до 300° С; поступающая в нее спрысковая вода в значительной своей части испаряется. Объем башни может быть определен по объемному коэффициенту теплопередачи, который в зависимости от скорости газа, интенсивности орошения и т. п. колеблется в пределах от 600 до 1200 Дж/(м<sup>3</sup>·ч·°С) [27, с. 230]. Практически на 1 т серы в сутки при охлаждении от 1200 до 300° С требуется 0,8—1 м<sup>3</sup> объема башни и на 1 т флотохвостов в сутки при охлаждении от 400 до 130° С около 0,2 м<sup>3</sup> объема. Вторая башня — с насадкой из колец Рашига; газы в ней охлаждаются от 300 до 35° С. В нижней зоне башни, куда поступают горячие газы, происходит их предварительное охлаждение и частичное испарение спрысковой воды до полного насыщения газов.

В верхней зоне продолжается охлаждение газов и происходит конденсация водяных паров. Для нижней зоны желательны кольца более крупные, с удельной площадью контакта 100 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>, для верхней — более мелкие, с площадью контакта 190 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>. Коэффициент теплопередачи может колебаться от 60 до 200 Дж/(м<sup>2</sup>·ч·°С) [4, с. 192]. Расход воды в первой башне для условий, указанных на схеме, около 100 л/ч, во второй — 1500 л/ч на 1 т серы в сутки. Методика расчета установок для охлаждения газов в скрубберах разработана В. А. Бушмелевым [27, с. 226].

Часть уходящей из второго скруббера воды поступает на орошение первого скруббера. Остальную часть воды пропускают через теплообменник и с температурой 20° С возвращают в насадочный скруббер; за счет тепла, отдаваемого этой водой в спиральном или пластинчатом теплообменнике, нагревается (от 10 до 50° С) около 1800 л/ч свежей воды на 1 т серы.

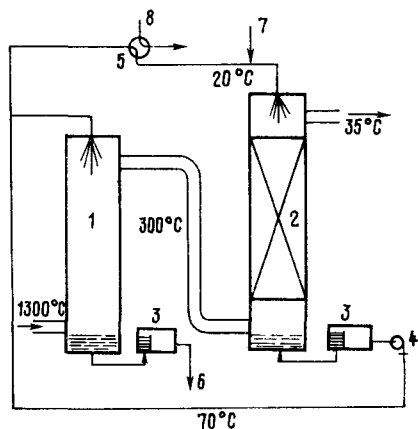


Рис. 72. Схема охлаждения газа в скрубберах:

1 — полый скруббер; 2 — насадочный скруббер; 3 — сборники промывных вод; 4 — насос; 5 — теплообменник; 6 — отвод горячей воды в сток; 7 — подвод свежей воды; 8 — подвод воды в теплообменник

Некоторое количество циркулирующей воды приходится возобновлять, добавляя свежую воду для орошения насадочного scrubбера и сбрасывая в канализацию избыток воды. Потери  $\text{SO}_2$  при этом, однако, незначительны вследствие высокой температуры удаляемой жидкости.

Достижимый одновременно с охлаждением эффект очистки газа, по опыту одного из заводов при работе на сере, содержащей мышьяк и селен, составлял 50—80% по отношению к количествам  $\text{SO}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  и Se [25].

#### 4.5.6. Сбор селена

Селен в настоящее время широко используется в фотоэлементах. Месторождения селена в природе встречаются чрезвычайно редко, поэтому извлечение его из сбросных вод и шламов газоочистной аппаратуры представляет существенный интерес. Селен улавливается на тех участках газового потока, где газ достаточно охлажден. Такими участками являются поверхностные холодильники и холодильные промывные башни и, главным образом, селеновые камеры.

Содержание селена в шламе из электрофильтров зависит от содержания его в исходном сырье и схемы очистки газа до мокрого электрофильтра. По данным сернокислотных заводов, оно колеблется приблизительно от 50 до 80% при предварительной тщательной очистке газа от пыли и охлаждении газа в промывных башнях. Шлам, собираемый из отстойников циркулирующих промывных вод, называют «бедным» шламом; он содержит селена 3—15% по отношению к сухому остатку.

Для сбора «богатого» шлама при электрофильтре устанавливают отстойник (желательно иметь два) для приема стекающего из электрофильтра сернокислотного конденсата, рассчитанный на суточный запас, и такого же объема сборник для осветленного конденсата, соединенный с отстойником верхней переливной трубой. Во время отстаивания происходит процесс восстановления растворенного в конденсате  $\text{SeO}_2$ . По данным М. А. Буренина (ЛТА), оптимальным является стехиометрическое отношение  $\text{SeO}_2 : \text{SO}_2 = 1 : 2$  при температуре не ниже  $50^\circ\text{C}$  и концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в конденсате 20—25%. По накоплению шлама отстойник отключают и осветленную жидкость из него откачивают сифоном. Шлам разбавляют водой и образовавшуюся пульпу перекачивают для промывки на нутч-фильтр, представляющий собой ящик с ложным дном, покрытым сукном. Здесь осадок промывают сначала горячей водой до нейтральной реакции по метилоранжу и затем повторно — содовым раствором (0,5%) до слабощелочной реакции промывной воды. Промытый шлам собирают, высушивают в сушильном шкафу при  $105^\circ\text{C}$  и упаковывают.

Накапливающийся на электродах селеновый шлам периодически удаляют либо соскабливанием деревянными скребками (что связано с опасностью повреждения электродов), либо промывкой горячей водой. Промывные воды со взвешенным шламом направляют на нутч-фильтр для промывки осадка описанным выше способом.

Для ускорения осаждения селенового шлама в отстойниках применяют в качестве коагулянтов полиакриламид или известковое молоко. Добавка 200 г 8%-ного полиакриламида на 1 т шлама ускоряет осаждение в 5—6 раз. При добавке известкового молока известь реагирует с содержащейся в конденсате селеновых камер серной кислотой, образуя гипс, частицы которого, осаждаясь, увлекают в осадок взвесь селена. Расход извести составляет около 2 кг на  $1 \text{ м}^3$  промывной воды [28].

Сбор селенового шлама на отечественных предприятиях ведется пока недостаточно эффективно: выход селена в виде собранного шлама составляет на большинстве заводов 25—30% от количества селена в колчедане. Техни-

чески обоснованным выходом селена можно считать примерно 60%. Чтобы достичь такого показателя, прежде всего необходимо организовать использование промывных вод, в особенности вод от полых скрубберов, содержание селена в которых, по данным некоторых заводов, составляет 25—30 мг/л и более [12, с. 108].

#### 4.6. ПРИГОТОВЛЕНИЕ СЫРОЙ СУЛЬФИТНОЙ КИСЛОТЫ (ПОГЛОЩЕНИЕ SO<sub>2</sub>)

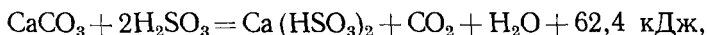
##### 4.6.1. Башенный способ приготовления кислоты на кальциевом основании

При приготовлении сырой кислоты на кальциевом основании, как указывалось выше, пользуются двумя способами поглощения сернистого газа: башенным и известкомолочным.

При башенном способе получения сырой кислоты поглощение SO<sub>2</sub> происходит в высокой башне, заполненной камнями известняка, сверху орошаемого водой. Вода, стекая по камням вниз, встречает поднимающийся навстречу сернистый газ и, поглощая его, образует сернистую кислоту:



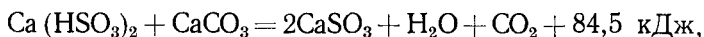
Образовавшаяся сернистая кислота реагирует с известняком, образуя бисульфит кальция, растворимый в воде:



при этом большая или меньшая, в зависимости от условий, часть двуокиси серы остается в растворе бисульфита в растворенном состоянии. В результате получается так называемая сырая сульфитная кислота.

Таким образом, башня представляет собой абсорбционный аппарат, в котором роль насадки выполняет известняк, участвующий одновременно в реакции образования кислоты [29]. К сожалению, теория работы кислотной башни как абсорбера не разработана, несмотря на то, что ее используют для приготовления кислоты уже в течение 100 лет. В частности, остаются невыясненными коэффициенты абсорбции SO<sub>2</sub> и величина активной поверхности известняка в 1 м<sup>3</sup> объема башни; поэтому размеры башни выбирают чисто эмпирически, на основе практических данных.

Наблюдающееся в башнях образование моносульфита на поверхности камня, по-видимому, следует рассматривать как вторичную реакцию



являющуюся следствием нарушения равновесия бисульфитного раствора, представляющего, как выше было сказано, систему CaO—SO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O.

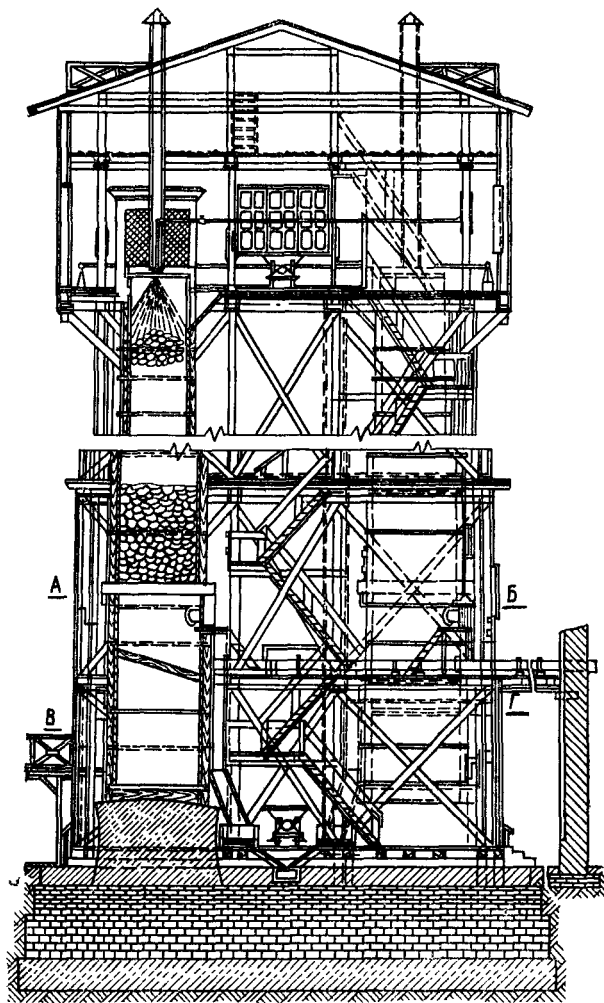
Кроме образования моносульфита кальция к числу побочных реакций должно быть отнесено и упомянувшееся выше (см. параграф 4.5.1) образование гипса на поверхности камней известняка, за счет окисления растворенной SO<sub>2</sub> и бисульфита избыточным кислородом, содержащимся в газах.

#### 4.6.2. Устройство и работа кислотной башни

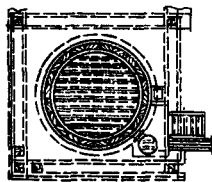
Кислотные башни сооружают из дерева и железобетона. Деревянная кислотная башня (рис. 73) представляет собой высокий, несколько расширяющийся книзу цилиндр, составленный из отдельных стянутых железными обручами звеньев, собранных бочарным способом из деревянных брусьев шириной 150—200 мм и длиной 6—8 м. Обычная высота башни 35—40 м, диаметр внизу 2—2,5 м, наверху 1,5—2 м, толщина стенок внизу 150—180 мм, наверху 100—120 мм. Материалом для сооружения башни служит хорошо выдержанная мелкослойная сосна или лиственница. Внутренние стенки башни для предохранения от истирания камнями известняка защищают обшивкой из досок, пришиваемых кислотоупорными нагелями, или облицовкой из деревянных торцовых шашек. Для поддержания камней известняка на высоте 4—7 м от дна устраивают колосниковую решетку из трех-пяти толстых брусьев трапецеидного сечения размерами  $200 \div 250 \times 400 \div 500$  мм. Решетку поддерживают стойками, опирающимися на днище башни, или положенными перпендикулярно брусьями, концы которых выпускают за стенки башни и опирают на наружные стойки. На 1,5—2 м ниже основной колосниковой решетки устанавливают вторую из более мелких и часто уложенных колосников. Эта решетка удерживает мелкие куски известняка, проваливающиеся через широкие щели (100—200 мм) первой решетки.

Башню загружают известняком через центральное отверстие в верхнем ее днище или через боковое окно, прорезанное в стенке башни. В случае загрузки пустой башни ее предварительно заполняют водой, чтобы падающие с большой высоты камни меньше повреждали решетку. Для чистки решетки, которой иногда придают некоторый уклон, в стенке башни прорезают люк (иногда несколько таких люков по всей высоте башни). Для ввода газа на 1—3 м ниже колосниковой решетки в стенку башни врезают кислотоупорный, снабженный козырьком патрубком, к которому присоединяют газоподвод. Непоглощенные газы выводят через отверстие в верхнем днище башни или сбоку. К выводному отверстию присоединяют трубу, обычно деревянную, отводящую газы в атмосферу.

Вследствие большой высоты башни для подачи орошающей воды приходится устанавливать специальные насосы с напором 40—50 м. Воду подают насосом непосредственно в башню или в бак объемом 3—5 м<sup>3</sup>, установленный над башнями и для сохранения постоянного уровня снабженный переливной трубой. Для нормальной работы башни весьма важно, чтобы вода распределялась равномерно по всему ее сечению. В башнях небольшого сечения устанавливают кольцевую трубу с насверленными в ней отверстиями или большую спрысковую головку. В башнях большого сечения применяют так называемые распределитель-



А-Б



В-Г

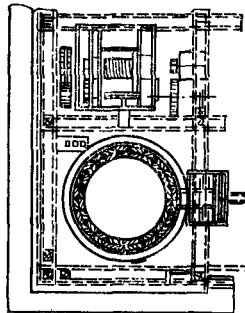


Рис. 73. Кислотная башня

ные стаканчики в виде вставленных в верхнее днище башни коротких труб, концы которых выступают над днищем и прикрыты колпачками с вырезами по нижнему борту. Вода разливается по днищу, и каждый колпачок образует водяной затвор. Вливаясь через большое число трубок, вода равномерно распределяется по сечению башни.

Нижняя часть башни образует отстойник для кислоты. Для защиты от действия кислоты дно башни и боковые ее стенки на высоту 1—1,5 м обшиваются свинцом или листовой кислотоупорной сталью. На крупных предприятиях число башен доходит до 10—12. Башни окружают деревянным каркасом с площадками и лестницами (см. рис. 73). Поднимающиеся снизу водопроводные трубы помещают в шахте, внутри которой для утепления пропускают паровую трубу. Подача пара на верхний этаж необходима также для питания эжектора, устанавливаемого в вытяжной трубе для отработанных газов.

Железобетонные решетки, так же как и деревянные, имеют слегка коническую форму, но строятся, как правило, больших размеров: высота их доходит до 50—60 м, диаметр (вверху) — до 2,5—3 м. Изнутри железобетонные башни сверху донизу футеруются кислотоупорными плитками на цементной подмазке. Колосниковые решетки делают из деревянных брусьев. Башни связываются в общую строительную конструкцию с обслуживающими площадками, лестницами, шахтой для подъемника и фундаментом.

Для подачи известняка на верхнюю площадку башен устанавливают подъемник грузоподъемностью 1,5—2 т. Известняк подвозят по узкоколейке в вагонетках, которые поднимают подъемником вверх и по проложенным на верхней площадке рельсам подкатывают к любой башне. Применяют также скиповые подъемники, представляющие собой пару установленных с крутым наклоном рельсов, по которым с помощью лебедки поднимают ковши с известняком.

Пуск подготовленной к работе башни начинают открытием вентиля на трубе, подводящей воду. После того как вода покажется внизу, в башню пускают газ. Это правило соблюдают очень строго, так как сухой газ, действуя на поверхность известняка, не смоченную водой, вызывает быструю ее «гипсацию», которая делает невозможной дальнейшую работу.

В начале рабочего периода кислота образуется в нижней зоне башни, примерно на  $\frac{1}{3}$  ее высоты. Остальная часть башни почти не участвует в работе и служит для поглощения из газов остатков  $\text{SO}_2$ . В дальнейшем рабочая зона башни перемещается кверху и в образовании бисульфита начинают принимать участие средние слои камня. По мере растворения камня высота столба его уменьшается, появляются мелкие обломки известняка, которые вместе с нерастворимыми примесями засоряют проходы между камнями. В результате потери непоглощенного  $\text{SO}_2$  в атмосферу увеличиваются, возрастает сопротивление башни прохождению газов, башню приходится останавливать на промывку, чистку и догрузку известняком. Продолжительность рабочего периода башни составляет от 7 до 12 дней. Останавливать башню следует обязательно в порядке обратном пуску, т. е. сначала надо прекратить приток газа и лишь через несколько минут остановить воду. Выключенную башню прежде всего интенсивно промывают водой, затем, не прекращая про-



мывки, через открытые люки очищают решетки, выгребая длинной кочергой мелочь и грязь, а затем вытаскивают и нижний слой камня, чтобы вызвать взаимное смещение — «встряхивание» вышележащих слоев. После чистки и промывки башню догружают известняком, снова промывают, закрывают люки и пускают в работу.

Для характеристики работы кислотной башни Гумм [2, с. 35] ввел понятие «высоты половинного поглощения». Этим термином он назвал высоту столба камня, на которой первоначальная концентрация  $\text{SO}_2$  в газе уменьшается наполовину. Кривая падения концентрации газа по высоте башни, по мнению Гумма, близка по форме к гиперболе и описывается эмпирическим показательным уравнением

$$x = a0,5^n, \text{ причем } n = H/h.$$

Здесь  $a$  — начальная концентрация  $\text{SO}_2$  в поступающих газах, %;  $h$  — высота половинного поглощения, м;  $x$  — концентрация  $\text{SO}_2$  в газах на высоте  $H$  (м) от колосниковой решетки, %.

По этой же формуле, по Гумму, можно рассчитывать потери  $\text{SO}_2$  в атмосферу с уходящими из башни газами, если принять  $H$  равной полной высоте столба известняка. Очевидно, что при прочих равных условиях и при одинаковой высоте половинного поглощения потери будут возрастать по мере уменьшения высоты камня к концу рабочего периода башни. Фактически, как показал С. А. Фотиев [30], высота половинного поглощения, в особенности в летних условиях, не остается постоянной во время работы башни, а постепенно возрастает, что должно дополнительно влиять на увеличение потерь  $\text{SO}_2$  в атмосферу и вести к сокращению рабочего периода.

Наблюдения за работой кислотных башен, проведенные кафедрой целлолозно-бумажного производства ЛТА им. С. М. Кирова [31] на ряде предприятий, показали, что фактическая форма кривой поглощения газа по высоте башни значительно отклоняется от «теоретической гиперболы», и что расчет потерь  $\text{SO}_2$  в атмосферу по эмпирической формуле, основанной на высоте половинного поглощения, приводит к цифрам, в несколько раз завышенным против фактически наблюдающихся.

Для получения более правильных цифр эмпирический коэффициент в формуле Гумма должен быть уменьшен, по крайней мере, вдвое, т. е. принят равным 0,25 вместо 0,5.

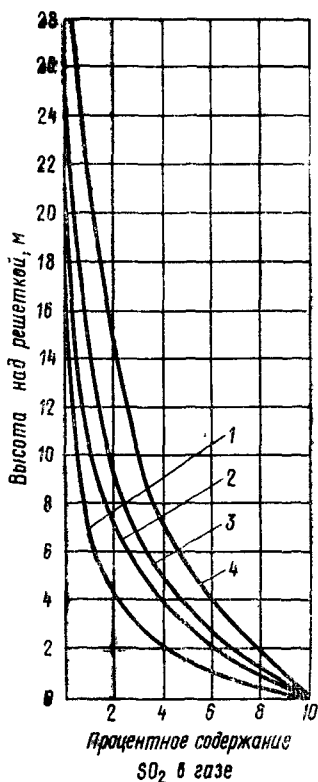
В упомянутой работе [31] для характеристики интенсивности поглощения вычислялось количество  $\text{SO}_2$ , переходящее в кислоту в  $1 \text{ м}^3$  объема башни, занимаемого известняком. На различных заводах эта величина колебалась от 4,4 до 9,3 кг/ч.

На процесс образования кислоты в башне влияет ряд факторов, в числе которых наибольшее значение имеют: температура воды, качество известняка, концентрация  $\text{SO}_2$  в газе и интенсивность орошения.

С повышением температуры воды ухудшается растворимость  $\text{SO}_2$ . Поэтому процесс образования сернистой кислоты в башне перемещается кверху. Как видно из рис. 74, чем выше

температура воды, тем менее интенсивно протекает поглощение  $\text{SO}_2$  в нижней зоне, тем больше высота половинного поглощения. Проведенные Гуммом [2, с. 35] опыты показали, что при начальной концентрации газа 10% и содержании всего  $\text{SO}_2$  в кислоте 3,5% высота половинного поглощения в зависимости от температуры изменялась таким образом:

Температура воды, °С . . . . .	5	10	12	15	18	20
Высота половинного поглощения, м . . . . .	1,55	2,80	3,25	4,05	4,85	5,50



При повышении температуры в образовании бисульфита принимают участие не только нижние слои камня, но и вышележащие слои, общая реакционная поверхность и продолжительность воздействия кислоты на известняк увеличиваются, реакция растворения известняка ускоряется и относительное содержание связанного  $\text{SO}_2$  в кислоте возрастает, а процент свободного  $\text{SO}_2$  уменьшается. Одновременно вследствие увеличения высоты половинного поглощения возрастают потери  $\text{SO}_2$  с уходящими газами, а крепость кислоты по всему  $\text{SO}_2$  снижается.

В тех же опытах получены, например, такие данные:

Температура, °С . . . . .	5	10	15	20
Концентрация $\text{SO}_2$ в уходящих газах, % . . . . .	0	0,14	0,5	3,5
Относительный процент свободного $\text{SO}_2$ в кислоте	84	72	59	

Рис. 74. Изменение характера кривых поглощения  $\text{SO}_2$  по высоте башни в зависимости от температуры воды:  
1 — 5° С; 2 — 10° С; 3 — 15° С; 4 — 20° С

Для поддержания температуры воды на постоянном, достаточно низком уровне в летних условиях многие заводы принуждены питать башни холодной водой из артезианских колодцев, если же такой воды нет, то охлаждать воду в специальных холодильных установках. На советских предприятиях получили распространение для этой цели пароэжекторные установки барометрического типа (производительность по холоду 1 250 000 кДж/ч) [32]. Установки надежно работают, обеспечивая получение в летнее время холодной воды с температурой

5—6°С, но требуют в качестве необходимого условия снабжения их паром постоянного давления (0,7—0,8 МПа). Расход пара составляет 60—70 кг на 100 000 кДж холода.

При работе в зимних условиях, при очень холодной воде и крепком газе иногда возникает опасность получения кислоты с недостатком связанного  $\text{SO}_2$ . Поэтому некоторые заводы зимой искусственно подогревают воду.

Из других факторов, которые могут влиять на температуру кислоты, следует упомянуть температуру газа и теплоту химических реакций. Повышенная температура газа, насыщенного водяными парами, может в результате их конденсации оказать заметное влияние на температуру готовой кислоты. Еще ощутительнее сказывается теплота химических реакций образования бисульфита из известняка и растворения  $\text{SO}_2$ .

Исходя из теплот реакций, указанных выше (см. параграф 4.6.1), можно подсчитать, что образование каждого процента свободного  $\text{SO}_2$  повышает температуру кислоты на 1,2°С, а каждого процента связанного  $\text{SO}_2$  — на 2,4°С.

Качество известняка, загружаемого в башни, должно удовлетворять требованиям, которые были изложены выше (см. параграф 4.2.4). Содержание  $\text{CaO}$  должно быть не менее 53%, а  $\text{MgO}$  — не более 1%. Последнее требование обусловлено тем, что растворимость известняка с увеличением содержания в нем магния ухудшается, механическая прочность уменьшается, пористость строения и склонность к шламообразованию и гипсованию увеличиваются. Однако химический анализ (в частности, на содержание  $\text{MgO}$ ) позволяет судить о поведении известняка в башне лишь относительно. Важной дополнительной характеристикой свойств известняка является растворимость в кислоте. Зимой при низкой температуре орошающей воды более пригоден легкорастворимый известняк, тогда как летом, когда содержание  $\text{CaO}$  в кислоте возрастает, удобнее применять труднорастворяющийся известняк.

Значение концентрации газа понятно из формулы растворимости  $\text{SO}_2$ , из которой следует, что растворимость прямо пропорциональна парциальному давлению  $\text{SO}_2$  в газах. Следовательно, чем выше концентрация газа, тем лучше идет растворение  $\text{SO}_2$ , тем крепче получающийся раствор двуокиси серы, тем ниже высота половинного поглощения, тем выше относительное содержание свободного  $\text{SO}_2$  в кислоте.

Количество орошающей воды оказывает непосредственное влияние на крепость кислоты и является для кислотчика основным средством регулирования ее состава, поскольку количество проходящего через башню газа практически постоянно. Как видно из рис. 75 [2, с. 39], при увеличении интенсивности орошения одновременно с уменьшением в кислоте содержания всего  $\text{SO}_2$  уменьшается и содержание  $\text{CaO}$ , причем последнее уменьшается относительно быстрее, в результате чего относительный процент растворенного  $\text{SO}_2$  возрастает. Таким

образом, слабая кислота не только абсолютно, но и относительно беднее основанием, чем кислота крепкая.

Приведенные на рис. 75 кривые позволяют подсчитать площадь сечения башни на заданную производительность. Очевидно, что суточная производительность башни ( $\text{м}^3$  кислоты в сутки)

$$Q = \frac{\pi D^2}{4} K 24,$$

где  $D$  — средний диаметр башни, м;  $K$  — расход орошающей башню воды,  $\text{м}^3/\text{ч}$  на  $1 \text{ м}^2$  площади сечения.

Предположим, что башня должна работать при температуре  $15^\circ\text{C}$  и давать в сутки  $300 \text{ м}^3$  кислоты с  $3\%$   $\text{SO}_2$  и  $1\%$   $\text{CaO}$ . Из диаграммы на рис. 75

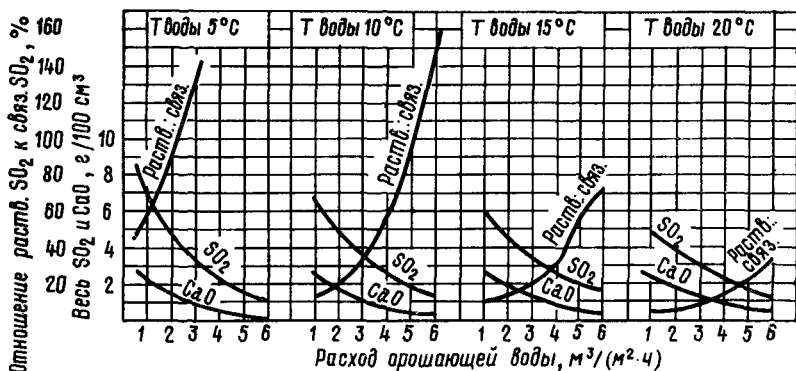


Рис. 75. Изменение состава кислоты в зависимости от интенсивности орошения

видно, что при этих условиях с  $1 \text{ м}^2$  сечения можно получить в час  $3,25 \text{ м}^3$  кислоты, или  $80 \text{ м}^3$  в сутки. Подставив соответствующие значения в приведенную выше формулу, получим

$$300 = \frac{\pi D^2}{4} 3,25 \cdot 24,$$

откуда  $D = 2,25 \text{ м}$ .

При проектировании обычно принимают суточную выработку кислоты в расчете на  $1 \text{ м}^2$  площади сечения башни  $100 \text{ м}^3$ , а на действующих заводах она колеблется в широких пределах: от  $65$  до  $120$  и даже до  $150 \text{ м}^3$ , в зависимости от температуры воды, равномерности питания, размера допускаемых потерь и главным образом качества известняка [30, 31].

### 4.6.3. Сдвоенные башни

Сдвоенные башни представляют собой систему из двух последовательно включенных кислотных башен (рис. 76). Работа их протекает по принципу противотока следующим образом. Очищенный и охлажденный газ из печей поступает в башню крепкой кислоты  $I$ , где поглощается, в зависимости от темпе-

ратуры воды, 75—90% поступающего  $\text{SO}_2$ . Остатки непоглощенного в первой башне газа по вертикальному стояку опускаются вниз и направляются для окончательного поглощения в башню слабой кислоты II, из которой отработанные газы отводятся в атмосферу. Вода поступает в башню II и, поглощая поднимающийся ей навстречу слабый газ, образует так называемую полукислоту, которая собирается в предназначенном для нее резервуаре, установленном на первом этаже. Полу-кислоту перекачивают насосом для орошения башни I, в которой при встрече с крепким газом она превращается в готовую сырую кислоту заданной крепости. Через каждые 1—2 дня направление потока газа и жидкости меняют так, что башня I начинает работать, как башня II и т. д. Башню, работающую, как башня II, при каждом переключении догружают известняком на ходу, благодаря чему высота столба известняка в башнях практически остается на одном уровне. Трубопроводы для газа, воды и полукислоты снабжаются трехходовыми кранами, обеспечивающими легкое и быстрое переключение.

Сдвоенные башни обычно строят из железобетона, но, конечно, и деревянные башни могут работать по сдвоенной системе с таким же успехом.

Преимущества работы на сдвоенных башнях обусловлены рядом обстоятельств. Прежде всего вдвое увеличенная общая высота столба известняка позволяет существенно сократить потери непоглощенного  $\text{SO}_2$  в атмосферу: даже в летних условиях эти потери, как правило, не превышают 1% от общего количества  $\text{SO}_2$ , а зимой, при работе на холодной воде, иногда практически вовсе отсутствуют [33]. Возможность догрузки камня во время работы, обеспечивающая неизменную высоту столба известняка, делает работу башен непрерывной и более равномерной. В связи с этим отпадает необходимость иметь запасные башни, так как в кратковременные и относительно редкие периоды чистки можно вести работу на одной башне с некоторым увеличением потерь. Останавливаются башни на чистку, как правило, через 14—15 дней. Направляя часть крепкого газа в башню слабой кислоты или часть полукислоты в среднюю часть башни крепкой кислоты, можно несколько понизить возрастающее при теплой воде содержание

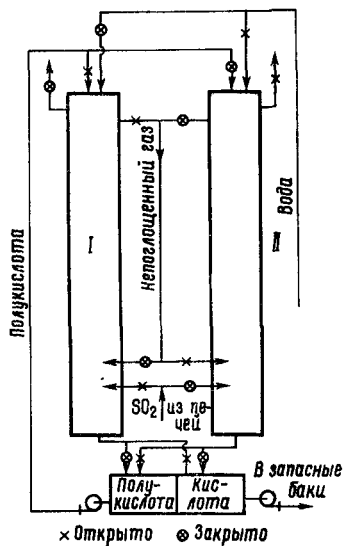


Рис. 76. Схема работы сдвоенных башен

CaO. Таким образом, сдвоенные башни дают некоторую возможность регулирования состава кислоты.

Одной пары башен обычно достаточно для завода производительностью 150—200 т целлюлозы в сутки. Нормальной выработкой в сутки в расчете на 1 м<sup>2</sup> площади среднего сечения башни считают 150 м<sup>3</sup> кислоты обычного состава; при благоприятных условиях работы указанная производительность может быть значительно увеличена (до 250 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup> в сутки и больше).

Сдвоенные башни установлены на многих отечественных заводах. Размеры башен на одном из заводов: общая высота 39 м, высота столба известняка 32 м, внутренний диаметр наверху 3,2 м, внизу (над колосниками) 3,4 м. Башни на другом заводе имеют общую высоту 37 м, высота столба

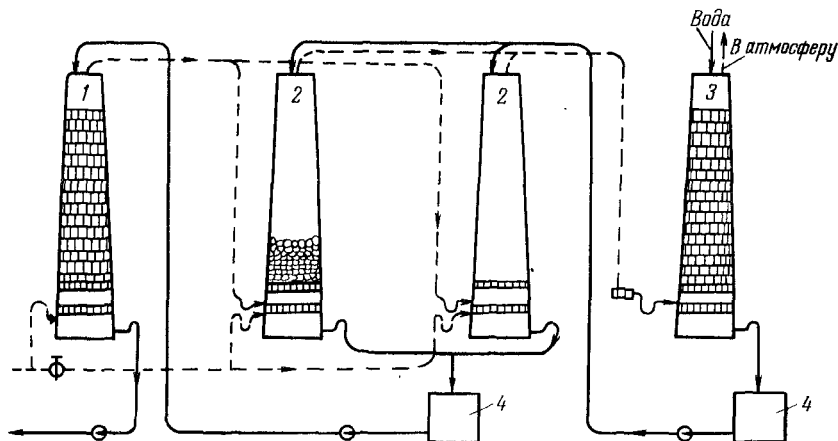


Рис. 77. Схема трехбашенной установки:

1 — абсорбер для дополнительного упрочнения сырой сульфитной кислоты; 2 — башни крепкой кислоты с известняком; 3 — башня слабой кислоты с инертной насадкой; 4 — сборники кислоты и полукислоты

известняка 22 м, внутренний диаметр наверху 2,9 м, внизу 3,03 м. Решеток две: первая на высоте 4,9 м, вторая на высоте 10,7 м от дна. Пространство между этими решетками заполнено деревянными шашками. Стекая по ним, готовая кислота поглощает некоторое добавочное количество SO<sub>2</sub>, вследствие чего содержание свободного SO<sub>2</sub> в ней увеличивается.

При работе по сдвоенной системе полукислота во второй башне обычно содержит не более 0,5—0,6% всего SO<sub>2</sub> и минимальное количество основания. Известняк в башне слабой кислоты почти не принимает участия в реакциях. Отсюда является мысль снабдить эту башню инертной насадкой и постоянно вырабатывать на ней полукислоту без основания, которую можно передавать на две параллельно работающие башни крепкой кислоты с известняком, поочередно через определенные промежутки времени (3—4 дня) останавливаемые на догрузку. Такая трехбашенная система работы успешно осуществлена на одном из отечественных заводов (рис. 77). Схема дополнена еще четвертой башней — абсорбером с инертной насадкой для упрочне-

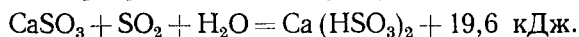
ния сырой кислоты, полученной в башнях с известняком, за счет повышения в ней содержания свободного  $\text{SO}_2$ . Концентрация  $\text{SO}_2$  в газе перед абсорбером составляет 12—13% перед башнями с известняком 11—12% и перед башней слабой кислоты 1—1,5%. Полуокислота представляет собой водный раствор  $\text{SO}_2$  концентрацией 0,2—0,3% и не содержит взвешенных примесей, что исключает забивание распределительных sprays в башнях с известняком [4, с. 223].

#### 4.6.4. Известковомолочный способ

При известковомолочном способе приготовления кислоты на кальциевом основании сернистый газ вводят для поглощения в известковое молоко. Поскольку поглощение в абсорбционном аппарате протекает всегда по принципу противотока, сначала образуется нерастворимый моносulfит кальция:



который затем превращается в бисульфит:



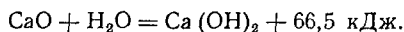
По окончании образования бисульфита, когда раствор становится прозрачным, происходит растворение  $\text{SO}_2$  и образование избыточной сернистой кислоты. Такая ступенчатость процесса характерна для известковомолочного способа.

Известковомолочный способ появился почти в одно время с башенным и довольно долго успешно с ним конкурировал. Вытеснение известковомолочных установок началось после появления сдвоенных башен, но и сейчас еще на многих зарубежных, в частности американских, предприятиях работают разнообразного типа известковомолочные абсорбционные аппараты.

Известковое молоко готовится из негашеной обожженной извести. Качество извести оценивается по содержанию в ней активной  $\text{CaO}$ , которое должно составлять не менее 85%. Содержание  $\text{MgO}$  желательно, так как моносulfит магния растворяется в воде лучше, чем моносulfит кальция. Возможность использования доломитизированной извести является существенным преимуществом известковомолочного способа перед башенным [34].

Приготовление известкового молока складывается из трех операций: гашения извести небольшим объемом воды, разбавления полученного теста до нужной концентрации и очистки полученного известкового молока.

Гашение сопровождается выделением большого количества тепла:



Доломитизированная известь гасится труднее, и в этом случае обязательно применение теплой воды. Для гашения извести применяют горизонтальные барабанные гасители и вертикальные мешалки. Барабанный гаситель представляет собой полый железный барабан, вращающийся на роликах с частотой 3—5 об/мин. Известь, предварительно измельченную в дробилке на куски размером 20—30 мм, непрерывно подают через питатель с одного конца барабана; с того же конца поступает вода. Укрепленные в конце барабана ситчатые гребки поднимают со дна нерастворившиеся куски недопада, камни, крупный песок и выбрасывают их на наклонный желоб, вставленный одним

концом в горловину. Аппараты строят диаметром от 1000 до 1500 мм и длиной от 4000 до 7500 мм; производительность их от 20 до 60 т извести в сутки, мощность привода от 1,5 до 3,5 кВт.

Для очистки молока от песка и мелких камней устанавливают грязеловушки, или классификаторы, применяемые в каустизационных отделах сульфатцеллюлозных заводов. Грязеловушка представляет собой железную ванну, разделенную по длине на несколько отделений. В каждом отделении вращаются две лопасти, насаженные на общем валу: одна, узкая, перемещивает молоко, а вторая, широкая, выгребает оседающие на дно примеси и перебрасывает грязь в соседнее отделение навстречу движению молока. Из последнего отделения грязь удаляется вращающимся наклонным шнеком. Производительность грязеловушек от 50 до 75 т извести в сутки.

Вместо грязеловушки (или дополнительно к ней) разбавленное известковое молоко иногда пропускают через фильтрующий барабан, обтянутый мелкой сеткой, или через наклонную сетку с отверстиями около 0,1 мм (пропускная способность 30—40 м<sup>3</sup> молока в час с 1 м<sup>2</sup> сетки). Для очистки известкового молока могут быть использованы и центробежные очистители.

Концентрация приготовляемого известкового молока должна соответствовать заданному содержанию СаО в кислоте, обычно не превышающему 1—1,2%, что соответствует плотности кислоты 1,009—1,011 г/см<sup>3</sup> при 15°С.

Для приготовления кислоты по известкомолочному способу наиболее пригодны барботажные колонны с ситчатыми тарелками провальной конструкции которых была разработана И. Н. Кузьминых [35]. Колонна (рис. 78) представляет собой цилиндр из кислотоупорной стали диаметром 0,9—1,5 м и высотой 9—10 м, в двух средних рабочих царгах которого на расстоянии 250 мм друг от друга прикреплены 20 ситчатых тарелок с отверстиями диаметром 6 мм и шагом между ними 12 мм. Живое сечение тарелки составляет 20%, а гидравлическое сопротивление в рабочем состоянии 400—500 Па. Колонна состоит из четырех царг, скрепленных болтами. Верхняя, полусферическая, и нижняя, коническая, крышки также крепятся на болтах к телу колонки. Колонка может быть изготовлена и из черного металла с гуммированным покрытием, но тарелки всегда изготавливаются из кислотостойкой листовой стали преимущественно марки Х17Н13М2Т.

Рис. 78. Барботажная колонка с ситчатыми провальными тарелками:

- 1 — верхняя крышка; 2 — верхняя царга;
- 3 и 4 — рабочие царги с 10 тарелками каждая;
- 5 — нижняя царга; 6 — тарелки

метром 0,9—1,5 м и высотой 9—10 м, в двух средних рабочих царгах которого на расстоянии 250 мм друг от друга прикреплены 20 ситчатых тарелок с отверстиями диаметром 6 мм и шагом между ними 12 мм. Живое сечение тарелки составляет 20%, а гидравлическое сопротивление в рабочем состоянии 400—500 Па. Колонна состоит из четырех царг, скрепленных болтами. Верхняя, полусферическая, и нижняя, коническая, крышки также крепятся на болтах к телу колонки. Колонка может быть изготовлена и из черного металла с гуммированным покрытием, но тарелки всегда изготавливаются из кислотостойкой листовой стали преимущественно марки Х17Н13М2Т.



Известковое молоко подается на верхнюю тарелку и стекает вниз с тарелки на тарелку, проходя через отверстия в виде «дождя», а навстречу ему через те же отверстия пробивается газ, преодолевая сопротивление слоя жидкости на тарелках. Скорость газа в свободном сечении колонны составляет 0,8—0,9 м/с, что соответствует пенному режиму малой интенсивности. Общее сопротивление колонны колеблется в пределах от 7500 до 11000 Па. Выработка кислоты в расчете на 1 м<sup>2</sup> площади сечения составляет 1200—1500 м<sup>3</sup> в сутки, иными словами интенсивность орошения достигает 50—60 м<sup>3</sup>/(ч·м<sup>2</sup>).

Если принять высоту слоя жидкости на каждой тарелке 50 мм и производительность 50 м<sup>3</sup>/ч на 1 м<sup>2</sup>, получим, что при 20 тарелках жидкость должна находиться на них в течение  $\frac{20 \cdot 0,05}{50} \cdot 3600 = 72$  с. Этого

времени достаточно, чтобы практически достичь состояния равновесия между фазами [35].

На рис. 79 показано изменение состава кислоты при прохождении по тарелкам. Как видно, на верхних семи тарелках образуется только моносульфит (кривые всего и связанного SO<sub>2</sub> совпадают); на тарелках 9—12 завершается процесс образования бисульфита, а далее происходит только растворение SO<sub>2</sub>.

Повышение температуры кислоты при известкомолочном способе происходит в большей степени, чем при башенном, вследствие того, что теплота реакции образования бисульфита из гидрата окиси кальция больше, чем из известняка, и теоретическое повышение температуры на каждый процент связанного SO<sub>2</sub> составляет здесь 4,5° С вместо 2,4° С.

В прежнее время на некоторых советских заводах для приготовления кислоты по известкомолочному способу использовались деревянные башни конструкции О. К. Гиллера, высотой 12—15 м, прямоугольного и круглого сечения [1, с. 233], однако из-за своей громоздкости и некоторых эксплуатационных недостатков они вышли из употребления. На американских сульфитцеллюлозных заводах пользуется распространением система из двух последовательно работающих барботирующих абсорберов, из которых каждый снабжен четырьмя колпачковыми тарелками. Время от времени переключают подвод молока и газа в абсорберы, что способствует самоочистке их от шлама [36, с. 293].

Работа известкомолочных аппаратов в основном зависит от тех же факторов, что и работа башни с известняком. Понижение температуры известкового молока и повышение концен-

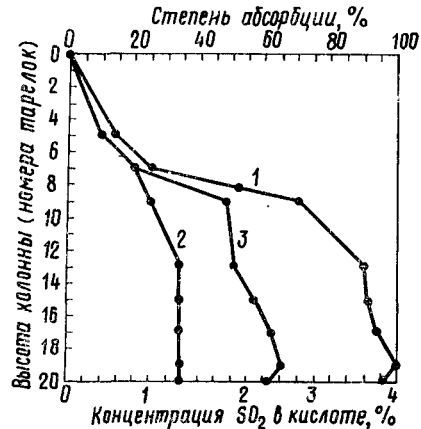


Рис. 79. Изменение состава кислоты при прохождении через колонку:

1 — степень абсорбции SO<sub>2</sub>, % от общего количества; 2 — концентрация связанного SO<sub>2</sub> в кислоте, %; 3 — концентрация всего SO<sub>2</sub> в кислоте, %

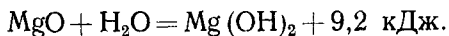
трации газа оказывают столь же благоприятное влияние на процесс, как и при работе башни.

Известковомолочные аппараты обычно легко засоряются осадками моносульфита и гидроокиси кальция. Устранить этот недостаток можно применением к известковомолочным системам принципа спаренной работы, с частым переключением аппаратов, в результате чего достигается «самоочищение» аппаратов от отложений моносульфита. К недостаткам известковомолочного способа следует отнести необходимость установки мощных вентиляторов для просасывания газа.

#### 4.6.5. Приготовление кислоты на магниевом основании

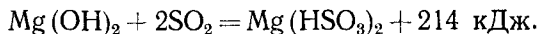
Сырьем для приготовления кислоты на магниевом основании служит окись магния, чаще всего в виде так называемого каустического магнезита. Технология приготовления кислоты аналогична известковомолочному способу: окись магния гасится в магнезиальное молоко и последнее насыщается сернистым газом в абсорбционных аппаратах.

При гашении окиси магния, как и при гашении извести, развивается тепло, но в значительно меньшем количестве:



Окись магния, даже в виде каустического магнезита, гасится водой гораздо труднее, чем известь: чтобы добиться степени гидратации ее порядка 75—85%, требуется вести гашение в течение 4—6 ч при температуре 95—100°С [4, с. 217]. Образующаяся гидроокись магния плохо растворима в воде (0,043 г на 100 мл при 20°С) и при разбавлении образует суспензию — магнезиальное молоко, которое очищают на сетчатых барабанах или в центробежных очистителях.

Реакция гидроокиси магния с двуокисью серы с образованием бисульфита идет по уравнению



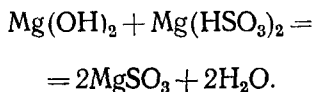
В реальных условиях, как и при работе по известковомолочному способу, реакция происходит в два этапа: сначала образуется моносульфит магния, а затем бисульфит.

За счет тепла этой реакции температура кислоты возрастает на 4°С на каждый процент образующегося связанного SO<sub>2</sub>.

Для поглощения SO<sub>2</sub> магнезиальным молоком применяются такие же барботажные колонки, что и для работы по известковомолочному способу. Общая схема установки для приготовления кислоты на магниевом основании показана на рис. 80 [12, с. 132].

Окись магния из бункера 1 через тарельчатый питатель поступает в мешалку-смеситель 2, где она смешивается с подогретой кислой водой с получением суспензии концентрацией 200—

250 г/л MgO при температуре около 50° С. Для очистки от случайных загрязнений суспензия MgO перекачивается через сетчатый фильтр 3 в три последовательно и непрерывно работающие мешалки-гасители 4. В первую мешалку через регулятор подается пар давлением 0,2—0,3 МПа для подогрева суспензии до 100° С. Далее подогретая суспензия самотеком перетекает из мешалки в мешалку; продолжительность пребывания ее в гасителях составляет около 5 ч. За это время реакция гидратации завершается примерно на 80%. При выходе из последней мешалки магниезиальное молоко разбавляют до концентрации около 10 г/л MgO и перекачивают в запасную мешалку-реактор 5, где оно смешивается с избытком оборотной сырой кислоты и полукислоты из барботажных колонок. При этом происходит реакция



Таким образом, в мешалке-реакторе находится смесь гидроксида и моносульфита

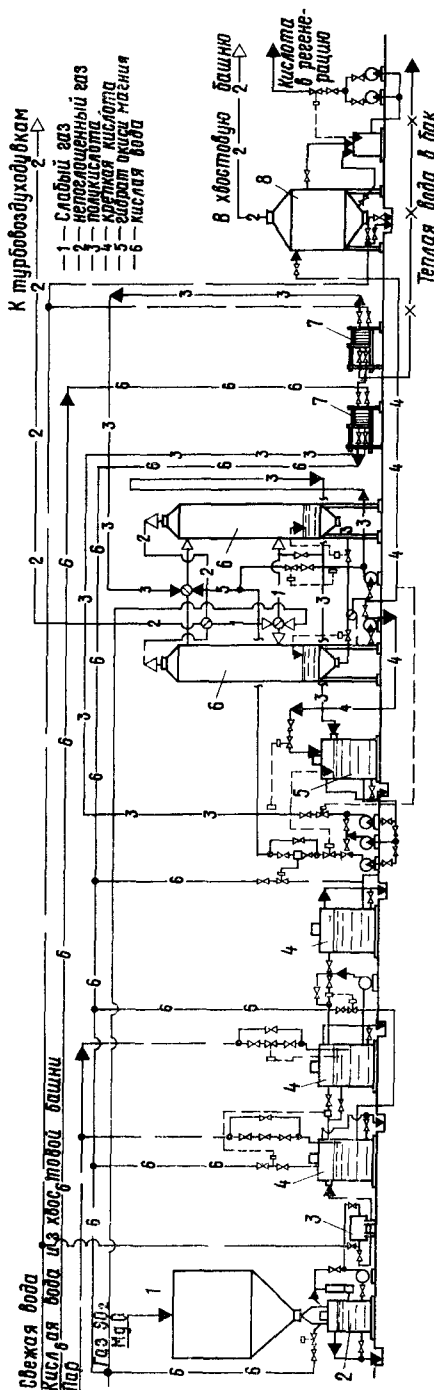


Рис 80 Схема приготовления сырой кислоты на магниевом основании:  
1 — бункер для окиси магния, 2 — мешалка смеситель, 3 — фильтры, 4 — мешалки-гасители, 5 — мешалка-реактор, 6 — мешалка-реактор, 6 — мешалка-реактор, 6 — барботажные колонки, 7 — пластинчатые теплообменники, 8 — отстойник

магния, концентрация  $MgO$  в которой эквивалентна концентрации связанного  $SO_2$  в готовой кислоте.

Эту смесь в виде суспензии подают для насыщения сернистым газом в две барботажные колонки 6, работающие последовательно по принципу сдвоенных башен. Время от времени колонки переключают с помощью трехходовых вентилей, что способствует растворению накапливающегося шлама. «Полукислоту», содержащую главным образом моносульфит, при перекачке из одной колонки в другую охлаждают в пластинчатых теплообменниках 7, подогревая за счет этого тепла свежую и кислую воду. Готовая сырая сульфитная кислота поступает на хранение в отстойник 8.

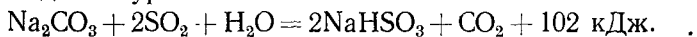
Условия равновесия в системе  $MgO-SO_2-H_2O$  были представлены на рис. 53, *д* и *е*. При одинаковых условиях поглощения и при эквивалентном содержании основания кислота на магниевом основании имеет тот же состав по содержанию всего и связанного  $SO_2$ , что и кислота на кальциевом основании.

Если кислота на магниевом основании готовится в цикле регенерации окиси магния и серы из отработанных варочных щелоков, то для поглощения  $SO_2$  из дымовых газов магниальным молоком с успехом используются скрубберы Вентури (см. главу 8). В последнее время для приготовления кислоты на магниевом основании начинают применять турбулентные скрубберы с подвижной насадкой (см. параграф 4.6.6). Насадочные абсорберы для этой цели практически непригодны из-за недостаточного времени реакции и засорения насадки осадками гидроокиси и моносульфита магния.

#### 4.6.6. Приготовление кислоты на натриевом и аммониевом основаниях

Как указывалось, сырьем для приготовления кислоты на натриевом основании является преимущественно кальцинированная сода, которая хранится в сухом виде или в виде насыщенного раствора. На отечественных предприятиях частично используется еще содопоташная смесь. Едкий натр не применяется, так как стоимость его примерно в 3 раза выше, чем соды.

При сухом способе хранения концентрированный раствор соды или содопоташной смеси готовят на складе в гидродробителях [37] или в барабанных гасителях, обычно применяя при этом теплую воду во избежание образования кристаллогидратов. Полученный раствор концентрацией 250—300 г/л  $Na_2CO_3$  фильтруют и хранят в запасном баке; отсюда его подают на разводку в расходный бак, где, добавляя холодную воду, концентрацию доводят примерно до 20 г/л  $Na_2CO_3$  соответственно желаемому содержанию основания в кислоте. Этот раствор подается в абсорберы для поглощения сернистого газа. Реакция идет по уравнению



Температура теоретически повышается на  $1,9^\circ C$  на каждый процент связанного  $SO_2$  в кислоте. Количество подаваемого

в абсорбер содового раствора регулируется регулятором соотношения в соответствии с количеством поступающего газа. Надо иметь в виду, что содержание связанного  $\text{SO}_2$  в кислоте не зависит от количественного соотношения раствора и газа, но содержание свободного  $\text{SO}_2$  будет падать при относительном избытке раствора, а при его недостатке будут возрастать потери непоглощенного  $\text{SO}_2$ .

В качестве абсорбционных аппаратов при приготовлении кислоты на натриевом основании чаще всего используют насадочные абсорберы. В виде насадки обычно применяются керамические кольца Рашига различных размеров, от  $50 \times 50$  до  $150 \times 150$  мм. Мелкие кольца имеют большую поверхность контакта в  $1 \text{ м}^3$  объема, но создают большее сопротивление проходу газа.

Насадочные абсорберы, как известно, в зависимости от скорости газа и плотности орошения, могут работать в различных режимах: пленочном, промежуточном, турбулентном, а после достижения точки инверсии фаз — в режиме эмульгирования, отличающемся наибольшей интенсивностью массопередачи. В пленочном режиме работают кислотные башни с известняком; при этом режиме поверхность насадки может быть не полностью покрыта жидкостью. Условие смачивания всей насадки выражается эмпирическим уравнением [27, с. 310]

$$q_{\text{см}} = af,$$

где  $q_{\text{см}}$  — интенсивность орошения,  $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ;  $f$  — удельная поверхность насадки,  $\text{м}^2/\text{м}^3$  объема;  $a$  — эмпирический коэффициент равный 0,1—0,2.

Например, для колец Рашига размером  $50 \times 50$  мм, для которых  $f = 87,5 \text{ м}^2/\text{м}^3$ , если принять  $a = 0,15$ , получим  $q_{\text{см}} = 0,15 \cdot 87,5 = 13,1 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ .

Фактическую интенсивность орошения для насадочных абсорберов при приготовлении кислоты на натриевом и аммониевом основаниях принимают от 25 до  $100 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ , что соответствует работе в промежуточном или турбулентном режиме. Скорость газа в свободном сечении принимают равной 0,5—0,9 от скорости, соответствующей точке инверсии фаз, или примерно 0,6—1,5 м/с. Высота насадки из колец Рашига  $50 \times 50$  мм обычно составляет от 10 до 20 м.

При замене на действующих сульфитцеллюлозных заводах кальциевого основания натриевым в качестве насадочных абсорберов часто используют кислотные башни, устраивая в них несколько ярусов насадки из крупных колец Рашига.

Кроме насадочных для получения кислоты на натриевом основании применяют барботажные и турбулентные абсорберы. Барботажные колонки могут использоваться того же типа, что и для приготовления кислоты на кальциевом и магниевом основании, но число тарелок в них уменьшают до 5—8, так как твердая фаза в этом случае отсутствует и реакция происходит быстро. Барботажные абсорберы могут работать в пенном режиме и даже в режиме «захлебывания» при скоростях газа в свободном сечении 1—1,5 м/с и удельной интенсивности орошения  $50$ — $60 \text{ м}^3/\text{ч}$  на  $1 \text{ м}^2$  площади тарелки.

Методики и примеры расчета насадочных и барботажных абсорберов можно найти в специальной литературе [4, с. 224; 12, с. 169; 27, с. 310 и 324]. Диаграммы равновесия для системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  были получены в лаборатории кафедры целлюлозно-бумажного производства ЛТА Т. Н. Орловой

[см. 12, с. 143]. На рис. 81 изображены такие диаграммы для температур 15, 25 и 35° С. Поскольку растворимость бисульфита натрия в воде не зависит от наличия SO<sub>2</sub> в газовой фазе, ограничительная кривая для растворов, насыщенных по сульфиту, на диаграммах отсутствует (совпадает с осью абсцисс).

Турбулентные абсорберы с подвижной насадкой появились относительно недавно [38]. Абсорбер (рис. 82) представляет собой башню, разделенную решетками на несколько отделений, в каждом из которых в качестве насадки загружены полые полипропиленовые шарики диаметром 38 мм. Во время работы

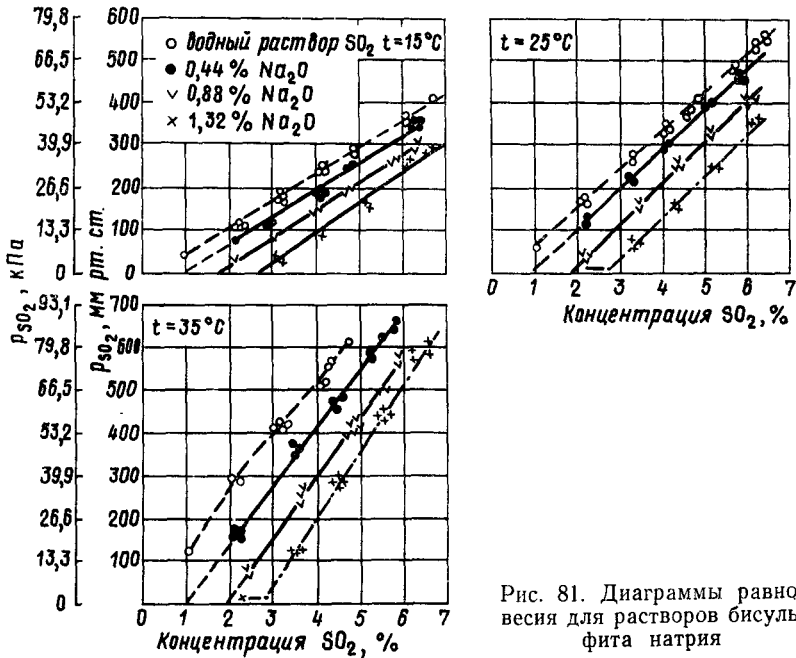


Рис. 81. Диаграммы равновесия для растворов бисульфита натрия

шарики подбрасываются током газа. Такая насадка создает незначительное сопротивление проходу газа и жидкости и способствует хорошему контакту фаз. При выработке около 1000 м<sup>3</sup> кислоты в сутки необходим абсорбер высотой 6 м и диаметром 0,6 м. Общая высота насадки, разделенной на четыре зоны, составляет 4,8 м, общий объем 0,45 м<sup>3</sup>.

Одним из неприятных эксплуатационных затруднений при получении кислоты на натриевом основании является выпадение в трубопроводах и насосах для содового раствора осадков карбоната кальция, образующегося из солей жесткости воды. При работе на содопotaшной смеси в этих осадках обнаруживается гипс. Для борьбы с осадками применяют периодическую промывку содовых трубопроводов сырой сульфитной кислотой, или систематически примешивают часть кислоты к содовому рас-

твору перед подачей в абсорберы. Последний способ предпочтительнее, так как он в значительной мере предупреждает выпадение осадков.

Для приготовления кислоты на аммониевом основании употребляют аммиачную воду, содержащую 27—33%  $\text{NH}_3$ , которую перед подачей в абсорбционные аппараты разводят холодной водой до нужной концентрации.

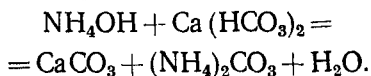
Взаимодействие двуокиси серы с гидроксидом аммония с образованием бисульфита протекает по уравнению



Повышение температуры кислоты теоретически составляет  $3,8^\circ\text{C}$  на каждый процент связанного  $\text{SO}_2$ .

Номограммы растворимости двуокиси серы в растворах бисульфита аммония, по данным Марринера и Уитни [39], показаны на рис. 83, а—г для температур 4,5; 10; 18 и  $25^\circ\text{C}$ .

При разводке аммиака, как и при разводке соды, иногда выпадает осадок карбоната кальция, образующийся за счет солей временной жесткости воды:



Для борьбы с этим явлением поглощение сернистого газа аммиачной водой ведут под двум вариантам. По первому варианту в абсорбер подают раствор аммиака, концентрация  $\text{NH}_4\text{OH}$  в котором

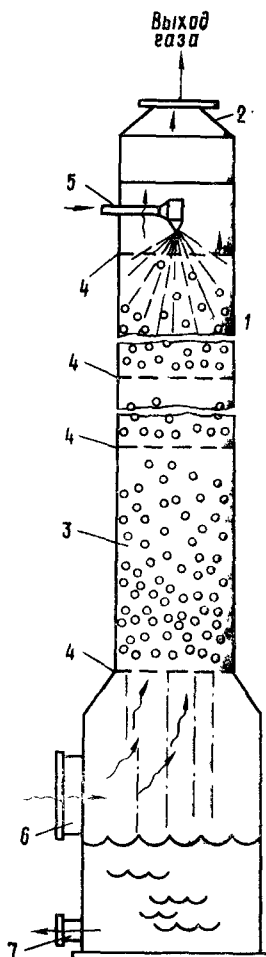


Рис. 82. Турбулентный абсорбер с подвижной насадкой:

1 — корпус; 2 — крышка; 3 — полипропиленовые шарики; 4 — решетки; 5 — подвод раствора; 6 — ввод газа; 7 — отвод готовой кислоты

примерно в 2 раза больше концентрации, соответствующей содержанию аммониевого основания в готовой кислоте. С целью уменьшения потерь аммиака вследствие «отдувания» его из раствора отработанными газами, уходящими в атмосферу, аммиачную воду подают не на верх абсорбера, а примерно на половине его высоты; на верх абсорбера подают воду в таком количестве, чтобы снизить концентрацию аммиака в готовой

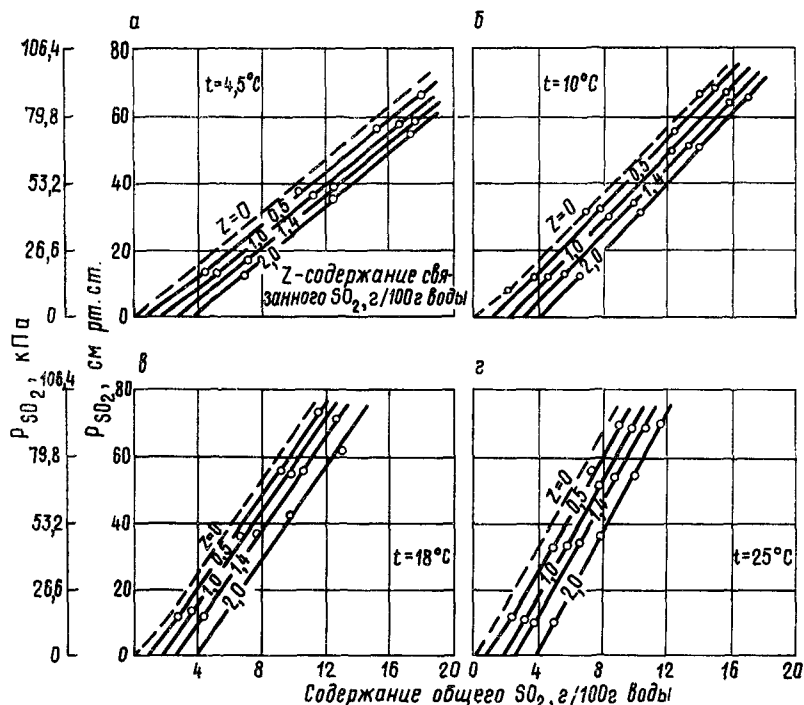


Рис. 83. Диаграмма равновесия  $\text{SO}_2$  с растворами бисульфита аммония

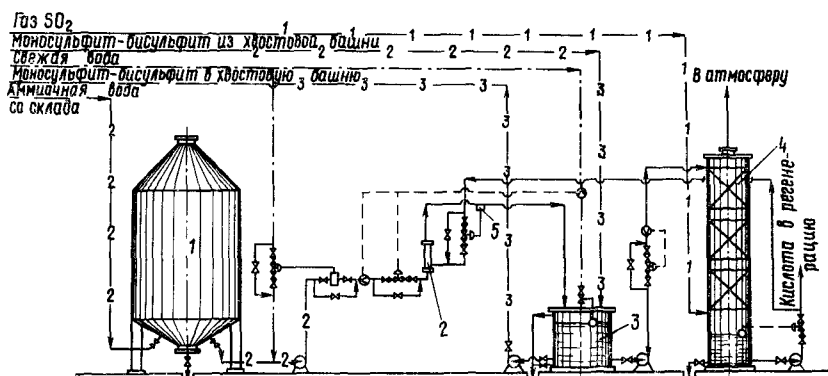


Рис. 84. Схема приготовления кислоты на аммониевом основании:  
 1 — бак аммиачной воды; 2 — смеситель; 3 — бак рабочего раствора  $\text{NH}_4\text{OH} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ; 4 — абсорбер; 5 — регулирующий pH-метр



кислоте до необходимого уровня. Наиболее удобно работать по такой схеме при наличии двух последовательно работающих абсорберов: во втором по ходу газа готовить полуокислоту в виде водного раствора  $\text{SO}_2$ , а затем, добавив к полуокислоте раствор аммиака, подавать эту смесь на абсорбер крепкой кислоты.

По второму варианту аммиачная вода перед подачей в абсорбер смешивается в смесителе или мешалке с таким количеством готовой кислоты (обычно 10—15%), чтобы рН смеси был в пределах 4—5,7, ибо при более высоком рН наблюдается выпадение осадков [40]. Общая схема работы по второму варианту показана на рис. 84.

Для получения кислоты на аммониевом основании применяют насадочные и барботажные абсорберы того же типа, что и при приготовлении кислоты на натриевом основании.

#### **4.6.7. Приготовление кислоты с основанием смешанного состава**

Многие отечественные предприятия в настоящее время применяют для варки сульфитной целлюлозы кислоту, содержащую основание смешанного состава, главным образом натриево-кальциевое или аммониево-кальциевое. Эквивалентное соотношение количеств катионов в составе основания колеблется в обе стороны от 30 : 70 до 70 : 30%.

Кислоту со «смешанным» основанием, очевидно, можно готовить раздельным способом, т. е. отдельно готовить, например, в башне с известняком кислоту на кальциевом основании и в насадочном абсорбере кислоту на натриевом или аммониевом основании и затем смешивать эти две кислоты в нужном соотношении. Эта схема удобна при постоянном соотношении катионов в составе основания, но, конечно, требует установки соответствующего оборудования для отдельного приготовления кислоты на растворимом основании [41].

Если завод, работавший с кислотой на кальциевом основании, переходит на работу с кислотой на смешанном основании, то наиболее просто такой переход осуществляется при известкомолочном способе. В этом случае не нужно никакого дополнительного оборудования, необходимое количество соды или аммиачной воды вводится в известковое молоко, а дозировка извести соответственно уменьшается [42]. Поскольку условия равновесия в растворах бисульфитов кальция, натрия и аммония практически не отличаются, то при одинаковых условиях поглощения (температуре, концентрации  $\text{SO}_2$  в газе и т. п.) и эквивалентном общем содержании основания в кислоте состав ее не изменяется.

Если кислота готовится в башне с известняком, переход на работу со смешанным основанием несколько сложнее, но также

вполне возможен без установки дополнительной абсорбционной аппаратуры. В этом случае раствор соды или аммиака необходимого состава подается в башню для орошения столба известняка вместо воды. В табл. 21 представлен общий ход происходящих в башне процессов при орошении известняка раствором соды, по данным производственных наблюдений на одном из предприятий [43].

Таблица 21

Высота от верха столба известняка, м	Состав раствора (кислоты)			рН раствора (кислоты)	Компоненты раствора (кислоты)
	Основание (Na <sub>2</sub> O + CaO), % связанного SO <sub>2</sub>	Весь SO <sub>2</sub> , %	Свободный SO <sub>2</sub> , %		
5	0,55	0,25	Нет	10	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
10	0,50	0,48	»	9	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
15	0,44	0,86	0,42	4,5	NaHSO <sub>3</sub>
20	0,45	1,27	0,82	3,4	NaHSO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
25	0,65	2,38	1,73	1,6	NaHSO <sub>3</sub> + Ca(HSO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
30 *	1,12	3,70	2,58	1,4	То же

\* На уровне колосниковой решетки.

Из данных таблицы видно, что в верхней части башни образуется моносульфит натрия, затем бисульфит и лишь в средней части появляется свободная сернистая кислота, которая в нижней части башни растворяет известняк и в растворе появляется бисульфит кальция.

На рис. 85 процесс образования всего и связанного SO<sub>2</sub> по высоте башни при орошении известняка водой и содовым раствором показан графически. Для примера принято, что концентрация натриевого основания в содовом растворе эквивалентна 0,5% связанного SO<sub>2</sub>. Горизонтальный отрезок *a* на обеих диаграммах выражает концентрацию растворенного SO<sub>2</sub>, минимально необходимую для начала растворения известняка. По сравнению с приготовлением кислоты на кальциевом основании (рис. 85, *a*) начало зоны растворения известняка при работе на смешанном основании (рис. 85, *б*) смещается вниз по столбу известняка в тем большей степени, чем выше концентрация содового раствора. Суммарное содержание связанного SO<sub>2</sub> в готовой кислоте остается таким же, как и при получении кислоты на кальциевом основании. Это правило будет соблюдаться при условии сохранения постоянными всех условий поглощения, в том числе концентрации SO<sub>2</sub> в газе и температуры кислоты.

Основное достоинство схемы получения кислоты со смешанным основанием путем орошения столба известняка раствором

соды или аммиака состоит в ее гибкости: соотношение между кальциевым и растворимым основанием можно менять в широких пределах и в любой момент, изменяя концентрацию соды или аммиака в орошающем камень растворе. Но эту схему не следует применять при использовании в качестве сырья содопотошной смеси, которая содержит заметные количества растворимых сульфатов, вызывающих гипсацию известняка.

Приготовление кислоты на смешанном натриево-магниевом или аммониево-магниевом основании не вызывает никаких за-

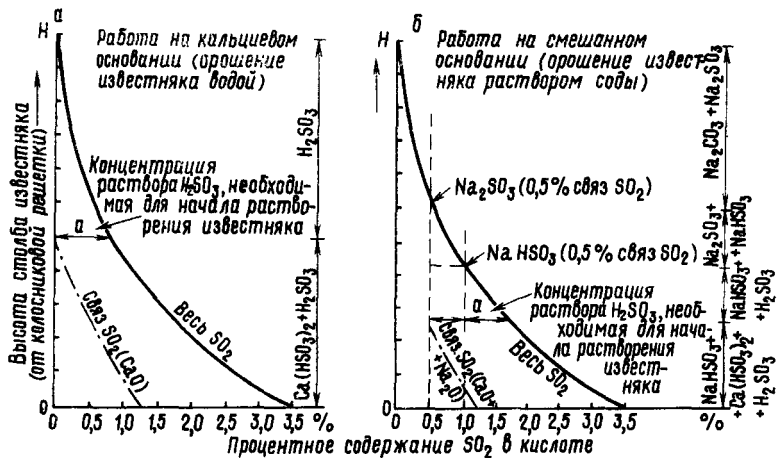


Рис. 85. Ход процесса образования всего и связанного  $\text{SO}_2$  по высоте башни при орошении известняка:  
а — водой; б — содовым раствором

труднений: в этом случае, как при известковомолочном способе, раствор соды или аммиака добавляют к магниевому молоку, уменьшая соответственно количество подвергаемой гашению окиси магния.

#### 4.6.8. Материальный и тепловой балансы абсорбера

Для того чтобы лучше уяснить процессы, происходящие при приготовлении сырой сульфитной кислоты, рассчитаем примерные материальный и тепловой балансы насадочного абсорбера для получения в сутки  $2500 \text{ м}^3$  кислоты на натриевом основании, содержащей 3,8% всего  $\text{SO}_2$  и 1,3% связанного  $\text{SO}_2$ . Насадка из колец Рашига размером  $50 \times 50$  мм орошается раствором кальцинированной соды, имеющим температуру  $15^\circ \text{C}$ . Газ, поступающий в абсорбер, содержит 12%  $\text{SO}_2$  по объему, полностью насыщен водяными парами и имеет температуру  $30^\circ \text{C}$ . Расчет будем вести на 1 ч работы.

В час вырабатывается  $2500 : 24 = 104 \text{ м}^3$  кислоты. Примем ее плотность равной  $1,04 \text{ г/см}^3$ ; тогда масса кислоты составит  $104 \cdot 1,04 \cdot 1000 = 108\,160 \text{ кг/ч}$ . Масса всего  $\text{SO}_2$  в кислоте (напоминаем, что %  $\text{SO}_2$  означает г/100 мл, а не г/100 г) будет равна  $3,8 : 100 \cdot 108\,160 = 4070 \text{ кг/ч}$ , а связанного  $\text{SO}_2$

1,3 : 100 · 104 000 = 1355 кг/ч. Масса бисульфита натрия в собственных единицах (мол. масса  $\text{NaHSO}_3 = 104$ ) составит

$$1355 \cdot \frac{2 \cdot 104}{64} = 4390 \text{ кг/ч.}$$

Масса  $\text{SO}_2$  в бисульфите равна  $4390 \cdot 64 : 104 = 2710$  кг/ч. Массу растворенного  $\text{SO}_2$  в кислоте найдем  $4070 - 2710 = 1360$  кг/ч.

По разности масса воды в кислоте, за вычетом растворенного  $\text{SO}_2$  и  $\text{NaHSO}_3$ , составит  $108 160 - (1360 + 4390) = 102 410$  кг/ч.

Потери непоглощенного  $\text{SO}_2$  в абсорбере примем равными 1% от поступающего газа. Следовательно, с газами должно поступать  $\text{SO}_2 : 4070 \times (100 : 99) = 4110$  кг/ч, а потери  $\text{SO}_2$  с отработанным газом составят  $4110 - 4070 = 40$  кг/ч. Плотность  $\text{SO}_2$  при температуре  $30^\circ\text{C}$  равна  $2,93 \times (273 : 303) = 2,64$  кг/м<sup>3</sup>.

Тогда объем поступающего в абсорбер  $\text{SO}_2$  составит  $4110 : 2,64 = 1560$  м<sup>3</sup>/ч, а общий объем поступающих газов  $1560 \cdot (100 : 12) = 13 000$  м<sup>3</sup>/ч.

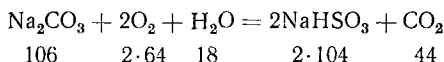
В поступающих газах кроме 12%  $\text{SO}_2$ , очевидно, содержится 79%  $\text{N}_2$  и 9%  $\text{O}_2$ . Подсчитаем их количество.

Объем  $\text{N}_2$  составит  $13 000 \cdot (79 : 100) = 10 270$  м<sup>3</sup>/ч и объем  $\text{O}_2$   $13 000 \times (9 : 100) = 1170$  м<sup>3</sup>/ч.

При  $30^\circ\text{C}$  плотность азота равна  $1,25 \cdot (273 : 303) = 1,13$  кг/м<sup>3</sup>, кислорода  $1,43 \cdot (273 : 303) = 1,29$  кг/м<sup>3</sup>. Соответственно масса азота составит  $10 270 \times 1,13 = 11 600$  кг/ч, кислорода  $1170 \cdot 1,29 = 1510$  кг/ч.

Наконец, в поступающих газах находятся водяные пары. При  $30^\circ\text{C}$  содержание насыщенного водяного пара составляет  $30$  г/м<sup>3</sup>, или  $0,30 \cdot 13 000 = 390$  кг/ч.

По реакции образования бисульфита (количество его выше определено)



рассчитаем массы участвующих в этой реакции соды, воды и образующегося  $\text{CO}_2$ :

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 : 4390 \cdot \frac{106}{2 \cdot 104} = 2240 \text{ кг/ч;}$$

$$\text{H}_2\text{O} : 4390 \cdot \frac{18}{2 \cdot 104} = 370 \text{ кг/ч;}$$

$$\text{CO}_2 : 4390 \cdot \frac{44}{3 \cdot 104} = 930 \text{ кг/ч.}$$

Подсчитаем объемный состав отработанных газов, приняв их температуру равной температуре содового раствора, т. е.  $15^\circ\text{C}$ . При этой температуре плотность азота будет равна  $1,25 \cdot (273 : 288) = 1,18$  кг/м<sup>3</sup>, кислорода  $1,43 \times (273 : 288) = 1,35$  кг/м<sup>3</sup>;  $\text{SO}_2$   $2,93 \cdot (273 : 288) = 2,78$  кг/м<sup>3</sup>;  $\text{CO}_2$   $1,86 \times (273 : 288) = 1,76$  кг/м<sup>3</sup>.

Получим объемы компонентов газовой смеси на выходе из абсорбера:

$$\begin{array}{l} \text{N}_2 : 11 600 : 1,18 = 9450 \text{ м}^3/\text{ч} \text{ (85,3\%);} \\ \text{O}_2 : 1 170 : 1,35 = 1120 \text{ м}^3/\text{ч} \text{ (10,1\%);} \\ \text{SO}_2 : 40 : 2,78 = 15 \text{ м}^3/\text{ч} \text{ (0,1\%);} \\ \text{CO}_2 : 930 : 1,76 = 500 \text{ м}^3/\text{ч} \text{ (4,5\%).} \end{array}$$

$$\text{Итого } 11 085 \text{ м}^3/\text{ч} \text{ (100,0\%).}$$

Кроме того, отработанные газы будут уносить водяные пары. Содержание насыщенного водяного пара при  $15^\circ\text{C}$  равно  $11$  г/м<sup>3</sup>, следовательно, его масса составит  $0,011 \cdot 11 085 = 120$  кг/ч.

Общий расход воды с газами, на образование бисульфита и с готовой кислотой равен  $120 + 370 + 102\,410 = 102\,900$  кг/ч. Газы приносят в абсорбер  $390$  кг/ч водяного пара. Следовательно, с содовым раствором должно придти воды  $102\,900 - 390 = 102\,510$  кг/ч.

Составим общий материальный баланс процесса (табл. 22).

Таблица 22

Приход веществ, кг/ч	Расход веществ, кг/ч
1. С содовым раствором:	1. С кислотой:
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . . 2 240	NaHSO <sub>3</sub> . . . . . 4 390
вода . . . . . 102 510	растворенный SO <sub>2</sub> . . . . . 1 360
	вода . . . . . 102 410
Итого . . . . . 104 750	Итого . . . . . 108 160
2. С газами:	2. С отработанными газами:
SO <sub>2</sub> . . . . . 4 110	SO <sub>2</sub> . . . . . 40
N <sub>2</sub> . . . . . 11 160	N <sub>2</sub> . . . . . 11 160
O <sub>2</sub> . . . . . 1 510	O <sub>2</sub> . . . . . 1 510
водяные пары . . . . . 390	CO <sub>2</sub> . . . . . 930
	водяные пары . . . . . 120
Итого . . . . . 17 170	Итого . . . . . 13 760
Всего . . . . . 121 920	Всего . . . . . 121 920

Для расчета теплового баланса примем следующие теплоемкости [кДж/(кг·°C)]: содового раствора 4,15, кислоты 4,06, SO<sub>2</sub> 0,59, N<sub>2</sub> 1,05, O<sub>2</sub> 0,92, CO<sub>2</sub> — 0,88.

Приход тепла складывается из тепла, вносимого содовым раствором и газами, и тепла химических реакций — растворения SO<sub>2</sub> и образования бисульфита. Подсчитаем приход тепла:

с содовым раствором

$$Q_1 = 104\,750 \cdot 4,15 \cdot 15 = 6\,520\,690 \text{ кДж/ч;}$$

с сухими газами (SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>)

$$Q_2 = (4110 \cdot 0,59 + 11\,160 \cdot 1,05 + 1510 \cdot 0,92) \cdot 30 = 465\,970 \text{ кДж/ч.}$$

Кроме того, надо учесть теплосодержание водяных паров при 30°С

$$Q_3 = 390 \cdot (2490 + 1,92 \cdot 30) = 1\,132\,950 \text{ кДж/ч.}$$

Тепло растворения SO<sub>2</sub> составляет 31,0 кДж/мол, или всего

$$Q_4 = 31 \cdot (1360 : 64) \cdot 1000 = 658\,750 \text{ кДж/ч.}$$

Тепло образования NaHSO<sub>3</sub> из Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> составляет 102 кДж на 1 моль Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, или всего

$$Q_5 = (102 \cdot 2240 : 106) \cdot 1000 = 2\,159\,700 \text{ кДж/ч.}$$

Общий приход тепла по всем статьям составит

$$Q = 6\,520\,690 + 465\,970 + 1\,132\,950 + 658\,750 + 2\,159\,700 = 10\,938\,060 \text{ кДж/ч.}$$

Часть этого тепла уносится с отработанными газами, часть теряется за счет теплоотдачи, остальное тепло оказывается в готовой кислоте. С сухими газами из абсорбера тепла уносится при 15°С:

$$Q_6 = (40 \cdot 0,59 + 11\,160 \cdot 1,05 + 1510 \cdot 0,92 + 930 \cdot 0,88) \cdot 15 = 209\,240 \text{ кДж/ч.}$$

В виде теплосодержания водяных паров уносится

$$Q_7 = (120 \cdot 2490 + 1,92 \cdot 15) = 302\,390 \text{ кДж/ч.}$$

Чтобы приблизительно определить потери тепла теплоотдачей, надо знать размеры абсорбера. Примем интенсивность орошения сечения абсорбера  $30 \text{ м}^3/(\text{ч} \cdot \text{м}^2)$  и скорость газов в свободном сечении  $1 \text{ м/с}$ . Тогда диаметр абсорбера должен быть равен:  
по расходу жидкости

$$D = \frac{104 \cdot 4}{30 \cdot 3,14} = 2,10 \text{ м};$$

по расходу газа

$$D = \frac{13\,000 \cdot 4}{3600 \cdot 1,0 \cdot 3,14} = 2,15 \text{ м.}$$

Примем диаметр корпуса абсорбера равным  $2,2 \text{ м}$ . Для грубого определения объема насадки примем коэффициенты скорости поглощения  $\text{SO}_2$  для периода хемосорбции (образования  $\text{NaHSO}_3$ ) —  $60 \text{ кг}$  в час на  $1 \text{ м}^3$  насадки из колец размером  $50 \times 50 \text{ мм}$  и для периода абсорбции (образования растворенной  $\text{SO}_2$ )  $20 \text{ кг}/(\text{ч} \cdot \text{м}^3)$ , [44]. Получим объем насадки для периода хемосорбции  $2710 : 60 = 45 \text{ м}^3$ , для периода абсорбции  $1360 : 20 = 68 \text{ м}^3$ . Общий объем  $45 + 68 = 113 \text{ м}^3$ .

Высота насадки

$$H = \frac{113 \cdot 4}{2,2^2 \cdot 3,14} = 32,3 \text{ м.}$$

Примем к установке два последовательно работающих абсорбера общей высотой по  $20 \text{ м}$ .

Площадь наружной поверхности (боковых стенок и верхних крышек) двух абсорберов составит

$$2 \cdot 3,14 \cdot 2,2 \cdot 20 + 2 \frac{3,14 \cdot 2,2^2}{4} = 284 \text{ м}^2.$$

Среднюю температуру внутри абсорберов принимаем  $25^\circ \text{C}$ , снаружи  $15^\circ \text{C}$ , общий коэффициент теплопередачи через стенки  $40 \text{ кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot ^\circ \text{C})$ . Потери тепла составят

$$Q_8 = 40 \cdot 284 \cdot (25 - 15) = 113\,600 \text{ кДж/ч.}$$

Тепло, уносимое кислотой, определим по разности между общим приходом тепла и тепловыми затратами:

$$Q_9 = 10\,938\,060 - (209\,240 + 302\,390 + 113\,600) = 10\,312\,830 \text{ кДж/ч.}$$

Температура вытекающей из абсорбера кислоты равна

$$\frac{10\,312\,830}{108\,160 \cdot 4,06} = 23,5^\circ \text{C.}$$

Таким образом, температура кислоты в нашем случае оказалась на  $8,5^\circ \text{C}$  выше температуры исходного содового раствора.

Сводный тепловой баланс приведен в табл. 23.

Из табл. 23 видно, что тепло химических реакций составляет  $26,2\%$  от общего прихода тепла в абсорбер.

Приход тепла	кДж/ч	%	Расход тепла		
			кДж/ч	%	
1. С $\text{CaSO}_4$ раствором	6 520 690	60,3	1. С сухими газами . . .	209 240	1,9
2. С сухими газами . . .	465 970	4,3	2. С водяными парами	302 390	2,8
3. С водяными парами . . .	1 132 950	9,2	3. Теплоотдача . . . . .	113 600	1,1
4. Тепло растворения $\text{SO}_2$ . . . . .	658 750	6,2	4. С кислородом . . . . .	10 312 830	94,2
5. Тепло образования $\text{NaHSO}_3$ . . . . .	2 159 700	20,0			
Итого . . . . .	10 938 060	100,0	Итого . . . . .	10 938 060	100,0

#### 4.6.9. Укрепление и регулирование состава сырой сульфитной кислоты

Концентрации в сырой сульфитной кислоте основания, свободного  $\text{SO}_2$  и всего  $\text{SO}_2$  должны соответствовать условиям варочного процесса. Поэтому возможность регулирования состава кислоты имеет большое значение для практики.

Из методов, относящихся к рационализации кислотных башен, заслуживает внимания схема, при которой башню снабжают двумя колосниковыми решетками. На верхнюю загружают, как обычно, известковый камень, а пространство между верхней и нижней решетками заполняют инертной насадкой. Газ вводят в башню раздельно под верхнюю и нижнюю решетки, причем соотношение количеств газа между двумя потоками можно регулировать с помощью клапана. Чем больше газа поступает под нижнюю решетку, тем больше будет в кислоте концентрация свободного  $\text{SO}_2$  и меньше связанного  $\text{SO}_2$  и, наоборот, чем больше газа поступает под нижнюю решетку, тем меньше в кислоте концентрация свободного  $\text{SO}_2$  и больше связанного  $\text{SO}_2$ . Например, при одном из испытаний (высота инертной насадки 6 м, температура воды  $15^\circ\text{C}$ , концентрация газа 13—13,5%) состав кислоты изменялся, как показано в табл. 24.

Таблица 24

Распределение поступающего газа	Состав кислоты, %		
	весь $\text{SO}_2$	CaO	растворенный $\text{SO}_2$
Весь газ под верхнюю решетку . .	3,04	1,12	0,52
Небольшая часть газа под нижнюю решетку . . . . .	3,00	0,98	0,78
Большая часть газа под нижнюю решетку . . . . .	2,98	0,77	1,12
Весь газ под нижнюю решетку . .	3,02	0,68	1,42

То же значение имеет частичное заполнение объема башни деревянными шашками или инертным камнем («дикарем»), иногда в летние месяцы добавляемым к известняку. Этот метод дает меньший эффект, так как отсутствует возможность регулирования состава кислоты в соответствии с изменяющимися условиями.

Подобная цель может быть достигнута установкой дополнительно к кислотной башне отдельно стоящей абсорбционной колонки, или так называемой башни дополнительного поглощения, орошаемой сырой кислотой (см. рис. 77). Для обогащения кислоты растворенным  $\text{SO}_2$  под решетку колонки может быть подана большая или меньшая часть газа, а для усиления эффекта поступающая в нее кислота подвергнута дополнительному охлаждению. Предложен также, но практически еще не испытан, способ рециркуляции крепкой кислоты при двухбашенной системе работы. Теоретический расчет показывает [45], что применение рециркуляции приводит к уменьшению потерь  $\text{SO}_2$  и к увеличению содержания  $\text{CaO}$  в кислоте за счет некоторого уменьшения содержания свободного  $\text{SO}_2$ .

Во всех этих случаях происходит в основном перераспределение  $\text{SO}_2$  между свободным и связанным. Общее содержание  $\text{SO}_2$  в кислоте остается при этом более или менее одинаковым, приближаясь к теоретически возможному по закону растворимости. Между тем на практике часто оказывается необходимым повысить крепость кислоты, т. е. содержание в ней всего  $\text{SO}_2$ .

Для увеличения растворимости  $\text{SO}_2$  в бисульфите, кроме понижения температуры, может быть использовано повышение общего давления газовой смеси над раствором. На этом принципе основано применение башни давления, которая позволяет повысить в кислоте концентрацию растворенного  $\text{SO}_2$  при заданном содержании основания. Колонку изготовляют из стальных листов с внутренней футеровкой или из биметалла и рассчитывают на работу под избыточным давлением 0,05—0,15 МПа. Сырая кислота поступает в башню давления через центральный штуцер, разбрызгивается по всему сечению башни и стекает вниз по насадке из колец Рашига. Газ в нужном количестве отбирают от основного потока и кислотоупорным компрессором нагнетают в нижнюю часть башни (рис. 86). Уровень кислоты в нижней части башни давления с целью образования жидкостного затвора автоматически поддерживается постоянным; укрепленную кислоту откачивают снизу через штуцер. Газ, не поглощенный в башне давления, лучше всего направить в верхнюю половину одиночной башни или в башню полукислоты при сдвоенной системе.

Башня давления внутренним диаметром 1970 мм и высотой 17,5 м, заполненная кольцами Рашига размерами 100×100 мм на высоту 12 м, может обслуживать кислотный отдел, перерабатывающий 40 т серы в сутки при кон-



центрации печного газа около 16% SO<sub>2</sub>. При избыточном давлении в башне 0,15 МПа двигатель компрессора должен иметь мощность около 80 кВт.

На рис. 86 показана схема включения башни давления в общую систему поглощения SO<sub>2</sub>. Рассмотрим следующий конкретный пример. Предположим, что в кислотном отделе должна быть получена кислота с содержанием 3,6% всего SO<sub>2</sub> и 1% связанного SO<sub>2</sub> при температуре кислоты 25°С и концентрации SO<sub>2</sub> в печном газе 16%. Из диаграммы равновесия системы СаО—SO<sub>2</sub>—Н<sub>2</sub>O (рис. 87) видно, что при парциальном давлении SO<sub>2</sub> 760·0,16=120 мм рт. ст. (16,02 кПа) кислота с 1% связанного SO<sub>2</sub> может теоретически содержать около 3,3% всего SO<sub>2</sub>; практически вследствие несовершенства абсорбционных аппаратов крепость кислоты будет около 3% SO<sub>2</sub>. Из этой же диаграммы видно, что для получения кислоты заданного состава парциальное давление SO<sub>2</sub> должно быть не менее 150 мм рт. ст. (20 кПа), а с необходимым запасом — около 180 мм рт. ст. (24,04 кПа). Это может быть достигнуто повышением общего давления до 180:0,16=1125 мм рт. ст. (150 кПа) или абсолютного давления до 0,15 МПа (1,5 кгс/см<sup>2</sup>). Таким образом, направив в башню давления сырую кислоту, можно довести в ней концентрацию всего SO<sub>2</sub> до 3,6% при том же содержании связанного SO<sub>2</sub>, если поддерживать в башне избыточное давление около 0,05 МПа.

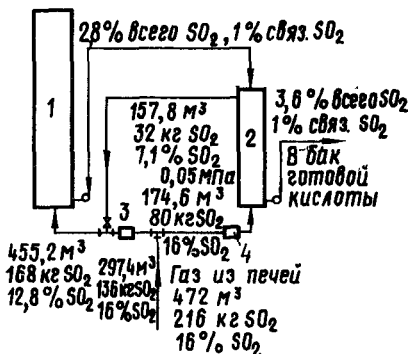


Рис. 86. Схема включения башни давления:  
1 — кислотная башня; 2 — башня давления; 3 — вентилятор; 4 — компрессор

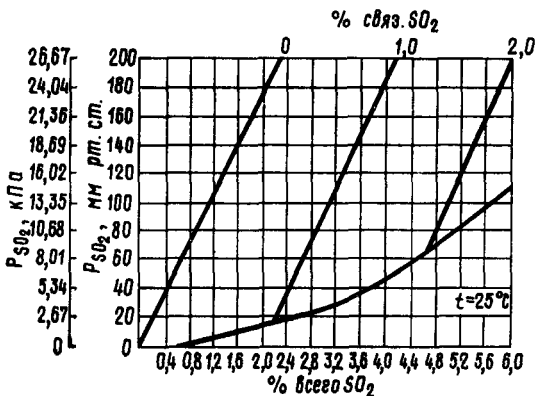


Рис. 87. Диаграмма равновесия бисульфитных растворов при 25°С

Если учесть, что концентрация газа, поступающего в кислотную башню, после включения башни давления окажется несколько ослабленной за счет разбавления газом, не поглощенным в башне давления, и что условия поглощения в основной кислотной башне, таким образом, ухудшатся, следует ожидать, что крепость башенной кислоты будет несколько ниже 3% всего SO<sub>2</sub>. Допустим, она составит 2,8%. Предположим также, что на 1 т целлюлозы

в сырой кислоте должно содержаться 216 кг  $\text{SO}_2$  и что, следовательно, на 1 т целлюлозы расходуется  $216 : 36 = 6 \text{ м}^3$  сырой кислоты. Тогда на 1 т целлюлозы объем газа  $\text{SO}_2$  составит  $216 \cdot 0,35 = 75,6 \text{ м}^3$  (при нормальных условиях) и объем газовой смеси при концентрации 16%  $\text{SO}_2$  будет равен  $75,6 : 0,16 = 472 \text{ м}^3$ .

Из общего количества 216 кг  $\text{SO}_2$  в кислотной башне должно быть поглощено  $28 \cdot 6 = 168$  кг, в башне давления  $216 - 168 = 48$  кг.

Башня давления орошается кислотой с концентрацией всего  $\text{SO}_2$  2,8% и связанного  $\text{SO}_2$  1%. По диаграмме рис. 87 над раствором такого состава должно быть обеспечено парциальное давление  $\text{SO}_2$ , равное, с некоторым запасом, 80 мм рт. ст. (10,68 кПа), что при общем давлении в башне 1125 мм рт. ст. (149,99 кПа) отвечает концентрации непоглощенного  $\text{SO}_2$   $(80 \cdot 100) : 1125 = 7,1\%$ .

Для обеспечения этого условия в башню давления должен быть подан соответствующий избыток  $\text{SO}_2$ . Если этот избыток составляет  $x$  кг, то объем газовой смеси, поступающей в башню давления, будет равен  $[(48+x) \times 0,35] : 0,16 \text{ м}^3$ , из которых 48 кг  $\text{SO}_2$ , или  $48 \cdot 0,35 = 16,8 \text{ м}^3$ , поглощается в башне; следовательно, объем газовой смеси, уходящей из башни, будет составлять  $[(48+x) \cdot 0,35] : 0,16 - 16,8 \text{ м}^3$ . В этом объеме содержатся  $x \cdot 0,35 \text{ м}^3$   $\text{SO}_2$ , составляющие по условию 7,1%. Отсюда

$$(x \cdot 0,35 \cdot 100) : \left[ \frac{(48+x) \cdot 0,35}{0,16} - 16,8 \right] = 7,1.$$

Решая это уравнение, получим, что  $x = 32$  кг. Таким образом, поступает в башню давления всего  $48 + 32 = 80$  кг  $\text{SO}_2$  и уходит из башни непоглощенного  $\text{SO}_2$  32 кг. Общий баланс  $\text{SO}_2$  в системе показан на рис. 86.

Для увеличения крепости кислоты за счет растворенного  $\text{SO}_2$  может быть также искусственно повышена концентрация газа. Идеальным решением этой задачи является получение газа 100%-ной концентрации, который позволяет получать кислоту практически любого заданного состава.

Для регулирования состава сырой кислоты иногда используется метод водной абсорбции — десорбции. При таком методе нет необходимости превращать в 100%-ный  $\text{SO}_2$  весь печной газ. Достаточно направить в абсорбционно-десорбционную установку лишь ту часть слабого газа из печей, которая необходима для укрепления кислоты до заданного предела, аналогично тому, как это осуществляется при установке башни давления [46].

Как видно из схемы (рис. 88), часть общего газового потока направляют в абсорбер 2, в котором  $\text{SO}_2$  поглощается водой и образует водный раствор. Перед поступлением в десорбер 3 водный раствор должен быть нагрет до температуры около  $100^\circ \text{C}$ . Предварительный его нагрев до  $80-85^\circ \text{C}$  осуществляется в теплообменнике 5 за счет тепла вытекающей из десорбера горячей воды, а окончательный — в подогревателе 6 или паром, подаваемым непосредственно в десорбер. В десорбере 3 происходит выделение  $\text{SO}_2$  в виде 100%-ного газа, сопровождаемого парами воды; эти пары конденсируются в холодильнике 7; конденсат отделяется в сепараторе 8 и 100%-ный  $\text{SO}_2$  поступает в абсорбер 4, орошаемый кислотой из кислотной башни 1. Кон-

денсат пара из сепаратора 8 и воду из десорбера 3, отдавшую свое тепло в теплообменнике 5, во избежание потерь возвращают в абсорбер 2, предварительно пропустив через дополнительный теплообменник 9.

Рассмотренную схему можно, естественно, изменять в отдельных деталях. Например, полученный в установке 100%-ный газ  $\text{SO}_2$  может быть направлен не в отдельный абсорбер, а непосредственно в систему регенерации или под нижнюю решетку кислотной башни. В абсорбер 2 для получения водного раствора

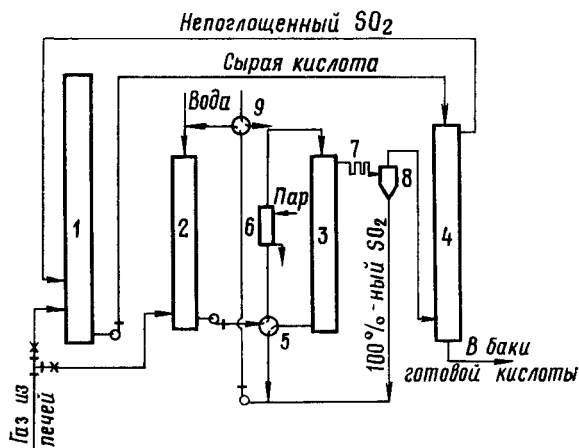


Рис. 88. Получение 100%-ного  $\text{SO}_2$  методом водной абсорбции — десорбции:

1 — кислотная башня; 2 и 4 — абсорберы; 3 — десорбер; 5 и 9 — теплообменники; 6 — паровой подогреватель; 7 — холодильник; 8 — сепаратор

$\text{SO}_2$  можно направить весь газ, но поглощать его в таком количестве, чтобы в водный раствор переходило лишь то количество  $\text{SO}_2$ , которое в виде 100%-ного газа должно быть направлено на укрепление сырой кислоты, а не поглощенный в абсорбере газ направить в кислотную башню. Такая схема позволит регулировать распределение газа между водным и бисульфитным растворами изменением объема воды, подаваемой в абсорбер.

Недостатком метода водной абсорбции — десорбции является довольно значительный расход пара. Сокращение расхода пара может быть достигнуто заменой воды реагентами с более высокой, чем вода, поглощающей способностью. В этом случае физический процесс растворения заменяется процессом образования нестойких химических соединений, легко разлагающихся при нагревании. Реагент при этом не утрачивает своей поглотительной способности и, таким образом, пригоден для многократного использования. Подобными поглотителями могут служить растворы некоторых солей, например ацетата натрия, фосфорнокислого натрия, сульфата аммония, сульфата алюминия и т. п., а также ароматические амины: анилин, толуидин, ксилидин.

Раствор сульфита аммония поглощает  $\text{SO}_2$  в 5 раз, а ксилидин — в 50 и более раз интенсивнее, чем вода.

Известное развитие получил в зарубежных странах метод с применением ксилидина аминоксилола  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ , представляющего собой коричневого цвета жидкость с температурой кипения  $212\text{--}223^\circ\text{C}$  и плотностью  $0,95\text{ г/см}^3$ . На одном из заводов, применявшем ксилидиновый метод для получения 100%-ного  $\text{SO}_2$  из печей для обжига гипса (концентрация газа 7—8%) с последующим превращением 100%-ного газа в жидкую  $\text{SO}_2$  компрессионным способом, в среднем за год на 1 т жидкой  $\text{SO}_2$  расходовалось ксилидина 1,63 кг,  $\text{NaOH}$  18,8 кг, пара 1,44 т, электроэнергии 83 кВт·ч. Выход  $\text{SO}_2$  составлял 92%.

Более перспективным может явиться аммиачный способ получения 100%-ного газа  $\text{SO}_2$ , основанный на поглощении  $\text{SO}_2$  аммиаком с образованием бисульфита аммония  $\text{NH}_4\text{HSO}_3$ , при нагревании легко разлагаемого на  $\text{SO}_2$  и моносульфит  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ , который возвращают в абсорбер для повторного насыщения [1, с. 246].

Кроме абсорбционно-десорбционного способа 100%-ный  $\text{SO}_2$  можно получить также при сжигании серы или колчедана в кислороде; при практическом осуществлении процесса, однако, неизбежно некоторое разбавление газа избыточным кислородом. Обжиг можно осуществить не только в чистом кислороде, но и в воздухе, лишь более или менее обогащенном кислородом. Сжигание серы и колчедана в кислороде и в обогащенном воздухе для получения газа высокой концентрации с дальнейшим его использованием для получения крепкой кислоты в свое время применялось на некоторых целлюлозных заводах по методам, разработанным М. Г. Элиашбергом [47] и др.

Большое применение начинает приобретать жидкая  $\text{SO}_2$ , получаемая на заводах-изготовителях в виде товарного продукта, которая может быть использована либо в виде основного сырья для приготовления кислоты взамен серы и колчедана, либо в качестве подсобного средства для регулирования состава кислоты, получаемой обычными способами.

#### 4.6.10. Приготовление растворов бисульфита и моносульфита

На современных целлюлозно-бумажных комбинатах кислотные отделы часто являются цехами, в которых готовятся либо наряду с сульфитной кислотой, либо самостоятельно растворы для варки бисульфитной и моносульфитной целлюлозы и полуцеллюлозы.

Бисульфитный варочный раствор представляет собой раствор бисульфита магния или натрия, а в последнее время также аммония, не содержащий избыточного растворенного  $\text{SO}_2$  и имеющий рН в пределах обычно от 3,5 до 5,0. Состав бисульфитного варочного раствора характеризуется, как и сульфитной кислоты, содержанием всего, свободного и связанного  $\text{SO}_2$ . Поскольку этот варочный раствор представляет собой раствор бисульфита, содержание свободного и связанного  $\text{SO}_2$  в нем или одинаково или очень близко между собой. Хотя активная

кислотность бисульфитного варочного раствора на два-три порядка меньше, чем сульфитной кислоты, он оказывает достаточно сильное корродирующее действие на черные металлы, и в кислотных отделах приходится применять кислотостойкие материалы.

Для варки целлюлозы или полуцеллюлозы применяют варочный бисульфитный раствор с концентрацией 3—6% всего  $\text{SO}_2$  и 1,5—3% связанного  $\text{SO}_2$ . В кислотном отделе готовят сырой бисульфитный раствор, в котором концентрация всего и связанного  $\text{SO}_2$  обычно бывает несколько выше, чем в варочном (см. параграф 7.3.5 в главе 7).

Общая схема приготовления бисульфитного раствора совершенно такая же, как и сульфитной кислоты. Для поглощения  $\text{SO}_2$  в абсорбционных аппаратах используются магниальное молоко, раствор кальцинированной соды (или содопоташной смеси) и аммиачная вода. Поглощение можно вести при относительно высокой температуре, так как с повышением температуры растворимость бисульфита возрастает, а растворенного  $\text{SO}_2$  практически в растворе нет. Большой частью абсорберы работают при температуре орошающего раствора 40—50°С и температуре газа 50—60°С. Однако повышение температуры влияет отрицательно на скорость и полноту абсорбции  $\text{SO}_2$ , поскольку первой стадией процесса является все же растворение  $\text{SO}_2$  в воде, после чего уже растворенный  $\text{SO}_2$  реагирует с соответствующим основанием с образованием бисульфита.

По этой же причине играет положительную роль в ускорении процесса поглощения повышение концентрации  $\text{SO}_2$  в газе. Коэффициенты хемосорбции, естественно, возрастают с увеличением степени турбулентности потоков газа и жидкости в абсорбере, т. е. с возрастанием скорости газа и интенсивности орошения. Поскольку период абсорбции, т. е. растворения  $\text{SO}_2$ , отсутствует, число тарелок в барботажных абсорберах и высота насадки в насадочных получаются меньше, чем при получении в тех же аппаратах сульфитной кислоты.

При приготовлении бисульфита магния реакция проходит через промежуточную стадию образования плохо растворимого моносulfита (0,5 г на 100 г воды при 15°С и 0,85 г при 35°С). Поэтому поглощение магниальным молоком идет медленнее, чем суспензией моносulfита, и предварительная добавка к магниальному молоку, например, водного раствора  $\text{SO}_2$  ускоряет поглощение в абсорберах. Иллюстрацией может служить рис. 89 [12, с. 151]. Как видно из рисунка, с увеличением содержания моносulfита в исходном магниальном молоке степень поглощения  $\text{SO}_2$  в абсорбере при сохранении постоянными всех прочих условий возрастает. Повышение температуры суспензии, как говорилось, ухудшает поглощение.

На рис. 90 показана схема приготовления бисульфитного раствора на магниевом основании на одном из отечественных

предприятий [48]. Поглощение газа ведется в двух последовательно включенных барботажных колонках. На каждой колонке предусмотрена рециркуляция орошающей жидкости, позволяющая несколько повысить степень поглощения и точнее регули-

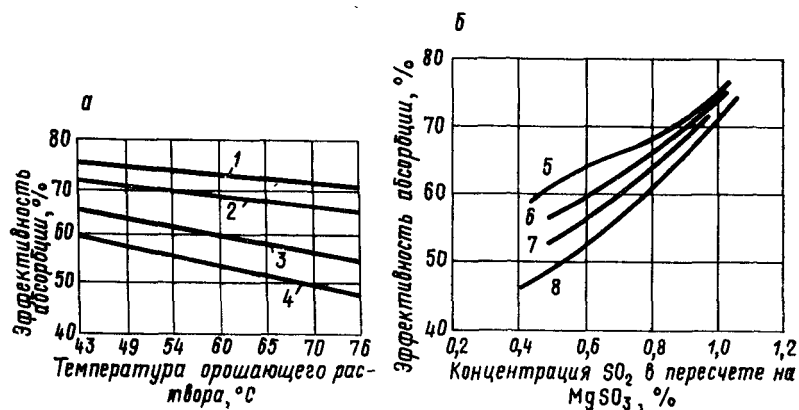


Рис. 89. Влияние на полноту поглощения газа при приготовлении бисульфитного варочного раствора на магниевом основании:

а — температуры; б — концентрации моносульфита в исходной суспензии; 1 — температура 43° С; 2 — 54° С; 3 — 65° С; 4 — 76° С; 5 — содержание в исходной суспензии 1% связ. SO<sub>2</sub>; 6 — то же 0,9%; 7 — то же 0,7%; 8 — то же 0,5%

ровать pH раствора. Колонка второй ступени орошается водным раствором SO<sub>2</sub>, полученным в хвостовой башне, где улавливаются остатки SO<sub>2</sub> из отработанного газа. К водному раствору SO<sub>2</sub> при поступлении в колонку примешивают рециркулирующий слабый бисульфитный раствор, который одновременно другим насосом перекачивается на колонку первой ступени.

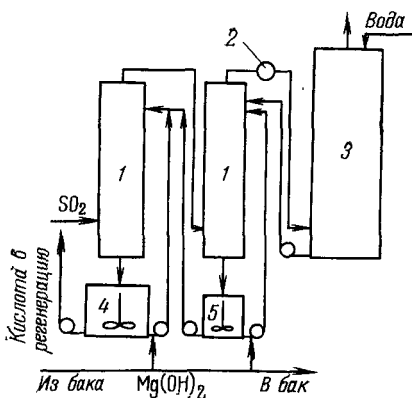


Рис. 90. Схема получения бисульфитной кислоты на магниевом основании: 1 — барботажные колонки; 2 — турбовентилятор; 3 — хвостовая башня; 4 — сборник-мешалка; 5 — реактор-мешалка

Магnezияльное молоко концентрации 7—10% MgO подводится к всасывающим патрубкам рециркуляционных насосов обеих колонок и распределяется таким образом, чтобы pH слабого раствора и готового раствора соответствовал pH бисульфита. Газ просасывается через обе колонки турбовентилятором, установленным на линии отработанного газа (концентрация SO<sub>2</sub> в нем 0,1—0,5%). Кратность рециркуляции раствора в колонках со-

ставляет не менее 2,5. Показатели слабого бисульфитного раствора и готового сырого раствора приведены в табл. 25.

Таблица 25

Бисульфитный раствор	Концентрация, %			рН	Температура, °С
	всего SO <sub>2</sub>	связанного SO <sub>2</sub>	MgO		
Слабый Сырой	2,2—2,5	1,1—1,3	0,6—0,8	4,0—4,5	37—40
	4,5—5,0	2,2—2,5	1,3—1,6	4,0—4,5	42—50

По опыту завода оказались полезными повышение температуры водного раствора SO<sub>2</sub> до 20—22°С и подача части магниезиального молока на шестую снизу тарелку барботажных колонок. Эти меры позволили ускорить процесс образования бисульфита, увеличить коэффициент хемосорбции и исключить забивание насосов и трубопроводов моносульфитом магния.

Кроме барботажных колонок для приготовления бисульфитной кислоты на магниевом основании применяют скрубберы Вентури (см. главу 8) и турбулентные абсорберы.

Приготовление сырого бисульфитного раствора на натриевом и аммониевом основаниях значительно проще, чем на магниевом, так как никаких осадков при этом не образуется. В качестве абсорберов применяют в основном насадочные колонны и значительно реже — барботажные. В этом случае, как и при приготовлении бисульфита магния, необходимо обращать внимание на тщательный контроль за величиной рН бисульфитного раствора.

По моносульфитному способу варят преимущественно древесину лиственных пород с целью получения полуцеллюлозы (см. главу 7). Раствор для моносульфитной варки имеет реакцию, близкую к нейтральной или слабощелочную (рН 6—10) и называется моносульфитным варочным раствором. В качестве основного реагента используют моносульфит натрия Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, но в последнее время находит применение также моносульфит аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. С целью нейтрализации образующихся при моносульфитной варке органических кислот и поддержания рН около 7 в конце варки, к моносульфиту добавляют в качестве щелочного буфера карбонат, либо бикарбонат натрия (или соответственно карбонат или бикарбонат аммония). Эквивалентное соотношение между количествами моносульфита и карбоната (бикарбонат пересчитывается на карбонат), называемое модулем варочного раствора, колеблется в пределах от 4 : 1 до 10 : 1. На предприятиях, работающих с моносульфитным раствором, отсутствует отдел регенерации SO<sub>2</sub>, поэтому понятия «сырой» и «варочный» растворы равнозначны. Концентрация моносульфита натрия в приготовляемом растворе колеблется обычно в пределах 120—200 г/л и, кроме того, раствор содержит от 30 до 50 г/л карбоната (или бикарбоната в пересчете на

карбонат). При закачке в котел этот раствор разбавляют отработанным («коричневым») щелоком или водой до концентрации 40—80 г/л. Концентрация моносulfита натрия 120—200 г/л отвечает 6—10% всего  $\text{SO}_2$  и, очевидно, весь  $\text{SO}_2$  находится в моносulfитном варочном растворе в виде связанного  $\text{SO}_2$ .

На небольших предприятиях из привозных химикатов готовят растворы моносulfита и соды, которые затем смешивают в необходимых для варки соотношениях. Чаще всего используют так называемый фенольный моносulfит, представляющий собой отходы химических заводов по производству сульфопроизводных бензола. Этот продукт содержит в среднем 75%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 10%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 4% фенола, 1% нерастворимых веществ и 10% воды.

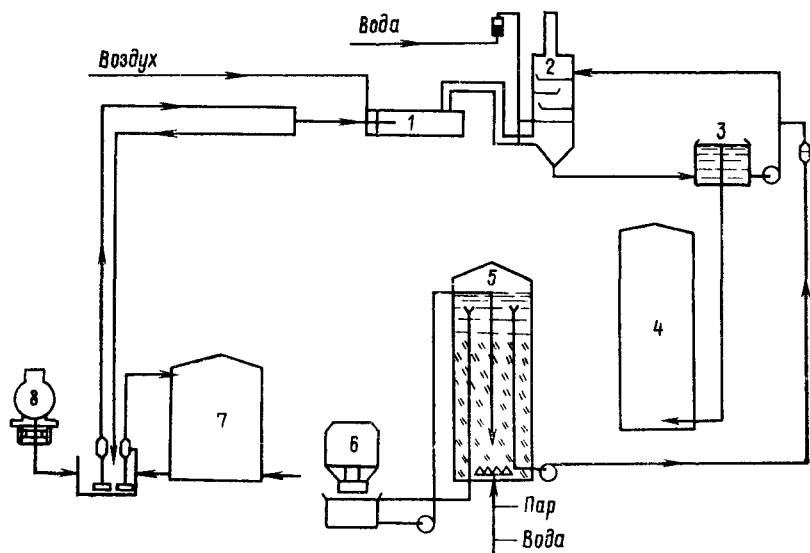


Рис. 91. Схема приготовления моносulfитного варочного раствора:

1 — серная печь; 2 — абсорбер; 3 — приемный бак; 4 — запасной резервуар моносulfитного щелока; 5 — бак содового раствора; 6 — железнодорожный вагон; 7 — хранилище жидкой соды; 8 — железнодорожная цистерна с жидкой серой

На большинстве заводов моносulfитной полуцеллюлозы свежий варочный раствор готовят поглощением  $\text{SO}_2$  раствором кальцинированной соды, причем регулируют этот процесс таким образом, чтобы после абсорбера в растворе осталось необходимое для варки количество свободного карбоната. Для получения  $\text{SO}_2$  сжигают серу. Печные газы направляют на поглощение без очистки и охлаждения, так как повышение температуры при поглощении  $\text{SO}_2$  способствует быстрее эвакуации  $\text{CO}_2$  из раствора и улучшает растворимость моносulfита [49, с. 112]. Такую схему, однако, нельзя применять при приготовлении раствора моносulfита аммония, так как пропускание горячих газов будет вызывать большие потери аммиака. В каче-



стве абсорбционных аппаратов, как правило, применяют насадочные абсорберы и иногда турбулентные абсорберы с подвижной насадкой [36, с. 229]. Коэффициенты абсорбции в насадочных скрубберах можно найти в работах М. Е. Позина [50] и Кубелки [51]. Вентилятор устанавливают на отсосе отработанных газов. Следует указать, что отработанный газ из абсорберов уносит с собой довольно много водяных паров, тепло которых можно использовать для нагрева воды в теплообменниках.

Для примера на рис. 91 показана схема приготовления моносльфитного щелока на одном из американских заводов [4, с. 640]. Схема интересна тем, что свежие химикаты хранятся в жидком виде. Кальцинированная сода разгружается из вагонов в расположенный под железнодорожными путями резервуар, в котором смешивается с водой и перекачивается насосом в хранилище (см. выше, рис. 56). Жидкая расплавленная сера доставляется на завод в таком виде в хорошо изолированных железнодорожных цистернах, перекачивается воздушным компрессором в приемный резервуар и перекачивается насосами либо непосредственно в серную печь, либо в хранилище с паровым подогревом. Печные газы из серной печи поступают в абсорбер, перед входом в который частично охлаждаются водой из спрыска. Предусмотрена рециркуляция моносльфитного щелока: часть приготовленного щелока из приемного бака возвращается в абсорбер вместе с раствором кальцинированной соды. Готовый раствор содержит 120 г/л  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и 35 г/л  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

При приготовлении раствора моносльфита аммония в качестве сырья используется аммиачная вода и на некоторых зарубежных предприятиях жидкий аммиак.

Приготовление моносльфитного щелока из регенерированных химикатов описано в главе 8.

## 4.7. УСТРОЙСТВО КИСЛОТНЫХ ОТДЕЛОВ

### 4.7.1. Газопроводы и вентиляторы

Газ распределяется по очистным и холодильным аппаратам и поступает к абсорбционным аппаратам по газопроводам. Часть газопроводов, по которым идет сухой горячий газ от печей, выполняется из чугуна. После охлаждения и увлажнения в промывателях газ вследствие образования в нем тумана серной кислоты приобретает сильные корродирующие свойства; поэтому на этих участках газопроводы приходится делать из кислотостойких материалов: паяного свинца, винипласта, кислотоупорной стали. В качестве запорных устройств применяют кислотоупорные вентили, а перед кислотными башнями иногда устанавливают водяные затворы в виде так называемых «уток» и «кошелей».

Для транспортировки газа по всей системе очистных, охлаждающих и абсорбционных аппаратов устанавливают вентиляторы, или эксгаустеры. Если общее давление не превышает 3 кПа, устанавливают одноступенчатые вентиляторы с одним рабочим колесом из винипласта или кислотоупорной стали. Корпус изготовляют из толстолистовой стали, изнутри гуммированной, или из чугуна, облицованного свинцом, или из кислотоупорной стали. Вал всегда

делается из кислотоупорной стали, желательны марки Х18Н13М2Т. Так как частота вращения крылатки 1000—1500 об/мин, она должна быть хорошо сбалансирована.

Обычно вентиляторы устанавливают на охлажденном газе перед кислотной башней или абсорбером. В этом случае часть системы от печи до вентилятора работает под разрежением, а кислотная башня или абсорбер — под давлением. Газ поступает в вентилятор после холодильника и мокрой промывалки и содержит вместе с остатками пыли капельки воды и серной кислоты. Поэтому вентилятор играет роль центробежного сепаратора, в котором капельки жидкости, отбрасываемые на стенки кожуха, отделяются от газа и в виде конденсата отводятся по сливной трубке.

Одноступенчатый вентилятор может преодолеть лишь относительно небольшие сопротивления. В тех случаях, когда требуется большое разрежение (например, при барботажных колонках), приходится применять многоступенчатые вентиляторы турбинного типа с частотой вращения до 3000 об/мин, устанавливаемые после абсорберов на линии отработанного газа. В этом случае вся система, в том числе и абсорбер, работает под значительным разрежением.

Приводим средние значения сопротивлений (кПа) для газоходов и разных аппаратов, входящих в схему кислотного отдела.

Серная печь циклонная	0,03—0,05
Серная печь вращающаяся или стационарная	0,15—0,18
Колчеданная печь механическая	0,02—0,03
Промыватель спрысковый	0,03—0,05
Промыватель насадочного типа	0,3—0,5
Пенный аппарат (на одну тарелку)	0,3—0,5
Холодильник орошаемый	0,07—0,1
Барботажный промыватель	0,8—1,2
Сухой электрофильтр	0,15—0,25
Селеновая камера	0,1—0,15
Водяной затвор «утка»	0,1
» » «кошель»	0,4—0,5
Кислотная башня одиночная	0,3—0,5
» » двоянная	0,7—1,2
Абсорбер насадочный	0,5—0,8
Барботажная колонка (20 тарелок)	8—10
Нормальная система газоходов	0,3—0,5

Общее давление вентилятора приблизительно составит для схемы с кислотной башней или абсорбером 1,5, с кислотной башней и барботажной промывалкой 2,5, со двоянными башнями 2,5, с барботажными колонками 10—12 кПа.

#### 4.7.2. Освещение и хранение сырой кислоты

Полученную в кислотном отделе сырую кислоту перекачивают в баки или цистерны для хранения. Очень важно, чтобы кислота во время хранения отстаивалась от взвешенных веществ, представляющих неопределенную смесь из нерастворимых примесей известняка, моносulfита, гипса, серного цвета и т. п. Опыты целлюлозно-бумажной лаборатории ЛТА показали, что эти вещества уже в количестве 0,5—1 г/л заметно уменьшают стабильность кислоты и вредно сказываются на варке.

Для осветления кислоты применяют песочные фильтры. Последние представляют собой круглого или квадратного сечения баки, снабженные ложным дырчатым днищем, на котором по-

мещается слой фильтрующего материала толщиной 1—1,5 м из песка и гравия с разной величиной зерна: внизу — крупный, сверху — мелкий. Кислота поступает сверху через несколько распределительных желобов и, пройдя через фильтрующий слой, уходит осветленной через уложенные на дне перфорированные трубки.

Фильтры промывают 1—2 раза в сутки в течение 10—15 мин с расходом воды 2—3 м<sup>3</sup>/мин. Воду для промывки подают снизу через перфорированные трубы. Площадь поверхности фильтров составляет от 1,5 до 4 м<sup>2</sup> на 100 м<sup>3</sup> кислоты в сутки, в зависимости от ее загрязненности. Начальное содержание грязи в кислоте с башен составляло в одном из случаев 0,0293%, после отстаивания 0,0201%, а после фильтров 0,0006%.

В последнее время для улучшения осветления кислоты на многих предприятиях добавляют (обычно во всасывающий патрубок насоса, перекачивающего кислоту) к сырой кислоте полиакриламид в количестве 3—4 кг 8%-ного раствора на 1 м<sup>3</sup> кислоты. Образующийся шлам, содержащий полиакриламид, во избежание его уплотнения удаляется из баков раз в сутки.

Общий объем баков для хранения кислоты определяется потребностью варочного отдела. Желательно иметь общий запас не менее полуторасуточного расхода. Часть этого запаса хранят в виде сырой и часть — в виде варочной кислоты. Баки для холодной сырой кислоты часто делают деревянными. Обычный объем их 200—300 м<sup>3</sup>. Применяются также стальные и, редко, железобетонные баки с внутренней облицовкой из кислотостойких плиток. Кислотные баки должны быть снабжены уровнем для замера кислоты и штуцерами для кислоты и спуска грязи при промывке.

#### 4 7.3. Примерные схемы кислотных отделов

При проектировании кислотного отдела прежде всего нужно решить, на каком сырье будет работать отдел — на колчедане (рядовом или флотационном) или на сере. Работа на сере с технологической точки зрения имеет ряд преимуществ — это повышенная концентрация газа, незначительный процент в нем загрязняющих примесей, меньшая установочная стоимость печей, ненужность дробильного отдела, отсутствие трудноудаляемых отходов и т. д. Таким образом, если экономические обстоятельства позволяют, следует выбирать работу на сере. Теми же соображениями в значительной мере определяется и выбор рядового или флотационного колчедана.

Следующим вопросом является выбор способа поглощения газа. При работе на кальциевом основании решение этого вопроса зависит от наличия в данном районе известняков или доломитов, так как башенный и известкомолочный способы с точки зрения технологических преимуществ более или менее

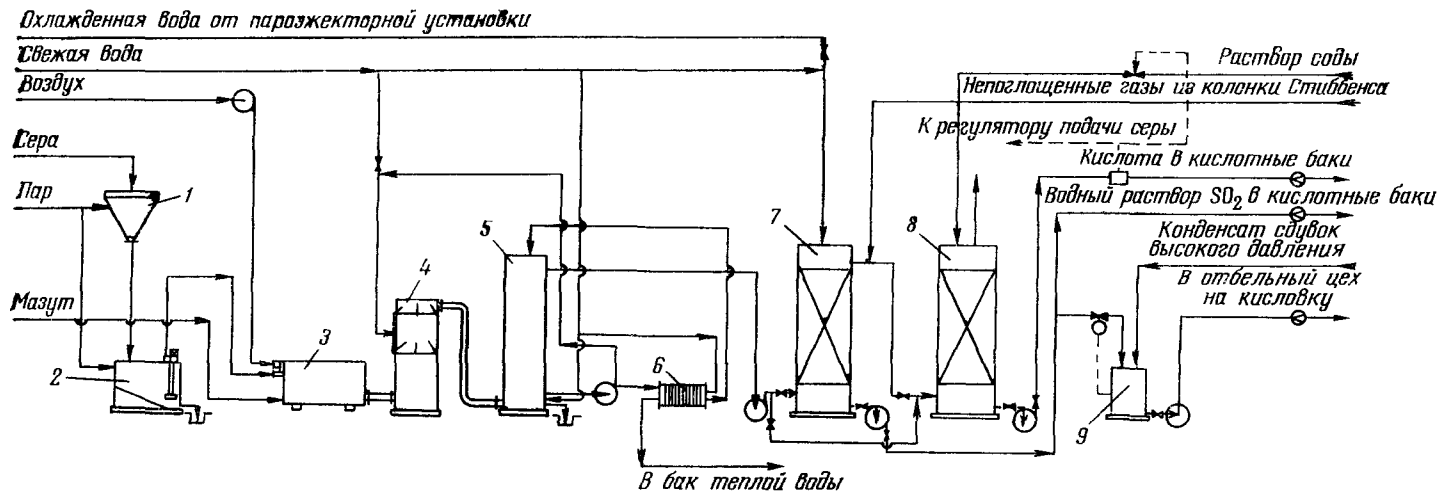


Рис. 92. Схема кислотного отдела на бесселенитовой сере для получения водного раствора  $SO_2$  и сырой сульфитной кислоты на натриевом основании:

1 — бункерный плавильник; 2 — бак для жидкой серы; 3 — циклонная серная печь; 4 — полый скруббер; 5 — насадочный скруббер; 6 — пластинчатый теплообменник; 7 и 8 — насадочные абсорберы; 9 — бак для сырой кислоты

равноценны. При работе на магниевом основании поглощение в барботажных колонках является общепринятым. При получении кислоты на натриевом и аммониевом основаниях достаточно хорошо зарекомендовали себя насадочные абсорберы.

Дальнейшее построение схемы и выбор оборудования не представляет особых затруднений. За исключением случая применения печей для сжигания колчедана в кипящем слое, установка электрических камер для сухой очистки вряд ли может быть оправдана вследствие большой их стоимости. Очистка в сухом электрофильтре с успехом может быть заменена дешевой очисткой в промывателях, быстро охлаждающих газ. Установка селеновой камеры при работе на колчедане, несмотря на ее высокую стоимость, обязательна, так как это единственный аппарат, успешно завершающий очистку газа и от пыли, и от селена, и от  $SO_3$ . Для газов серных печей мокрый электрофильтр в большинстве случаев может быть заменен дешевым барботажным промывателем.

Значительная часть оборудования кислотного отдела требует выполнения из кислотоупорных материалов, в частности из кислотоупорных сталей и свинца. С целью их экономии в настоящее время все шире пользуются различными

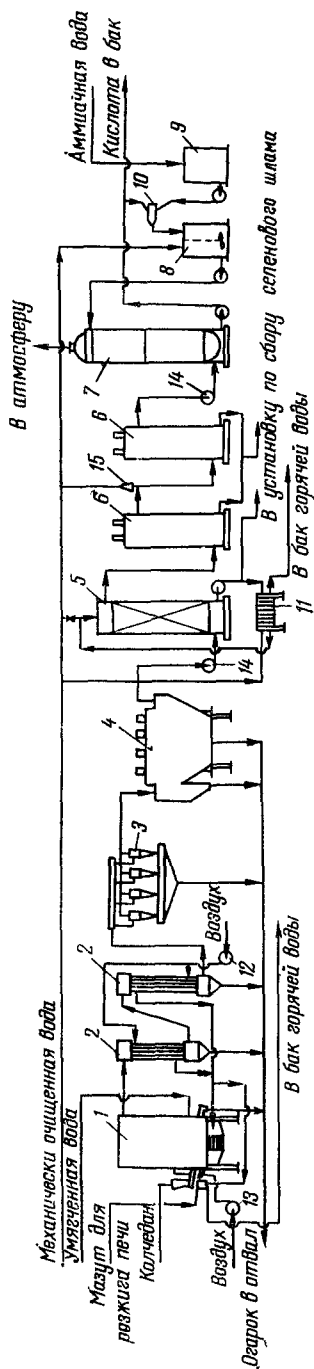


Рис. 93. Схема кислотного отдела на флотационном колчедане для получения сырой кислоты на аммониевом основании:

1 — печь с кипящим слоем; 2 — воздушные холодильники; 3 — циклоны; 4 — сухой электрофильтр; 5 — насадочный скруббер; 6 — мокрые электрофильтры; 7 — насадочный абсорбер; 8 — бак для раствора моносульфита; 9 — бак для аммиачной воды; 10 — смеситель; 11 — пластинчатый теплообменник; 12, 13 и 14 — вентиляторы; 15 — ультразвуковой увлажнитель

заменителями, обладающими хорошей кислотостойкостью и удовлетворительной механической прочностью при малой, однако, термостойкости (обычно не выше 120—130° С). Из заменителей наиболее широкое применение в кислотных отделах нашли винипласт и асбовинил. Эти материалы употребляются в качестве защитного покрытия кислотных баков, крыльчаток вентиляторов и насосов, поглотительных колонок, мокрых электрофильтров и т. п. Успешно применяется также фаолит, служащий для изготовления газоходов, трубопроводов для кислых вод, форсунок промывателей и др.

Для примера на рис. 92 и 93 изображены схемы кислотных отделов, работающих на бесселенистой сере и флотационном колчедане. На рис. 92 показано приготовление кислоты на натриевом основании из соды и параллельно водного раствора  $\text{SO}_2$  для кислотки целлюлозы в отбельном отделе, а на рис. 93 — приготовление кислоты на аммониевом основании из аммиачной воды. Схемы не нуждаются в особых пояснениях.

#### 4.7.4. Производственный контроль и организация труда в кислотном отделе

Качественный и количественный контроль проходят все поступающие в производство материалы: колчедан, сера, известь, известняк, сода, окись магния, аммиачная вода. Качество этих материалов определяется в лаборатории методами обычного химического анализа средних проб. Для учета количественного расхода материалов применяется взвешивание или измерение объемов. Определяется также количество и качество полученной кислоты. Крепость кислоты грубо определяется ареометром, а более точный анализ кислоты проводится через каждые 1—2 ч и при приеме и сдаче смены. Объем полученной кислоты замеряют по изменению уровня в кислотных баках или с помощью водомера, установленного на трубопроводе.

Для контроля работы колчеданной печи определяют концентрацию в печном газе  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ , пыли, содержание в огарке серы, измеряют температуру газа, охлаждающего воздуха и воды. Для характеристики работы промывателей анализируют газ, определяют количество промывных вод и содержание в них  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  и пыли, а также температуру газа и промывной воды. Работа холодильника характеризуется температурами газа до и после холодильника, температурами поступающей и уходящей воды и ее расходом, а также количеством конденсата и концентрацией в нем  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ . Газ анализируют на  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$  до и после селеновой камеры; замеряют также вытекающий из нее конденсат и определяют в нем содержание  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и селена.

Кроме того, по всей системе проверяют тягомером разрежение. Систематически замеряют температуру поглощающего раствора и получаемой кислоты, а также содержание  $\text{SO}_2$  в отходящих газах.

Контроль в очень большой степени упрощается и делается значительно эффективнее при применении автоматических регистрирующих и регулирующих приборов, показания которых выносятся на общий сборный щит [52, с. 192].

В кислотных отделах автоматически регулируется температура жидкой серы в плавильном баке, подача серы в стационарную или циклонную печь по температуре газов за печью, иногда концентрация  $\text{SO}_2$  в газе; регулируется подача вторичного воздуха в печи с кипящим слоем; устанавливаются регуляторы соотношения между количествами подаваемых в абсорберы поглотительных растворов или суспензий и газов. Остальные приборы устанавливают указывающего и регистрирующего типа.

Рабочая бригада кислотного отдела состоит обычно из 2 человек: старшего кислотчика и его подручного [53, с. 102]. В кислотных цехах, работающих на колчедане, в состав бригады входят также дробильщики и загрузчики колчедана, а при наличии кислотных башен — еще турмовщики, в обязанность которых входит загрузка камня в башни, промывка и встряска известняка.

Старший кислотчик обслуживает установку для приготовления кислоты. В его обязанности входит регулирование подачи газа и воды или погложительного раствора в башни или абсорберы, постоянное наблюдение за составом кислоты, наблюдение за работой очистной и холодильной аппаратуры. Старший кислотчик ведет производственный журнал цеха, отмечая в нем все показатели работы за смену. Подручный кислотчика постоянно обслуживает серные или колчеданные печи, регулируя и контролируя их работу.

Из-за вредных условий труда продолжительность рабочего дня в кислотных цехах составляет 6 ч, и отдел обычно работает на 4 смены в сутки. Все рабочие цеха должны постоянно иметь при себе противогазы во время работы и соблюдать все правила техники безопасности.

#### 4.7.5. Техничко-экономические показатели

К числу основных технико-экономических показателей кислотного отдела относятся расходы на 1 т воздушносухой целлюлозы сырой кислоты, серы или колчедана, известняка или извести, кальцинированной соды, окиси магния, аммиака. Все эти показатели определяются условиями варки целлюлозы и по существу являются технико-экономическими показателями варочного отдела (см. параграф 6.6.1 в главе 6). Однако на удельные расходы сырых материалов, кроме условий варки, влияют также величины производственных потерь этих материалов в кислотном отделе.

Суммарные потери серы в кислотном отделе можно определить по разности между количеством серы в исходном сырье (сере, колчедане) и количеством серы в виде всего  $SO_2$  в выработанной сырой кислоте:

$$П = \frac{P_c - K_s}{P_c} \cdot 100,$$

где  $П$  — потери серы, %;  $P$  — количество колчедана (серы), т;  $c$  — содержание серы в колчедане (сере), %;  $K$  — объем сырой кислоты, м<sup>3</sup>;  $s$  — содержание всего  $SO_2$  в кислоте в единицах серы, %.

Общие потери серы складываются из потерь в огарках (в случае сжигания колчедана), потерь с промывными водами промывателей, потерь с конденсатом селеновых камер холодильников и эксгаустеров, потерь с непоглощенными газами из кислотных башен и абсорберов и прочих трудно учитываемых потерь, к числу которых относятся всякого рода утечки кислоты и потери  $SO_2$  в атмосферу, потери при промывках аппаратуры, на гипсацию известняка в турмах и т. п. Для характеристики всех этих потерь время от времени составляется баланс серы

по кислотному отделу, который дает возможность выявить наиболее существенные источники потерь серы и разработать меры по их сокращению. Допустимой величиной общих потерь серы можно считать примерно 6—8% при работе на сере и 10—12% при работе на колчедане.

Потери прочих сырьевых продуктов — известняка, извести, окиси магния, кальцинированной соды или содопоташной смеси, аммиака — могут быть также установлены по разности между их расходом и количеством основания в полученной сырой кислоте. Наибольшие общие потери характерны для известняка, так как при чистке турм теряется до 20—25% камня. Потери извести и окиси магния нормально составляют 4—5%, соды и аммиака 1—2%.

Количество вырабатываемой сырой кислоты при обычных условиях варки целлюлозы может колебаться примерно в пределах 5,5—7,5 м<sup>3</sup> на 1 т воздушносухой целлюлозы, однако при варках с глубокими перепусками щелока оно иногда сокращается до 4—4,5 м<sup>3</sup> на 1 т. Чем меньше сырой кислоты производится на 1 т целлюлозы, тем она должна быть крепче по содержанию всего SO<sub>2</sub> и основания. При варке с глубокими перепусками крепость сырой кислоты может доходить до 4,5% всего SO<sub>2</sub> и более.

В табл. 26 приведены средние технико-экономические показатели кислотного отдела на 1 т воздушносухой целлюлозы по нормам проектирующих организаций.

Таблица 26

Технико-экономические показатели	Жесткая целлюлоза		Целлюлоза средней жесткости		Мягкая целлюлоза	
	Основание варочной кислоты					
	Ca, Mg	Na, NH <sub>4</sub>	Ca, Mg	Na, NH <sub>4</sub>	Ca, Mg	Na, NH <sub>4</sub>
Удельный расход сырой кислоты, м <sup>3</sup> /т . . .	5,2	5,0	5,3	5,1	6,2	5,9
Удельный расход колчедана (45% серы), кг/т	220	210	230	220	225	245
Удельный расход серы, кг/т . . . . .	90	85	95	90	105	100
Удельные расходы, кг/т:						
известняка (52% CaO)	120	—	130	—	150	—
каустического магнезита (90% MgO) . .	55	—	60	—	70	—
кальцинированной соды (95% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	—	155	—	125	—	145
аммиака (100% NH <sub>3</sub> )	—	35	—	40	—	50

Расход пара (на парозежекторную установку) составляет примерно 0,4—0,5 т на 1 т целлюлозы, энергии 25—30 кВт. ч/т, воды 20—25 м<sup>3</sup>/т.



## Список литературы

1. Непенин Н. Н. Технология целлюлозы. Т. 1. Производство сульфитной целлюлозы. М., 1956. 748 с.
2. Humm W. Untersuchungen an Sulfitlaugentürmen (zur Kenntnis der Sulfitlaugung). Verlag Günter-Staib, Biberach-Riss, 1929, S. 47.
3. Некрасов Б. В. Учебник общей химии. Изд. 3-е. М., 1972. 470 с.
4. Справочник бумажника. Т. 1. Изд. 2-е. М., 1964. 840 с.
5. Lundberg A. H. Thoughts on acid making.—“Pulp and Paper Mag. of Canada”, 1946, v. 47, No. 10, p. 98—103.
6. Conrad F., Beuschlein W. The solubility of sulphur dioxide in calcium bisulphite solutions.—“Paper Trade Journal”, 1937, v. 105, No. 4, p. 37—40.
7. Conrad F., Brice D. The solubility of sulphur dioxide in magnesium bisulphite solutions.—“Tappi”, 1949, v. 32-1, No. 5, p. 222—226.
8. Кузьминых И. Н. и Бабушкина М. Д. Равновесие между сернистым газом и бисульфитными растворами.—«Бумажная промышленность», 1955, т. 30, № 8, с. 5—9.
9. Блоштейн И. И. Номограмма для определения содержания  $SO_2$  в башенной кислоте.—«Бумажная промышленность», 1953, т. 28, № 8, с. 16—18.
10. Förster F., Lange F., Drossbach O., Saydel J. W. Über die Zersetzung der schwefligen Säure und ihrer Salze in wässriger Lösung.—“Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie”, 1923, B. 128, Nr. 3, S. 245—342.
11. Непенин Ю. Н., Буевская А. Д., Нарницкая Р. А. Стабильность сульфитной варочной кислоты, содержащей растворимые основания.—«Изв. вузов. Лесной журнал», 1967, т. 10, № 3, с. 102—110.
12. Бутко Ю. Г., Пелевин Ю. А. Современные методы приготовления сульфитных варочных растворов. М., 1970. 302 с.
13. Хуторщиков И. С. Брусит — высококачественное магнезиальное сырье.—«Бумажная промышленность», 1968, т. 43, № 10, с. 5—6.
14. Житков А. В. Складское хозяйство предприятий целлюлозно-бумажной промышленности. М., 1971. 360 с.
15. Давыдова Л. И. Реконструкция кислотного отдела на Окуловском ЦБК.—«Реф. информ. Целлюлоза, бумага и картон», 1975, № 4, с. 5.
16. Чиркин В. С., Васяева Т. К. Получение сульфитной кислоты.—«Реф. информ. Целлюлоза, бумага и картон», 1975, № 3, с. 3—4.
17. Акимов Н. А. Применение жароупорного бетона для обмуровки колчеданных печей.—«Бумажная промышленность», 1960, т. 35, № 7, с. 21—22.
18. Лейзерович Г. Я., Серебrenникова Э. Я. Сжигание колчедана в кипящем слое.—«Бумажная промышленность», 1955, т. 30, № 12, с. 9—13.
19. Изучение опыта работы печей для сжигания колчедана в кипящем слое. Л., Гипробум, 1964, НТ-119.
20. Мазарский С. М., Малинский И. З., Эпштейн К. Ю. Оборудование целлюлозно-бумажного производства. М., 1968. 456 с.
21. Пустынский А. К. Удаление огарков от колчеданных печей при помощи шнековой трубы.—«Бумажная промышленность», 1955, т. 30, № 2, с. 23—24.
22. Розанов С. Я. Использование колчеданных огарков.—«Бумажная промышленность», 1964, т. 21, № 3—4, с. 59—63.
23. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. Изд. 7-е, М., 1960. 829 с.
24. Позин М. Е., Мухленов И. П., Тарат Э. Я. Пенные газоочистители, теплообменники и абсорберы. М., 1959. 253 с.
25. Гигодман Г. М. Очистка печного газа и потери серы в кислотном цехе Архангельского комбината.—«Бумажная промышленность», 1946, т. 21, № 5—6, с. 20—24.
26. Кузьминых И. Н., Бабушкина М. Д., Бабаев Е. В. Новая аппаратура для охлаждения и промывки сернистого газа. М., 1960. 45 с.
27. Бушмелев В. А., Вольман Н. С. Процессы и аппараты целлюлозно-бумажного производства. М., 1969. 408 с.

28. **Сивохин С. П.** Увеличение сбора селенового шлама.— «Бумажная промышленность», 1961, т. 36, № 1, с. 24—25.

29. **Beuschlein W., Conrad F.** Theory of absorption applied to the sulphite tower.— "Paper Trade Journal", 1934, v. 99, No. 12, p. 75—78.

30. **Фотиев С. А.** Теория и практика абсорбции  $\text{SO}_2$  в башне Митчерлиха.— «Материалы ЦНИИБ», 1933, вып. IV (XII), с. 19—33.

31. **Непенин Ю. Н., Буренин М. А.** Исследование работы кислотных башен.— «Бумажная промышленность», 1958, т. 33, № 1, с. 4—8.

32. **Елухин Н. К.** Парозежкторные холодильные установки целлюлозных заводов.— «Бумажная промышленность», 1954, т. 29, № 11, с. 9—17.

33. **Плечев Д. Я.** О работе турм Йенсена на Балахнинском целлюлозном заводе.— «Материалы ЦНИИБ», 1933, вып. II (X), с. 119—130.

34. **Непенин Н. Н.** Сравнение кислотных отделов сульфитцеллюлозного завода.— «Бумажная промышленность», 1930, т. 9, № 1, с. 21—25.

35. **Кузминых И. Н., Бабушкина М. Д.** Полузаводские испытания абсорбционной колонны с ситчатыми тарелками провального типа.— «Бумажная промышленность», 1955, т. 30, № 12, с. 5—9.

36. **Mac Donald R. G., Franklin J. N.** Pulp and paper manufacture, vol 1. The pulping of wood. Mc-Graw Hill book company. N. Y., 1969, p. 769.

37. **Шамко В. Е.** Новое в проектных решениях по производству сульфитной целлюлозы.— «Реф. информ. Химическая переработка древесины», 1964, № 25, с. 7—10.

38. **Gorham C. F.** Conversion from calcium acid sulphite to sodium bisulphite pulping at boil Comcan.— "Pulp and Paper Mag. of Canada", 1966, v 67, No. 1, p. T 56—T 64.

39. **Marriner D. E., Whiteney R. P.** The solubility of sulphur dioxide in ammonia—base sulphite cooking acid.— "Paper Trade Journal", 1948, v. 126, No. 21, p. 52—54.

40. **Бун Х. В.** Варка целлюлозы с кислотой на смешанном основании.— «Бумажная промышленность», 1966, т. 41, № 12, с. 12—14.

41. **Хайдукова Г. Ф.** Совершенствование технологической схемы приготовления кислоты.— «Реф. информ. Целлюлоза, бумага и картон», 1975, № 8, с. 3—4.

42. **Каллистратов Г. А.** Варка целлюлозы с применением содопоташной смеси.— «Бумажная промышленность», 1963, т. 38, № 8, с. 3—5.

43. **Непенин Ю. Н.** Варка сульфитной целлюлозы с кислотой на смешанном натриево-кальциевом основании.— "Buletinul Institutului Politehnic din Iasi", serie noua, 1965, v. XI (XV), fasc. spec., 149—162.

44. **Непенин Ю. Н.** Регенерация натриевого основания из отработанных щелоков.— В кн.: Варка сульфитной целлюлозы с растворимыми основаниями. М., 1961, с. 65—81.

45. **Берлин М. Р.** Управление составом сульфитной кислоты с помощью рециркуляции.— «Сборник трудов ВНИИБ», 1971, вып. 58, с. 223—231.

46. **Непенин Н. Н.** О получении крепкой кислоты.— «Бумажная промышленность», 1939, т. 17, № 6, с. 3—5.

47. **Элиашберг М. Г.** Новое в приготовлении сульфитной кислоты высокой концентрации.— «Бумажная промышленность», 1945, т. 20, № 1,2, с. 8—22.

48. **Семенов Н. И., Сицук В. П.** Приготовление сульфитной кислоты и бисульфитного раствора на магниевом основании.— «Бумажная промышленность», 1959, т. 43, № 12, с. 20—21.

49. **Галеева Н. А.** Производство полуцеллюлозы и целлюлозы высокого выхода. М., 1970. 318 с.

50. **Позин М. Е.** Абсорбция сернистого ангидрида раствором соды в колонке с насадкой.— «Химическая промышленность», 1944, № 6, с. 14—18.

51. **Kubelka V.** Absorption von  $\text{SO}_2$  durch Sodalösungen — "Zellstoff und Papier", 1959, v. 8, No. 9, p. 351—357.

52. **Смирнов А. А.** Основы автоматизации и контрольно-измерительные приборы целлюлозно-бумажного производства. М., 1967. 256 с.

53. **Потапов В. С., Шамко В. Е.** Пособие кислотчику сульфитно-целлюлозного производства.— В кн.: Пособие целлюлознику. М., 1969, с. 21—113.

## Глава 5. ТЕОРИЯ СУЛЬФИТНОЙ ВАРКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

### 5.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССА СУЛЬФИТНОЙ ВАРКИ

#### 5.1.1. Порядок операций

Варка сульфитной целлюлозы осуществляется периодическим способом в вертикальных стационарных котлах клепаной или сварной конструкции, стальной корпус которых изнутри защищен кислотоупорной футеровкой или изготовлен из биметалла с плакировкой из кислотоупорной стали.

Котел загружают щепой из бункера, заливают варочной кислотой и герметически закрывают. Затем содержимое котла нагревают паром до температуры 105—110° С (заварка) и выдерживают при этой температуре («стоянка») для завершения пропитки щепы кислотой. Далее нагрев продолжают до конечной температуры варки — до 128—155° С. Различают прямой и непрямой нагрев содержимого варочного котла. При прямом нагреве пар поступает непосредственно в котел и там конденсируется, при непрямом нагреве пар поступает в установленный рядом с котлом поверхностный подогреватель, через который непрерывно прогоняется циркуляционным насосом варочная жидкость. В последнем случае конденсат пара не смешивается с кислотой. Рабочее давление в котле может составлять от 0,6 до 1 МПа.

В зависимости от условий продолжительность варки колеблется в широких пределах — примерно от 5 до 12 ч. В процессе варки из котла периодически или непрерывно производят «сдувки», т. е. удаляют из верхней части котла водяной пар и сернистый газ в систему регенерации, где они смешиваются с сухой кислотой, образуя варочную кислоту.

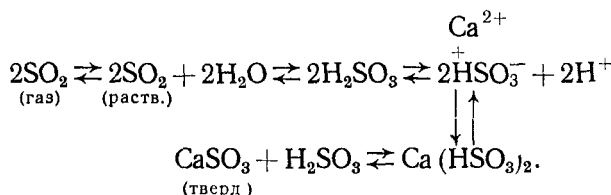
Ход варки контролируется варщиком по показаниям приборов и по результатам анализа варочной жидкости; в конце варки иногда отбирают из котла пробы сваренной массы. Отработанная варочная жидкость носит название сульфитного щелока.

По окончании варки котел опоражнивают в ссезу или приемный резервуар способом выдувки или вымывки. При выдувке давление в котле снижают до 0,15—0,25 МПа, открывают шибер на выдувном трубопроводе и целлюлозная масса остаточным давлением выдувается из котла вместе со щелоком в закрытую ссезу или выдувной резервуар. Продолжительность выдувки 10—20 мин. При вымывке давление в котле снижают до 0,25—0,35 МПа и предварительно отбирают из котла сульфитный щелок, направляемый на использование. В котел, заполняя его доверху, подают воду или слабый оборотный щелок и еще некоторое время продолжают отбор крепкого щелока под гидравличе-

ским давлением, затем выпускают массу с оставшимся слабым щелоком из котла в открытую ссезу или вымывной резервуар. Продолжительность всех операций при вымывке составляет 1,5—2 ч.

### 5.1.2. Варочная кислота

Варочная кислота представляет собой смесь сырой сульфитной кислоты и продуктов сдувок. От сырой кислоты она отличается более высоким содержанием всего  $\text{SO}_2$ , меньшим содержанием основания и наличием некоторого количества перешедших в раствор при варке органических продуктов распада древесины [1, с. 260], оказывающих некоторое влияние на процесс варки. Однако протекание основных химических реакций варочного процесса определяется наличием в кислоте ее главных компонентов — молекулярно растворенного  $\text{SO}_2$ , сернистой кислоты и бисульфита. Эти соединения образуют в растворе равновесную систему, которая условно может быть представлена следующей схемой (для кислоты на кальциевом основании):



Таким образом, в растворе одновременно присутствуют молекулы сернистого ангидрида, недиссоциированной сернистой кислоты, недиссоциированного бисульфита, анионы бисульфита и катионы кальция (основания) и водорода.

Концентрация водородных и бисульфитных ионов зависит от температуры и от состава кислоты; эта зависимость иллюстрируется данными табл. 27 [2].

Как видно из таблицы, с повышением температуры от 50 до 90°С концентрация ионов водорода уменьшается довольно существенно, в то время как для концентрации бисульфитных ионов замечается лишь общая тенденция к незначительному снижению. Таким образом, присутствие основания в кислоте стабилизирует концентрацию ионов бисульфита в широких температурных пределах.

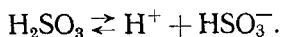
С повышением концентрации всего  $\text{SO}_2$  в кислоте при неизменном содержании основания весьма существенно увеличивается концентрация водородных ионов, т. е. активная кислотность раствора, концентрация ионов бисульфита повышается незначительно. Наоборот, увеличение содержания основания при неизменном содержании всего  $\text{SO}_2$  в кислоте влечет за собой резкое снижение активной кислотности при одновременном существенном повышении концентрации ионов бисульфита. Заслужи-

вает также внимания тот факт, что в присутствии бисульфита концентрация ионов водорода по своему абсолютному значению оказывается во всех случаях на один-два порядка ниже концентрации ионов бисульфита.

Таблица 27

Состав кислоты		Концентрация, моль		Температура, °С					
СаО, %	весь SO <sub>2</sub> , %	связанный SO <sub>2</sub>	свободный SO <sub>2</sub>	50		70		90	
				Концентрация ионов, моль					
				H <sup>+</sup>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
0	2,0	0	0,63	0,0480	0,048	0,0370	0,037	0,0270	0,027
0	3,0	0	0,94	0,0520	0,052	0,0450	0,045	0,0320	0,032
0	4,0	0	1,25	0,0680	0,068	0,0510	0,051	0,0360	0,036
0	5,0	0	1,56	0,0760	0,076	0,0570	0,057	0,0400	0,040
0	6,0	0	1,87	0,0830	0,083	0,0610	0,061	0,0430	0,043
0,5	2,0	0,18	0,45	0,0106	0,129	0,0063	0,119	0,0039	0,117
0,5	3,0	0,18	0,76	0,0158	0,158	0,0099	0,142	0,0055	0,138
0,5	4,0	0,18	1,07	0,0238	0,167	0,0141	0,152	0,0091	0,142
0,5	5,0	0,18	1,38	0,0335	0,159	0,0180	0,151	0,0123	0,142
0,5	6,0	0,18	1,69	0,0465	0,142	0,0229	0,149	0,0155	0,157
1,0	2,0	0,36	0,27	0,0024	0,154	0,0014	0,143	0,0010	0,130
1,0	3,0	0,36	0,58	0,0099	0,176	0,0051	0,182	0,0031	0,179
1,0	4,0	0,36	0,89	0,0160	0,190	0,0109	0,187	0,0055	0,179
1,0	5,0	0,36	1,20	0,0233	0,184	0,0123	0,187	0,0077	0,178
1,0	6,0	0,36	1,51	0,0228	0,172	0,0163	0,176	0,0106	0,173
1,5	3,0	0,54	0,40	0,0033	0,163	0,0018	0,176	0,0010	0,165
1,5	4,0	0,54	0,71	0,0092	0,197	0,0053	0,187	0,0032	0,177
1,5	5,0	0,54	1,02	0,0148	0,210	0,0085	0,204	0,0055	0,187
1,5	6,0	0,54	1,33	0,0202	0,216	0,0113	0,209	0,0074	0,188
2,0	4,0	0,72	0,53	0,0038	0,202	0,0022	0,218	0,0014	0,176
2,0	5,0	0,72	0,84	0,0082	0,247	0,0055	0,218	0,0035	0,178
2,0	6,0	0,72	1,15	0,0097	0,283	0,0074	0,248	0,0055	0,196

В растворах сернистой кислоты (см. первые пять строк в табл. 27) эквивалентные концентрации ионов водорода и бисульфита равны между собой, так как и те и другие ионы появляются в результате диссоциации сернистой кислоты:



С повышением температуры константа диссоциации сернистой кислоты быстро уменьшается [3, с. 456]:

Температура, °С . . .	25	70	100	110	120	130	140	150
Константа диссоциации сернистой кислоты $K$ . . . . .	0,0172	0,0046	0,0024	0,0016	0,0011	0,0009	0,0005	0,0003
Обратный логарифм константы диссоциации $pK$ . . . . .	1,8	2,3	2,6	2,8	3,0	3,1	3,3	3,5

Константа диссоциации, значения которой приведены выше, называется видимой константой, так как при ее вычислении произведение концентраций ионов водорода и бисульфита относится к суммарной концентрации свободного  $SO_2$  без учета той части его, которая находится в растворе в виде растворенного  $SO_2$ .

$$K = \frac{[H^+] \cdot [HSO_3^-]}{[\text{весь } SO_2] - [HSO_3^-]} = \frac{[H^+] \cdot [HSO_3^-]}{[H_2SO_3] + [SO_2]}$$

Зная видимую константу диссоциации сернистой кислоты и содержание всего и связанного  $SO_2$  в растворе, можно теоретически рассчитать концентрации ионов водорода и бисульфита, имея в виду, что

$$[M^+] = 2 \cdot [\text{связ. } SO_2] \text{ и } [M^+] + [H^+] = [HSO_3^-],$$

где  $[M^+]$  означает концентрацию катиона основания, моль/л.

Такие расчеты были выполнены Рюдхольмом [4]. Н. А. Розенбергер и З. С. Напканенко [5] получили более точные формулы для расчета активностей ионов водорода и бисульфита:

$$a_{HSO_3^-} = \frac{f[M^+] - \frac{K}{f}}{2} + \sqrt{\frac{\left(f[M^+] - \frac{K}{f}\right)^2}{4} + K[\text{весь } SO_2]}$$

$$\text{и } a_{H^+} = -\frac{f[M^+] + \frac{K}{f}}{2} + \sqrt{\frac{\left(f[M^+] - \frac{K}{f}\right)^2}{4} + K[\text{весь } SO_2]}$$

где  $a$  — активность иона, моль/л;

$f$  — коэффициент активности, зависящий от ионной силы раствора;

$K$  — видимая константа диссоциации сернистой кислоты.

Значения pH, вычисленные по этим формулам, хорошо совпадали с опытными.

Указанные закономерности имеют существенное значение для процесса варки, причем следует иметь в виду, что состав варочного раствора во время варки непрерывно изменяется как в результате расходования ионов бисульфита и катионов основания на химические реакции, так и в связи с удалением части рас-

творенного  $\text{SO}_2$  со сдвигами и появлением в растворе органических продуктов, в частности сильных кислот.

В этих условиях важную роль играют буферные свойства бисульфита как соли сильного основания и слабой сернистой кислоты. Отдавая катион образующимся при варке сильным кислотам и превращаясь в сернистую кислоту, присутствующий в варочном растворе бисульфит удерживает pH раствора на уровне, при котором процесс проходит без заметного разрушения целлюлозы и нежелательных превращений лигнина.

С учетом появления сильных кислот при варке можно записать

$$\begin{aligned} [M^+] + [H^+] &= \\ &= [\text{HSO}_3^-] + [A^-] \end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned} [M^+] - [A^-] &= \\ &= 2[\text{связ. SO}_2], \end{aligned}$$

где  $[A^-]$  — концентрация анионов сильных кислот, моль/л.

Отсюда, пользуясь приведенным выше выражением для видимой константы диссоциации сернистой кислоты, Рюдахольм [3, с. 459], пренебрегая коэффициентами активности, вывел формулы для расчета концентраций ионов бисуль-

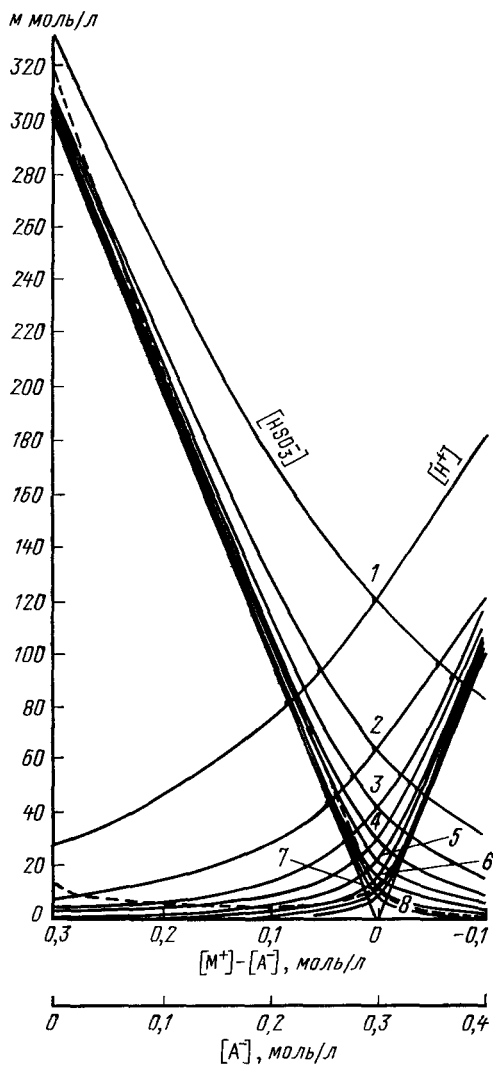


Рис. 94. Изменения концентрации водородных и бисульфитных ионов в зависимости от концентрации остаточного бисульфита:

- 1 — 5,12% всего  $\text{SO}_2$ ,  $K=0,020$  ( $20^\circ\text{C}$ );
- 2 — 5,12% всего  $\text{SO}_2$ ,  $K=0,005$  ( $70^\circ\text{C}$ );
- 3 — 5,12% всего  $\text{SO}_2$ ,  $K=0,002$  ( $105^\circ\text{C}$ );
- 4 — 5,12% всего  $\text{SO}_2$ ,  $K=0,001$  ( $125^\circ\text{C}$ );
- 5 — 2,56% всего  $\text{SO}_2$ ,  $K=0,001$  ( $125^\circ\text{C}$ );
- 6 — 2,56% всего  $\text{SO}_2$ ,  $K=0,0005$  ( $140^\circ\text{C}$ );
- 7 — 1,28% всего  $\text{SO}_2$ ,  $K=0,0005$  ( $140^\circ\text{C}$ );
- 8 — 0,64% всего  $\text{SO}_2$ ,  $K=0,0005$  ( $140^\circ\text{C}$ ).

фита и водорода во время варки:

$$\begin{aligned}
 [\text{HSO}_3^-] &= \frac{[M^+] - [A^-] - K}{2} + \\
 &+ \sqrt{\frac{([M^+] - [A^-] - K)^2}{4} + K} \text{ [весь SO}_2\text{] моль/л,} \\
 [\text{H}^+] &= \frac{[A^-] - [M^+] - K}{2} + \\
 &+ \sqrt{\frac{([M^+] - [A^-] - K)^2}{4} + K} \text{ [весь SO}_2\text{] моль/л.}
 \end{aligned}$$

На рис. 94 полученная зависимость показана графически для случая, когда начальная концентрация связанного  $\text{SO}_2$  в кислоте соответствует 0,3 моль/л, или 0,96%. По оси абсцисс отложена концентрация остаточной связанной  $\text{SO}_2$ , отвечающая разности  $[M^+] - [A^-]$ , которая уменьшается по мере варки. Таким образом, осью абсцисс может служить также продолжительность варки. Как видно из рисунка, по мере возрастания концентрации сильных кислот в растворе падает концентрация ионов  $\text{HSO}_3^-$  и растет концентрация ионов  $\text{H}^+$ . Условия, соответствующие реальной сульфитной варке, изображены на рис. 94 пунктирной кривой. Однако нужно заметить, что при варке не всегда достигается точка, соответствующая полному израсходованию бисульфита, когда  $[M^+] - [A^-] = 0$ .

### 5.1.3. Задача варки и общая картина происходящих явлений

Задачей варки является выделение из древесины в неповрежденном виде целлюлозного волокна как структурного элемента древесной ткани. Для правильного управления варкой понимание сущности происходящих явлений совершенно необходимо.

Еще изобретатель сульфитного способа Тильгман пытался дать теоретическое истолкование происходящим процессам. Полагая, что при действии сернистой кислоты на лигнин происходит образование серной кислоты, Тильгман с целью ее нейтрализации добавлял известь, что и обеспечило успех его опытам. После открытия Линдсеем и Толленсом лигносульфоновой кислоты в отработанном сульфитном щелоке стало ясно, что переход лигнина в раствор происходит в результате присоединения к нему сульфита. В дальнейшем для объяснения процесса многое было сделано Класоном и особенно Хэггlundом, создавшим основы современной теории сульфитной варки. Кроме них в исследовании сульфитной варки принимали участие многие зарубежные исследователи: Маас, Линдгрэн, Эрдтман, Стокман, Рюдхольм, Самуэльсон, Мак-Говерн, Адлер и др. Следует отметить, что одной из первых работ по химии сульфитной варки была монография проф. Л. П. Жеребова, вышедшая в свет в 1893 г. В дальнейшем, уже в советский период, появились многочисленные отечественные работы профессоров С. А. Фотиева, О. К. Гиллера, Н. И. Никитина, Н. Н. Непенина, М. Г. Элиашберга, Н. А. Розенбергера и других исследователей.



На рис. 95 в виде кривых изображены изменения, которые претерпевают во время сульфитной варки основные участвующие в реакциях компоненты [6, с. 508]. Кривые всего  $\text{SO}_2$  и  $\text{CaO}$  показывают, что расходование  $\text{SO}_2$  и основания начинается с первого момента варки, причем концентрация  $\text{CaO}$  убывает примерно с одинаковой скоростью в течение всей варки, а  $\text{SO}_2$  значительно интенсивнее расходуется в первой ее половине. Со-

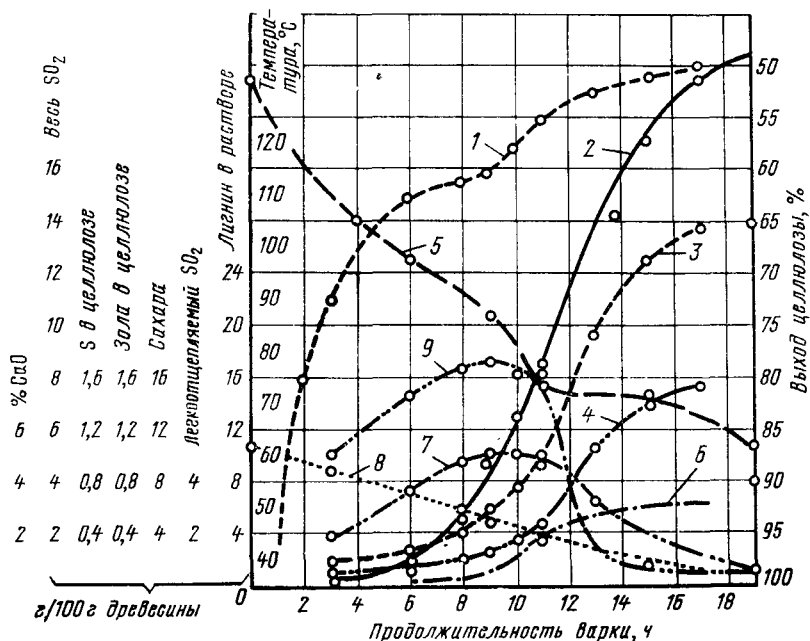


Рис. 95. Изменение состава древесного остатка и щелока при сульфитной варке:

1 — температура; 2 — выход целлюлозы; 3 — лигнин в щелоке; 4 — сахара в щелоке; 5 — весь  $\text{SO}_2$  в щелоке; 6 — легко отщепляемый  $\text{SO}_2$  в щелоке; 7 — сера в древесном остатке; 8 —  $\text{CaO}$  в щелоке; 9 — зола в древесном остатке

держание серы и золы в древесном остатке в первой половине варки возрастает, а во второй — резко падает. Первый период варки характеризуется переходом в раствор незначительного количества лигнина и сахаров и соответственно высоким выходом древесного остатка. Во второй половине варки, наоборот, содержание лигнина и сахаров в щелоке интенсивно увеличивается, а выход падает.

В начальной стадии варки происходит поглощение  $\text{SO}_2$  и  $\text{CaO}$  щепой, причем часть серы связывается с лигнином химически, образуя лигносульфоную кислоту. Так как одновременно растворения лигнина почти не наблюдается, нужно заключить, что

лигносульфоная кислота находится в щепе в виде твердого, нерастворимого в данных условиях соединения. Интенсивное растворение лигносульфоной кислоты начинается лишь во второй стадии варки, по мере повышения температуры до 130—135° С. Довольно быстро наступает момент, когда скорость перехода лигносульфоной кислоты в раствор начинает преобладать над скоростью присоединения серы и основания к лигнину, и кривые содержания серы и золы в древесном остатке устремляются вниз. Одновременно быстро увеличивается содержание в щелоче сахаров вследствие перехода в раствор гемицеллюлоз древесины и их гидролиза. Древесина все больше освобождается от нецеллюлозных веществ, постепенно превращаясь в техническую целлюлозу, конечный выход которой в рассматриваемом примере составил около 51% от массы исходной древесины.

Итак, процесс сульфитной варки может быть разделен на два характерных периода. Первый период, или период заварки, характеризуется проникновением варочной кислоты в древесину и образованием твердой лигносульфоной кислоты в результате химической реакции сульфонирования лигнина. Второй период, или период собственно варки, характеризуется растворением лигнина и гемицеллюлоз в результате гидролиза их под действием активной кислотности варочного раствора.

Не следует считать, что эти две стадии сульфитной варки резко обособлены. Температурные границы перехода одной стадии в другую могут широко изменяться в зависимости от условий варки. Из трех основных компонентов древесины в химических превращениях, сопровождающих варку, принимают участие главным образом лигнин и гемицеллюлозы, тогда как целлюлоза в этих реакциях почти не участвует, лишь в незначительной степени подвергаясь гидролитическому воздействию, что выражается изменением вязкости ее растворов, степени полимеризации, медного числа и некоторых других показателей.

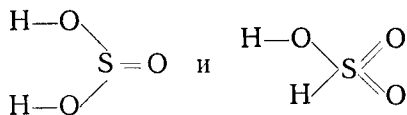
Помимо реакций лигнина, составляющих сущность процесса делигнификации, и сопутствующих им реакций полисахаридов при сульфитной варке развиваются разнообразные побочные реакции, дополнительно осложняющие процесс.

## 5.2. ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ СУЛЬФИТНОЙ ВАРКИ

### 5.2.1. Сульфонирование лигнина

Основной реакцией сульфитной варки является сульфонирование лигнина, т. е. присоединение сульфитной серы к лигнину с образованием лигносульфоной кислоты. В результате сульфонирования лигнин приобретает свойства растворимости в кислом варочном растворе при высокой температуре. Сера (или  $\text{SO}_2$ ), присоединенная к лигнину, не может быть отщеплена дей-

связи кислот или щелочей и поэтому называется прочносвязанной серой (или  $\text{SO}_2$ ). Большинство исследователей признает, что в условиях нормальной сульфитной варки сульфонирование лигнина происходит под действием аниона бисульфита  $\text{HSO}_3^-$ . В образующейся лигносульфоновой кислоте, содержащей сульфогруппы  $-\text{SO}_3\text{H}$ , сера является шестивалентной. Как известно, для сернистой кислоты признается возможность существования двух структур:



с четырех- и шестивалентной серой, причем вторая считается более вероятной для кислых солей. Если это так, то для объяснения образования лигносульфоновой кислоты нет необходимости допускать изменения валентности серы в процессе сульфонирования, и реакция бисульфита с лигнином оправдывается большой реакционной способностью атома водорода, непосредственно связанного с серой.

Сульфонирование лигнина с возникновением прочносвязанной  $\text{SO}_2$  может происходить как в кислой, так и в нейтральной и даже слабощелочной среде. Достигаемая степень сульфонирования находится, однако, в зависимости от рН варочного раствора. Линдгрэн [7] показал, что в среде, близкой к нейтральной, при рН от 5 до 9 (см. заштрихованную область на рис. 96) степень сульфонирования лигнина еловой древесины долгое время не превышает отношения 0,3 атома серы на одну метоксильную группу. Количество переходящего в раствор лигнина остается при этом весьма незначительным, составляя, например, после 20 ч варки при  $135^\circ\text{C}$  20—30% от содержания его в древесине. Таким образом, варка в среде близкой к нейтральной при  $135^\circ\text{C}$  приводит к образованию твердой лигносульфоновой кислоты с ограниченной степенью сульфонирования (0,3 S/ $\text{CH}_3\text{O}$ ). Последняя может в указанных условиях рассматриваться как предел, при котором лигносульфоновая кислота сохраняет в основном свойства нерастворимости. Дальнейшее сульфонирование, сопровождаемое растворением лигнина, как показывает рис. 96, становится возможным при более низких значениях рН, когда скорость и степень сульфонирования, как и количество растворенного лигнина, возрастают. Эти наблюдения служат убедительным подтверждением, что процесс сульфитной варки протекает в две стадии, первая из которых завершается сульфонированием лигнина в твердой фазе. Для дальнейшего сульфонирования и перевода сульфонированного лигнина в раствор требуется воздействие дополнительного ускоряющего фактора — понижения рН или повышения температуры. Воздействие это, по современным воззрениям, рассматривается как процесс

гидролиза, вызывающий разрушение связей, удерживающих лигнин вместе с другими компонентами в древесине и маскирующих его реакционноспособные группы.

Такое представление о процессе сульфонирования приводит к допущению о предсуществовании в природном лигнине еловой древесины по крайней мере двух типов способных сульфироваться групп [8]. Группы первого типа, названные А-группами, способны сульфироваться как в кислой, так и в близкой к нейтральной среде. Группы второго типа, называемые В-группами,

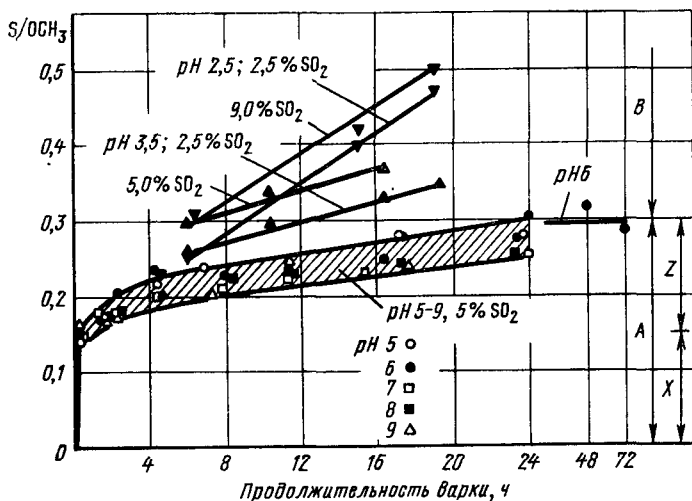


Рис. 96. Сульфирование лигнина еловой древесины при сульфитной варке в зависимости от pH варочного раствора (при температуре 135° С)

в нейтральной среде не сульфонируются и приобретают эту способность лишь в результате предварительного гидролитического воздействия на них кислого варочного раствора с превращением их в реакционноспособные В'-группы, способные сульфироваться как в кислой, так и в нейтральной среде. Предельная степень сульфонирования елового лигнина, достигаемая за счет сульфонирования В-групп, по-видимому, близка к отношению 1 сульфогруппа на 1 метоксил или 1 атом серы на 10 атомов углерода.

Как видно из рис. 96, сульфирование лигнина за счет А-групп, которое условно можно отнести целиком к твердой фазе, в нейтральной среде происходит с неодинаковой скоростью: вначале очень быстро достигается степень сульфирования, соответствующая отношению 0,15 S/CH<sub>3</sub>O, а затем очень медленно степень сульфонирования повышается до отношения

0,3 S/CH<sub>3</sub>O. Соответственно этому А-группы в лигнине делятся на две группы: быстро сульфолируемые х-группы и медленно сульфолируемые z-группы.

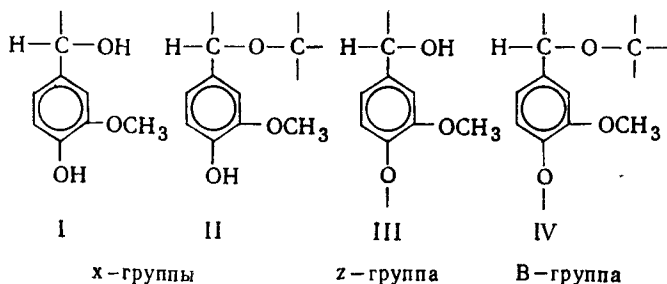
Для характеристики степени сульфирования лигнина кроме отношения S/CH<sub>3</sub>O пользуются также отношением S/C или просто содержанием серы по отношению к лигнину. В табл. 28 приведены примерные соотношения между этими величинами, характеризующими степень сульфирования лигнина еловой древесины при участии х-, А- и (А+В)-групп.

Таблица 28

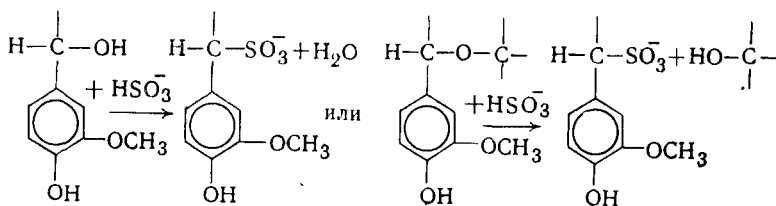
Показатели, характеризующие степень сульфирования лигнина	Предельная степень сульфирования, достигаемая при участии		
	х-групп	А-групп (х+z)	(А+В)-групп
Отношение S : CH <sub>3</sub> O . . .	0,15	0,3	1,0
Отношение S : C . . . . .	1 : 70	1 : 35	1 : 10
% серы в лигнине . . . . .	2,5	5,0	15,0

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

Природа сульфолирующихся групп лигнина в настоящее время может считаться с достаточной достоверностью выясненной [3, с. 199; 9, с. 625]. Наиболее реакционноспособные х-группы представляют собой бензилспиртовые группировки у α-углеродного атома пропановой цепочки, активированные фенольными гидроксилами в *п*-положении (см. ниже формулу I). Активирующее действие фенольного гидроксила оказывается настолько значительным, что оно проявляется даже, если бензилспиртовая группировка прикрыта эфирной связью (см. II). Гораздо слабее активируется бензилспиртовый гидроксил фенольно-эфирной группировкой в z-группе (III). В В-группе (IV) и фенольный и бензилспиртовый гидроксилы прикрыты эфирными связями, после гидролиза которых в кислой среде В-группа превращается в реакционноспособную В'-группу, чаще всего являющуюся х-группой или z-группой.



Реакцию бисульфита, ведущую к образованию твердой лигносульфоновой кислоты, например, с х-группами, можно изобразить схемами:



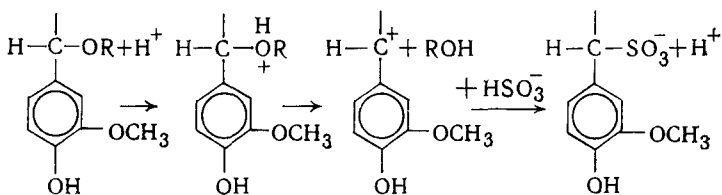
Вторая схема отвечает процессу сульфирования с одновременным гидролизом эфирных связей. Такой процесс, по Рюдхольму [3, с. 482], называется сульфитлизом. Он более характерен для В-групп лигнина и происходит преимущественно на второй стадии варки, в процессе растворения лигносульфоновой кислоты.

Процесс сульфирования может происходить и после перехода лигнина в раствор. Поэтому степень сульфирования лигносульфоновых кислот, находящихся в сульфитном щелоке, всегда выше, чем твердой лигносульфоновой кислоты в древесном остатке. Выше упоминалось, что при сульфировании в зоне значений рН от 5 до 9 при 135°С (см. рис. 96) за 20 ч варки переходит в раствор 20—30% лигнина. Этот лигнин обладает низкой молекулярной массой, но степень сульфирования его составляет около 1S : 20С, что значительно выше, чем в твердом остатке к этому моменту варки, и что свидетельствует об участии в сульфировании В-групп, частично подвергшихся гидролизу, несмотря на мягкие условия варки. В еще большей степени вовлекаются В-группы в процесс сульфирования в кислом щелоке нормальной сульфитной варки; в этом случае отдельные низкомолекулярные фракции лигносульфоновых кислот могут иметь степень сульфирования, отвечающую отношению 0,6—0,7 S/OCH<sub>3</sub> [3, с. 490].

Следует заметить, что, по Адлеру [10], общее количество свободных и этерифицированных бензилспиртовых гидроксидов в лигнине составляет лишь 0,44 на один метоксил. Поэтому в процессе сульфирования, по-видимому, должны участвовать некоторые другие реакционноспособные группы лигнина, кроме групп I—IV. Например, предполагается [11, с. 410], что к категории В-групп могут относиться группы фенолкетона и пинорезинола.

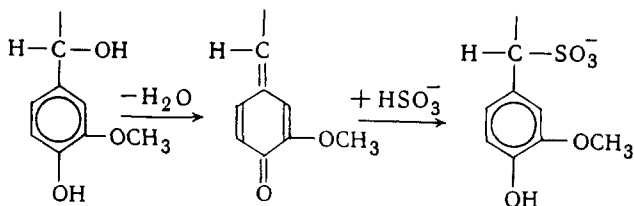
Механизм реакции сульфирования изучен еще недостаточно [12, с. 374]. Основываясь на том, что реакционная способность бензилспиртовых и бензилэфирных групп усиливается при высокой кислотности и при наличии фенольного гидроксидов в ароматическом ядре, Рюдхольм [3, с. 482] считает, что реакция носит характер нуклеофильного алифатического замещения, по всей вероятности, бимолекулярного, с образованием в качестве

промежуточного продукта иона карбония согласно следующей примерной схеме (R — радикал или H):



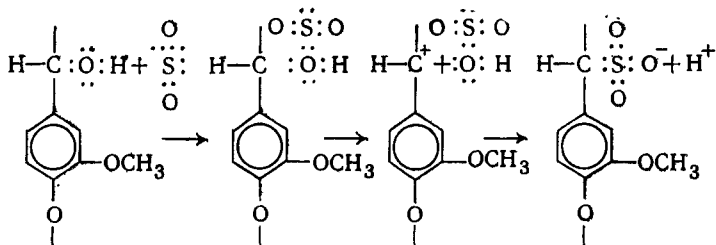
Первичной реакцией является присоединение протона к бензильному эфирному кислороду.

Другой возможностью для x-групп со свободным фенольным гидроксидом является протекание сульфирования через образование в качестве промежуточного продукта хинонметида по схеме [13]



Опытами на модельных соединениях установлено, что реакция через образование хинонметида происходит быстрее, чем через карбониевый ион [14]. В обоих случаях сульфирование сохраняет характер нуклеофильного замещения, причем при pH 4—6 реакция мономолекулярна и происходит постадийно (так называемый механизм SN1), а при больших и меньших значениях pH реакция бимолекулярна (механизм SN2).

Как указывалось, главным сульфонирующим агентом сульфитной варочной кислоты признается анион бисульфита. Однако установленная М. Г. Элиашбергом [15] прямая зависимость скорости сульфирования от концентрации в кислоте растворенного SO<sub>2</sub> наводит на мысль, что в реакции сульфирования принимает активное участие растворенный SO<sub>2</sub>. Механизм реакции для этого случая может быть представлен следующим образом [3, с. 484]:



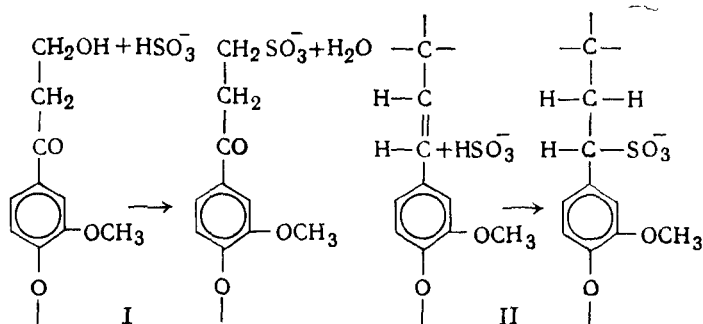
Акцептором электронов от кислорода  $\alpha$ -углеродного атома здесь является не протон, а атом серы в молекуле  $\text{SO}_2$ . Бисульфитный ион образуется вместе с карбониевым ионом, а затем происходит сульфонирование. Гидратированная двуокись серы является более слабым нуклеофильным реагентом, чем ион бисульфита, и образование в кислой среде резонансно устойчивого иона карбония сильно облегчает «атаку» этим слабым нуклеофилом бензильной группировки, ведущую к возникновению  $\alpha$ -сульфо кислоты [12, с. 374].

В настоящее время экспериментальные данные не дают возможности отдать предпочтение тому или другому механизму реакции сульфонирования, но для понимания сущности происходящих процессов это не имеет большого значения. Кроме растворенного  $\text{SO}_2$  и бисульфитных ионов в реакции сульфонирования могут принимать участие пиросульфитные и метабисульфитные ионы, которые образуются в растворе из бисульфитных ионов:



Кислотность раствора при возникновении этих ионов не меняется, и реагировать в процессе сульфонирования они должны так же, как бисульфитные, по одинаковому механизму.

Кроме бензильных группировок у  $\alpha$ -углеродных атомов некоторое участие в образовании соединений с прочносвязанным  $\text{SO}_2$  принимают  $\gamma$ -гидроксильные группы в случае, если они активированы карбонильной группой у  $\alpha$ -углеродного атома (схема I), а также, как в свое время предполагал еще Класон, группировки с двойными связями типа кониферилового спирта (схема II):



Эти группы отличаются высокой реакционной способностью и могут быть отнесены к типу А-группы лигнина [11, с. 431]. Некоторые химики [16] допускают, что от  $1/3$  до  $1/2$  сульфогрупп в твердой лигносульфоновой кислоте представляют собой  $\alpha$ -кето- $\gamma$ -сульфонаты. Небольшая часть серы присоединяется к лигнину в результате реакции бисульфита с карбонильными группами в виде  $\alpha$ -оксисульфоновых кислот или так называемой легкоотщепляемой  $\text{SO}_2$ , названной так потому, что эта  $\text{SO}_2$  отщепляется действием щелочи на холоду. О соединениях с легкоотщепляемой  $\text{SO}_2$  ниже будет сказано особо.



Процесс сульфонирования лигнина в широкой степени регулируется составом варочной кислоты. Глубина сульфонирования в твердой фазе определяется концентрацией связанного  $\text{SO}_2$  в растворе или, иначе говоря, концентрацией ионов бисульфита. Скорость сульфонирования в равной степени зависит от концентрации связанного и свободного  $\text{SO}_2$ , т. е. от концентрации бисульфитных и водородных ионов [17]. Последняя определяет собой интенсивность гидролиза эфирных связей и быстроту освобождения реакционноспособных групп, а также скорость удаления низкомолекулярных фракций лигнина, переходящих в раствор на первом этапе варки.

Твердая лигносульфоная кислота является сильно диссоциированной кислотой, приближающейся по силе к серной, и, как было установлено еще Хэгглюндом [6], способна создавать, будучи в свободном состоянии, высокую активную кислотность в твердой фазе, автокаталитически ускоряющую ее гидролиз. Вторым важным ее свойством является присущая ей способность к ионообмену, в результате чего она еще в твердой фазе поглощает ионы основания из окружающего варочного раствора, частично превращаясь в свою соль — лигносульфонат. При этом соотношение между свободной и нейтрализованной лигносульфоной кислотой в твердой фазе определяется, по правилу Доннана, соотношением между ионами основания и водорода в окружающем растворе [18]. Пренебрегая коэффициентами активности, можно вывести уравнение для определения активной кислотности в твердой фазе:

$$[\text{H}^+]_{\text{ТВ}} = (n \cdot [M^{+n}]_{\text{Ж}} + [\text{H}^+]_{\text{Ж}}) \left( \frac{[M^{+n}]_{\text{Ж}}}{[M^{+n}]_{\text{ТВ}}} \right)^{1/n} - n [M^{-n}]_{\text{ТВ}} + [\text{RSO}_3^-]_{\text{ТВ}},$$

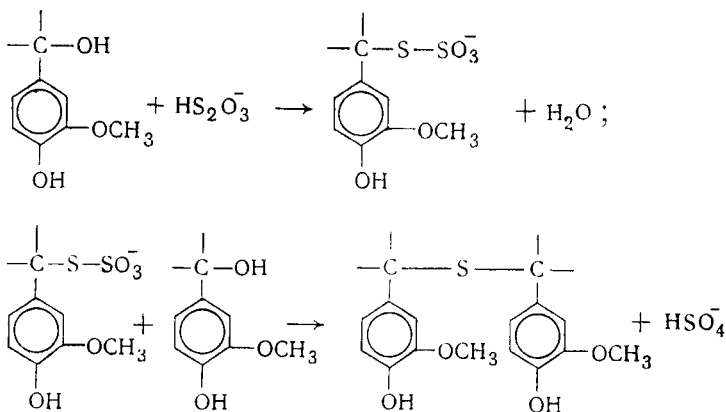
где «ж» и «тв» означают жидкую и твердую фазы;  $[M^{+n}]$  — молярность катиона металла;  $[\text{RSO}_3^-]$  — концентрация сульфоновых групп в твердой фазе;  $n$  — валентность катиона металла.

Катионы основания высшей валентности при одной и той же концентрации в растворе адсорбируются лигносульфоной кислотой в значительно большем количестве, поэтому кислотность в твердой фазе в этом случае оказывается меньшей. Например, при 0,2 н. концентрации сульфоновых групп в твердой фазе активная кислотность в случае варки с кислотой на двухвалентном кальциевом основании составила всего 0,007 н., а в случае одновалентного натриевого — 0,18 н. [3, с. 494]. Таким образом, при варке с кислотой на кальциевом основании лигносульфоная кислота в твердой фазе почти нацело превращается в лигносульфонат, в то время как при варке на натриевом основании она нейтрализуется лишь в очень незначительной степени.

Н. А. Розенбергер [19] впервые обратил внимание на значение этого факта для скорости делигнификации.

По некоторым данным, 20—25% прочносвязанной серы или примерно 0,1 S/OCH<sub>3</sub> присутствует в сульфированном лигнине не в виде сульфогрупп. М. Н. Цыпкина и Р. К. Боярская [20] предполагают, что эта сера входит в состав кислотных сульфатных групп типа ROSO<sub>3</sub>H. Менее вероятно предположение, что эта сера связана в виде сложных эфиров сульфокислот типа ROSO<sub>2</sub>R' [21].

Эрдтман [22], а затем Шеен [23] показали, что в условиях сульфитной варки гваяцил-спиртовые группы могут реагировать с тиосульфатом (который может возникать при варке как продукт разложения бисульфита) с образованием гваяцил-тиосульфатных групп и сульфидов по схемам:



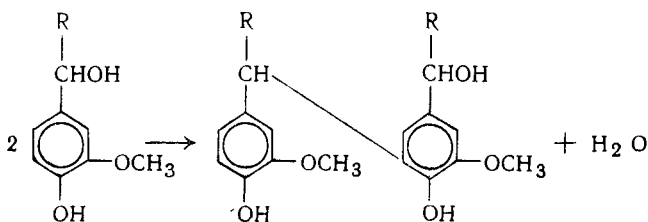
К концу варки лигносульфонаты щелока могут содержать 0,10—0,15 таких групп на мономер лигнина. В нейтральной и слабокислой средах эта реакция почти не происходит. По-видимому, возникновение «несульфокисильной» серы затрудняет процесс делигнификации.

### 5.2.2. Конденсация и фенолирование лигнина

Происходящие при сульфитной варке явления не могут быть правильно поняты и объяснены без учета присущей природному лигнину склонности к изменению своих свойств под влиянием «инактивирующих» обработок при повышенных температурах. К числу подобных обработок, вызывающих торможение сульфитной делигнификации, относится, например, предварительный гидролиз древесины разбавленной серной кислотой. Высокое тормозящее действие оказывает предварительная водная варка древесины при температурах выше 140°C. Были испытаны [24, 25, 26, 27] в качестве тормозящих сульфитную варку реагентов также водные растворы SO<sub>2</sub>, 1%-ные растворы муравьиной и уксусной кислоты, растворы KCNS, KI, KBr, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>S, тиомочевины и др. Замедляет сульфитную варку предварительная щелочная обработка, например 5%-ным раствором аммиака или 1%-ным раствором NaOH, даже при

относительно низких температурах (ниже 100°C). Лигнин после «инактивирующих» обработок не теряет способность сульфироваться, но растворимость его в сульфитных варочных растворах резко ухудшается.

Большинство исследователей связывают торможение сульфитной варки после подобных обработок с химическими изменениями лигнина, способного легко вступать в реакции конденсации и полимеризации, приводящие к укрупнению его молекул, в результате чего лигнин становится нерастворимым. Д. В. Тищенко [28] полагал, что кислотная конденсация лигнина происходит главным образом с участием х-групп по типу алкилфенолов с образованием линейных поликонденсатов:



В результате в молекулах лигнина возникают дополнительные связи, молекулярная масса его возрастает и исчезает часть бензилспиртовых гидроксильных групп, участвующих в реакции сульфирования. Схема Д. В. Тищенко достаточно хорошо согласуется с наблюдаемыми фактами, относящимися к сульфитной варке. Более сложную гипотезу выдвинул В. М. Резников [29], который считает, что в условиях сульфитной варки процесс конденсации лигнина происходит в две стадии: сначала при температурах 100—110°C элиминируются реакционноспособные бензилспиртовые и эфирные группы и возникают  $\alpha$ - $\beta$ -двойные связи в мономерах лигнина, а затем при более высоких температурах происходит собственно конденсация между мономерами с двойными связями. По Гиреру [16], возможны два вида конденсации лигнина при сульфитной варке: во-первых, реакция между карбоний-катионом одной фенилпропановой единицы и первым или шестым положением ароматического кольца промежуточного хинонметида, возникшего из другой фенилпропановой единицы, и, во-вторых, конденсация фенолформальдегидного типа с участием отщепившегося из боковой цепи формальдегида. В. М. Никитин с сотрудниками [30] допускают возможность участия в реакциях конденсации с лигнином фурфурола, образующегося при разрушении пентоз в кислой среде.

Кроме чисто химических гипотез для объяснения кислотной конденсации лигнина некоторыми химиками [27, 31] выдвигается коллоидная гипотеза, согласно которой лигнин, находящийся в древесине в виде субмикроскопических частиц или тон-

ких пленок, при нагревании в кислой среде проявляет способность к агломерации с образованием более крупных частиц и соответствующим уменьшением наружной поверхности, доступной действию варочных реагентов. Кори и Маас [27], поддерживающие эту теорию, установили чрезвычайно важную зависимость между степенью торможения сульфитной варки и значением рН буферного раствора, примененного для предварительной обработки древесины. Оказалось, что наименьшим тормозящим эффектом обладают бисульфитные растворы в зоне рН около 4,5; по обе стороны от этого значения рН тормозящий эффект возрастает.

При обычной сульфитной варке, происходящей в условиях значительно более кислой среды, процесс конденсации лигнина может развиваться в заметной степени параллельно с основными реакциями сульфонирования и делигнификации. При достаточно глубоком развитии реакции конденсации в древесине может образоваться слабо сульфонированный, плохо растворимый лигнин. Напротив, предварительно сульфонированный лигнин (при содержании более 3% серы) теряет способность к конденсации в тем большей степени, чем выше его степень сульфонирования. Н. А. Розенбергер [25] объясняет защитный эффект сульфонирования тем обстоятельством, что сульфонированный лигнин сильно набухает, и его реакционноспособные группы механически отодвигаются друг от друга. Однако несомненно играет роль и химическое замещение реакционноспособных групп бисульфитом.

Таким образом, во время сульфитной варки параллельно протекают два конкурирующих между собой процесса — сульфонирование и конденсация лигнина. Практически оказывается возможным создание условий, благоприятствующих преимущественному развитию реакции сульфонирования, ибо последнее в первой стадии варки может быть достаточно успешно осуществлено при относительно умеренной кислотности и невысокой температуре (100—110°C), тогда как развитию реакции конденсации способствуют более высокие кислотность и температура. Рюдхольм [3, с. 497] указывает, что при нормальной сульфитной варке лишь около 1% лигнина от его количества в древесине конденсируется до такой степени, что он теряет способность растворяться в варочном растворе.

В свете изложенной рабочей гипотезы следует остановиться на роли основания или связанного  $\text{SO}_2$  в процессе делигнификации [32]. Связанный  $\text{SO}_2$  является главным источником бисульфитных ионов, надлежащая концентрация которых необходима для обеспечения полноты сульфонирования. Основание понижает активную кислотность в зоне реакции и задерживает развитие конденсации частично сульфонированного лигнина в твердой фазе. Переходящая в раствор на первом этапе варки лигносульфовая кислота нейтрализуется бисульфитом, и активная

кислотность варочной жидкости сохраняется на относительно низком уровне в течение всего первого этапа варки и далее, пока не будет израсходован бисульфит. Это регулирование активной кислотности в твердой и жидкой фазах является весьма важной функцией бисульфита при нормальной сульфитной варке, обеспечивающей успех реакции делигнификации по отношению к реакции конденсации лигнина.

При малой концентрации бисульфита в варочной кислоте или при полном отсутствии основания преимущественное развитие может получить процесс конденсации лигнина вплоть до так называемого явления «черной варки», когда почти весь лигнин остается нерастворенным в твердой фазе, а щепы и щелок приобретают черный цвет. Растворы сернистой кислоты, не содержащие бисульфита и имеющие невысокую концентрацию  $\text{SO}_2$  (от 1 до 5%), обладают низкой сульфонирующей способностью и высоким тормозящим эффектом, возрастающим при повышенных температурах. Поэтому при варке по обычному температурному графику невозможно получить удовлетворительный результат, используя водные растворы  $\text{SO}_2$ .

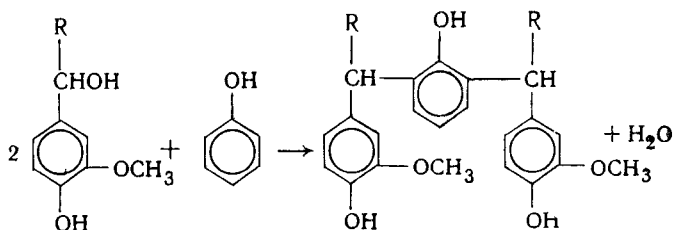
Следует заметить, что конденсация, как и сульфонирование, может продолжаться после перехода лигносульфоновой кислоты в раствор, и если к концу варки после израсходования бисульфита наступает резкое повышение кислотности, конденсация растворенного лигнина, несмотря на относительно высокую степень сульфонирования, может закончиться «черной варкой». В этом случае конденсированный высокомолекулярный лигнин становится нерастворимым и осаждается из раствора на целлюлозном волокне, которое приобретает бурый или черный цвет, делающий его непригодным для переработки. Таким образом, конкуренция между реакциями сульфонирования и конденсации происходит не только на первом этапе варки, в твердой фазе, но продолжается и на втором ее этапе, при растворении и даже после перехода твердой лигносульфоновой кислоты в раствор.

Конденсация сопровождается сильным потемнением лигнина, т. е. появлением в его молекуле хромофорных группировок. Природа этих группировок не вполне выяснена; большинство авторов связывает темную окраску с участием в продуктах конденсации карбонильных и фенольных групп, а также группировок с двойными связями типа кониферилового спирта [6].

К явлениям конденсации близко стоят реакции фенолирования лигнина, проявляющиеся при сульфитной варке древесных пород, ядровая древесина которых содержит фенолы [22]. К таким породам относятся сосна, дугласова пихта, лиственница, кедр и некоторые другие.

В кислой среде и при повышенной температуре лигнин очень легко реагирует с фенолами резорцинового ряда, образуя высокомолекулярные конденсированные продукты, плохо растворимые в сульфитной варочной кислоте. Д. В. Тищенко [28] счи-

тал, что фенол «сшивает» между собой структурные единицы лигнина, при чем в этой реакции участвуют бензилспиртовые группы:



Рюдхольм [3, с. 204] указывает, что при конденсации с фенолами реагируют А-группы лигнина, но могут реагировать и В-группы, возникающие в кислой среде. Таким образом, реакция фенолирования также конкурирует с реакцией сульфирования. Это ясно проявляется на первом этапе сульфитной варки ядровых хвойных пород, содержащих фенолы, а также еловой древесины водного сплава, пропитанной танинами из древесной коры. Так как фенолирование лигнина происходит легче, чем простая конденсация, в условиях нормальной сульфитной варки торможение делигнификации оказывается очень заметным. Лишь в случае бисульфитной варки при рН 3,5—5,0 удастся достичь удовлетворительного провара сосновой и лиственничной древесины.

### 5.2.3. Растворение лигнина

Сульфирование подготавливает лигнин к растворению во второй стадии варки, происходящей при высоких температурах и при повышающейся кислотности. Роль сульфирования как в первой, так и отчасти во второй стадии варки сводится в основном к защите лигнина от конденсации путем блокирования реакционноспособных групп и к повышению лиофильности его частиц, что облегчает коллоидное растворение. Обязательной предпосылкой растворения лигносульфоновой кислоты является предварительное гидролитическое расщепление связей, соединяющих структурные единицы лигнина между собой или с молекулами углеводов. Гидролиз этих связей под действием активной кислотности и повышенной температуры приводит к распаду лигнина на относительно мелкие частицы, способные переходить в раствор.

В пользу гидролитической теории растворения говорит много фактов и, прежде всего, прямо пропорциональная зависимость скорости растворения от концентрации водородных ионов. Обнаруженная Кульгреном [33] способность твердой лигносульфоновой кислоты после превращения ее в Н-форму частично

растворяются в воде при температурах 80—100°C также подтверждает гидролитический характер растворения, происходящего в этом случае под действием  $H^+$ -ионов самой лигносульфоновой кислоты.

Гидролитическая теория растворения разделяется, однако, не всеми исследователями. Маас с сотрудниками [34], например, основную роль при растворении отводят приобретению лигнином гидрофильных свойств в результате введения сульфоновых групп и возможности его пептизации в сульфитном варочном растворе. При этом может происходить и деполимеризация, или разрушение связей в комплексной макромолекуле лигнина как результат неограниченного набухания.

Важная роль набухания в механизме растворения лигнина подтверждена в работе М. В. Оспишевой [35], которая установила, что степень набухания свободной лигносульфоновой кислоты значительно больше, чем ее солей, и что набухание возрастает по мере уменьшения содержания бисульфита в кислоте. Такая зависимость не дает возможности считать, что набухание является просто началом коллоидного растворения, а подтверждает, что развитие набухания несомненно связано с предварительным гидролизом связей в лигнине под действием активной кислотности.

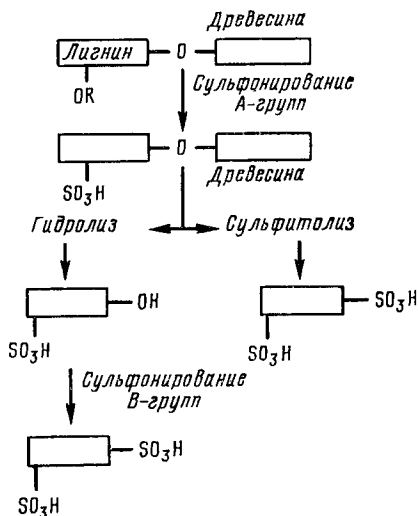


Рис. 97. Схема процесса делигнификации путем гидролиза и сульфитолиза твердой лигносульфоновой кислоты

Растворение лигнина, происходящее в результате разрыва связей между его структурными элементами, может сопровождаться дальнейшим развитием сульфирования. По Рюдхольму [3, с. 483], в процессе растворения лигнина гидролизуются преимущественно эфирные связи типа В-групп, и одновременное сульфирование по месту этих связей называется сульфитолизом. Общий схематический механизм делигнификации с учетом возможности сульфитолиза изображен на рис. 97. Вероятно, в процессе варки имеет место как гидролиз, так и сульфитолиз, причем соотношение между этими процессами определяется составом варочной кислоты, так как скорость гидролиза зависит только от концентрации водородных ионов, а сульфитолиза, кроме того, от концентрации ионов бисульфита.

В последние годы появились работы [36, 37], в которых доказывается, что все процессы делигнификации протекают по механизму свободно-радикальных реакций; иными словами, молекулы лигнина под действием высоких температур варки термически расщепляются, образуя свободные радикалы,

которые могут «рекомбинироваться» друг с другом, что приводит к образованию высокополимерных конденсированных продуктов, или «погибать», реагируя с варочными реагентами, или «прививаться» на другие компоненты древесины, в частности на целлюлозу, что сильно затрудняет удаление последних остатков лигнина, или «остаточную делигнификацию» [38]. Упомянутые работы проводились, однако, главным образом в приложении к щелочным и частично нейтральным способам варки, что же касается сульфитного способа, то имеющийся фактический материал пока еще недостаточен для того, чтобы можно было судить о достоверности свободно-радикального механизма сульфитной делигнификации.

Лигносulьфоновые кислоты, переходящие в результате растворения в сульфитный щелок, весьма неоднородны. Методами фракционного осаждения или гель-хроматографии они могут быть разделены на большое число фракций, отличающихся между собой прежде всего своей молекулярной массой, которая колеблется примерно от 300 до 30 000 и выше [39]. Как правило, низкомолекулярные фракции, переходящие в раствор на более ранних стадиях варки, более глубоко сульфонируются, т. е. содержат больше серы, но меньше углерода и меньше метоксидов.

Для примера приводим в табл. 29 фракционный состав лигносульфоновых кислот сульфитного щелока [40], определенный методом экстракции изопропиловым спиртом после нейтрализации его углекислым аммонием и сбраживания для удаления сахаров.

Из таблицы видно, что по мере увеличения молекулярной массы содержание серы в лигносульфоновых кислотах убывает и соответственно на одну

Таблица 29

№ фракций	% от общего количества	Молекулярная масса (M)	Содержание серы % (S)	Число атомов серы в молекуле лигносульфоновой кислоты $\left(n = \frac{M \cdot S}{32 \cdot 100}\right)$	Число молярных единиц в молекуле* ( $p = M : 330$ )	Число атомов серы на молярную единицу $\left(K = \frac{n}{p}\right)$
1	7,5	366	11,08	1,27	1,11	1,14
2	5,2	353	9,72	1,07	1,07	1,00
3	13,5	456	9,94	1,42	1,38	1,03
4	10,5	496	7,56	1,17	1,50	0,78
5	18,4	795	9,58	2,38	2,41	0,99
6	5,0	570	8,70	1,55	1,73	0,90
7	2,3	700	9,00	1,97	2,12	0,93
8	5,2	1 530	7,20	3,44	4,64	0,74
9	3,2	2 650	8,37	6,93	8,00	0,86
10	14,2	3 880	5,34	6,47	11,75	0,55
11	15,0	16 900	3,66	19,30	15,21	0,38
	100,0		7,8 (среднее)			

\* Для «молярной единицы» лигнина условно принята молекулярная масса 330.



молярную единицу приходится все меньшее число атомов серы. Очевидно, растворенный лигнин в сульфитном щелоке нужно рассматривать как смесь лигносульфоновых кислот различной молекулярной массы с различной степенью сульфонирования, образовавшихся в результате, с одной стороны, сульфонирования и раздробления при растворении [41] и, с другой — встречных процессов конденсации и агломерации, происходящих уже в жидкой фазе после растворения.

По ходу варки молекулярная масса переходящих в раствор лигносульфоновых кислот непрерывно растет, причем особенно интенсивно в конечном периоде делигнификации, как это было убедительно показано М. Г. Элиашбергом и Я. В. Никитиным [42].

Фракционно-молекулярный состав лигносульфоновых кислот изменяется в зависимости от условий варки. Чем выше концентрация ионов бисульфита в варочной кислоте и степень сульфонирования лигнина, тем меньше молекулярная масса лигносульфоновых кислот, и, следовательно, они легче растворяются. В этом случае условия для вторичной конденсации их в щелоке менее благоприятны. Наоборот, варка в условиях недостатка бисульфита приводит к образованию укрупненных молекул низкосульфонированного лигнина, легко осаждаемого из щелока и склонного к конденсации. Характерным примером является щелок варки с водным раствором  $\text{SO}_2$ ; содержащиеся в нем лигносульфоновые кислоты почти полностью осаждаются коагулирующими реагентами. Значительное повышение осаждаемости лигносульфоновых кислот  $\beta$ -нафтиламином наблюдал В. П. Сыкол [43] при «черных варках», сопровождающихся сильной конденсацией лигнина.

Лигнин, остающийся в технической целлюлозе после варки, обычно имеет невысокую степень сульфонирования, отвечающую отношению  $0,25-0,3 \text{ S/OCH}_3$ , и в значительной степени конденсирован [16].

В случае сульфитной варки лиственных пород, как замечает Рюдхольм [3, с. 494], часть низкомолекулярного лигнина может растворяться за счет гидролиза даже без сульфонирования, так как лиственный лигнин содержит больше метоксидов, чем еловый, и отличается меньшей склонностью к конденсации. Молекулярная масса лиственных лигносульфоновых кислот в среднем составляет 1000—2000 и мало изменяется в процессе варки.

#### 5.2.4. Реакции углеводов

Разрушение легкогидролизуемых углеводов при сульфитной варке начинается одновременно с началом делигнификации и продолжается затем примерно с такой же скоростью, как и удаление лигнина. Последующее извлечение трудногидролизуемых гемицеллюлоз (глюкоманнана, глюкуроноксилана и др.), напротив, происходит относительно медленно, отставая по скорости от процесса делигнификации.

По мере удаления из древесного остатка гемицеллюлоз они обнаруживаются в щелоке в виде простых сахаров, определяе-

мых обычно по их восстановительной способности как редуцирующие вещества (общие РВ). Превращение полисахаридов древесины в моносахариды является следствием гидролизующего воздействия варочного раствора, и реакцию гидролиза гликозидных связей следует рассматривать как основную реакцию углеводов при сульфитной варке. Механизм реакции состоит в присоединении протона к ацетальному кислороду и гетеролизе (расщеплении связи) с образованием карбониевого иона, который затем реагирует с водой и дает новую альдегидную группу на конце цепи и протон; скорость процесса определяется гетеролизом [3, с. 509]. Галактозидные и ксилозидные связи расщепляются примерно в 5 раз, а маннозидные в 3 раза быстрее, чем глюкозидные; это является одной из причин относительной устойчивости целлюлозы против кислого гидролиза при варке.

Основными факторами, определяющими скорость и глубину гидролиза полисахаридов, являются температура, концентрация водородных ионов и продолжительность воздействия.

Общий характер перехода в раствор древесных полиоз представлен в табл. 30, в которой приведены результаты анализа щелока по ходу сульфитной варки еловой холоцеллюлозы (выход 69,6%, содержание лигнина 0,95%), полученные Ю. Г. Бутко [44] в лаборатории кафедры целлюлозно-бумажного производства ЛТА. Исходная кислота содержала 5% всего  $SO_2$  и 1% CaO, время нагрева до 135°С составляло 2 ч.

Как видно из табл. 30, содержание общих РВ растет в течение варки по затухающей кривой. Аналогичный характер носит и нарастание содержания сбраживаемых РВ, тогда как содержание несбраживаемых РВ после достижения максимума (после 8 ч) к концу варки понижается в связи с разрушением арабинозы, метилпентоз и уроновых кислот, максимум содержания

Таблица 30

Виды сахаров	Содержание сахаров в щелоке, %			
	Продолжительность варки при 135°С, ч			
	4	6	8	10
Общие РВ . . . . .	8,25	11,15	13,07	14,03
Несбраживаемые РВ:				
ксилоза . . . . .	1,80	2,68	3,48	3,75
арабиноза . . . . .	0,27	0,28	0,21	нет
метилпентозы . . . . .	0,36	0,34	0,30	0,21
уроновые кислоты . . . . .	0,49	0,46	0,33	0,25
Итого несбраживаемых РВ . . . . .	2,92	3,76	4,32	4,21
Сбраживаемые РВ (гексозы):				
манноза . . . . .	3,64	5,63	6,76	7,40
галактоза . . . . .	1,31	1,50	1,05	0,92
глюкоза . . . . .	0,30	0,14	0,85	1,33
Итого сбраживаемых РВ . . . . .	5,25	7,27	8,66	9,65
Общие РВ . . . . .	8,17	11,03	12,98	13,86
% сбраживаемых РВ от общих . . . . .	64,2	65,9	66,7	69,6

которых в щелоче приходится на первые часы варки. Из гексоз подобным поведением отличается галактоза. В конечном щелоче основным компонентом является манноза, составляющая более половины всех сахаров. Второе место занимает ксилоза, содержание которой несколько превышает 25% от общего количества сахаров. Глюкоза в заметном количестве появляется лишь во второй половине варки как продукт гидролиза глюкоманнана и в некоторой степени целлюлозы.

Общее количество обнаруживаемых в щелоче простых сахаров (общих РВ) в любой момент варки оказывается гораздо меньше, чем количество гидролизованных полисахаридов, найденное как разность между начальным и остаточным их содержанием в древесине. В приведенном примере это «расхождение в балансе углеводов» на конечный момент варки составило 41%.

Первой причиной этого расхождения является то обстоятельство, что превращение полисахарида в моносахарид происходит ступенчато, через промежуточные олигосахариды, которые, переходя в раствор при дальнейшем течении варки, гидролизуются до простых сахаров. Чем меньше продолжительность варки, ниже температура и выше рН, тем больше содержание в щелоче не полностью инвертированных полисахаридов. В начале варки оно может составлять 40—50% от общих РВ, а к концу резко убывает. В конечном щелоче при варке мягкой целлюлозы неинвертированные сахара часто отсутствуют, в щелоче от варки жесткой целлюлозы содержание их обычно составляет 10—15% от общих РВ.

Поскольку дополнительная инверсия увеличивает содержание сбраживаемых сахаров в начальном периоде варки в 3—4 раза, можно предполагать, что неинвертированные олигосахариды присутствуют в щелоче в этот момент в виде триоз или тетроз. Как было установлено [45], неинвертированные сахара в основном включают четыре компонента: галактоглюкоманнан, глюкоманнан, фрагменты ксилана и 4-О-метилглюкуроновую кислоту-(1→2)=D-ксилозу. В первой половине варки простые сахара в щелоче состоят преимущественно из пентоз, а гексозы присутствуют главным образом в виде олигосахаридов. В конечном периоде варки еловой древесины, когда исчезают неинвертированные сахара, простые сахара примерно на две трети состоят из гексоз и на одну треть из пентоз.

Вторая причина расхождения баланса полисахаридов обусловлена их сульфированием под действием ионов бисульфита. Часть бисульфита при этом присоединяется к карбонильным группам в виде α-оксисульфоновых кислот или так называемых альдегид-бисульфитных соединений с легкоотщепляемым SO<sub>2</sub> [46]. Другая часть бисульфита, присоединяясь по месту разрыва глюкозидных связей при гидролизе углеводов цепей, образует соединения с прочносвязанной серой — углевод-сульфоновые кислоты.

Получить и изолировать для детального исследования углеводсульфоновые кислоты в виде глюкозосульфоновых кислот впервые удалось Адлеру [47] при варке чистой глюкозы с раствором, состоящим из смеси бисульфита и моносульфита натрия, при рН 6. Полученная таким образом глюкозосульфоновая кислота состояла из двух кислот: А-кислоты, имевшей формулу  $C_6H_7O_2 \cdot CHO \cdot COOH \cdot SO_3H$ , и В-кислоты, состав которой соответствовал формуле  $C_6H_{10}O_3 \cdot COOH \cdot SO_3H$ ; кислоты отличались одна от другой по растворимости в спирте и наличием у А-кислоты восстановительной способности за счет альдегидной группы.

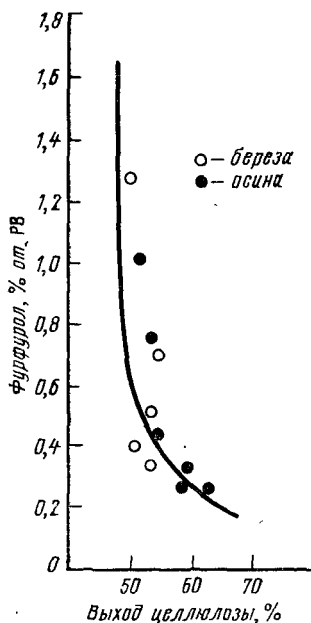


Рис. 98. Образование фурфурола при сульфитной варке лиственной древесины (температура  $130^{\circ}C$ , 1% связ.  $SO_2$  в кислоте)

боксильных групп, чем сульфоксильных: 190 ммоль  $COOH$ -групп и 72 ммоль  $SO_3H$ -групп на 1 моль глюкозы.

Углеводсульфоновые кислоты являются сильными кислотами: примерно половина их имеет константу диссоциации порядка  $10^{-1}$ , половина — порядка  $10^{-2} - 10^{-3}$ . Образование углеводсульфоновых кислот надо отнести к числу важных побочных реакций сульфитной варки. Очень интересно, что углеводсульфоновые кислоты не образуются при сульфитной варке моносахаридов; поэтому предполагается, что эта реакция происходит одновременно с гидролизом, т. е. наряду с гидролизом происходит сульфитолиз полисахаридов. При разрыве гликозидной

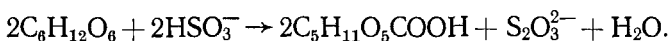
Е. И. Косилова [48] в лаборатории кафедры целлюлозно-бумажного производства ЛТА, применяя для очистки щелока от лигносульфоновых кислот метод осаждения их гексаминкобальтихлоридом, сумела выделить осаждением спиртом и последующей гельфильтрацией препараты углеводсульфоновых кислот из щелока обычной сульфитной варки. Выход углеводсульфоновых кислот колебался в пределах 35—45% от углеводов, присутствующих в щелоке. Они содержали 10—14% прочносвязанной серы, или 40—48% от общего ее количества, найденного в щелоке.

Форсе [49] методом ионного исключения выделил из щелока сульфитной варки две углеводсульфоновые кислоты с большим содержанием серы (до 16%). Одна из кислот, имевшая молекулярную массу 150—200, содержала кроме сульфоксильных карбоксильные группы. Обе кислоты содержали карбонильные группы. Форсе нашел, что около одной трети расходуемой на сульфитную варку серы связывается с неароматическими соединениями. В одной из японских работ [50] указывается, что в углеводсульфоновых кислотах, образующихся при сульфитной варке холоцеллюлозы, содержится относительно больше карбоксильных групп, чем сульфоксильных: 190 ммоль  $COOH$ -групп и 72 ммоль  $SO_3H$ -групп на 1 моль глюкозы.

связи 1—4 сульфогруппа может присоединиться как к первому, так и к четвертому углеродному атому звена полисахаридной цепи.

Третья причина расхождения баланса полисахаридов, наблюдаемого при варке, обусловлена разрушением уже образовавшихся сахаров, находящихся в щелоче. Часть сахаров подвергается при высоких температурах варки кислотной дегидратации, в результате которой пентозы дают фурфурол, а гексозы — оксиметилфурфурол, частично разлагающийся на левулиновую и муравьиную кислоты [51]. Пентозы подвергаются кислотной дегидратации в относительно большей степени, поэтому при варке листовенных пород количество образующегося фурфурола значительно возрастает, в особенности, если варка ведется до выхода целлюлозы 50% и ниже (рис. 98), как это показала Н. В. Глущенко [в 52, с. 37]. Кроме дегидратации сахара в щелоче в небольшой степени, по-видимому, подвергаются разрушению по С—С связям, о чем свидетельствует наличие в растворе в конце варки таких продуктов, как метилглиоксаль и формальдегид.

Основной реакцией разрушения сахаров, сильно снижающей их выход в щелоче, является окисление в альдоновые кислоты под действием ионов бисульфита:



Для объяснения механизма этой реакции Хэгглунд [53] в свое время предположил, что первой стадией ее является образование альдегид-бисульфитного соединения или  $\alpha$ -оксисульфоната (I), который затем окисляется бисульфитом в неустойчивый кетосульфонат (II); в результате гидролиза последнего образуется альдоновая кислота (III):

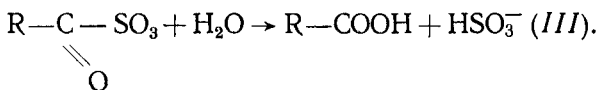
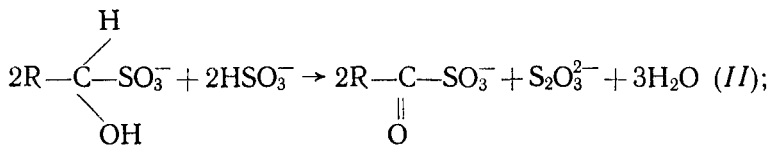
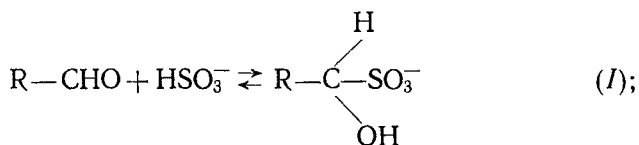
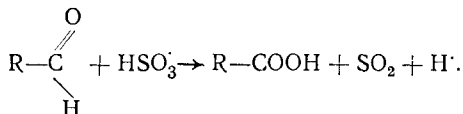


Схема эта признается вероятной до сих пор, хотя вторая стадия остается гипотетической: присутствие кетосульфонов в щелоче непосредственно не обнаружено.

Для изучения реакции разрушения сахаров подвергали варке чистые растворы глюкозы и других сахаров с варочной кислотой. При этом оказалось, что почти половина сахара окисляется в соответствующую альдоновую кислоту — глюкуроновую, манноновую и т. д. С. А. Сапотническим [54] было показано, что количество распавшегося сахара определяется не абсолютными значениями концентраций сахара и бисульфита, а соотношением этих концентраций. При варке древесины сахара разрушаются в меньшей степени, так как основная часть бисульфита участвует в реакциях с лигнином. Многочисленные данные подтверждают, что повышение концентрации основания в кислоте вызывает практически прямо пропорциональное снижение выхода РВ при сульфитной варке.

Альдоновые кислоты принадлежат к числу относительно слабых карбоновых кислот: константа диссоциации их имеет порядок  $10^{-4}$  [55]. Выход альдоновых кислот в щелоче составляет около 10% от общих РВ (после инверсии). Максимум образования альдоновых кислот приходится на момент достижения максимальной температуры варки; на последнем этапе варки, когда щелок содержит мало бисульфита, образование альдоновых кислот почти прекращается. Из суммарного количества 6,4 г/л альдоновых кислот, хроматографически обнаруженных в конечном щелоче Самуэльсоном с сотрудниками [55], 0,3 г/л составляла глюконовая кислота и по 1,4—1,7 г/л приходилось на манноновую, галактуроновую, ксилоную и арабовую кислоты. Арабовая и ксилонная кислоты появляются в щелоче на ранних стадиях варки, манноновая — на поздних.

Ю. Г. Бутко [56] считает, что альдоновые кислоты могут образоваться не только по реакции Хэгглунда, но и при прямом окислении бисульфитом альдегидных групп моносахаридов в растворе. По мнению Славика [51], окисление сахаров при сульфитной варке происходит с участием свободных радикалов:



Бисульфит-радикалы образуются в количестве, достаточном для поддержания этой реакции, только в присутствии основания.

Реакции углеводных компонентов при сульфитной варке в значительной мере определяют свойства получаемой технической целлюлозы. Рис. 99 показывает, как развивается деградация углеводов еловой древесины при получении технической целлюлозы различного выхода [3, с. 507]. Как видно, арабиноза гидролизуетесь полностью уже при выходе 85%, а галактоза — при 70%. При выходе 80% оказывается гидролизованной половина ксилана и глюкоманнана, но дальнейшее их разрушение происходит более медленно и при выходе целлюлозы 45% в ней еще содержится по 10—15% ксилана и глюкоманнана от их первоначального содержания в древесине. Клетчатка

стойко сопротивляется гидролитическому влиянию варочного раствора, и растворение ее начинается лишь тогда, когда выход достигнет 48% от древесины, но деполимеризация начинается гораздо раньше, и средняя СП постепенно снижается начиная уже с выхода 90%, а после достижения выхода 48% происходит резкое падение СП и вязкости. Переход в раствор в этот момент низкомолекулярных фракций целлюлозы способствует повышению содержания  $\alpha$ -целлюлозы: максимум ее приходится на выход 45% и примерно до такого выхода ведут варку при получении вязкозных целлюлоз. При низких выходах замечается значительная фрагментация волокон, и средняя длина волокна падает.

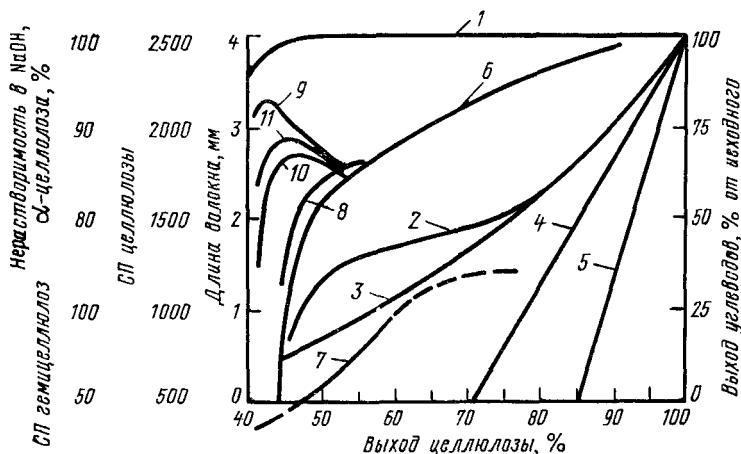


Рис. 99. Деградация углеводов еловой древесины во время сульфитной варки:

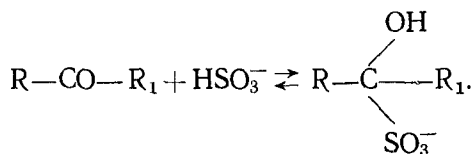
1 — выход клетчатки; 2 — выход ксилана; 3 — выход маннозы; 4 — выход галактозы; 5 — выход арабинозы; 6 — СП целлюлозы; 7 — СП гемицеллюлоз; 8 — длина волокна; 9 — растворимость в 18%-ном NaOH; 10 — то же в 10%-ном NaOH; 11 —  $\alpha$ -целлюлоза

Для получения богатых гемицеллюлозами технических целлюлоз, предназначенных для бумажного производства, выход их должен быть, как видно из рис 99, не ниже 50%. Относительную стабилизацию глюкоманнана и ксилана против кислого гидролиза при этом выходе объясняют отщеплением от их молекул остатков глюкуроновой (от ксилана) и уксусной (от глюкоманнана) кислот, благодаря чему молекулы становятся линейными и легко адсорбируются на поверхности целлюлозных фибрилл. Явление это усиливается с повышением pH варочного раствора.

### 5.2.5. Органические соединения с легкоотщепляемым $\text{SO}_2$

Помимо  $\text{SO}_2$ , связанного с лигнином и частично с углеводами прочной связью, в щелоче сульфитной варки всегда обнаруживается  $\text{SO}_2$ , связанный с органическими веществами не прочно — в виде легкоотщепляемого  $\text{SO}_2$ . Этот  $\text{SO}_2$  может быть отщеплен действием, например, 1 н. NaOH на холоду или кипячением с кислотами. Бисульфит в виде легкоотщепляемого  $\text{SO}_2$  присоединяется к карбонильным группам лигнина, углеводов, а

также некоторых других органических веществ, образующихся во время варки, причем возникают соединения типа  $\alpha$ -оксисульфоновых кислот:



Если карбонильная группа является альдегидной группой (как в случае сахаров), получающиеся соединения называют альдегид-бисульфитными. Эти соединения представляют собой довольно сильные кислоты: константа ионизации их имеет порядок  $10^{-2}$ . Поскольку первая константа диссоциации сернистой кислоты равна  $2 \cdot 10^{-2}$ , реакция образования  $\alpha$ -оксисульфонов должна быть обратимой, а сами эти соединения в условиях сульфитной варки нестойкими.

Появление легкоотщепляемого  $SO_2$  в растворе наблюдается в ранней стадии варки, одновременно с начинающимся переходом в раствор лигнина и полисахаридов (см. выше рис. 95). С течением варки содержание легкоотщепляемого  $SO_2$  в щелоче непрерывно возрастает, но никогда не бывает особенно значительным, обычно не превышает 0,3—0,6%, или приблизительно 1,5—3% по отношению к массе древесины. В самом конце варки, после израсходования бисульфита и при повышении активной кислотности, наблюдается иногда уменьшение концентрации легкоотщепляемого  $SO_2$  за счет обратного разложения  $\alpha$ -оксисульфонов. Последнее иногда связывают с интенсивным потемнением щелока: считается, что освобождающиеся карбонильные группы лигнина и других органических веществ быстро вступают в реакции с образованием хромофорных соединений.

При повышении температуры устойчивость  $\alpha$ -оксисульфонов понижается. Так как содержание легкоотщепляемого  $SO_2$  определяется в охлажденном щелоче, оказывается, что наблюдаемые концентрации примерно в 2 раза выше фактически существующих в условиях высокой температуры в котле.

Альдегид-бисульфитные соединения углеводов образуют только моносахариды, причем по способности присоединять легкоотщепляемый  $SO_2$  индивидуальные сахара, как установил С. А. Сапотницкий [52, с. 78], располагаются в следующем порядке: арабиноза > ксилоза > манноза > галактоза > глюкоза. Например, при введении 3% сахара в варочную кислоту, содержащую 5% всего  $SO_2$  и 1,1% NaOH, степень связывания в альдегид-бисульфитное соединение при 20°C составила для глюкозы 23%, для галактозы 55%, для ксилозы 70%. Для каждого моносахарида существует зона наибольшей стабильности бисульфитного соединения в определенных пределах pH бисуль-



фитного раствора [46]. Для глюкозы эта область при 20°C соответствует значениям рН от 3,5 до 5,5, для ксилозы — от 3 до 6.

Разрушение  $\alpha$ -оксисульфонов сахаров при повышении рН до 6 и выше обусловлено переходом бисульфита в моносульфит. Особенность этой реакции состоит в ее обратимости: при обратном подкислении моносульфитного раствора сернистой кислотой бисульфитное соединение сахара в значительной степени восстанавливается.

Часть легкоотщепляемого  $\text{SO}_2$ , как указывалось выше, связывается с карбонильными группами лигнина; количество их в природном лигнине и в лигносульфоновой кислоте составляет 0,10—0,12 на один метоксил. Карбонилбисульфитное соединение лигносульфоновой кислоты обнаруживает наибольшую стабильность в зоне рН от 1 до 3, что отвечает нормальной сульфитной варке [52, с. 95]. При рН выше 3 стабильность резко падает, однако существование легкоотщепляемого  $\text{SO}_2$  в лигносульфоновой кислоте еще фиксируется даже при рН 8—9. Степень сульфонирования карбонильных групп лигносульфоновых кислот за счет легкоотщепляемого  $\text{SO}_2$  в условиях сульфитной варки может составлять 65—80%.

Третью группу карбонилсодержащих органических веществ сульфитного щелока, связывающих легкоотщепляемый  $\text{SO}_2$ , составляют продукты разрушения углеводов и частично лигнина — фурфурол, формальдегид, метилглиоксаль и некоторые другие [46]. В табл. 31 сопоставлены количества этих веществ и легкоотщепляемого  $\text{SO}_2$  в щелоке после разрушения углеводных альдегид-бисульфитных соединений нейтрализацией карбонатом кальция до рН 6.

Таблица 31

Вид щелока	Концентрация, ммоль/л щелока			
	форм-альдегида	фурфу-рола	метил-гли-оксалья	легкоотщепляемого $\text{SO}_2$
После варки жесткой целлюлозы (повышенное содержание СаО в кислоте) . . . . .	6	6	9	81
После варки мягкой целлюлозы (пониженное содержание СаО в кислоте) . . . . .	18	6	7	31

Из таблицы видно, что из 31 ммоль легкоотщепляемого  $\text{SO}_2$  в щелоке от варки мягкой целлюлозы с карбонилами может быть максимально связано 28 ммоль (если считать, что формальдегид и метилглиоксаль связывают 1 моль  $\text{SO}_2$ , а фурфурол — 0,5 молей  $\text{SO}_2$  на 1 моль), т. е. около 90% от всего количества. В щелоке от варки жесткой целлюлозы, по тому же расчету, может быть связано с карбонильными группами максимально 17 ммоль  $\text{SO}_2$  из 81, или только 22%. Остальное количество легкоотщепляемого  $\text{SO}_2$  приходится на моносахариды и лигносульфоновые кислоты.

По оценке Рюдхольма, способность летучих альдегидов (фурфурола, формальдегида и др.) связывать легкоотщепляемый  $\text{SO}_2$  в виде  $\alpha$ -оксисульфонов

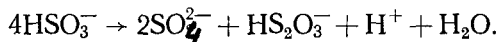
гораздо выше, чем аналогичная способность у гексоз и пентоз. Общее количество связанного с ними легкоотщепляемого  $\text{SO}_2$  в щелоке составляет 0,1—0,2%. Их  $\alpha$ -оксисульфонаты могут окисляться таким же образом, как и оксисульфонаты сахаров, образуя муравьиную, фуриловую кислоты и т. п. продукты.

Легкоотщепляемый  $\text{SO}_2$  находится не только в щелоке, но и в древесном остатке и в сваренной целлюлозе. Это наблюдение впервые было сделано О. К. Гиллером, обнаружившим, что в готовой целлюлозе содержится заметное количество легкоотщепляемого  $\text{SO}_2$  — от нескольких сотых до 1 г на 1 кг воздушносухой целлюлозы. Появление легкоотщепляемого  $\text{SO}_2$  в древесном остатке обнаруживается на ранней стадии варки; в дальнейшем содержание его убывает параллельно с переходом в раствор лигнина, как это было показано в работе М. Г. Элиашберга и Е. И. Косиловой [см. 1, с. 290], причем между содержанием остаточного лигнина и легкоотщепляемым  $\text{SO}_2$  наблюдается постоянное соотношение.

О. К. Гиллер высказал предположение о связи между цветом целлюлозы и содержанием в ней легкоотщепляемого  $\text{SO}_2$ , исходя из того наблюдения, что жесткие целлюлозы, обладающие светлой окраской, содержат и более значительные количества легкоотщепляемого  $\text{SO}_2$ . Наблюдение это согласуется тем, что одной из причин потемнения щелока к концу варки является освобождение карбонильных и кониферилловых групп лигнина, связанных в начале процесса с бисульфитом в легкоотщепляемой форме. В темном щелоке от варки мягкой целлюлозы практически отсутствует легкоотщепляемый  $\text{SO}_2$ , связанный с лигнином, а в светлом щелоке от варки жесткой целлюлозы его сравнительно много (см. табл. 31).

### 5.2.6. Побочные реакции сульфитной варки

Важнейшими среди побочных реакций варки являются очень сложные реакции разложения бисульфита, протекающие как цепной многоступенчатый процесс. Как указывалось в главе 4, разложение бисульфитных ионов автокаталитически ускоряется образующимися промежуточными продуктами, одним из которых является тиосульфат-ион, появляющийся на первой стадии разложения:



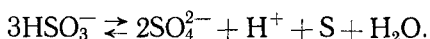
Реакция разложения бисульфита уже на начальной стадии ведет к образованию серной кислоты и повышению активной кислотности. В дальнейшем тиосульфат катализирует ход реакций примерно таким образом, как это представлено в табл. 32 [57].

За счет быстрой реакции тиосульфата с бисульфитом образуется нестойкий тритионат, в результате гидролиза которого

Стадии	Уравнения реакций	Скорость реакции
Начальная реакция Образование три- тионата	$4\text{HSO}_3^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{HS}_2\text{O}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{HSO}_3^- + \text{HS}_2\text{O}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{S}(\text{OH})_2 +$ $+ \text{S}_3\text{O}_6^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{HSO}_3^- + \text{S}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{S}_3\text{O}_6^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	Медленная »
	$4\text{HSO}_3^- + \text{HS}_2\text{O}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{S}_3\text{O}_6^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	Быстрая
Гидролиз трисульфата	$\text{S}_3\text{O}_6^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{HS}_2\text{O}_3^- + \text{H}^+$	
Образова- ние тетра- тионата	$4\text{HSO}_3^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{HS}_2\text{O}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HSO}_3^- + 2\text{HS}_2\text{O}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} +$ $+ \text{S}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HSO}_3^{3-} + \text{HS}_2\text{O}_3^{-3} + \text{S}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	Быстрая Медленная
	$2\text{HSO}_3^- + 3\text{HS}_2\text{O}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ $3\text{HS}_2\text{O}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{S}_5\text{O}_6^{2-} + \text{S}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{HS}_2\text{O}_3^{3-} + \text{S}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{S}_5\text{O}_6^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	Быстрая
Образова- ние пента- тионата		
Равноес- ные реакции	$5\text{HS}_2\text{O}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{S}_5\text{O}_6^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	»
	$\text{HS}_2\text{O}_3^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{S}_5\text{O}_6^{2-}$	»
	$\text{HS}_2\text{O}_3^- + \text{S}_3\text{O}_6^{2-} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	Медленная

возникают новые количества серной кислоты. Одновременно образуются более стойкие тетра- и пентатионат, которые, находясь в равновесии с бисульфитом и трисульфатом, также являются потенциальными источниками образования ионов сульфата. Рис. 100, а схематически показывает, как в отсутствие древесины в результате термического разложения варочного раствора при участии водородных ионов и тиосульфата бисульфит через политионаты и трисульфат превращается в сульфат. Водородные ионы в этом процессе, как и тиосульфат, выполняют роль

положительного катализатора, ускоряющего разложение бисульфита. Лишь в случае, если цепной процесс разложения приведет к выпадению в осадок серы (что редко наблюдается при нормальном течении варки), высокая кислотность может оказать сдерживающее влияние по закону действующих масс согласно суммарному уравнению



В реальных условиях варки процесс разложения бисульфита значительно усложняется (рис. 100, б). С одной стороны, лигнин потребляет значительные количества бисульфита на реакцию сульфонирования и тем самым предохраняет его от разложения [1, с. 271]. Кроме того, лигнин участвует в реакциях с тиосульфатом, которые, как предполагают Регестад и Самуэльсон [58], приводят к возникновению соединений типа  $\text{RSSO}_3$ . Присутствие лигнина, таким образом, оказывает положительное влияние, и в целом разложение бисульфита в условиях сульфитной варки древесины происходит в значительно меньшей степени, чем при нагревании чистой варочной кислоты. Однако приходится считаться с влиянием других органических веществ, прежде всего

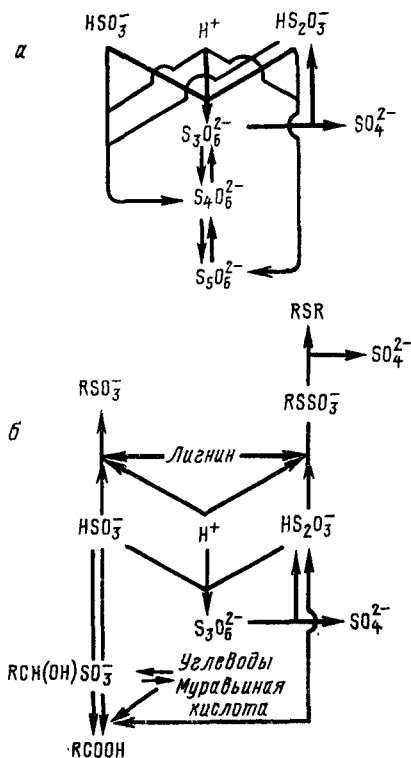
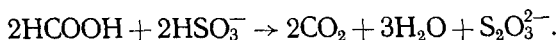


Рис. 100. Схема термического разложения сульфитной варочной кислоты: а — в отсутствии органических веществ; б — в условиях варки

углеводов. Присутствие сахаров, как установлено многочисленными опытами, в сильной степени катализирует разложение варочной кислоты, так как окисление сахаров в альдоновые кислоты происходит под действием бисульфита, который при этом превращается в тиосульфат. По той же причине усиливает разложение бисульфита появление в щелоче муравьиной кислоты, которая окисляется бисульфитом до  $\text{CO}_2$ :



Хэгглунд и Стокман [59] показали, что добавка муравьиной кислоты к щелоку всего в количестве 0,5 г/л резко понижает стабильность варочного раствора и заметно ухудшает результат варки. Потребляют бисульфит как окислитель с превращением его в тиосульфат еще некоторые органические продукты: терпены, фенолы, различные альдегиды и др. Однако общий баланс тиосульфата и полиитионатов в щелоке складывается все же таким образом, что опасного накопления этих продуктов не происходит главным образом потому, что относительно большое количество тиосульфата потребляется на реакции с лигнином.

Ю. Г. Бутко и Э. И. Гермер [60, 61] исследовали изменение суммарного содержания тиосульфата и полиитионатов в щелоке при различных ус-

Таблица 33

Продукты разложения бисульфита в конечном щелоке	Содержание (в ед. SO <sub>2</sub> ), г/л	
	Варка с кислотой, не содержащей селена	Варка с кислотой, содержащей селен
Тиосульфат	0,16	0,28
Полиитионаты	2,06	2,96
Сульфат	0,90	2,82

ловиях варки с кислотой на натриево-основании. Повышение конечной температуры от 130 до 150° С значительно ускоряло и усиливало образование тиосульфата и полиитионатов, в то время как изменение содержания связанного SO<sub>2</sub> в кислоте в пределах от 0,7 до 1,2% оказывало сравнительно небольшое влияние. При добавке к исходной кислоте тиосульфата концентрация его в течение варки, естественно, была более высокой, причем в конце варки в этом случае наблюдалось выпадение осадка серы в щелоке, после чего содержание тиосульфата снижалось. Выпадение серы в конце варки, когда щелок мутнеет или, как говорят на практике, «свертывается», свидетельствует о крайней степени разложения кислоты и чревато явлением «черной варки».

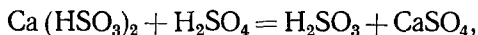
Ю. Г. Бутко [56] отмечает, что в первой половине варки, примерно до достижения 125° С, разложение бисульфита незначительно и практически не зависит от условий варки; в этой стадии разложение идет по медленным реакциям через моноокись SO или гидрат окиси серы S(OH)<sub>2</sub>. Во второй половине варки, при более высоких температурах и кислотности, разложение происходит по более быстрым реакциям с участием полиитионатов, причем образующийся тиосульфат автокаталитически ускоряет разложение. Суммарный выход продуктов разложения равномерно возрастает с увеличением продолжительности варки на конечной температуре.

Как указывалось в главе 4, разложение бисульфита особенно усиливается при наличии в кислоте селена даже в минимальных количествах. Для примера в табл. 33 приводим данные производственных наблюдений [1, с. 295] при варке с кислотой, не содержащей селена, и с кислотой, полученной при сжигании селенистой серы.

Как видно из табл. 33, при варке в присутствии селена содержание тиосульфата и полиитионатов, как промежуточных продуктов разложения, увеличилось относительно мало, в то время как содержание иона сульфата в конечном щелоке возросло в 3 раза.

Из других загрязнителей, также обладающих свойством каталитически усиливать разложение бисульфита, хотя и в гораздо меньшей степени, чем селен, надо назвать некоторые продукты сдувок, цимол, мышьяк, элементарную серу, взвешенные вещества разнообразного характера и др., не говоря о сахарах и муравьиной кислоте, о которых упоминалось выше.

Конечным продуктом разложения бисульфита является серная кислота. При варке с кислотой с кальциевым основанием образование серной кислоты ведет к выпадению из раствора гипса:



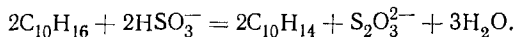
который осаждается на целлюлозных волокнах, повышая их зольность, и на оборудовании, часто вызывая значительные производственные затруднения. Понятно, что ионы основания при этом полностью выводятся из варочного раствора, и активная кислотность его повышается за счет освобождения сернистой кислоты. При варке с кислотой с растворимым основанием появление серной кислоты ведет лишь к переводу бисульфита в бисульфат:



причем все ионы основания остаются в растворе. На 1 моль серной кислоты в этом случае в бисульфат превращается лишь 0,5 моля бисульфита. В этом заключается одно из важных преимуществ варки с кислотой на растворимых основаниях, обуславливающее большую стабильность кислоты в конечном периоде варки и меньшую опасность черной варки. Следует еще заметить, что хотя растворимый бисульфат и обладает высокой активной кислотностью, он в небольшой степени способен улучшать результат варки по сравнению с варкой с кислотой без основания [62].

Кроме разложения бисульфита к числу заслуживающих упоминания побочных реакций варки можно отнести образование цимола, метилового спирта, уксусной и муравьиной кислот, углекислоты, фурфурола.

Цимол — или *n*-метилизопропилбензол ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ ) представляет собой бесцветную маслянистую жидкость плотностью 0,86 г/см<sup>3</sup>, с температурой кипения 175—177°С, легко отгоняемую с водяным паром. Образование цимола является результатом окисления терпенов древесины под действием бисульфита:



Следует отметить, что образование цимола происходит только в присутствии древесины, а с выделенным скипидаром бисульфит не реагирует.

Одновременно с цимолом из терпенов образуются в небольшом количестве некоторые другие продукты, например борнеол. Смесь их с цимолом вместе с небольшим количеством увлеченных жирных и смоляных кислот, фурфуролом и другими летучими веществами удаляется из варочного котла со сдувками и после конденсации накапливается в виде так называемого

сульфитного масла, или сырого цимола, на поверхности кислоты в сдувочных цистернах.

Г. Н. Конопацкий [63] обратил внимание на роль цимола в образовании вредной смолистости целлюлозы. При разрушении древесной ткани смолы, находящиеся в смоляных ходах, и жиры, заключенные в клетках сердцевинных лучей, могут смешиваться между собой в процессе варки, давая липкие, склонные к агрегации образования, вызывающие большие затруднения при дальнейшей обработке целлюлозы. Являясь превосходным растворителем смол и жиров, цимол оставляет на волокнах и внутри их образовавшуюся таким образом «вредную смолу».

Метиловый спирт образуется при варке за счет отщепления метоксильных групп, большая часть которых в древесине принадлежит лигнину и меньшая — углеводам. По имеющимся данным, образующийся при варке метанол является преимущественно продуктом отщепления метоксильных групп, связанных с урановыми кислотами. Количество возникающего метилового спирта, составляющее в среднем около 7 кг на 1 т целлюлозы, по-видимому, не зависит от степени провара целлюлозы. От половины до одной трети метилового спирта уходит из котла со сдвухами, остаток находится в щелоке; в производственных условиях могут быть и другие соотношения, так как метиловый спирт накапливается в системе регенерации и возвращается в котел с варочной кислотой.

Уксусная и муравьиная кислоты появляются в растворе уже в ранней стадии варки в результате отщепления ацетильных и формильных групп от гемицеллюлоз древесины. В еловой древесине ацетилы связаны главным образом с глюкоманнаном. Количество образующейся при варке уксусной кислоты составляет обычно 2—3 г на 100 г древесины или от 40 до 50 кг на 1 т целлюлозы. Содержание формильных групп в древесине невелико (около 0,3%), кроме того, значительная часть муравьиной кислоты окисляется бисульфитом до  $\text{CO}_2$  (см. выше), поэтому, несмотря на дополнительное образование муравьиной кислоты во время варки из формальдегида, содержание ее в конечном щелоке обычно не превышает 0,1—0,15 г/л.

Углекислый газ был впервые обнаружен в сдувочных газах О. К. Гиллером. Позднейшие исследования показали, что количество образующейся углекислоты находится в зависимости от степени провара и, по данным лаборатории кафедры целлюлозно-бумажного производства ЛТА [64], может составлять 1,5% от растворенной части древесины. Появление углекислоты наблюдается во второй стадии варки. Углекислота является продуктом окисления муравьиной кислоты и, возможно, также некоторых карбоновых кислот. В производственных условиях соотношения могут быть иными, так как в сырой кислоте, особенно при получении ее из кальцинированной соды или в башнях с известняком, могут содержаться довольно значительные количества растворенной  $\text{CO}_2$ . По наблюдениям на одном из предприятий, содержание  $\text{CO}_2$  в сырой кислоте составляло 0,26 г/л, а в варочной — 0,41 г/л, или около 20 м<sup>3</sup>  $\text{CO}_2$  на 100 м<sup>3</sup> кислоты.

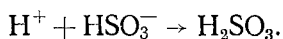
Фурфурол как продукт кислотного разрушения пентоз всегда обнаруживается в щелоке сульфитной варки. Содержание его весьма невелико и составляет обычно от 0,2 до 0,6 г/л. Как упоминалось в предыдущем параграфе, фурфурол наряду с метилглиоксалем и формальдегидом вступает в соединение с бисульфитом в форме легкоотщепляемой  $\text{SO}_2$ . Известно, что этого типа соединения являются весьма стойкими в зоне рН от 1 до 7, и что фурфурол связывается с  $\text{SO}_2$  почти полностью [52, с. 90].

### 5.2.7. Значение концентрации водородных ионов

Из изложенного краткого обзора химии сульфитной варки ясно, какое большое значение имеет для всех ее реакций активная кислотность среды. Величина ее определяется, с одной стороны, кислотностью начальной варочной кислоты и, с другой —

условиями самой варки, в процессе которой образуются многочисленные кислые продукты.

Начальное значение рН варочной кислоты обычного состава составляет при нормальной температуре примерно от 1,5 до 2, в зависимости от соотношения свободного и связанного  $\text{SO}_2$ . В период заварки и подъема температуры до конечного ее значения кривая рН поднимается вверх примерно до величин 3—3,5 (если измерять при температуре варки), т. е. концентрация водородных ионов в варочном растворе падает в несколько десятков раз по сравнению с начальной. Это изменение связано не только с уменьшением константы диссоциации сернистой кислоты с повышением температуры, но и с избирательным поглощением щепой свободной сернистой кислоты при пропитке (см. далее), а также с тем, что в период подъема температуры из котла проводятся сдувки, уносящие с собой значительные количества растворенного  $\text{SO}_2$ . В период стоянки на конечной температуре происходит обратный процесс снижения рН примерно до его первоначального значения и ниже, по мере появления в растворе все больших количеств сильных лигносульфоновой, углеводсульфоновых, серной кислот, менее сильных оксисульфоновых и слабых альдоновых, уксусной и других органических кислот. Пока в растворе присутствует достаточный запас ионов бисульфита, рН понижается относительно медленно, так как появляющиеся водородные ионы сильных кислот, реагируя с бисульфитом, освобождают слабодиссоциированную свободную сернистую кислоту:



Лишь когда по тем или другим причинам (варка мягкой целлюлозы, низкое содержание связанного  $\text{SO}_2$  в исходной кислоте, усиленное разложение бисульфита) бисульфит в конце варки оказывается полностью израсходованным и в растворе появляются свободные сильные кислоты, резко повышается активная кислотность и соответственно резко падает кривая рН. Этот обычно короткий по времени отрезок в самом конце варки, который при выработке вязкой целлюлозы намеренно используют для снижения вязкости ее растворов, очень ответствен и опасен, так как передержка котла может привести к порче целлюлозы и даже к черной варке.

В период снижения давления в котле перед его опорожнением кривая рН может меняться различным образом. При варке мягкой и вязкой целлюлозы, когда процесс заканчивается в отсутствие бисульфита и при невысоком остаточном содержании всего  $\text{SO}_2$  в щелоке, рН при конечной сдувке продолжает падать, иногда быстрее, чем в последние минуты стоянки на конечной температуре. При варке жесткой или средней целлюлозы с крепкой кислотой и при достаточно высоком содержании связанного  $\text{SO}_2$ , когда варка заканчивается при относительно



высоком титре всего  $\text{SO}_2$  и при наличии в растворе бисульфита, снижение давления, ведущее к отводу из котла больших количеств остаточного растворенного  $\text{SO}_2$ , вызывает снижение активной кислотности и подъем кривой рН.

В настоящее время многие заводы имеют автоматические потенциометры со стеклянным электродом для регистрации значения рН варочного раствора. В большинстве случаев эти определения делаются в охлажденном щелоке и получаемые величины рН ниже фактических, имеющих место в котле при температуре варки, поскольку степень ионизации сернистой кислоты и других

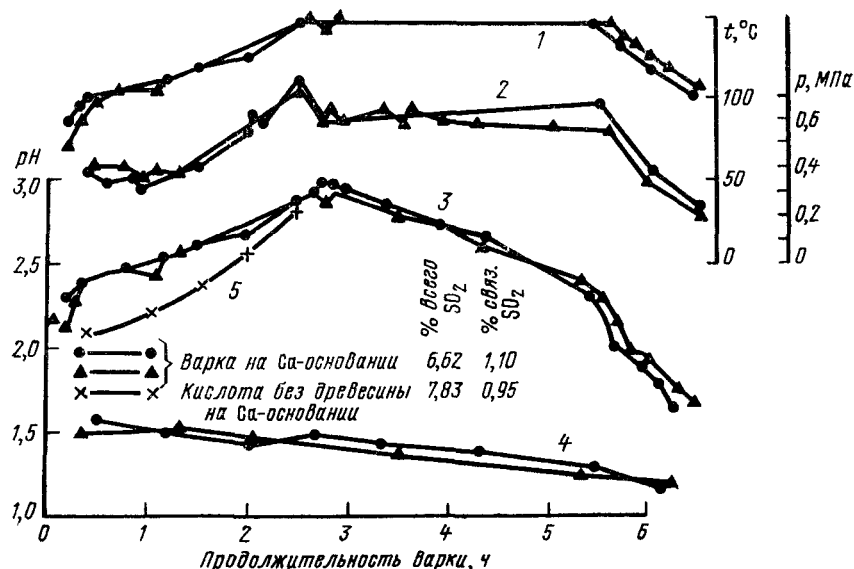


Рис. 101. Изменение рН варочного раствора во время сульфитной варки: 1 — температура, 2 — давление; 3 — рН горячего щелока; 4 — рН охлажденного щелока; 5 — рН варочной кислоты в отсутствии древесины

кислот, содержащихся в варочном растворе, с повышением температуры уменьшается. Специальное исследование [65], при котором стеклянный электрод был размещен в циркуляционном трубопроводе для щелока, подтвердил наличие этой разницы (рис. 101): в одни и те же моменты варки значения рН охлажденного щелока оказались на 1—1,5 единицы ниже значений рН горячего щелока в котле. При этом кривая рН горячего щелока гораздо отчетливее воспроизводит отдельные периоды изменения рН при варке, о которых только что говорилось. Нагревание варочной кислоты в отсутствие древесины (кривая 5 на рис. 101) сопровождалось увеличением рН, но кривая проходит ниже, чем при подъеме температуры в котле, так как отсутствует пропитка щепы кислотой и связанное с ней избирательное поглощение свободного  $\text{SO}_2$ .

Ненормально низкие значения рН наблюдаются при черной варке. Выше упоминалось, что возможны два типа черной варки — на ранней стадии варки и в самом конце ее. Черная варка на ранней стадии является результатом преждевременного

интенсивного развития конденсации лигнина вследствие каких-то ненормальных процессов: недостатка или полного отсутствия основания в кислоте, присутствия катализаторов разложения бисульфита, резкого подъема температуры до высоких значений и т. п. В производственных условиях этот вид черной варки встречается крайне редко, но частичное его проявление в виде так называемых «подгаров» щепы или «бурого непровара» хорошо знакомо

каждому производственнику. На рис. 102 изображена, по данным Кауфмана [66], диаграмма, наглядно показывающая «границу черной варки» в зависимости от состава исходной варочной кислоты для варки еловой щепы при гидромодуле 4:1 и конечной температуре 130°С. Решающим фактором, гарантирующим от черной варки, является минимальное количество основания по отношению к древесине. Рюдхольм [3, с. 457] определяет этот минимум цифрой 30 кг связанного SO<sub>2</sub> на 1 т древесины, но, как видно из рис. 102, при варке с крепкой кислотой расход основания может быть и меньше.

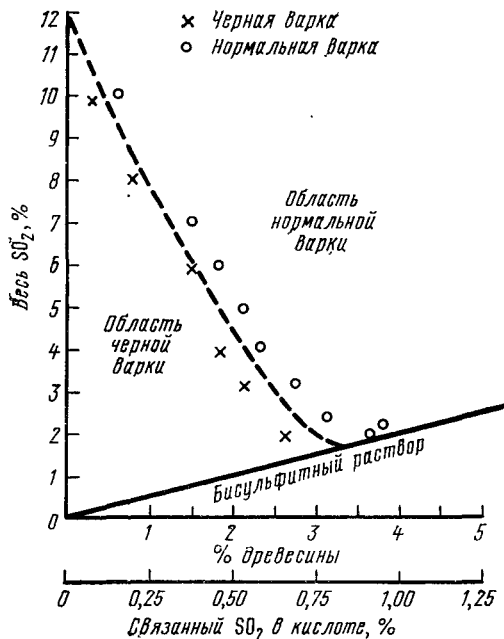


Рис. 102. Влияние состава варочной кислоты на результат сульфитной варки еловой древесины при 130°С

Типичную картину черной варки на ранней стадии варки с добавкой в кислоту 1 мг/л селена наблюдал В. П. Сыкол [43] в лаборатории кафедры целлюлозно-бумажного производства ЛТА. К моменту достижения конечной температуры (145°С) полностью исчез бисульфит. Со второй половины варки резко увеличился расход всего SO<sub>2</sub> вследствие разложения сернистой кислоты, в результате чего на образование иона SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> тиосульфатов и полиитионатов оказалось израсходованным около 45% всей серы, содержащейся в кислоте. Лигнин, медленно переходивший в начале варки в раствор, во второй половине варки уже не растворялся, хотя и содержал 7,5% серы. Содержание РВ в щелоке резко возросло и превысило более чем в 1,5 раза выход РВ при нормальной варке. В связи с этим значительно выше обычного оказалось и содержание легкоотщепляемой SO<sub>2</sub>, связанной в щелоке с сахарами и продуктами их распада. Конечный щелок имел черный цвет, также как и древесный остаток, представлявший собой при выходе 50% черную, не делимую на волокна щепу с содержанием лигнина около 18% и целлюлозы Кюршнера около 30% по отношению к исходной древесине.

Черная варка в конечном периоде варки, как говорилось, возможна в случае продолжения процесса после полного израсходования бисульфита. Высокая конечная температура и непрерывно повышающаяся активная кислотность в этом случае могут привести к вторичной конденсации находящихся в щелоче лигносульфоновых кислот, которые теряют растворимость и осаждаются на целлюлозном волокне, окрашивая его в серый или черный цвет. Черная варка в конечном периоде процесса вызывает значительную деструкцию целлюлозы, выражающуюся в падении выхода, вязкости и прочности. Этот тип черной варки в полном или частичном виде иногда встречается в заводской практике при производстве вязкозных и мягких целлюлоз. По сути дела, любую хорошо проведенную варку можно испортить и привести к состоянию черной варки, если неразумно продолжать стоянку на конечной температуре после израсходования связанного  $\text{SO}_2$ .

### 5.2.8. Расход серы на химические реакции варки

С точки зрения экономики производства большое значение имеет величина безвозвратного расхода  $\text{SO}_2$  или серы на химические реакции варки. Сера в процессе варки расходуется на образование соединений лигнина и углеводов с прочносвязанной серой, на образование карбонил-бисульфитных соединений с лигнином, сахарами и продуктами их распада в виде легкоотщепляемой серы (или  $\text{SO}_2$ ) и на побочные реакции разложения бисульфита, продуктами которых являются серная кислота, элементарная сера и промежуточные соединения в виде тиосульфата и полигтонатов. Кроме того, некоторая часть сернистого ангидрида, введенного в котел с варочной кислотой, остается неизрасходованной после варки и находится в конечном щелоче в виде свободного и связанного  $\text{SO}_2$ .

Для примера в табл. 34 и на рис. 103 приведен полученный в лаборатории кафедры целлюлозно-бумажного производства ЛТА [1, с. 301] баланс серы для лабораторной варки с кислотой, содержавшей 5% всего  $\text{SO}_2$  и 1%  $\text{CaO}$ , при жидкостном модуле (отношение объема кислоты в миллилитрах к массе абсолютно сухой щепы в граммах) 5 : 1.

Как показывает табл. 34, по мере течения варки расход серы непрерывно возрастает по всем статьям. К концу варки общий расход серы составил 6,7% (или 13,4%  $\text{SO}_2$ ) к массе исходной древесины; на долю прочносвязанной серы в целлюлозе и щелоче приходится 47% от общего расхода, на легкоотщепляемую серу — 26% и на побочные реакции разложения бисульфита — 27%. Выход целлюлозы в приведенном примере составил 51% от древесины; тогда расход серы, отнесенный к 1 т воздушносухой целлюлозы (влажностью 88%), составит

$$\frac{6,71 \cdot 1000}{51} \cdot 0,88 = 116 \text{ кг.}$$

Это довольно большой расход, который можно объяснить тем, что варка велась в запаянных стеклянных трубках, без сдувок, при большом избытке  $\text{SO}_2$  (что, в частности, явилось причиной высокого относительного расхода

серы на образование легкоотщепляемого  $\text{SO}_2$ ) и недостаточно чистой кислоте (что могло увеличить расход серы на побочные реакции).

Из факторов, влияющих на расход серы в процессе варки, в первую очередь должны быть отмечены содержание связанного  $\text{SO}_2$  в кислоте и жидкостный модуль (отношение количества кислоты к массе щепы). Установлено совершенно одно-

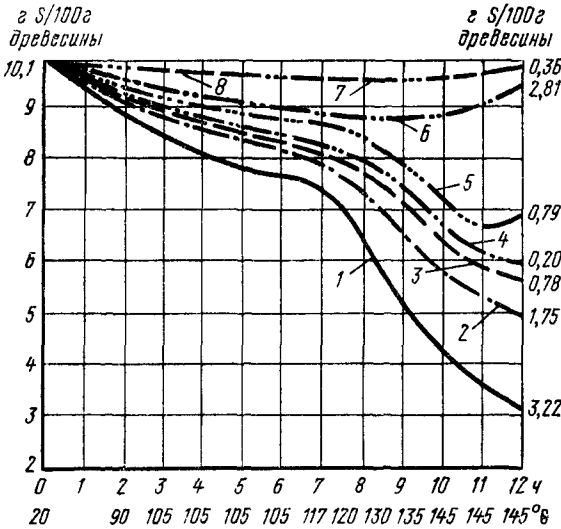


Рис. 103. Расход серы на химические реакции при сульфитной варке:  
 1 — вся  $\text{SO}_2$  в щелоче; 2 — легкоотщепляемый  $\text{SO}_2$ ; 3 —  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ ; 4 —  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ; 5 —  $\text{SO}_4^{2-}$ ; 6 — прочносвязанный  $\text{SO}_2$  в щелоче; 7 — общая S в сухом остатке; 8 — не определено

Таблица 34

Условия варки и статьи расхода серы	Количество серы, г/100 г абс. сухой древесины							
Время от начала варки, ч . . . . .	4,0	3,0	7,5	8,5	9,0	9,75	10,75	12,0
Температура, °C . . . . .	90	105	120	130	135	145	145	145
Прочносвязанный $\text{SO}_2$ в щелоче . . . . .	0,07	0,15	0,45	0,90	1,05	1,72	2,47	2,81
Легкоотщепляемый $\text{SO}_2$ в щелоче . . . . .	0,16	0,32	0,51	1,08	1,34	1,50	1,52	1,75
Тиосульфат в щелоче . . . . .	0,03	0,03	0,07	0,07	0,11	0,12	0,19	0,20
Полиитонаты в щелоче . . . . .	0,06	0,06	0,11	0,23	0,51	0,66	0,63	0,78
Серная кислота в щелоче . . . . .	0,20	0,31	0,42	0,53	0,54	0,56	0,65	0,79
Прочносвязанный $\text{SO}_2$ в древесном остатке . . . . .	0,49	0,59	0,89	1,05	1,00	0,86	0,66	0,36
Легкоотщепляемый $\text{SO}_2$ в древесном остатке . . . . .	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02
Итого израсходовано серы . . . . .	1,03	1,48	2,47	3,89	4,58	5,44	6,14	6,71
Остаток титруемого $\text{SO}_2$ в щелоче . . . . .	8,72	8,33	7,33	6,02	5,39	4,48	3,69	3,22

значно [67, 68], что расход серы на образование прочносвязанного  $\text{SO}_2$  растет как с увеличением концентрации связанного  $\text{SO}_2$  в кислоте, так и с увеличением жидкостного модуля. Таким образом, степень сульфонирования лигнина и, возможно, углеводов определяется общим количеством находящихся в варочном растворе ионов сульфита. Расход серы на образование легкоотщепляемого  $\text{SO}_2$  и побочные реакции также возрастает с повышением содержания основания в кислоте, так как участником этих реакций является бисульфит. Наконец, с увеличением концентрации связанного  $\text{SO}_2$  в кислоте увеличивается количество неизрасходованного титруемого  $\text{SO}_2$  в конечном щелоке, что имеет существенное значение для производственных условий.

Что касается содержания растворенного  $\text{SO}_2$ , то влияние этого фактора на расход серы имеет меньшее значение. В одной из работ Хэгглунд [68] наблюдал весьма незначительное влияние содержания растворенного  $\text{SO}_2$  на образование прочносвязанной серы и серной кислоты. Однако в условиях этих опытов (запаянные трубки, большой избыток  $\text{SO}_2$ , повышенное давление) наблюдался значительный рост расхода серы на образование легкоотщепляемого  $\text{SO}_2$  с увеличением содержания растворенного  $\text{SO}_2$  в кислоте.

Некоторые исследователи пытались математически выразить зависимость расхода серы на варку от основных факторов. М. М. Копанцев [67] в свое время предложил такую эмпирическую формулу:

$$S = 0,383V(1,14\text{CaO} + 0,5) + 0,043V (\text{весь } \text{SO}_2 + 4,5),$$

где  $S$  — расход серы на химические реакции варки, % к воздушносухой целлюлозе;  $V$  — расход варочной кислоты,  $\text{м}^3$ , на 1 т воздушносухой целлюлозы;  $\text{CaO}$  — содержание  $\text{CaO}$  в кислоте, %; весь  $\text{SO}_2$  — содержание в кислоте всего  $\text{SO}_2$ , %.

Первый член этого уравнения, по мысли автора, выражает расход серы на сульфонирование, второй — на образование легкоотщепляемого  $\text{SO}_2$  и серной кислоты. Формула учитывает влияние состава и количества исходной кислоты на расход серы, но не учитывает влияния степени провара и выхода целлюлозы, которое оказывается весьма существенным.

В опытах Хэгглунда [68] при переходе от выхода целлюлозы 55% к выходу 51% расход  $\text{SO}_2$  изменялся, как показано в таблице 35.

Таблица показывает, что расход серы возрастает по мере уменьшения выхода, т. е. с увеличением степени провара целлюлозы, причем этот рост происходит главным образом за счет прочно связанного  $\text{SO}_2$ , доля которого в общем расходе серы возрастает примерно с 50—55% при выходе 55% до 55—65% при выходе 51%. Из данных таблицы следует также, что

Состав кислоты, %		Прочносвязанный SO <sub>2</sub> , г/100 г древесины			Общий расход SO <sub>2</sub> , г/100 г древесины		
весь SO <sub>2</sub>	CaO	при выхо- де 55%	при выхо- де 51%	увеличе- ние, %	при выхо- де 55%	при выхо- де 51%	увеличе- ние, %
5,5	0,6	4,00	4,40	10,0	8,05	8,80	9,0
5,5	0,9	4,50	5,55	23,3	8,65	9,90	14,5
5,5	1,2	4,70	7,00	50,0	9,00	11,35	26,0
5,5	1,5	5,90	9,30	57,6	10,80	13,75	27,3

относительное увеличение расхода серы тем больше, чем выше содержание основания в кислоте. Таким образом, варить мягкие целлюлозы на кислоте с высоким содержанием основания невыгодно, тем более, что при варке мягких целлюлоз снижается выход.

Менее определена зависимость между расходом серы и конечной температурой варки. М. Г. Элиашберг [см. 1, с. 303] на основании результатов опытных варок с кислотой, содержащей от 8 до 11% всего SO<sub>2</sub>, пришел к выводу, что конечная температура варки в пределах от 110 до 130°С не оказывает заметного влияния на распределение израсходованной на варку серы и общий ее расход по отношению к древесине. Этот вывод, однако, вряд ли может быть распространен на случаи варки при более высоких температурах и с менее крепкой кислотой, и имеют все основания полагать, что с повышением температуры расход серы на варку возрастает главным образом за счет более интенсивного разложения бисульфита [60].

Резюмируя, следует указать, что расход серы (или SO<sub>2</sub>) на химические реакции варки может колебаться в весьма широких пределах, составляющих примерно от 7 до 14% SO<sub>2</sub> к абсолютно сухой древесине, или от 55 до 110 кг серы на 1 т воздушносухой целлюлозы нормального выхода. При этом основными факторами, повышающими расход серы, являются повышенное содержание основания в кислоте, увеличение жидкостного модуля и степени провара целлюлозы. Повышение содержания в кислоте растворенного SO<sub>2</sub> и повышение конечной температуры варки также способствуют увеличению расхода серы, но в меньшей степени. При варке в производственных условиях к этим факторам нужно добавить еще один важный фактор — количество отдувочной или «перепускной» жидкости, отбираемой из котла в систему регенерации или в другой котел. Естественно, что все количество серы, находящееся в этой жидкости, полностью выводится из расхода, и, следовательно, чем больше степень отбора или перепуска щелока, тем меньше расход серы на варку. Кроме того, смешение отбираемой жидкости с вароч-

ной кислотой снижает содержание связанного  $\text{SO}_2$ , что дополнительно способствует уменьшению расхода серы на варку.

Э. И. Гермер и Ю. Г. Бутко [69] в своей работе предложили обобщающие формулы для расчета расхода серы на химические реакции варки с учетом перепуска щелока. Для средних и жестких целлюлоз формула выглядит следующим образом:

$$S = 55C - 0,55P + 0,5T - 0,327K - 45,1,$$

где  $S$  — расход серы, кг/т воздушносухой целлюлозы;  $C$  — содержание связанного  $\text{SO}_2$  в кислоте, %;  $P$  — количество отбираемого перепускового щелока, %;  $T$  — конечная температура варки, °C;  $K$  — степень провара целлюлозы по перманганатному числу.

Пределы применимости этой формулы:  $C = 0,7 \div 1,2\%$ ;  $P = 0 \div 60\%$ ;  $T = 130 \div 145^\circ \text{C}$ ;  $K = 15 \div 40$ .

По данным лабораторных опытов авторов, средние расходы серы на химические реакции составили: для жестких целлюлоз от 52 до 73, для средних от 60 до 78 и для мягких от 62 до 93 кг на 1 т воздушносухой целлюлозы.

### 5.3. МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА СУЛЬФИТНОЙ ВАРКИ

#### 5.3.1. Пропитка щепы варочной кислотой

Первой стадией в общем физико-химическом механизме, составляющем процесс сульфитной варки, является пропитка щепы варочной кислотой. Назначение пропитки — привести варочный раствор в соприкосновение с веществом древесины на возможно большей поверхности и тем самым обеспечить возможность химических реакций. Проникновению кислоты способствует пористое строение древесины, лишь небольшая часть объема которой заполнена древесным веществом, в то время как остальная состоит из внутриклеточных пустот и капилляров, заполненных частично водой, частично воздухом. Воздушносухая древесина имеет относительную влажность около 25%; полости клеток (люмены) в таком состоянии еще полностью заполнены воздухом. В древесине водной доставки и свежесрубленной, имеющей влажность 40—50%, значительная часть люменов, в особенности в заболонной части, заполнена водой.

Компоненты варочной кислоты могут проникать в щепу двумя путями: вместе с жидкостью, в которой они растворены, за счет капиллярного всасывания или под действием разности давлений, и путем диффузии из жидкой фазы в жидкую вследствие разности концентраций снаружи и внутри щепы. Для растворенного  $\text{SO}_2$  существует еще третий путь проникновения в щепу, частично содержащую воздух, — за счет диффузии в виде сернистого газа при выделении его из жидкой фазы в газовую и обратного растворения в жидкости внутри щепы. Такая газовая диффузия  $\text{SO}_2$  происходит очень быстро, так как коэффициент диффузии  $\text{SO}_2$  в газовой фазе по своей величине по крайней мере на четыре порядка больше, чем в жидкой. Этим обстоятельством можно в значительной мере объяснить

наблюдаемую на практике избирательность пропитки, а именно: более быстрое проникновение в щепу свободной сернистой кислоты, по сравнению с бисульфитом, который, естественно, не может проникать в щепу за счет газовой диффузии.

Скорость (см/с) естественной жидкостной пропитки щепы за счет капиллярного впитывания управляется известным законом [70]:

$$\frac{dh}{d\tau} = \frac{\cos \theta}{4} \frac{\sigma}{\mu} \frac{r}{h},$$

где  $h$  — высота впитывания, см;  $\tau$  — продолжительность пропитки, с;  $\theta$  — краевой угол смачивания жидкостью древесины, °С;  $r$  — радиус капилляра, см;  $\sigma$  — поверхностное натяжение жидкости, мН/см;  $\mu$  — вязкость жидкости, мПа·с.

Движущей силой капиллярного впитывания является поверхностное натяжение. С повышением содержания основания поверхностное натяжение кислоты несколько возрастает; повышение содержания свободного  $\text{SO}_2$  влияет в обратном направлении. Поскольку добавка поверхностно-активных веществ понижает поверхностное натяжение, надо заключить, как это и наблюдается на практике, что применение различных «смачивающих» реагентов не должно ускорять пропитку.

За счет капиллярного впитывания воздушносухой щепой при естественной пропитке поглощается около 90% жидкости; остальные 10% приходятся на долю диффузии водяных паров, конденсирующихся в капиллярах [27]. Повышение температуры от 10 до 90°С ускоряет капиллярное впитывание в 100 раз. Так как при этом отношение  $\sigma/\mu$  для воды и кислоты повышается только в 2 раза, можно сделать вывод, что при повышенных температурах значительно возрастает роль диффузии водяного пара.

Жидкостная пропитка под действием разности давлений происходит в котле в нижних слоях щепы, находящихся под гидравлическим давлением столба кислоты, залитой в котел. Возможно и искусственное создание разности давлений — вакуумированием, или пропаркой щепы, или приложением внешнего гидравлического давления, развиваемого насосом или паром (над поверхностью залитой в котел кислоты). Скорость (см<sup>3</sup>/с) принудительной жидкостной пропитки под действием разности давлений подчиняется закону Пуазейля:

$$\frac{V}{\tau} = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8 \mu l},$$

где  $V$  — объем впитываемой жидкости, см<sup>3</sup>;  $\tau$  — продолжительность пропитки, с;  $r$  — радиус капилляра, см;  $l$  — длина капилляра, см;  $\Delta p$  — разность давлений снаружи и внутри щепы, мПа;  $\mu$  — вязкость жидкости, мПа·с.

Для жидкостной пропитки имеет значение температура, так как с повышением температуры уменьшается вязкость кислоты.

Значительное сопротивление жидкостной пропитке — и естественной и принудительной — оказывает заключенный в щепе



воздух. Наблюдения показывают, что жидкостная пропитка под действием капиллярного всасывания или внешнего давления в первые моменты идет быстро до тех пор, пока давление внутри сжимаемых воздушных пузырьков не уравновесит капиллярное и наружное давление. Тогда впитывание жидкости резко замедляется и далее протекает очень медленно — лишь по мере растворения воздуха в кислоте и удаления его из щепы за счет диффузии. Если до завершения этого процесса чрезмерно повысить температуру в котле, это может привести к конденсации лигнина в середине щепочек в виде «бурой коры». Предварительное удаление воздуха из щепы вакуумизацией или пропаркой в значительной мере гарантирует от этого явления.

Жидкостная пропитка происходит преимущественно в направлении вдоль волокон. В хвойной древесине жидкость идет по трахеидам, сообщающимся между собой окаймленными порами, в мембранах которых имеются отверстия шириной 1—2 мкм. В лиственной древесине водопроводящими элементами являются широкие сосуды (длина их значительно больше длины щепы), которые не имеют отверстий в мембранах пор, сообщающих их с сердцевинными лучами. Опыт показывает, что скорость жидкостной пропитки вдоль волокон у хвойной древесины в 50—200 раз больше, чем в поперечном направлении, а у лиственной практически не обнаруживается никакой проницаемости в направлении поперек волокон [71].

Диффузия в щепу растворенных в кислоте реагентов протекает медленнее, чем процесс жидкостной пропитки, в основном получая развитие после насыщения древесины жидкостью, когда влажность ее достигает 60—65%. Движущей силой диффузии согласно закону Фика является градиент концентрации ( $г/с$ ):

$$\frac{dG}{d\tau} = -DF \frac{dc}{dl},$$

где  $G$  — количество диффундирующего вещества, г;  $\tau$  — продолжительность процесса, с;  $F$  — площадь поверхности, через которую происходит диффузия, см<sup>2</sup>;  $c$  — концентрация растворенного вещества, г/см<sup>3</sup>;  $l$  — расстояние, на котором происходит диффузия, см;  $D$  — коэффициент диффузии (зависит от природы растворителя, от величины диффундирующих частиц, от температуры), см<sup>2</sup>/с.

По данным Ласби и Мааса [72], скорость диффузии кислых растворов вдоль волокон в 10—12 раз больше, чем поперек. Повышение температуры ускоряет диффузию, так как коэффициент диффузии возрастает в 1,2—1,3 раза на каждые 10°С.

В табл. 36 приведены полученные И. Е. Аракиным [73] значения коэффициентов диффузии ионов кальция в щепу при различных условиях пропитки еловой щепы варочной кислотой; температура опыта составляла 105°С. Истинными коэффициентами диффузии являются лишь те, которые получены

в опыте со щепой, насыщенной водой; в прочих опытах наряду с диффузией происходила жидкостная пропитка. Как видно, при пропитке воздушносухой щепы перенос ионов основания вдоль волокон усиливался, а в поперечном направлении, наоборот, уменьшался по сравнению с переносом ионов при чистой диффузии.

Таблица 36

Щепа	Состав кислоты, %		Коэффициенты диффузии ионов кальция $D \cdot 10^3$ , см <sup>2</sup> /с, в направлении		
	весь SO <sub>2</sub>	CaO	осевом	радиальном	тангенциальном
Насыщенная водой . . . . .	7,0	0,9	18,0	2,86	2,27
30%-ной влажности . . . . .	7,0	0,9	39,4	1,50	1,10
Воздушносухая . . . . .	5,0	0,9	37,9	0,60	0,41
» . . . . .	7,0	0,9	38,6	0,85	0,59
» . . . . .	9,0	0,9	39,7	1,27	0,88
» , пропаренная в течение 30 мин . . . . .	7,0	0,9	40,1	2,60	1,84

Как упоминалось, при пропитке щепы сульфитной кислотой наблюдается отставание основания, благодаря чему в середине щепы создается более кислая среда. Эта особенность таит в себе опасность конденсации лигнина в средних слоях щепы, если пропитка проводится быстро и при высоких температурах. Кроме диффузии газообразного SO<sub>2</sub> разница в скорости проникновения внутрь щепы сернистой кислоты и бисульфита объясняется также адсорбцией ионов основания в поверхностных слоях щепы. М. Ф. Мартынов [74] показал, что зольность в наружных слоях щепы после пропитки кислотой на кальциевом основании гораздо больше, чем во внутренних, и что повышение температуры и крепости кислоты усиливает эту неравномерность.

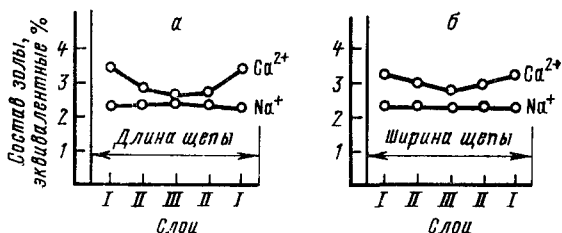
В лаборатории кафедры целлюлозно-бумажного производства ЛТА [75] было выяснено, что при применении кислоты на смешанном натриево-кальциевом основании эквивалентная концентрация ионов натрия в щепе оказывается ниже, чем кальция, причем по ширине и длине щепы ионы натрия распределяются практически равномерно (рис. 104). Таким образом, в период пропитки при 105—110°С из раствора более активно поглощаются щепой ионы двухвалентного основания. Поскольку в этот период в твердой фазе уже происходит образование лигносульфоновой кислоты, эту особенность надо связывать с ее ионообменными свойствами. Такая же разница в поглощении ионов двухвалентных и одновалентных оснований обнаруживается при пропитке щепы бисульфитными растворами, причем и в этом случае, несмотря на отсутствие в растворе свободного SO<sub>2</sub>, наблюдается явление «отставания» катионов основания от ионов сернистой кислоты [76].

Из приведенного краткого рассмотрения видно, что процесс пропитки щепы варочной кислотой достаточно сложен и механизм его складывается из нескольких физических и физико-химических явлений. К числу факторов, оказывающих влияние на процесс пропитки, надо отнести: размеры щепы, плотность древесины, влажность щепы, состав кислоты, температуру и давление.

Длина щепы определяет продолжительность жидкостной пропитки, тогда как толщина щепы имеет значение главным образом для диффузионной пропитки. Поскольку жидкостная пропитка доминирует при варке сухой щепы, а диффузионная — при варке очень влажной щепы, в первом случае следует заботиться об уменьшении длины щепы, а во втором — ее толщины.

Рис. 104. Распределение катионов натрия и кальция в золе древесного остатка после пропитки еловой щепы при 100° С кислотой на смешанном основании (50% Na+ + 50% Ca):

а — по длине щепы; б — по ширине щепы



Практически обычное соотношение длины и ширины щепы, равное 5÷6 : 1, достаточно хорошо удовлетворяет требованиям как жидкостной, так и диффузионной пропитки. Решающую же роль играют не абсолютные и не относительные размеры щепы, а равномерность по размерам всей партии щепы, загружаемой в котел, которая обеспечивает равномерность протекания пропитки и минимальный процент непровара.

Плотность древесины, т. е. степень пористости ее структуры, имеет большое значение для пропитки. Чем плотнее древесина, тем труднее происходит пропитка, причем особенно затрудняется диффузионная пропитка. Трудно пропитывается креневая и очень трудно сучковая древесина, имеющая плотность около 0,7 г/см<sup>3</sup>; сучки после варки дают твердые, нефибриллируемые образования в целлюлозной массе, т. е. типичный непровар. Трудно протекает пропитка таких плотных пород, как дуб, бук, береза, лиственница. И. С. Хуторщиков [77] справедливо отметил, что даже при полном насыщении варочной кислотой всего объема пор плотных древесных пород (например, лиственницы, имеющей плотность 650 кг/м<sup>3</sup>) количество химикатов, находящихся в 1 м<sup>3</sup> древесины, по отношению к количеству лигнина оказывается в 3—4 раза меньшим, чем в древесине нормальной плотности (например, ели). В связи с этим при варке плотной древесины создаются значительно худшие условия сульфирования лигнина. Чтобы в некоторой степени

компенсировать недостаток бисульфита внутри щепы, следует применять кислоту с повышенным содержанием основания, как и поступают, например, при варке буковой и иногда березовой дресвины.

Повышенная начальная влажность щепы уменьшает объем кислоты, который может впитаться в щепу за счет жидкостной пропитки, и вызывает разбавление кислоты внутри щепы. Поэтому при варке влажной щепы необходимо применять крепкую кислоту с повышенным содержанием основания. М. Ф. Мартынов показал на опыте [78], что диффузионная пропитка насыщенной влагой щепы крепкой сульфитной кислотой протекает очень равномерно и при варке такой щепы практически не образуется непровара.

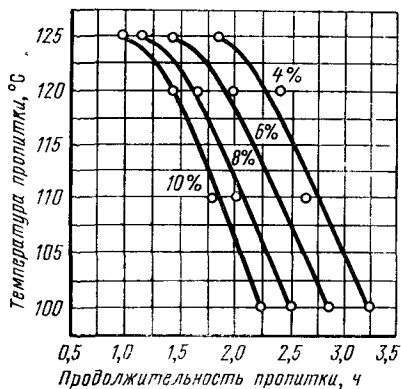
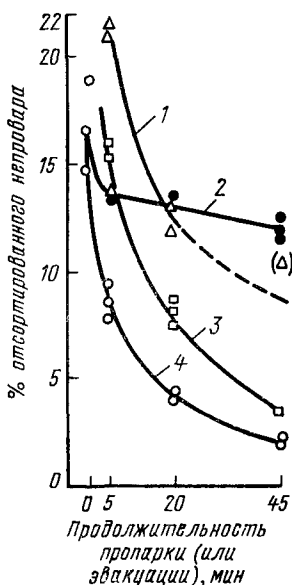


Рис. 105. Зависимость продолжительности пропитки щепы от температуры при различном содержании всего SO<sub>2</sub> в кислоте



Крепость кислоты и, в особенности, содержание в ней свободного SO<sub>2</sub> является одним из весьма важных факторов пропитки. Многочисленные наблюдения показывают, что с повышением содержания свободного SO<sub>2</sub> скорость пропитки возрастает. При этом увеличивается не только количество поглощаемого щепой SO<sub>2</sub>, но и объем впитываемой кислоты с находящимися в растворе ионами основания. Последнее, возможно, связано с более ранним развитием химических процессов, сопровождаемых адсорбцией катионов, набуханием и улучшением проницаемости древесной ткани.

Очень существенным благоприятным фактором пропитки является темпе-

Рис. 106. Зависимость количества непровара в целлюлозе (хлорное число 5) от продолжительности предварительной пропарки и эвакуации щепы при варке с пропиткой под давлением

1 — варка с пропаркой без последующего гидравлического поддавливания; 2 — варка с эвакуацией воздуха из щепы и пропиткой при давлении до 0,1 МПа; 3 — варка с пропаркой и пропиткой под давлением до 0,6 МПа; 4 — варка с пропаркой и пропиткой при давлении до 1 МПа

ратура. С повышением температуры уменьшается вязкость кислоты, увеличиваются подвижность ионов и скорость диффузии; начинающиеся химические процессы сульфонирования и частичного растворения лигнина и гемицеллюлоз разрыхляют структуру клеточных стенок. Все это улучшает пропитку, несмотря на то, что противодавление заключенного в щепе воздуха с повышением температуры возрастает, а растворимость его в жидкости уменьшается.

Влияние температуры пропитки и крепости кислоты хорошо иллюстрируется диаграммой на рис. 105. Как можно видеть [79], повышение концентрации всего  $\text{SO}_2$  с 4 до 10% сократило продолжительность пропитки на 1 ч, а повышение температуры от 100 до 125°С ускорило вдвое процесс пропитки.

Из опасения вызвать заметную конденсацию лигнина верхний предел температуры при пропитке обычно ограничивают 105—110°С и далее поднимают температуру, если имеется уверенность в том, что щепа полностью насыщена жидкостью и в нее введено количество  $\text{SO}_2$  и бисульфита, достаточное для сульфонирования лигнина.

Давление или, вернее, разность давлений широко используется в производственной практике как эффективный фактор усиления принудительной пропитки. Особенно хороший эффект достигается при комбинировании этого метода с предварительным удалением воздуха из щепы вакуумированием (эвакуацией) и пропаркой. Для иллюстрации на рис. 106 приведены результаты опытов Стокмана [80], проводившего варки целлюлозы с предварительной пропаркой или эвакуацией щепы и последующей пропиткой при давлении в течение 30-минутной заварки. Эффект пропитки оценивался по количеству непровара по окончании варки, которое в связи с короткой заваркой было довольно значительным. Как видно, наилучший результат дала пропарка при давлении до 1 МПа.

### 5.3.2. Механизм делигнификации и растворения гемицеллюлоз

Ближайшее знакомство с процессом сульфитной варки приводит к выводу, что процесс этот чрезвычайно сложен и состоит из большого числа физических и физико-химических явлений и множества разнообразных химических реакций. Лишь очень грубо и приблизительно можно представить себе общий механизм этого процесса или последовательность отдельных стадий, из которых складывается превращение древесины в техническую целлюлозу. Стадии эти следующие:

1) проникновение варочной кислоты в люмены древесины, т. е. пропитка щепы варочной кислотой;

2) адсорбция активных реагентов на реакционной поверхности древесины, сопровождаемая проникновением воды в стенки древесных клеток, т. е. набуханием;

3) предварительная стадия химических реакций в твердой фазе: протонная активация реакционноспособных групп, эфирных и гликозидных связей в молекулах лигнина и гемицеллюлоз;

4) основная стадия химических реакций в твердой фазе: сульфирование и частично сульфитолиз лигнина, сопровождаемые конкурирующей реакцией конденсации; частичный гидролиз и, возможно, сульфитолиз гемицеллюлоз;

5) заключительная стадия химических реакций: гидролиз и сульфитолиз твердой лигносульфоновой кислоты с переходом ее в раствор (частично путем коллоидного растворения); гидролиз и растворение гемицеллюлоз; частичный гидролиз и деполимеризация целлюлозы;

6) вторичные реакции в растворе: дальнейшее сульфирование, конденсация или, наоборот, деполимеризация лигносульфоновых кислот; инверсия олигосахаридов, образование  $\alpha$ -оксисульфоноватов и другие побочные реакции.

О пропитке было сказано в предыдущем параграфе. Активные реагенты варочной кислоты в результате диффузии через пограничную пленку переходят в твердую фазу с последующей адсорбцией или химическим связыванием на реакционной поверхности древесины. Первыми проникают в твердую фазу ионы водорода, затем ионы бисульфита и молекулы растворенного  $\text{SO}_2$ . После того как они вступят в химическое взаимодействие с лигнином и в твердой фазе появятся первые сульфогруппы, они адсорбируют катионы основания и нейтрализуются тем в большей степени, чем выше валентность катиона.

Важная роль набухания в общем механизме сульфитной делигнификации подтверждена рядом работ. М. В. Осипцева [35] исследовала набухание древесного остатка в течение всего процесса варки с кислотой, содержащей 8% всего  $\text{SO}_2$  и 0,9%  $\text{CaO}$  (табл. 37).

Таблица 37

Показатели, характеризующие процесс варки	Продолжительность варки, ч—мин						
	0—00	1—00	2—00	4—00	5—30	7—00	8—00
Температура, °С . . . . .	—	70	105	105	140	140	140
Относительное набухание древесного остатка, % . . . . .	105	167	225	260	320	483	530
Содержание лигнина в древесном остатке, % . . . . .	28,2	27,9	27,3	25,8	24,4	11,4	4,9
Содержание серы в лигнине, % . . . . .	0	0,55	1,09	1,97	2,51	4,20	6,09

Как можно видеть, в течение периода заварки (в первые 4 ч) древесная ткань поглощает 2,6 г жидкости на 1 г своей массы; из этого количества около 2 г/г составляет жидкость, заполняющая все внутренние капилляры исходной древесины, а остальные 0,6 г/г являются «жидкостью набухания»,

внедрившейся в клеточные стенки за счет раздвигания микрокапилляров. Процесс этот, как видно, начинается во время стоянки при температуре 105°С и с дальнейшим подъемом температуры протекает все интенсивнее; развитие набухания в этот период, по-видимому, нужно связывать с образованием в твердой фазе гидрофильной лигносульфоновой кислоты. Из табл. 37 видно, что набухание продолжает прогрессировать и после растворения основной массы лигнина, но это набухание относится уже к целлюлозному волокну.

О химических реакциях в твердой фазе было сказано выше.

Разделение этих реакций на три стадии — предварительную, основную и заключительную — представляется достаточно обоснованным. Предварительная стадия включает активацию реакционноспособных групп и некоторых более слабых связей в общем древесном комплексе за счет действия водородных ионов, первыми проникающих в твердую фазу. Во второй стадии происходят основные реакции сульфонирования, сульфитолиза, частичного гидролиза по месту «расшатанных» связей, но без перехода образующихся веществ в раствор. Наконец, в заключительной стадии происходит растворение лигносульфоновых кислот и олигосахаридов, т. е. переход их из твердой фазы в жидкую в результате диффузии через пограничную пленку под действием разности концентраций. Вторичные реакции в растворе уже не имеют отношения к механизму делигнификации и удаления гемицеллюлоз.

Движущей силой предварительной активации и заключительного гидролиза надо считать концентрацию водородных ионов  $[H^+]$ ; движущей силой реакций сульфонирования и сульфитолиза является произведение концентраций ионов водорода и бисульфита  $[H^+] \cdot [HSO_3^-]$ ; движущей силой начальной диффузии ионов водорода и бисульфита в твердую фазу также является их концентрация, а заключительный переход в раствор лигносульфоновой кислоты и олигосахаридов происходит под действием разности концентраций этих продуктов.

Представляет большой интерес микроскопическая картина варки. При пропитке кислота под действием капиллярных сил проникает раньше всего в полости узких осенних трахеид и оттуда через поры попадает в более широкие трахеиды весенней древесины. Первыми, следовательно, приходят в соприкосновение с кислотой внутренние слои вторичных клеточных оболочек, выстилающие люмены клеток. К срединной пластинке и заключенному в ней лигнину кислота проникает из внутренних полостей трахеид через устья окаймленных пор. Набухание в первый период варки затрагивает как стенки клеток, так и межклеточное вещество, причем объем люменов существенно уменьшается, особенно у толстостенных клеток осенней древесины [35]. У лиственной древесины набухает главным образом межклеточное вещество, где сосредоточен почти весь лигнин, и в значительно меньшей степени — стенки клеток. Как показали наблюдения М. Г. Элиашберга и И. А. Христюка [81], растворение лигнина

начинается со срединной пластинки и лишь в конечной стадии варки распространяется на лигнин, заключенный во вторичном слое клеточных оболочек. В другой работе [82] было установлено, что в наружном слое вторичной стенки, примыкающем к первичной оболочке, растворение начинается раньше, чем в третичном слое, окружающем люмен, несмотря на то, что последний раньше заполняется варочной кислотой.

### 5.3.3. Кинетика сульфитной варки

Изучение кинетики сульфитной варки осложняется большим числом переменных факторов, проявляющих свое влияние на скорость происходящих реакций, и гетерогенным характером процесса: все наиболее важные реакции происходят в твердой фазе или на границе раздела твердой и жидкой фаз.

Большинство исследователей пытаются применить к сульфитной варке закономерности реакции первого порядка, рассматривая ее как процесс растворения древесины в целом или же только лигнина. Константа скорости реакции  $k$  (1/ч) при этом вычисляется из известного выражения

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x},$$

где  $a$  — количество исходной древесины или лигнина;  $(a-x)$  — количество древесного остатка (выход целлюлозы) или лигнина после  $\tau$  ч варки.

Из отдельных факторов, оказывающих влияние на скорость варки, наиболее исследовано влияние температуры, которое оценивается либо величиной температурного коэффициента, показывающего, во сколько раз увеличивается константа скорости при увеличении температуры на  $10^\circ\text{C}$ , либо энергией активации, вычисляемой из закона активации Аррениуса

$$k = ze^{-\frac{E}{RT}}, \text{ или } \ln k = \ln z - \frac{E}{RT},$$

где  $k$  — константа скорости реакции, 1/ч;  $z$  — постоянный коэффициент, соответствующий частоте встреч молекул реагирующих веществ, 1/ч;  $E$  — энергия активации, Дж/моль;  $T$  — абсолютная температура, К;  $R=8,3$  Дж/(К·моль) — газовая постоянная.

Работы Кольхауна, Иорстона и Мааса [34] показали, что существуют довольно существенные отклонения скорости делигнификации от скорости мономолекулярной реакции. Лишь при варке опилок с очень высоким гидромодулем, т. е. при постоянной концентрации кислоты и в условиях, исключаящих влияние пропитки, закономерности делигнификации приближаются к реакции первого порядка. Энергия активации реакции в этих условиях оказалась равной 84,5—83,0 кДж/моль.



Те же авторы [83] исследовали зависимость скорости делигнификации от состава варочной кислоты и пришли к заключению, что на скорость делигнификации влияет как концентрация  $\text{HSO}_3^-$ -ионов, так и водородных ионов. При этом поскольку в варочном котле существуют равновесия:  $p_{\text{SO}_2} = K_1 [\text{SO}_2]$  ( $p_{\text{SO}_2}$  — парциальное давление  $\text{SO}_2$  в газовой фазе);  $[\text{SO}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_2 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_3]$  и  $K_3 [\text{H}_2\text{SO}_3] = [\text{H}^+] \cdot [\text{HSO}_3^-]$ , то можно написать

$$p_{\text{SO}_2} = \frac{K_1 K_2 [\text{H}_2\text{SO}_3]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{K_1 K_2 [\text{H}^+] \cdot [\text{HSO}_3^-]}{K_3 [\text{H}_2\text{O}]}$$

На этом основании можно ожидать пропорциональности между скоростью делигнификации и парциальным давлением  $\text{SO}_2$  в газовом пространстве

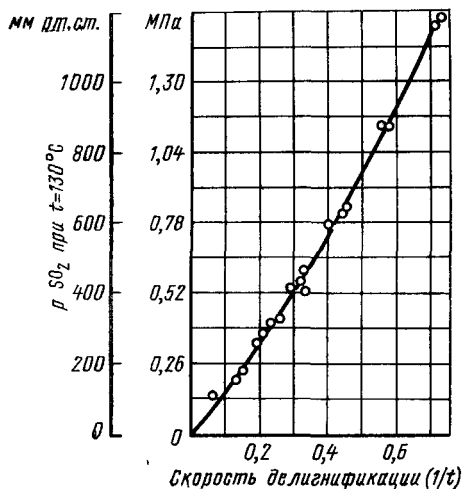


Рис. 107. Зависимость скорости делигнификации от парциального давления  $\text{SO}_2$  в газовой фазе (до растворения 90% лигнина)

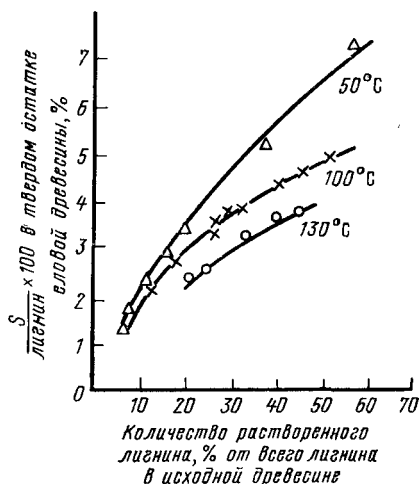


Рис. 108. Зависимость количества растворенного лигнина от степени сульфирования его в древесном остатке при различной температуре сульфитной варки

котла во время варки. Это было подтверждено на опыте (рис. 107), причем все точки легли на одну и ту же прямую линию, независимо от содержания связанного  $\text{SO}_2$  в кислоте.

Интересен вопрос, какая из реакций — сульфирование или гидролиз — является более медленной и, следовательно, определяющей общую скорость делигнификации. Ответ на этот вопрос неоднозначен: при повышенной крепости кислоты более медленной реакцией является гидролиз; при низких же концентрациях кислоты (2,5% всего  $\text{SO}_2$ ) и при pH ниже 2,0 (по определению в охлажденном растворе) скоростью делигнификации управляет также сульфирование [84].

Что касается диффузионных процессов, то диффузия как кислоты в древесину, так и продуктов реакции в жидкую фазу не может быть определяющим кинетическим фактором,

поскольку скорость варки почти не зависит от размеров кусочков древесины [85].

Для расчета констант скорости сульфонирования и растворения лигнина Н. А. Розенбергер [24] использовал диаграммы, выражающие зависимость количества растворенного лигнина от степени его сульфонирования. Пример такой диаграммы показан на рис. 108.

Как видно из рисунка, степень сульфонирования лигнина в твердом остатке при одинаковом количестве растворенного лигнина уменьшается с повышением температуры варки. Следовательно, при повышении температуры скорость растворения лигнина растет быстрее скорости его сульфонирования, т. е. энергия активации сульфонирования меньше, чем реакции гидролиза. Приняв для первой  $E=79,5$  кДж/моль, а для второй  $E=100,5$  кДж/моль и пользуясь формулами А. В. Раковского [86, с. 255] для консекутивных (ступенчатых) реакций, Н. А. Розенбергер рассчитал константы скорости для трех указанных на рис. 108 случаев варки:

Температура варки, °С . . . . .	50	100	130
Константы скорости, 1/ч:			
реакции сульфонирования . . . . .	0,00230	0,100	0,60
» гидролиза лигнина . . . . .	0,00084	0,125	1,40

Таким образом, скорость гидролиза лигносульфоновой кислоты при 50°С оказывается в 2,7 раза меньше скорости сульфонирования лигнина, при 100°С — уже в 1,25 раза больше и при 130°С — в 2,3 раза больше. В условиях реального варочного процесса на первом его этапе, при относительно низких температурах, сульфонирование опережает гидролиз и в твердой фазе происходит накопление лигносульфоновой кислоты; на втором этапе, при более высоких температурах, относительно ускоряется гидролиз и кривая содержания серы в нерастворенном лигнине падает, несмотря на продолжающееся сульфонирование.

Для выявления общих кинетических закономерностей процесса делигнификации Н. А. Розенбергер [87] применил метод графического интегрирования кинетических кривых для разных температур варки, при этом для одинаковой степени делигнификации вычислялись следующие величины:

температурный коэффициент по формуле

$$n = \sqrt[10]{\frac{t_1 - t_2}{\frac{\tau_1}{\tau_2}}}$$

где  $t_1$  и  $t_2$  — температуры варки, °С;  $\tau_1$  и  $\tau_2$  — соответствующие продолжительности варки, ч;

энергия активации по формуле

$$E = \ln n \frac{RT_1 T_2}{10} = 0,458 T_1 T_2 \ln n,$$

где  $R=8,3$  Дж/(моль·К) — газовая постоянная;  $T_1$  и  $T_2$  — абсолютные температуры, К;

порядок реакции делигнификации по формуле Вант-Гоффа

$$m = \frac{\lg v_1 - \lg v_2}{\lg c_1 - \lg c_2} = \frac{\lg \operatorname{tg} \alpha_1 - \lg \operatorname{tg} \alpha_2}{\lg c_1 - \lg c_2},$$

где  $v_1$  и  $v_2$  — скорости процесса делигнификации для двух моментов варки при одинаковой температуре;  $\operatorname{tg} \alpha_1$  и  $\operatorname{tg} \alpha_2$  — наклоны кинетических кривых в те же моменты варки (см. рис. 109);  $c_1$  и  $c_2$  — концентрации оставшегося нерастворенного лигнина в те же моменты варки;

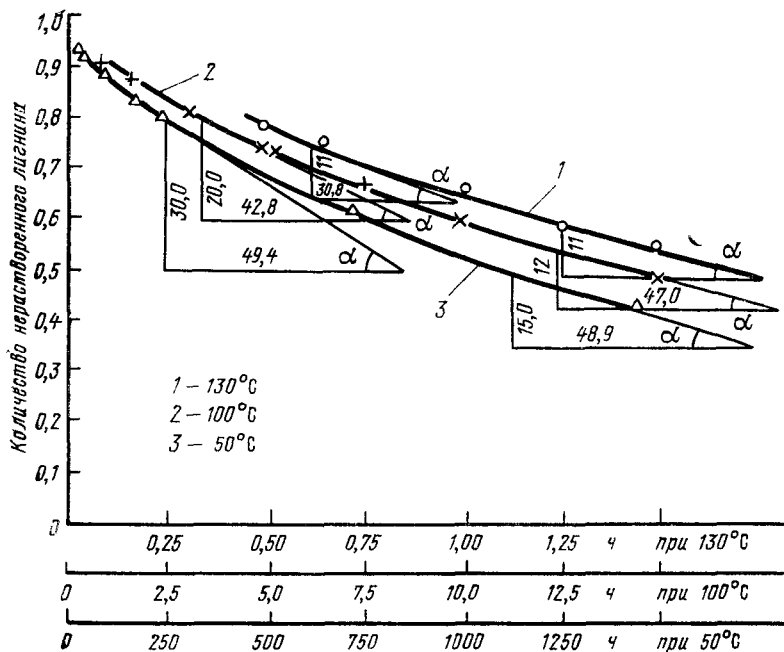


Рис. 109. Кинетические кривые делигнификации еловой древесины (кислота 6,4% всего  $\text{SO}_2$ , 1,25%  $\text{NaOH}$ )

и, наконец, константа скорости делигнификации

$$k = v/c^m, \text{ или } \lg k = \lg v - m \lg c.$$

Абсолютная скорость реакции  $v$  в единицах, принятых для построения кинетических кривых (см. рис. 109), определялась как произведение  $\operatorname{tg} \alpha$  для данной точки кривой на отношение масштабов по ординате и абсциссе. Например, для температуры 130°C (порядок реакции  $m=1,44$ ) и концентрации лигнина  $c=0,75$

$$v = \operatorname{tg} \alpha \frac{0,100}{0,125} = 0,8 \operatorname{tg} \alpha \text{ и}$$

$$\lg k = \lg 0,8 + \lg \frac{11,0}{30,8} - 1,44 \lg 0,75 = \bar{1},6358,$$

$$\text{откуда } k = 0,432.$$

В табл. 38 приведены данные, полученные Н. А. Розенбергером, в сопоставлении с данными Мааса.

Как видно из таблицы, результаты расчетов обоих исследователей весьма близки между собой с той разницей, что Н. А. Розенбергер получил порядок реакции делигнификации в среднем равный 1,5 вместо 1,0 как следствие того, что варки проводились при ограниченном жидкостном модуле, благодаря чему могло проявиться влияние изменения концентрации кислоты во время варки.

Таблица 38

Кинетические показатели сульфитной делигнификации	По Н. А. Розенбергеру	По Маасу
Жидкостный модуль при варках, миллилитры кислоты на 1 г абс. сухой древесины . . . . .	7 : 1	50 : 1
Форма древесины . . . . .	Спички	Древесная мука
Основание сульфитной кислоты . . . . .	Натриевое	Кальциевое
Исследованный температурный диапазон, °С . . . . .	50—130	50—130
Температурные коэффициенты делигнификации:		
в пределах 50—100° С . . . . .	2,37—2,40	2,3
»    »    100—130° С . . . . .	2,00—2,01	2,0
Энергия активации реакции делигнификации, кДж/моль:		
в пределах 50—100° С . . . . .	86,6—87,9	83,8
»    »    100—130° С . . . . .	86,3—87,1	86,6
Порядок реакции делигнификации:		
при температуре 50° С . . . . .	1,5	1,0
»    »    100° С . . . . .	1,6	1,0
»    »    130° С . . . . .	1,4	1,0
Константа скорости делигнификации, 1/ч:		
при температуре 50° С . . . . .	0,00067	0,00153
»    »    100° С . . . . .	0,0535	0,0959
»    »    130° С . . . . .	0,432	0,784

Н. А. Розенбергер исследовал также кинетику конденсации лигнина под действием обработки соляной кислоты и кинетику растворения углеводов (табл. 39).

Таблица 39

Реакции	Энергия активации $E$ , кДж/моль	
	найденная из опыта	с поправкой на изменение ионного состава кислоты
Суммарный процесс делигнификации . . .	86,3—87,9	114,8—125,0
Растворение сульфонируемого лигнина: водным раствором $\text{SO}_2$ (сульфитолиз) . . .	118,2	131,1
нагреванием с водой (гидролиз) . . . . .	146,2—155,4	146,2—155,4
Конденсация лигнина (нагревание с $\text{HCl}$ )	125,0—133,6	125,0—133,6
Растворение гемицеллюлоз в процессе сульфитной варки . . . . .	101,4	139,1

Кроме найденной из опыта, в табл. 39 показана энергия активации с поправкой на изменение ионного состава сульфитной варочной кислоты. Дело в том, что с повышением температуры произведение  $[H^+] \cdot [HSO_3^-]$ , являющееся движущей силой делигнификации, сульфонирования и сульфитолиза, уменьшается довольно существенно. Например, при повышении температуры от 100 до 130° С — в 2,5 раза; если температурный коэффициент для реакции делигнификации в соответствующем диапазоне температур был равен 8, то, следовательно, истинное его значение должно было быть  $8 \cdot 2,5 = 20$ . Отсюда можно вычислить скорректированное значение энергии активации. Как видно из табл. 39, энергия активации для реакции конденсации лигнина больше, чем для суммарного процесса делигнификации; следовательно, с повышением температуры конденсация будет ускоряться в относительно большей степени. Реакция растворения гемицеллюлоз также отличается более высокой энергией активации, чем делигнификация; это означает, что с повышением температуры будет ухудшаться избирательность сульфитной варки, т. е. будет уменьшаться выход целлюлозы при одинаковой степени провара.

Практическая ценность кинетических параметров состоит в том, что они дают возможность составить так называемое математическое описание процесса варки, позволяющее вычислять выход целлюлозы и содержание в ней остаточного лигнина в зависимости от условий варки. Хагберг и Шёен [88] для математического описания сульфитной варки предложили довольно простые дифференциальные уравнения, устанавливающие зависимость скорости растворения лигнина и гемицеллюлоз от концентрации водородных и бисульфитных ионов в растворе. Проверка показала хорошее совпадение значений выходов целлюлозы, рассчитанных по этим уравнениям, с экспериментальными данными.

## 5.4. ВЛИЯНИЕ ОСНОВНЫХ ФАКТОРОВ ВАРКИ НА СКОРОСТЬ ПРОЦЕССА, ВЫХОД И КАЧЕСТВО ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

### 5.4.1. Степень провара целлюлозы

К числу главнейших факторов сульфитной варки, оказывающих влияние на продолжительность процесса, выход и качество целлюлозы, а также выход сахаров в щелоке, должны быть отнесены: температура варки, состав кислоты, т. е. содержание в ней свободного  $SO_2$  и основания; вид основания, качество щепы; порода древесины. Влияние этих факторов необходимо сопоставлять при соблюдении одного неперемennого условия — одинаковой степени провара целлюлозы. Степень провара целлюлозы, определяющая полноту извлечения лигнина, сказывается на всех показателях варки. При переходе от жестких целлюлоз к мягким увеличивается продолжительность варки. Мягкая целлюлоза дает меньший выход из древесины, что является естественным следствием уменьшения содержания

лигнина и гемицеллюлоз. При изменении степени провара изменяется содержание  $\alpha$ -целлюлозы. Для получения продукта с высоким содержанием  $\alpha$ -целлюлозы, устойчивым в процессе отбелки, требуется достаточно глубокий провар, однако без перевара в последнем периоде варки.

Как уже упоминалось, достижение очень низкого содержания остаточного лигнина неизбежно сопровождается некоторым разрушением целлюлозы, проявляющимся в снижении вязкости, степени полимеризации и повышении медного числа. Происходит и значительное изменение фракционно-молекулярного состава целлюлозы: снижается относительное содержание высокомолекулярных фракций и растет содержание низкомолекулярных фракций со степенью полимеризации 400—500 и ниже.

Одновременно с химическим составом целлюлозы по мере увеличения степени провара изменяется и структура волокна. На волокнах очень жесткой целлюлозы еще сохраняется «лигнинный чехол» из остатков срединной пластинки. Такое волокно почти не набухает в медноаммиачном растворе. По мере увеличения степени провара чехол исчезает и стенка волокна становится доступной действию реагента, вызывающего набухание. Под давлением сильно набухающих вторичных слоев окружающие волокно витки тонкой первичной стенки частично разрываются и образуют перетяжки, благодаря которым набухшее волокно приобретает форму четок. Дальнейшее продолжение варки ведет к исчезновению первичной оболочки. В результате волокно свободно набухает в медноаммиачном растворе по всей длине, образуя форму, которая была названа Б. Г. Миловым «рукавом» [см. I, с. 309].

Естественно, что по мере увеличения степени провара уменьшается масса отдельного целлюлозного волокна. Существенного изменения длины волокон (трахеид) в процессе варки долгое время не происходит, но при глубокой степени провара средняя длина волокна падает.

Механическая прочность отдельного целлюлозного волокна и бумажного листа из небеленой целлюлозы в значительной степени зависит от степени делигнификации целлюлозы. Максимальную прочность на разрыв показывают волокна холоцеллюлозы, полностью освобожденной от лигнина, но содержащей нетронутым весь углеводный комплекс. В реальных условиях сульфитной варки механическая прочность мягких целлюлоз, несмотря на большую эластичность волокна, всегда оказывается более низкой, чем у жестких целлюлоз нормального выхода. В то же время у сульфитных целлюлоз высокого выхода и в особенности у полуцеллюлоз с очень высоким содержанием остаточного лигнина растяжение и сопротивление продавливанию значительно ниже, чем у нормальной жесткой целлюлозы.

Изменение состава сахаров в сульфитном щелоке по мере углубления провара было показано в табл. 30. Содержание об-

щих РВ, а также относительное содержание сбраживаемых РВ с увеличением степени провара, естественно, возрастает, а содержание неинвертированных олигосахаридов в щелоке уменьшается. В отдельных случаях при варке мягкой или вязкой целлюлозы в самом конце варки наблюдается некоторое падение кривой содержания РВ вследствие частичного разложения сахаров.

Резюмируя, можно сказать, что свойства целлюлозы в зависимости от степени провара определяются не столько большим или меньшим содержанием остаточного лигнина, сколько сопровождающими процесс делигнификации при сульфитной варке изменениями в морфологической структуре волокна, содержаниями гемицеллюлоз и поврежденности клетчатки. Влияние степени провара может быть охарактеризовано только при прочих одинаковых условиях варки, а при оценке влияния других факторов сопоставление закономерно лишь для целлюлоз одной и той же степени провара.

#### 5.4.2. Влияние температуры

Температура — один из важнейших факторов сульфитной варки. Повышение температуры ускоряет в той или иной степени все реакции и процессы, сопровождающие варку: пропитку, сульфонирование, гидролиз лигносульфоновой кислоты и углеводов и т. д. Значение температуры для скорости реакции делигнификации характеризуется температурным коэффициентом равным, как указывалось выше, примерно 2. Таким образом, повышение конечной температуры варки на 10° С, грубо говоря, вдвое сокращает ее продолжительность.

Таблица 40

Температура, °С	Выход целлюлозы, % от абс. сухой древесины	Содержание остаточного лигнина, %		Продолжитель- ность варки, ч
		к целлюлозе	к древесине	
50	73,5	1,23	0,90	1510
70	66,8	1,34	0,90	216
90	59,3	1,26	0,75	48
110	54,4	1,47	0,80	10
130	50,4	1,93	0,97	3

Табл. 40, заимствованная из работы Мааса [34], иллюстрирует зависимость продолжительности варки от температуры при получении целлюлоз с остаточным содержанием лигнина 1,2—1,9%. Варке подвергались опилки, так что на пропитку времени практически не требовалось; кислота имела состав — 11% всего SO<sub>2</sub> и 0,9% CaO.

Как видно из таблицы, если для получения целлюлозы глубокого провара при температуре варки 50°С потребовалось 1510 часов (2 месяца!), то при температуре 130°С для этого оказалось достаточно всего 3 ч. Средний температурный коэффициент в этом опыте, следовательно, составил

$$n = \sqrt[10]{\frac{130-50}{1510}} = \sqrt[8]{503} = 2,18.$$

Применяя кислоту, содержащую 16% всего SO<sub>2</sub> и 0,9% CaO, при варке щепы обычных размеров М. Ф. Мартынов [78] за 3 ч варки при 145°С получал целлюлозы с содержанием лигнина 1,3%, тогда как при температуре 115°С при одинаковых остальных условиях для этого требовалось 14,5 ч. В этом случае коэффициент температурного ускорения составил

$$n = \sqrt[10]{\frac{145-115}{14,5}} = \sqrt[3]{4,83} = 1,69.$$

С помощью температурного коэффициента можно приблизительно пересчитывать на эквивалентную продолжительность варки при конечной температуре время заварки в тех случаях, когда заварка производится постепенно и занимает относительно много времени. Н. А. Розенбергер [87] предложил с этой целью пользоваться следующей формулой:

$$\tau_{\text{эКВ}} = \frac{\int_0^{\tau} \frac{\alpha \tau}{n^{10}} \alpha \tau}{\frac{T_2 - T_1}{10}} = \frac{4,34}{a \lg n} \frac{n^{\frac{T_2 - T_1}{10}} - 1}{n^{\frac{T_2 - T_1}{10}}},$$

где  $\tau_{\text{эКВ}}$  — эквивалентная продолжительность варки при конечной температуре, соответствующая времени заварки, ч;  $\tau$  — продолжительность заварки, ч;  $n$  — температурный коэффициент;  $a$  — скорость нагрева при заварке, °С/ч;  $T_1$  и  $T_2$  — начальная и конечная температура заварки, °С.

При более точных расчетах следует пользоваться так называемым фактором Н [89, с. 82].

Т. И. Зубович [90] показал, что при условии предварительной пропитки щепы раствором NaOH, NaHSO<sub>3</sub> или Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, с целью заблаговременного введения достаточного количества основания внутрь древесной ткани, возможно при последующей варке с кислотой, содержащей 10% всего SO<sub>2</sub>, закончить варку при 160°С за 1 ч, а при 180—190°С за 20—30 мин с получением хорошо проваренной, белой и прочной целлюлозы. Аналогичные результаты были получены Эрикссоном и Стокманом [91], которые проводили варку предварительно хорошо пропитанной еловой щепы с крепкой кислотой при высоком давлении без сдувок.

Вместе с тем, как видно из табл. 40, при повышении температуры варки одновременно с сокращением ее продолжительности снижается выход целлюлозы одинаковой степени провара. Объясняется это ухудшением избирательности варочного процесса вследствие того, что с повышением температуры гидролиз углеводов ускоряется в относительно большей степени, чем де-



лигнификация. Понижение температуры, естественно, дает обратный эффект. Примечателен в этом отношении результат варки при температуре 50°С (см. табл. 40), продолжавшейся 2 месяца. Была получена по существу холоцеллюлоза с выходом 73%, содержащая всю углеводную часть еловой древесины.

Заслуживает упоминания, что применение повышенных конечных температур варки позволяет при надлежащем режиме получать вязкозные целлюлозы с пониженной вязкостью их растворов, но с высоким содержанием  $\alpha$ -целлюлозы. Очевидно, весьма энергичное при высокой температуре воздействие варочного раствора успешно удаляет не только гемицеллюлозы, в частности глюкоманнан, но и низкомолекулярные фракции самой целлюлозы; в то же время вследствие кратковременности это воздействие не грозит разрушением основной массы высокоориентированных макромолекул.

Повышение температуры, особенно в связи с ускорением гидролиза гемицеллюлоз, ведет к некоторому ухудшению механической прочности целлюлозы (рис. 110), однако и в этом отношении сокращение продолжительности варки на конечной температуре оказывает положительное влияние, и понижение прочностных свойств оказывается незначительным.

Одновременно повышение температуры способствует увеличению выхода сахаров в конечном щелоче при варке до одинаковой степени делигнификации, во-первых, вследствие относительного ускорения гидролиза гемицеллюлоз по отношению к растворению лигнина и, во-вторых, в результате более полной инверсии олигосахаридов.

При варке холоцеллюлозы до одинакового выхода, т. е. при условии перехода в раствор одинакового количества углеводов, Ю. Г. Бутко [92], который проводил варки при температурах 110—140°С, установил, что максимальный выход сбразживаемых и общих РВ в щелоче достигается при 130°С, а по обе стороны от этой оптимальной температуры выход РВ уменьшается, очевидно, вследствие усиленного разложения сахаров при повышенной температуре и недостаточной их инверсии — при низкой. Обнаружилось также избирательное отношение разных видов сахаров к варке при повышенных температурах: наименее стойкими при высоких температурах оказались

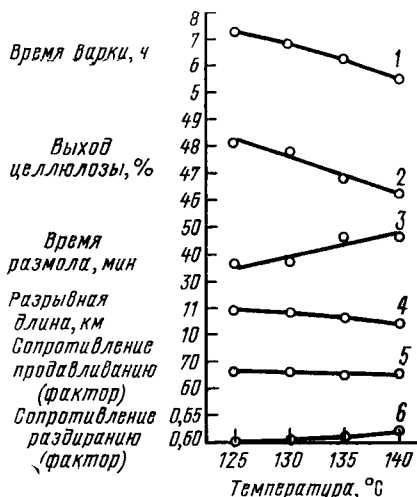


Рис. 110. Влияние конечной температуры варки на продолжительность варки, выход и показатели механической прочности целлюлозы (хлорное число 3,5):

- 1 — продолжительность варки; 2 — выход; 3 — время размола; 4 — разрывная длина; 5 — сопротивление продавливанию; 6 — сопротивление раздиранию

легкогидролизуемые арабиноза, метилпентозы и уроновые кислоты, а из числа сбрасываемых сахаров — галактоза, в то время как ксилоза и особенно манноза показали достаточную устойчивость, а глюкоза при более низких температурах варки вообще отсутствовала в щелоке.

### 5.4.3. Значение концентрации в кислоте свободного SO<sub>2</sub>

Крепость кислоты, или, иначе говоря, содержание в ней свободного SO<sub>2</sub>, наряду с конечной температурой, является одним из важнейших факторов варки, широко используемым на практике для регулирования процесса.

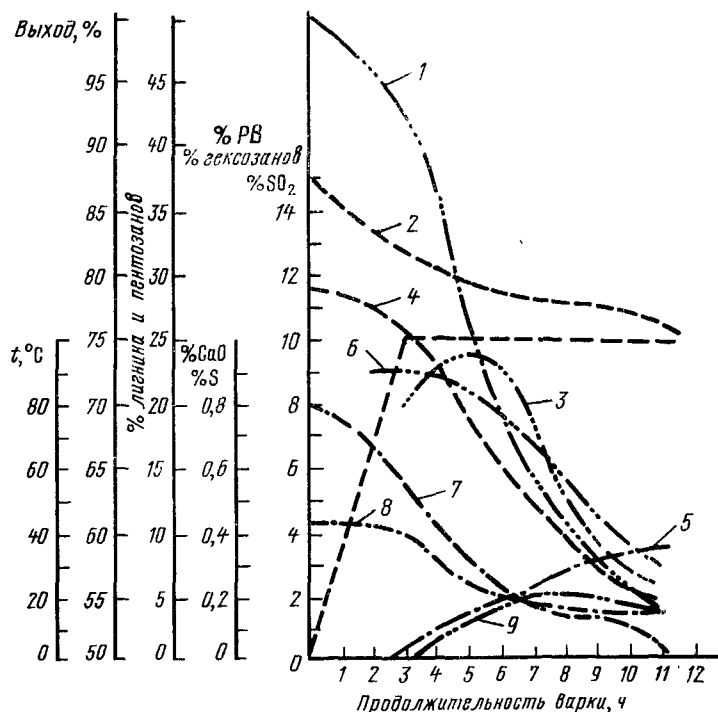


Рис. 111. Изменение древесного остатка и щелока при лабораторной варке с крепкой кислотой, содержащей 15% всего SO<sub>2</sub> и 0,9% CaO, при температуре 100° С:

1 — выход; 2 — вес SO<sub>2</sub> в щелоке; 3 — CaO; 4 — лигнин; 5 — сера; 6 — ПВ; 7 — гексозаны; 8 — пентозаны в щепе; 9 — пентозаны в щелоке

Повышение содержания свободного SO<sub>2</sub> в кислоте ускоряет процесс пропитки, повышает концентрацию водородных ионов в варочном растворе и тем ускоряет реакцию сульфонирования и все гидролитические реакции, в результате чего следует ожидать значительного ускорения процесса варки в целом.

На рис. 111 воспроизведены результаты проведенной М. Г. Элиашбергом [93] лабораторной варки опилок при температуре  $100^{\circ}\text{C}$  с крепкой кислотой, содержащей 15% всего  $\text{SO}_2$  и 0,9%  $\text{CaO}$ . Как видно, по характеру кривые на рис. 111 подобны кривым на рис. 95 для обычной варки; однако лигнин и гемицеллюлозы, в особенности гексозаны, начинают переходить в раствор в значительном количестве гораздо раньше момента достижения максимума содержания серы и  $\text{CaO}$  в твердом остатке. Несмотря на то, что в этом опыте варились опилки, а не щепы, топохимический характер процесса при столь интенсивном его ускорении проявляется весьма резко.

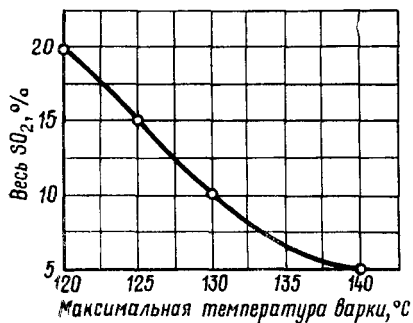


Рис. 112. Влияние концентрации всего  $\text{SO}_2$  в кислоте на конечную температуру процесса при неизменной продолжительности варки (9 ч)

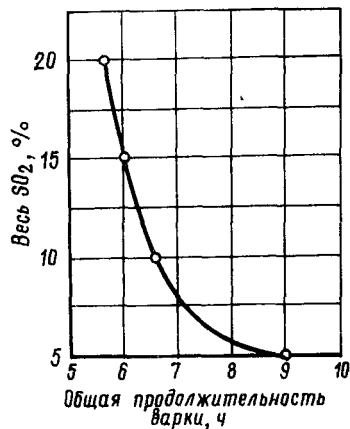


Рис. 113. Влияние концентрации всего  $\text{SO}_2$  в кислоте на продолжительность варки при неизменной конечной температуре ( $140^{\circ}\text{C}$ )

Из многочисленных работ, посвященных изучению влияния крепости кислоты при варке, на рис. 112 и 113 показаны результаты опытов Мак-Говерна [94], который провел две серии варок целлюлозы одинаковой степени провара: в первой серии оставались неизменными продолжительность варки (9 ч) и содержание основания в кислоте (1%  $\text{CaO}$ ), во второй — конечная температура ( $140^{\circ}\text{C}$ ) и содержание  $\text{CaO}$  в кислоте. Как можно видеть, по мере повышения концентрации всего  $\text{SO}_2$  в кислоте конечная температура варки для достижения одной и той же степени провара может быть понижена; наибольшее понижение (от  $140$  до  $130^{\circ}\text{C}$ ) достигают при изменении крепости кислоты от 5 до 10% всего  $\text{SO}_2$ . Вследствие понижения температуры было констатировано повышение выхода и улучшение прочности целлюлозы, а также повышение вязкости ее растворов. Во второй серии максимальное сокращение продолжительности варки было достигнуто, как и в первой, в интервале повышения концентрации всего  $\text{SO}_2$  в кислоте от 5 до 10%. Таким образом,

повышение концентрации свободного  $\text{SO}_2$  в кислоте позволяет, сохраняя неизменной продолжительность варки, снижать температуру и достигать улучшения выхода и качества целлюлозы, или же, сохраняя неизменной конечную температуру, сокращать время варки без какого-либо ухудшения качества целлюлозы.

Использование кислоты с высокой концентрацией  $\text{SO}_2$ , очевидно, требует соответствующего повышения рабочего давления в котле. М. Ф. Мартынов [78] показал, что варка без сдувок с кислотой, содержащей 16% всего  $\text{SO}_2$  и 0,9%  $\text{CaO}$ , при давлении 1,8 МПа и температуре 145°С дает возможность получать жесткую целлюлозу за 2,5 и мягкую за 3 ч. При варке в котлах, рассчитанных на максимальное давление 0,6—0,65 МПа, 8—9% всего  $\text{SO}_2$  — предельная крепость кислоты, которая может быть полезно использована для интенсификации процесса.

Ускорение делигнификации и растворения углеводов при повышении крепости кислоты происходит примерно в одинаковой степени, т. е. избирательность варки не изменяется. Для иллюстрации приводим в табл. 41 результаты опытов, проведенных во ВНИИБе с еловыми опилками [95, с. 284]; температура варки составляла 130°С, содержание  $\text{CaO}$  в кислоте 0,79%.

Таблица 41

Содержание всего $\text{SO}_2$ в кислоте, %	Варка до удаления 80% всего лигнина		Варка до удаления 90% всего лигнина		Варка до удаления 95% всего лигнина	
	Продолжи- тельность варки, ч	Выход целлю- лозы, %	Продолжи- тельность варки, ч	Выход целлю- лозы, %	Продолжи- тельность варки, ч	Выход целлю- лозы, %
3,3	5,1	61,0	6,9	55,5	8,5	53,0
4,1	3,9	60,8	5,3	56,0	6,6	53,0
4,9	3,1	62,0	4,1	56,4	5,2	53,0
5,9	2,5	61,0	3,3	56,1	4,0	53,4
6,0	2,5	60,6	3,3	56,4	4,1	53,7
8,1	2,0	60,2	2,5	55,9	3,1	52,7
10,7	1,6	60,2	2,0	55,7	2,5	52,3
13,9	1,2	61,0	1,6	55,9	1,9	53,1

При варке щепы обычных размеров, в особенности при низких температурах, выход целлюлозы при варке с крепкой кислотой несколько повышается вследствие более быстрой и равномерной пропитки. По этой же причине, а также вследствие сокращения продолжительности варки повышение крепости кислоты способствует улучшению показателей механической прочности и повышению степени полимеризации целлюлозы и вязкости ее растворов.

Влияние крепости кислоты на выход сахаров в щелоке изучал Ю. Г. Бутко [44], который варил холоцеллюлозу до одинакового выхода при 135°С с кислотой, содержащей 1%  $\text{CaO}$  и от 4 до 10% всего  $\text{SO}_2$ . Максимальный выход общих и сбраживаемых РВ наблюдался при концентрации 6% всего

SO<sub>2</sub>. Отклонение в сторону более низкой концентрации всего SO<sub>2</sub> (4%) вызывало заметное снижение выхода ПВ, главным образом за счет неполноты инверсии сбраживаемых ПВ, в то время как при повышении концентрации всего SO<sub>2</sub> до 8—10% некоторое снижение выхода ПВ происходило вследствие усиления кислой дегидратации пентоз.

#### 5.4.4. Роль основания

О роли основания в кислоте уже говорилось при рассмотрении реакции сульфитной варки. Присутствие основания в кислоте обуславливает повышенную концентрацию бисульфитных ионов и обеспечивает полноту реакции сульфонирования лигнина, устраняет этим опасность конденсации лигнина, позволяет применять высокие температуры варки с целью ее ускорения. Одновременно наличие в кислоте основания снижает концентрацию водородных ионов и, сообщая варочному раствору буферные свойства, позволяет в течение варки поддерживать активную кислотность на уровне, исключающем возможность разрушения целлюлозы.

На скорость процесса делигнификации повышение содержания основания в кислоте действует одновременно в двух противоположных направлениях [96]: с одной стороны, за счет повышения концентрации бисульфитных ионов ускоряется сульфонирование и затормаживается реакция конденсации лигнина, а с другой — за счет снижения концентрации водородных ионов замедляется скорость сульфонирования и скорость гидролиза и сульфитолиза лигносульфоновой кислоты. Больше или меньше проявление того или иного эффекта зависит от соотношения между связанным и всем SO<sub>2</sub> в кислоте. Если повышать концентрацию основания в кислоте умеренной крепости, не изменяя содержания всего SO<sub>2</sub>, то результатом будет явное замедление варки. Если же одновременно с повышением содержания связанного SO<sub>2</sub> повышать и содержание растворенного SO<sub>2</sub> в кислоте таким образом, чтобы концентрация H<sup>+</sup>-ионов оставалась на неизменном уровне, происходит некоторое ускорение варки.

При использовании очень крепкой кислоты даже значительное увеличение содержания основания не способно существенно понизить активную кислотность и вызвать замедление варки. Например, М. Ф. Мартынов [78] при быстрых варках без сдувок с кислотой крепостью 16% всего SO<sub>2</sub> при температуре 145°С не наблюдал заметного изменения продолжительности варки при повышении содержания СаО в кислоте от 0,9 до 1,3 и даже до 2,6%.

Поскольку температура варки является весьма мощным фактором ускорения процесса делигнификации, замедляющий эффект повышения содержания основания в кислоте должен сказываться тем заметнее, чем ниже температура варки. Наоборот, с повышением конечной температуры варки, особенно в области сверхбыстрых варок при температурах 160—170°С, замедляющее

действие повышенного содержания основания при достаточно высокой концентрации в кислоте всего  $\text{SO}_2$  все менее заметно, и в то же время благоприятный эффект повышения при этой степени сульфонирования лигнина сказывается все в большей степени.

Повышение содержания основания, понижая активную кислотность и усиливая буферность варочного раствора, уменьшает интенсивность гидролиза полисахаридов, соответственно увеличивая содержание гемицеллюлоз в конечном продукте и повышая выход целлюлозы из древесины. Кроме того, повышенная концентрация бисульфитных ионов способствует более полному

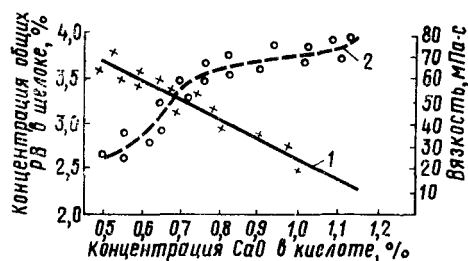


Рис 114. Влияние концентрации CaO в кислоте на выход РВ в щелоке и вязкость раствора целлюлозы:

1 — содержание общих РВ в щелоке; 2 — вязкость раствора целлюлозы

в виде растворимых оснований, дает возможность получать высоковязкие целлюлозы с низким медным числом, с повышенной степенью полимеризации и высокими механическими показателями по сопротивлению разрыву и продавливанию (но с несколько пониженным сопротивлением раздиранию).

Однако, как указывалось при рассмотрении реакций углеводов, варка с повышенным содержанием бисульфита сопровождается снижением содержания РВ в щелоке вследствие усиленного разложения сахаров. Между содержанием основания в кислоте и содержанием РВ в щелоке наблюдается линейная обратная зависимость, как это видно, например, из рис. 114, составленного по результатам производственных опытов на заводе, вырабатывающем вязкозную целлюлозу. Эта зависимость, справедливая для всех концентраций  $\text{SO}_2$ , неоднократно подтверждалась многочисленными исследованиями. Уменьшение выхода РВ является следствием как снижения интенсивности гидролиза и неполноты инверсии полисахаридов, так и главным образом результатом большего развития реакции окисления сахаров в альдоновые кислоты. Последнее сопровождается усиленным образованием продуктов разложения бисульфита, что способствует возрастанию расхода серы, который увеличивается также

из-за образования больших количеств прочносвязанной серы в виде лигносульфонатов и углеводсульфоновых кислот.

Выше уже отмечалось, что расход серы на варку зависит не только от концентрации основания, но и от общего его количества в кислоте по отношению к древесине, т. е. имеет значение жидкостный модуль. Естественно ожидать, что этот фактор должен оказывать влияние и на выход целлюлозы и выход ПВ.

Что это действительно так, подтвердили опыты Хэгглунда [см. 1, с. 319], который варил еловую щепу с кислотой, содержащей 4,5% всего  $\text{SO}_2$  и от 0,8 до 1,3%  $\text{CaO}$ , при гидромодуле, составлявшем 3, 5 и 6 мл кислоты на 1 г абсолютно сухой древесины.

Оказалось, что выход целлюлозы из древесины (рис. 115) растет как с увеличением концентрации  $\text{CaO}$  в кислоте, так и с ростом количественного отношения  $\text{CaO}$  к древесине, причем последняя зависимость имеет прямолинейный характер. Уменьшение расхода основания по отношению к древесине ведет к снижению выхода целлюлозы. В опытах Хэгглунда в среднем это снижение составило около 0,5% на 1% понижения расхода  $\text{CaO}$  к древесине.

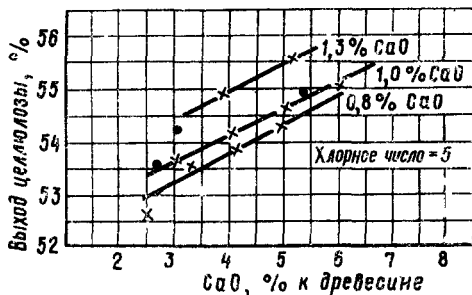


Рис. 115. Влияние концентрации  $\text{CaO}$  в кислоте и количественного отношения  $\text{CaO}$  к древесине на выход целлюлозы

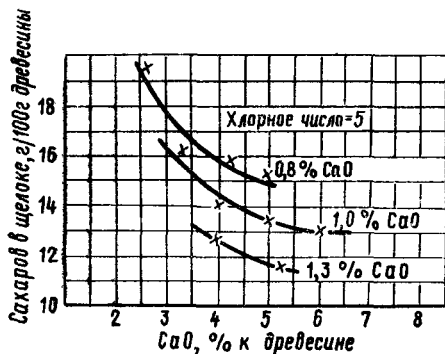


Рис. 116. Влияние концентрации  $\text{CaO}$  в кислоте и количественного отношения  $\text{CaO}$  к древесине на выход сахаров в щелоке

5%  $\text{CaO}$ ) благоприятно сказывается на разрывной длине целлюлозы. Явное повышение разрывной длины с повышением содержания  $\text{CaO}$  в кислоте было установлено в работе кафедры целлюлозно-бумажного производства ЛТА [97]. Из приведенного выше рис. 114 видно, как повышается вязкость раствора целлюлозы при увеличении концентрации основания в кислоте;

На выход сахаров в щелоке, по данным Хэгглунда (рис. 116), влияет не только концентрация основания в кислоте, но и его расход по отношению к древесине. Как видно, выход сахаров тем ниже, чем выше расход  $\text{CaO}$  по отношению к древесине. Однако эта зависимость не носит прямолинейного характера и уменьшение жидкостного модуля от 4:1 до 3:1 дает относительно большее увеличение выхода ПВ, чем от 5:1 до 4:1.

Как установил Хэгглунд, увеличение расхода  $\text{CaO}$  по отношению к древесине (до

так как при производстве вискозной целлюлозы приходится заботиться о снижении вязкости, в этом случае варку всегда ведут при относительно низкой концентрации связанного  $\text{SO}_2$  (0,8—0,9%), в то время как при производстве прочной целлюлозы для бумаги содержание в кислоте связанного  $\text{SO}_2$  увеличивают до 1,1—1,3% и выше.

#### 5.4.5. Сульфитная варка на растворимых основаниях

Помимо концентрации основания, присутствующего в варочном растворе во время варки, имеет значение валентность и природа катиона, т. е. вид применяемого основания. Кроме бисульфита кальция в качестве основания варочной кислоты широкое практическое применение нашли, в особенности в последние 10—15 лет, бисульфиты магния, натрия и аммония, объединяемые общим названием «растворимые основания».

Бисульфит кальция существует в растворе только в присутствии свободной сернистой кислоты. При недостатке растворенного  $\text{SO}_2$  бисульфит кальция легко разлагается, в особенности при повышенной температуре, на нерастворимый моносulfит и сернистую кислоту:  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_3$ . Появление во время варки серной кислоты вызывает выпадение в осадок гипса. Образование гипса и моносulfита выводит из раствора катионы кальция и уменьшает буферность варочного раствора, повышает зольность целлюлозы, затрудняет пропитку щепы, вызывает забивание трубок циркуляционных подогревателей и трубопроводов. Все эти затруднения полностью устраняются при варке с кислотой на растворимых основаниях и в этом состоит одно из ее важных преимуществ.

Более высокая стабильность кислоты, содержащей магниевое, натриевое и аммониевое основания (об этом говорилось в главе 4), позволяет применять более высокие температуры варки, а хорошая растворимость бисульфитов магния, натрия и аммония дает возможность в нужных случаях без осложнений увеличивать содержание основания в кислоте и поднимать рН варочного раствора вплоть до применения чисто бисульфитных, а для натриевого и аммониевого оснований — моносulfитных способов варки (см. главу 7).

Кислоту с магниевым основанием применял для сульфитной варки целлюлозы еще 100 лет тому назад один из изобретателей сульфитного способа Экман. О. К. Гиллер считал кислоту с магниевым основанием особо пригодной для высоких температур варки и отмечал более высокую белизну целлюлозы по сравнению с белизной целлюлозы, полученной при варке на кальциевом основании.

Ускорения варки при использовании кислоты с магниевым основанием по сравнению с варкой с кислотой на кальциевом основании ожидать нельзя. Оба катиона двухвалентны и по-



этому скорости пропитки и степени нейтрализации лигносульфоновой кислоты в твердой фазе для них одинаковы. Отсюда должна быть одинаковой и скорость сульфонирования и растворения лигнина. На опыте это было подтверждено, например, в работах кафедры целлюлозно-бумажного производства ЛТА [17, 98]. Следовательно, нет оснований ожидать и заметного повышения выхода целлюлозы при варке до одной и той же степени делигнификации с кислотой на магниевом основании, хотя в некоторых работах об этом сообщается [99]. Правильным нужно признать [1, с. 321; 3, с. 570; 100], что варка на магниевом основании не имеет сколько-нибудь заметных преимуществ в отношении продолжительности процесса и выхода целлюлозы по сравнению с варкой на кальциевом основании. Однако большая стабильность бисульфита магния представляет собой достаточное обоснование для некоторого сокращения расхода серы при варке на магниевом основании, повышения вязкости растворов целлюлозы [101] и некоторого улучшения ее механической прочности. А. И. Бобров [99] указывает, что целлюлоза, полученная при варке на магниевом основании, имеет значительно более высокие показатели по сопротивлению излому, чем целлюлоза, полученная при варке на кальциевом основании; по сопротивлению разрыву, раздиранию и продавливанию показатели примерно одинаковы. Основным же преимуществом варки на магниевом основании, по сравнению с варкой на кальциевом основании, является большая гибкость процесса, позволяющая применять в зависимости от назначения продукта различные температуры варки и в широких пределах варьировать содержание основания вплоть до использования варочных растворов с рН 5—6 (см. главу 7). С практической стороны небезразлично также, что благодаря меньшей атомной массе магния по сравнению с атомной массой кальция количественный расход  $MgO$  при одной и той же концентрации связанного  $SO_2$  в кислоте оказывается на 40% меньше, чем  $CaO$ .

Широкому распространению варки с магниевым основанием способствует в последние годы промышленное применение хорошо освоенных установок для регенерации магния и серы из отработанных щелоков (см. главу 8).

Использование для варки кислоты с одновалентными растворимыми основаниями — натриевым и аммониевым — дает более существенные преимущества по сравнению с кислотой на магниевом основании. Одновалентные катионы, как было показано выше, поглощаются при пропитке практически равномерно всем объемом щепы, но в меньшей концентрации, чем двухвалентные, и степень нейтрализации лигносульфоновой кислоты в твердой фазе получается гораздо более низкой. Благодаря этому щепы равномернее пропитывается, в твердой фазе создается более низкий рН, лигнин быстрее гидролизуеться и переходит в раствор при более низкой степени сульфонирования.

Скорость сульфонирования лигнина, как показали работы советских исследователей [17, 102], остается одинаковой для кислоты с одно- и двухвалентными основаниями, а возрастает лишь скорость растворения твердой лигносульфоновой кислоты [19, 98]. За этот счет обеспечивается сокращение продолжительности варки до одной и той же степени делигнификации с кислотой на одновалентных основаниях, и вследствие этого повышаются выход, вязкость и степень полимеризации, а также улучшаются показатели механической прочности целлюлозы.

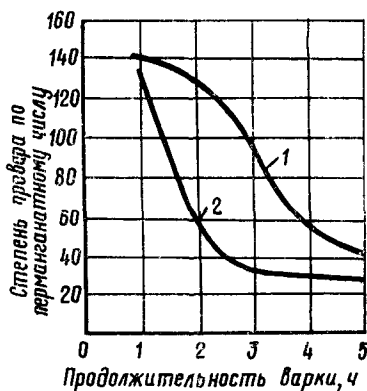


Рис. 117. Зависимость степени провара целлюлозы от продолжительности варки на конечной температуре ( $130^{\circ}\text{C}$ , 7% всего  $\text{SO}_2$ , 0,92% связ.  $\text{SO}_2$ ):

1 — кальциевое основание; 2 — натриевое основание

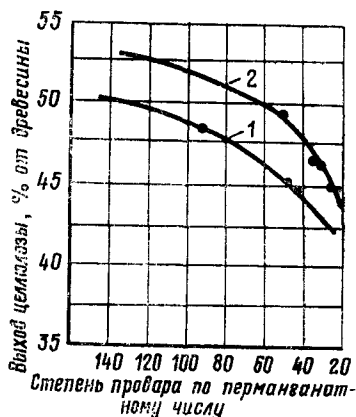


Рис. 118. Зависимость выхода целлюлозы из древесины от ее степени провара ( $130^{\circ}\text{C}$ , 7% всего  $\text{SO}_2$ , 0,92% связ.  $\text{SO}_2$ ):

1 — кальциевое основание; 2 — натриевое основание

Примером могут послужить результаты сравнительных варок еловой щепы с кислотой на натриевом и кальциевом основании, содержащей 7% всего  $\text{SO}_2$  и 0,92% связанного  $\text{SO}_2$ , проведенные при температуре  $130^{\circ}\text{C}$  в целлюлозно-бумажной лаборатории ЛТА [103]. Как показывает рис. 117, при варке на натриевом основании продолжительность стоянки на конечной температуре при получении целлюлозы с одинаковой степенью провара на 1,5—2 ч меньше, чем при варке на кальциевом основании, что в данном случае соответствовало экономии 15—20% общего времени варки. Увеличение выхода целлюлозы из древесины, как видно из рис. 118, составило 2,5—3%, что дает экономию в удельном расходе древесины на 1 т целлюлозы около 5—6%. Сокращение удельного расхода древесины на 5% обеспечивает в отечественных условиях снижение себестоимости целлюлозы на 3—4% без регенерации затраченных на варку химикатов [104]. Если вместо сокращения продолжительности варки снизить конечную температуру, можно получить дополнительное увеличение выхода целлюлозы из древесины.

Применив кислоту с меньшей концентрацией основания (с целью экономии химикатов), можно добиться дополнительного ускорения варки. В работе Н. Н. Непенина и М. Г. Элиаш-

берга [105] было установлено, что при концентрации 7—8% всего  $\text{SO}_2$  содержание натриевого основания в кислоте может быть снижено до 0,4—0,5%  $\text{Na}_2\text{O}$ , причем за 8 ч варки при конечной температуре  $130^\circ\text{C}$  получается мягкая целлюлоза с выходом 45—47% и вполне удовлетворительными прочностными свойствами.

Для вязкой целлюлозы основным показателем является вязкость ее растворов. Оказывается, что варка на натриевом ос-

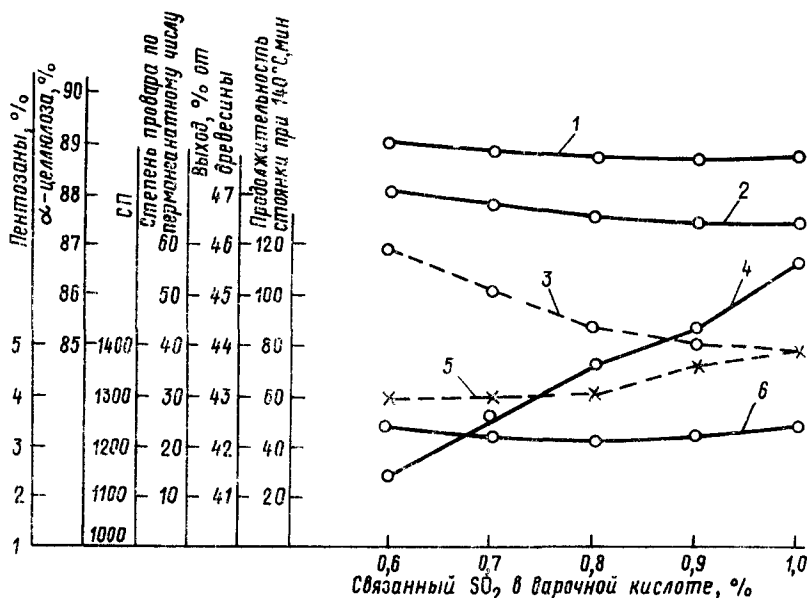


Рис. 119. Влияние содержания натриевого основания в кислоте на продолжительность варки, выход и свойства вязкой целлюлозы при варке до получения вязкости 40 мПа·с:

1 — содержание  $\alpha$ -целлюлозы; 2 — выход; 3 — степень провара; 4 — продолжительность варки на конечной температуре; 5 — СП; 6 — содержание пентозанов

новании до одной и той же вязкости продолжается дольше, чем на кальциевом при одинаковой концентрации связанного  $\text{SO}_2$  в кислоте [101]; в практических условиях, конечно, всегда можно для сокращения продолжительности варки снизить содержание основания. На рис. 119 показаны результаты, полученные А. Д. Бувской [106] в лаборатории кафедр целлюлозно-бумажного производства ЛТА при варке вязкой целлюлозы, имеющей постоянную вязкость 40 мПа·с с кислотой на натриевом основании с различным содержанием связанного  $\text{SO}_2$ ; максимальная температура варки составляла  $140^\circ\text{C}$ . Интересно отметить, что при уменьшении концентрации основания вследствие сокращения продолжительности варки увеличивается выход, так

как несколько уменьшается степень провара целлюлозы. Применение кислоты на натриевом основании при варке вискозной целлюлозы особенно целесообразно, так как при этом по сравнению с варкой на кальциевом основании уменьшаются зольность и смолистость целлюлозы, улучшается белизна и легко достигается высокая реакционная способность целлюлозы [107].

Аналогичные результаты дает варка с кислотой на аммониевом основании. Для примера в табл. 42 сопоставлены показатели режима варки и свойства целлюлоз для бумажного производства, полученных при варке с кислотой на кальциевом и аммониевом основаниях на одном из американских заводов [108]. Как видно из данных таблицы, применение кислоты на аммониевом основании, несмотря на снижение температуры варки на 6° С, позволило сократить продолжительность варки на 1 ч 15 мин по сравнению с варкой на кальциевом основании, и, несмотря на снижение концентрации связанного SO<sub>2</sub> с 1,2 до 0,9%, несколько повысить выход, уменьшить количество непровара и улучшить прочностные свойства целлюлозы, особенно сопротивление изгибу.

Изменение содержания аммониевого основания в кислоте дает возможность в широкой степени варьировать выход и свойства целлюлозы [109].

Таблица 42

Условия варки и свойства целлюлозы	Варка на кальциевом основании	Варка на аммониевом основании
Состав кислоты, %:		
весь SO <sub>2</sub> . . . . .	6,0	6,0
связанный SO <sub>2</sub> . . . . .	1,2	0,9
Максимальная температура, °С . . . . .	146	140
Продолжительность варки, ч — мин . . . . .	7—30	6—15
Степень провара по перманганатному числу (ТАРР) . . . . .	10	10
Непровар, % от древесины . . . . .	2,9	1,2
Общий выход целлюлозы из древесины, % . . . . .	45,0	45,2
Зольность, % . . . . .	0,5	0,3
Смолистость, % . . . . .	0,7	0,5
Свойства целлюлозы после 35-минутного размола:		
садкость (канадский стандарт), см <sup>3</sup> . . . . .	328	330
сопротивление разрыву, кгс (Н) . . . . .	8,3 (81,3)	9,1 (89,2)
» продавливанию, % . . . . .	173	177
» раздиранию (относительное) . . . . .	1,07	1,10
число двойных перегибов . . . . .	1765	3046

Кислоту на аммониевом основании, как и на натриевом, можно использовать для варки любых видов целлюлозы, включая вискозную и ацетатную. По сравнению с варкой на натрие-

вом основании варка на аммониевом основании дает целлюлозу с еще меньшей зольностью, но более темную, чем варка на натриевом и на кальциевом основаниях. Потемнение целлюлозы обусловлено образованием окрашенных аминопроизводных остаточного лигнина с участием присутствующих в варочном растворе ионов аммония. При отбелке эти соединения легко разрушаются, и целлюлоза, полученная при варке на аммониевом основании, белится так же легко, как и целлюлоза, полученная при варке на натриевом основании. Более существенными недостатками варки на аммониевом основании являются развитие грибных обрастаний в промывном и очистном отделах завода и понижение выхода дрожжей при переработке сульфитного щелока; последний недостаток, однако, преодолим.

Выбор между натриевым и аммониевым основаниями в каждом конкретном случае делается с учетом главным образом экономических соображений, возможностей снабжения химикатами, путей использования и регенерации щелоков и других технических обстоятельств. Если говорить о регенерации щелоков, то для натриевого основания в настоящее время существуют весьма разнообразные методы регенерации, часть из которых получила промышленное применение (см. главу 8). Кроме того, в этом случае возможно использование комбинированных и совместных схем регенерации со щелоками сульфатно-целлюлозного или натронно-целлюлозного производства, а при наличии на заводе процесса облагораживания целлюлозы в общий цикл регенерации легко включить и отработанные щелока от облагораживания, содержащие натриевую щелочь. Для аммониевого основания пока нет освоенных промышленностью способов регенерации, но в этом случае легче решается вопрос сжигания щелоков, так как они практически не содержат золы, и появляется возможность использовать сульфитные концентраты после выпарки в качестве удобрения в сельском хозяйстве.

Общим достоинством растворимых оснований в дополнение к указанному выше является меньший расход серы на варку вследствие лучшей стабильности кислоты и отсутствия гипсаций. Для примера можно указать, что при заводских опытных варках целлюлозы средней жесткости с кислотой на натриевом основании расход серы на химические реакции варки оказался равным всего 50 кг на 1 т воздушносухой целлюлозы [110].

Природа катиона основания в различной степени сказывается на выходе РВ в сульфитном щелоке. Согласно исследованиям С. А. Сапотницкого [52, с. 15], при варке с кислотой, содержащей 5% всего  $\text{SO}_2$  и 0,8% связанного  $\text{SO}_2$ , распад сахара усиливался в зависимости от природы катиона основания в следующем порядке:  $\text{Na} < \text{Ca} < \text{Mg} < \text{NH}_4$ . В то же время образование сахаро-бисульфитных соединений возрастает в порядке:  $\text{NH}_4 < \text{Na} < \text{Ca} < \text{Mg}$ .

Отсюда следует, что для натриевого, кальциевого и магниевое бисульфитов способность их окислять сахара усиливается параллельно их способности образовывать с сахарами  $\alpha$ -оксисульфонаты. При наименьшей способности

к связыванию с сахарами в виде  $\alpha$ -оксисульфонов аммониевое основание в наибольшей степени усиливает распад сахаров. Поскольку варка с кислотой на одновалентных основаниях позволяет получить целлюлозу с данным выходом за более короткое время, чем при варке на двухвалентных основаниях, распад сахара уменьшается пропорционально сокращению продолжительности варки. В результате, как показал Самуэльсон с сотрудниками [111], при варке с кислотой на аммониевом основании достигается практически такой же выход РВ, как и при варке на кальциевом основании, а при варке на натриевом основании — заметно больший выход как гексозных, так и пентозных сахаров. Варка на магниевом основании при одинаковом выходе или одинаковой степени провара целлюлозы дает несколько меньший выход РВ, чем на кальциевом основании, вследствие большего их разращения.

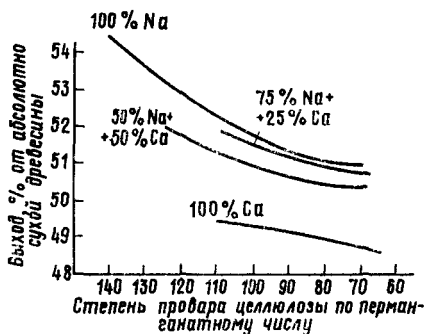


Рис. 120. Зависимость выхода целлюлозы от ее степени провара при варке с кислотой на кальциевом, натриевом или смешанном основании (140°С, 5,5% всего  $\text{SO}_2$ , 1,2% связ  $\text{SO}_2$ )

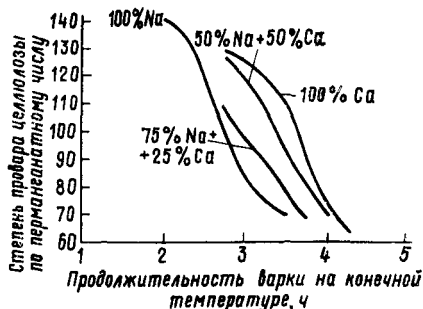


Рис. 121. Зависимость степени провара целлюлозы от продолжительности варки на конечной температуре (140°С) при варке с кислотой на кальциевом, натриевом или смешанном основании (5,5% всего  $\text{SO}_2$ , 1,2% связ  $\text{SO}_2$ )

Как указывалось в главе 4, многие отечественные сульфитно-целлюлозные заводы в настоящее время применяют кислоту, содержащую смесь бисульфитов кальция и натрия или кальция или аммония. Варка на смешанном основании, без сомнения, должна давать несколько худшие показатели, чем на чистом растворимом основании. На рис. 120 и 121 показаны результаты сравнительных автоклавных варок с кислотой на натриевом, кальциевом и смешанном натриево-кальциевом основаниях при различном эквивалентном соотношении между натрием и кальцием в составе основания [112]. Заслуживает внимания то, что кривая выхода (см. рис. 121) для случая варки при составе основания 50% Na и 50% Ca располагается ближе к кривой выхода для 100%-ного натриевого основания. В то же время кривая падения степени провара целлюлозы в случае варки на смешанном основании при составе основания 50% Na и 50% Ca располагается ближе к кривой для чистого кальциевого основания (см. рис. 121).

В связи с этим интересно рассмотреть поведение натриевого и кальциевого оснований при их совместном присутствии во время варки. На рис. 122 приведена диаграмма заводской варки жесткой целлюлозы с кислотой на смешанном основании, содержащем 45% Na и 55% Ca. Как можно видеть, в первом периоде варки, несмотря на преимущественное поглощение щелей двухвалентных ионов кальция, концентрация бисульфита каль-

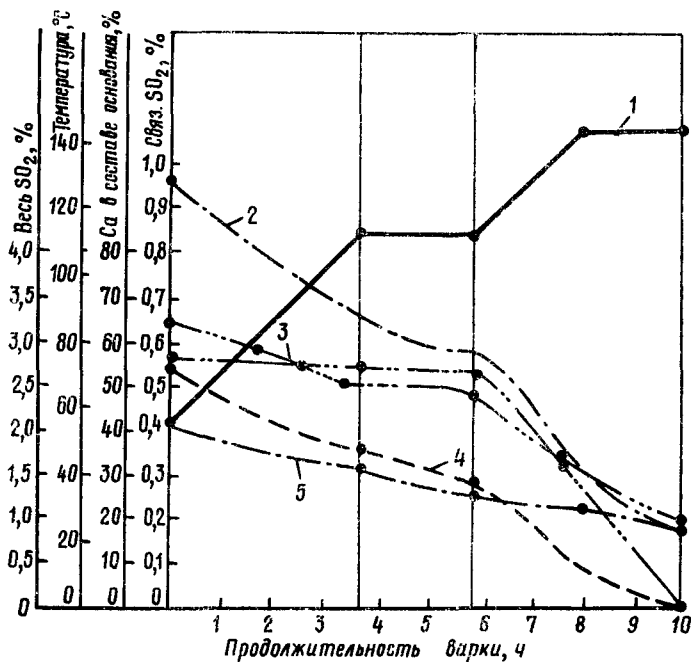


Рис 122 Диаграмма заводской варки жесткой целлюлозы с кислотой на смешанном основании (45% Na+55% Ca): 1 — температура; 2 — связанное SO<sub>2</sub>; 3 — Ca в составе основания; 4 — Ca (в % связанного SO<sub>2</sub>), 5 — Na (% связанного SO<sub>2</sub>)

ция в растворе убывает лишь немного более интенсивно, чем натриевого, но после того как начинается переход в раствор лигносульфоновой кислоты и усиливается разложение бисульфита, т. е. в период подъема температуры от 110 до 145°С, ионы кальция расходуются значительно быстрее, чем натрия; во время стоянки на конечной температуре бисульфит кальция совершенно исчезает из раствора и варка заканчивается лишь с бисульфитом натрия. В результате этого выход целлюлозы получается довольно близким к выходу, получаемому при варке на натриевом основании. В то же время степень нейтрализации лигносульфоновой кислоты ионами кальция оказывается лишь

немногим ниже, чем при варке на чистом кальциевом основании, и процесс ее растворения ускоряется поэтому лишь незначительно.

В результате перехода с кальциевого на натриево-кальциевое основание на отдельных заводах отмечено сокращение продолжительности варки в пределах до 20%, сокращение удельного расхода древесины до 5%, увеличение производительности до 9% [112].

#### 5.4.6. Влияние качества щепы

Сульфитный способ варки, как это принято говорить, довольно чувствителен к качеству древесного сырья. Выше уже отмечалось значение влажности щепы, оказывающей значительное влияние на пропитку. Высокая влажность щепы практически исключает жидкостную пропитку и требует применения крепкой кислоты. Использование в этом случае таких средств ускорения пропитки, как пропарка, гидравлическое давление и вакуумизация, не приносит эффекта. В то же время повышенная влажность не только не препятствует диффузионной пропитке, но даже ее облегчает, разумеется, при достаточно высокой концентрации  $SO_2$  в кислоте. Провар целлюлозы, в особенности при варке на кислоте с растворимым основанием, получается весьма равномерный.

Пересушенная щепка не благоприятствует пропитке вследствие наличия в ней воздуха. Варка сухой щепы обычно приводит к получению костричной и неравномерно проваренной целлюлозы, если не принимаются специальные меры для удаления воздуха из щепы и улучшения пропитки. Оптимальной считается влажность щепы 25—30%. Однако при варке с крепкой кислотой, как это показал М. Ф. Мартынов [78], предпочтение следует отдать щепе, полностью насыщенной водой.

В главе 2 указывалось на значение таких показателей качества балансов, как сучковатость, крень, повреждение гнилями. Сучки — один из главных источников образования непровара из-за своей очень высокой плотности и повышенного содержания лигнина. Крень также проваривается несколько труднее и дает более низкий выход целлюлозы, чем нормальная древесина. Гнили в сильной степени снижают выход и качество сульфитной целлюлозы. Гниль первой и второй стадии ухудшает белизну и понижает прочность целлюлозы; гниль третьей стадии приводит к значительному падению выхода и прочности. Относительно сильнее влияет гниль на качество лиственной целлюлозы.

Большую роль при сульфитной варке играет степень измельчения древесины. При малых размерах щепы улучшаются условия пропитки и нагрева, но ухудшаются механические свойства целлюлозы как результат повреждения древесных волокон. Применяемые на практике размеры щепы являются своего рода компромиссом. Установлено, что щепка промышленного приготовления дает целлюлозу с прочностью на 10% худшей по сравнению с прочностью целлюлозы из щепы ручного приготовления,



а целлюлоза из размочаленных концов щепы уступает на 20% по прочности целлюлозе из неповрежденной щепы [113]. Сульфитная целлюлоза из опилок получается с совершенно неудовлетворительными прочностными свойствами, и опилки пока не нашли себе применения в сульфитцеллюлозном производстве.

Выход целлюлозы из заболонной и срединной части ствола еловой древесины практически одинаков; заболонная древесина содержит больше длинных и тонкостенных волокон, чем ядровая, и дает целлюлозу с более высоким сопротивлением раздиранию, но с более низким сопротивлением разрыву и продавливанию.

Замечается значительная разница в поведении при сульфитной варке весенней и осенней древесины. Волокна весенней древесины имеют больше пор и более быстро делигнифицируются, чем волокна осенней древесины, но осенняя древесина дает более высокий выход целлюлозы, так как содержание клетчатки в ней выше. Весенние волокна тонкостенны (средняя толщина стенок 2—3 мкм), эластичны и гибки, и целлюлоза из весенней древесины дает плотный лист с высокими показателями сопротивления разрыву и продавливанию. Осенние волокна, наоборот, толстостенны (средняя толщина стенок 5—6 мкм), имеют тенденцию сохранять после варки трубчатую форму и образуют бумажный лист рыхлой структуры, но с повышенным сопротивлением раздиранию.

Г. А. Петропавловский и Л. И. Столярова [114], исследуя беленую целлюлозу из весенней и осенней древесины лиственницы, установили интересный факт, что целлюлоза из весенних волокон имеет более низкую плотность (1,548 г/см<sup>3</sup>), чем из осенних волокон (1,565 г/см<sup>3</sup>), и показывает более высокую реакционную способность по отношению к ацетилированию.

Вследствие различного содержания весенней и осенней древесины неодинаковые результаты дает варка щепы из быстрорастущих широколистных деревьев и медленно растущих, узкослойных, с относительно высокой объемной массой. Как установил Хэгглюнд [6], выход целлюлозы из быстрорастущей ели получается на 2—3% ниже, чем из нормальной древесины. Прочность бумажного листа из немолотой целлюлозы приблизительно одна и та же для обоих видов древесины, но после размола несколько лучшие механические качества показывает, как правило, целлюлоза из плотной древесины.

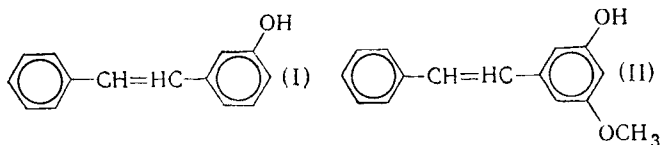
В лаборатории кафедры целлюлозно-бумажного производства ЛТА [115] были исследованы более 80 образцов еловых балансов из различных районов Советского Союза, при этом наблюдалась тенденция к повышению выходов небеленой и беленой целлюлозы, повышению содержания  $\alpha$ -целлюлозы и вязкости раствора целлюлозы при варке узкослойной древесины.

В производственных условиях варка плотной древесины предпочтительней потому, что при этом уменьшается удельный расход древесины на 1 т целлюлозы и возрастает выход целлюлозы из 1 м<sup>3</sup> котла.

#### 5.4.7. Сульфитная варка различных хвойных пород

В качестве сырья в сульфитцеллюлозном производстве применяют преимущественно малосмолистые хвойные породы — ель, пихту, а в США и Канаде также гемлок. Ствол пихты не имеет смоляных ходов и древесина пихты варится по сульфитному способу легче еловой; выход целлюлозы при одинаковой степени провара оказывается несколько ниже, а так как плотность пихты значительно меньше, чем ели, то удельный расход балансов на 1 т целлюлозы получается для пихты примерно на 20% больше [116].

Особый интерес для сульфитцеллюлозного производства представляет варка древесины смолистых пород, в частности сосны. Давно известно, что ядровая часть сосны, в противоположность заболонной нормально не варится по сульфитному способу, давая после варки бурого цвета щепу, неразделимую на волокна. Это явление первоначально объясняли трудностью пропитки ядра сосны вследствие высокой его смолистости и закупорки пор трахенд торусами и тилловыми выростами. Исследования, однако, показали, что экстрагирование ядровой древесины эфиром не сообщает ей способности к варке, в то время как последующая экстракция ацетоном, наоборот, делает сульфитную варку возможной: это позволяет отнести причину торможения делигнификации за счет веществ, извлекаемых ацетоном. Изучая состав эфирорастворимой фракции ацетонной смолы, Эрдтман [22] выделил в кристаллическом виде два соединения — двухатомный фенол пиносильвин (I) и его метиловый эфир (II):



Соотношение количеств этих веществ колеблется от 3:1 до 4:1, а общее их содержание в ацетоновом экстракте сосны составляет около 1% и в редких случаях — до 3% к массе ядровой древесины. Тщательное исследование доказало значительное тормозящее действие этих фенолов на процесс сульфитной делигнификации вследствие участия их в реакциях конденсации с лигнином.

Предварительное сульфонирование лигнина в нейтральной или слабокислой среде исключает реакцию фенолирования: в твердой фазе возникает в этом случае лигносульфовая кислота, способная нормальным образом переходить в раствор, в особенности, если вторую стадию варки осуществлять в кислой среде, поскольку группы лигнина, освобождающиеся после

дополнительного гидролиза связей, уже не способны к фенолированию. Таким образом, задача решается наиболее успешным образом при проведении варки сосновой древесины в две ступени, из которых первая осуществляется с бисульфитным или бисульфитно-моносльфитным варочным раствором при pH 4—6, а вторая — с обычной сульфитной кислотой (см. главу 7).

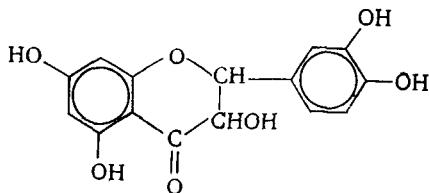
Успешность сульфитной варки сосны в значительной степени зависит от типа применяемой древесины. Молодая сосна и сосна быстрорастущая, широкослойная, с относительно небольшим содержанием смолы, поддаются с известным успехом обычной одноступенчатой сульфитной варке. Предпосылкой для такой варки во всяком случае должна быть возможно полная пропитка щепы крепкой кислотой с повышенным содержанием основания, лучше всего натриевого или аммониевого, и применение невысоких конечных температур [117].

Адлер и Стокман [118] для улучшения результатов сульфитной варки сосны на кальциевом основании применили предварительную обработку щепы при 80° С 20%-ным раствором формальдегида. При этом происходила фенолальдегидная конденсация пиносильвина с формальдегидом, в результате которой пиносильвин связывался и обезвреживался и последующая сульфитная варка происходила почти без затруднений. Идея этой обработки очень интересна, но практическое осуществление подобного способа, по меньшей мере, проблематично.

Сосновая целлюлоза, получаемая даже при варке на растворимых основаниях, отличается от еловой целлюлозы повышенной сорностью и высокой смолистостью. Для снижения содержания смолы можно предварительно пропаривать щепу перед варкой или обрабатывать целлюлозу раствором щелочи. При производстве беленой целлюлозы предпринимаемое в процессе комбинированной отбелки щелочение также удаляет смолу, и так как сосновая смола содержит меньше неомыляемых веществ, чем еловая, в беленой сосновой целлюлозе остается очень мало смолы [112].

Кедр ведет себя при сульфитной варке так же, как и сосна, так как в ядровой части кедровой древесины содержатся те же фенолы — пиносильвин и его метилэфир, а по содержанию смолы обе породы близки между собой.

Древесина дугласовой пихты и лиственницы содержит вещество из класса флаванонов, которое также способно вступать в реакции конденсации с лигнином — это дигидрокверцетин или таксофолин



Дополнительные затруднения при сульфитной варке лиственницы возникают из-за высокого содержания в этой породе водорастворимого полисахарида арабиногалактана, количество которого в отдельных образцах может колебаться от 4 до 30%. Легкая растворимость и гидролизруемость арабиногалактана приводит к тому, что уже в ранней стадии варки в растворе создается высокая концентрация РВ, что способствует быстрому развитию реакции разложения бисульфита. Дигидрокверцетин способен также вступать в реакции с бисульфитом, в результате которых он окисляется в кверцетин, а бисульфит восстанавливается в тиосульфат. Указанные обстоятельства делают нормальную сульфитную варку лиственницы практически невозможной.

Предлагались различные предварительные обработки с целью удаления арабиногалактана. Л. П. Жеребов с сотрудниками [120] производил лабораторные варки лиственницы, содержащей 10% арабиногалактана, с предварительной горячей водной экстракцией и с длительной (5 ч) пропиткой при 110°С, однако удовлетворительных результатов не добился, что, возможно, было связано с повышенной конечной температурой варки (160°С), применявшейся в этих опытах.

Более успешным оказался разработанный Н. И. Никитиным и М. К. Юрьевой [121] метод предварительной щелочной экстракции лиственничной щепы с последующей варкой с кислотой, содержащей 6—9% всего SO<sub>2</sub> и 1,0—1,1% СаО, при конечной температуре 145°С. С целью уменьшения расхода щелочи был рекомендован режим трехступенчатой обработки 0,25—0,5%-ным раствором NaOH при жидкостном модуле 2,5 : 1 и температуре 50°С. После сульфитной варки с кислотой указанного выше состава получалась мягкая целлюлоза без непровара, легко отбеливающаяся и с хорошими механическими свойствами.

И. С. Хуторщиков [122], рассматривая проблему сульфитной варки лиственницы, приходит к выводу, что обычный сульфитный способ для нее непригоден. Кроме указанных выше причин плохого провара древесины лиственницы следует назвать еще ее высокую плотность и соответственно малую пористость, о чем уже говорилось при рассмотрении процесса пропитки. Вполне удовлетворительных результатов при варке древесины лиственницы можно достичь, лишь применяя бисульфитный или бисульфитно-сульфитный способы варки (см. главу 7).

В результате выпадения осадка кверцетина на целлюлозных волокнах лиственничная целлюлоза имеет после варки желтый или зеленовато-желтый оттенок, что, впрочем, не отражается на ее белимости.

#### **5.4.8. Сульфитная варка лиственных пород**

Большая часть лиственных пород может быть успешно использована для сульфитной варки. Лиственная древесина, как известно, имеет целый ряд особенностей в анатомическом и морфологическом строении и химическом составе, отличающих ее от хвойной и в целом облегчающих ее делигнификацию

при сульфитной варке [123, с 214]. Лигнин лиственных пород построен в основном не из гваяцильных, а из сиригильных фенолпропановых единиц, содержит больше метоксильных групп и менее склонен к реакциям кислой конденсации, чем еловый лигнин. Это облегчает конкуренцию сульфитирования с конденсацией и делает лиственный лигнин растворимым при меньшей степени сульфонирования. Поэтому лиственная древесина делигнифицируется быстрее хвойной и выход из нее целлюлозы при одинаковом остаточном содержании лигнина значительно выше. На рис. 123 для

примера показаны результаты сравнительных сульфитных варок ели, березы и осины при температуре 130°С с кислотой на кальциевом основании, содержащей 4,5% всего SO<sub>2</sub> и 1,15% связанного SO<sub>2</sub> [124]. Скорость делигнификации определяется наклоном логарифмических кривых и, как видно, она наибольшая для осины. При получении из березы очень мягких целлюлоз скорость делигнификации начинает резко замедляться из-за трудности удаления остаточного лигнина из клеток сердцевинных лучей. А. Н. Розенбергер [125] в лаборатории кафедры целлюлозно-бумажного производства ЛТА подтвердил, что с увеличением степени провара избирательность сульфитной варки березовой древесины ухудшается, а еловой улучшается, поэтому наибольшее увеличение выхода березовой целлюлозы по отношению к еловой наблюдается для полуцеллюлоз и наименьшее — для мягких целлюлоз.

Йенсен наблюдал [126], что точка разделения на волокна лиственных целлюлоз достигается при более глубокой степени провара, чем хвойных. Как видно из рис. 124, березовая целлюлоза дефибрируется примерно при хлорном числе 5, а еловая уже при хлорном числе 10. Это объясняется, очевидно, тем, что у лиственных пород почти весь лигнин сосредоточен в межклеточном веществе.

Способность к жидкостной пропитке сульфитной кислотой у лиственных и хвойных пород примерно одинакова: малое ко-

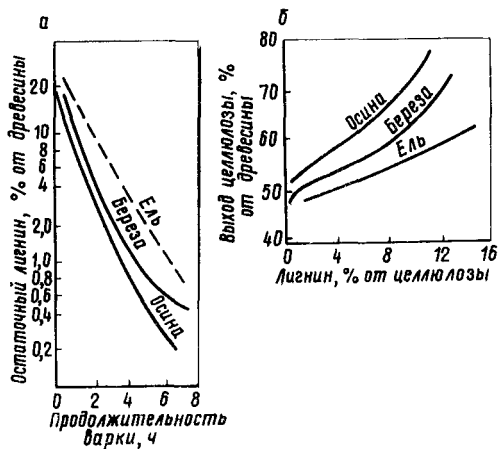


Рис. 123. Сульфитная варка ели, березы и осины:

а — скорость делигнификации; б — выход целлюлозы в зависимости от содержания в ней лигнина

личество пор у волокон либриформа компенсируется наличием широких сосудистых трубок в лиственной древесине. При варке таких плотных лиственных пород, как береза, бук, дуб, приходится учитывать то, что малая пористость их может быть причиной недостатка основания во внутренних частях щепы. Поэтому в подобных случаях следует повышать содержание связанного  $\text{SO}_2$  в кислоте.

Влияние вида основания сказывается при варке лиственных пород таким же образом, как и при варке хвойных. С. Ф. Примаков и Л. П. Головатая [127], проводившие опыты варки древесины быстрорастущего тополя при  $135^\circ\text{C}$  с кислотой, содержащей 8% всего  $\text{SO}_2$  и 1% связанного  $\text{SO}_2$ , установили, что скорость варки с кислотой на кальциевом и магниевом основании практически одинакова, однако при варке на магниевом основании целлюлоза значительно раньше разделяется на волокна (при выходе свыше 60% и при содержании лигнина 16%). На аммониевом и особенно на натриевом основании варка происходит значительно быстрее, а выход жесткой целлюлозы из древесины при остаточном содержании лигнина 8% получается на 8—10% выше, чем при варке на кальциевом и магниевом основаниях. При варке с одновалентными основаниями констатировано также значительное улучшение прочностных свойств целлюлозы, особенно сопротивления излому и продавливанию.

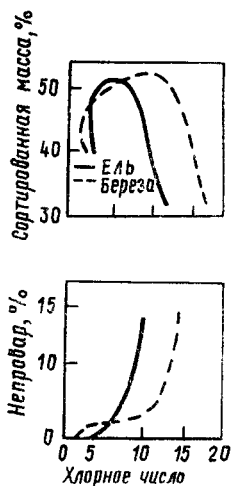


Рис. 124. Изменение выхода сортированной целлюлозы и непробара в зависимости от степени провара при варке березы и ели

Повышенное содержание пентозанов в лиственной целлюлозе сообщает ей способность легко размалываться, что позволяет, несмотря на сравнительно небольшую среднюю длину волокон, добиваться удовлетворительной прочности бумажного листа. Лиственная целлюлоза уступает еловой главным образом по сопротивлению излому и раздиранию, а по разрывной длине, например, жесткая березовая целлюлоза, особенно при варке с кислотой на одновалентных основаниях, почти не отличается от еловой целлюлозы.

Неблагоприятным свойством лиственных сульфитных целлюлоз является ощутимая вредная смолистость, вызываемая, при полном отсутствии смоляных кислот, высоким содержанием нейтральных (у березы около 90%) в составе экстрактивных веществ. В процессе варки экстрактивные вещества лиственной древесины в меньшей степени эмульгируются и растворяются, чем при варке ели. Основным средством снижения смолистости лиственной целлюлозы является выдерживание древесины в течение возможно длительного срока на воздухе.

Лиственные целлюлозы из тополя, осины, березы после сульфитной варки имеют розовый оттенок, обусловленный цветными реакциями лиственного лигнина; оттенок интенсивнее у жестких

целлюлоз. Однако березовая целлюлоза белился так же легко, как и еловая [126], а осиновая и тополевая даже легче. При выработке беленой березовой целлюлозы выгоднее подвергать отбелке относительно жесткую целлюлозу, так как в этом случае получается беленая целлюлоза со значительно более высоким выходом из древесины, заметно превышающим таковой для ели; при отбелке же мягких целлюлоз эта разница уже не ощущается.

Из лиственных пород, в частности из березы, бука и эвкалипта, с успехом получают во все больших количествах вискозную целлюлозу для производства штапеля, шелка и целлофана [3, с. 547].

Основная трудность при производстве вискозной целлюлозы заключается в удалении смолы (в случае использования березовой или осиновой древесины), а на вискозных заводах трудности вызывают малая прочность набухшего листа после мерсеризации и в некоторых случаях несколько худшая фильтрация вискозы.

Н. П. Старостенко с сотрудниками [128] показала, что из березовой древесины по сульфитному методу с кислотой на натриевом основании можно выработать высококачественную целлюлозу для ацетатов. Ацетатные сиропы из облагороженной березовой целлюлозы вследствие повышенного содержания в ней ксилана имеют несколько увеличенную цветность и мутность по сравнению с сиропами из еловой сульфитной целлюлозы, но это не является помехой к получению вполне удовлетворительного ацетатного шелка.

В настоящее время для варки сульфитной целлюлозы из лиственных пород наиболее широко используются осина, ольха, тополь, береза, бук, а в некоторых южных странах и в Австралии также эвкалипт. Все эти породы перерабатываются по сульфитному способу без каких-либо затруднений. При варке плотной древесины березы и бука необходимо уделять большое внимание пропитке. Выход целлюлозы из них ниже, чем из осины и тополя, но выход целлюлозы из 1 м<sup>3</sup> древесины больше, и поэтому применение березы экономичнее, чем осины.

В УкрНИИБе исследовалась возможность использования древесины граба [129], также относящегося к плотным породам (плотность 0,75 г/см<sup>3</sup>), но имеющего относительно невысокое содержание лигнина (17,5—19,5%). Оказалось, что грабовая древесина обладает сравнительно хорошей проницаемостью, несмотря на свою высокую плотность, и с варочной кислотой на натриевом основании крепостью 5—6% всего SO<sub>2</sub> варка происходит совершенно нормально.

В отличие от граба, бука и березы такие плотные лиственные породы, как дуб и каштан, вследствие высокого содержания в их древесине таннинов, вступающих в конденсацию с лигнином, плохо поддаются сульфитной варке даже с кислотой на растворимых основаниях. При варке этих пород наблюдаются затруднения с пропиткой в связи с тем, что сосуды их часто зарастают тиллами. Из других лиственных пород, плохо поддающихся сульфитной варке, можно отметить черную акацию, катальпу, американский лавр, скользкий ильм, красный эвкалипт. Древесина ивы, липы, орешника, магнолии, сикоморы,

ясеня, вяза, ильма обыкновенного проваривается при сульфитной варке без затруднений.

В Тбилиском НИИ лесной промышленности исследовано использование для производства сульфитной целлюлозы ряда кавказских лиственных пород тьюлпанного дерева, тополей пирамидального и бальзамического, платана, ясеня и лапыны [130] Результаты были получены вполне удовлетворительные, наиболее пригодным для промышленного использования признано тьюлпанное дерево

Весьма важным для практики является вопрос о возможности совместной варки лиственных и хвойных пород Если стать на принципиальную точку зрения, то совместную варку рекомендовать нельзя, так как при этом неизбежна значительная разница в степени провара лиственной и хвойной целлюлозы Для иллюстрации на рис. 125 приводим результаты совместных лабораторных варок при соотношении 50% хвойной и 50% лиственной щепы, полученные И С Хуторщиковым с сотрудниками [131] для смесей пихта — ольха, ель — береза, ель — осина; как видно из рисунка, разница в степени провара возрастает с уменьшением степени провара целлюлозы.

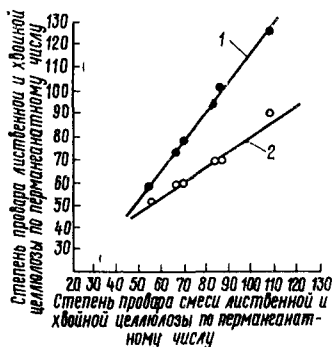


Рис 125 Изменение степени провара лиственной и хвойной целлюлозы при совместной варке до различной степени провара  
1 — хвойная целлюлоза, 2 — лиственная целлюлоза

При производстве целлюлоз для химической переработки разнородность провара недопустима, поэтому варка хвойно-лиственных смесей в подобных случаях исключается. Что касается выработки целлюлозы для бумажного производства, то многие предприятия добавляют при варке еловой древесины небольшие количества лиственной щепы. Как показывают исследования, добавка 10—15% осинового щепы не ухудшает механических свойств еловой целлюлозы, а березовой даже улучшает. Йенсен [126] объясняет это тем, что тонкие волокна березовой целлюлозы заполняют промежутки между более грубыми хвойными и улучшают силы связи. Однако при добавлении свыше 20—30% лиственной целлюлозы к еловой прочность листа уменьшается. Интересно отметить, что при смешении раздельно сваренных еловой и лиственной целлюлозы механическая прочность листа снижается в меньшей степени, чем при совместной варке [132].

Отрицательной стороной добавки лиственной щепы к еловой является снижение выхода целлюлозы из древесины и из 1 м<sup>3</sup> котла вследствие перевара лиственной целлюлозы.

Выход общих РВ в щелоке при варке лиственной древесины в расчете на 1 т целлюлозы при одинаковой степени провара



получается меньше, чем при варке хвойной, за счет более высокого выхода целлюлозы. По этой же причине выход РВ при варке осины меньше, чем при варке березы В составе сахаров лиственных сульфитных щелоков преобладает ксилоза, составляющая 85—90% от общих РВ. Поэтому лиственные щелока непригодны для переработки на спирт.

#### 5.4.9. Варка в присутствии перепускного и обработанного щелока

Как будет сказано в главе 6, одним из весьма целесообразных технических приемов при варке в производственных условиях является так называемый перепуск, или оттяжка, щелока из котла по окончании периода заварки. Этот щелок используется на варку после смешения со свежей варочной кислотой, или непосредственно в котле (при перепуске), или в системе регенерации, откуда он также попадает в котел. Таким образом, органические вещества, перешедшие в раствор во время заварки, при такой системе работы присутствуют в варочной кислоте с самого начала варки.

Представление о составе перепускного щелока дает табл 43, заимствованная из работы И А Христюка [133], варки проводились со свежей кислотой, содержащей 6% всего  $SO_2$  и 0,9%  $CaO$ , при жидкостном модуле 6 1

Таблица 43

Показатели, характеризующие варку и состав перепускного щелока	Продолжительность варки, ч			
	4	5,5	7	8
Температура при отборе пробы щелока, °С	110	125	135	145
Состав щелока, г/л:				
весь $SO_2$	44,4	42,0	37,9	35,0
CaO	6,8	6,3	3,7	1,8
легкоотщепляемый $SO_2$	1,3	3,8	3,9	4,1
тиосульфат (в пересчете на $SO_2$ )	0,8	1,1	1,4	2,4
сульфат-ион (в пересчете на $SO_2$ )	1,0	1,1	1,6	2,4
общий органический остаток	16,2	34,3	54,4	75,6
лигносульфонаты	5,0	14,5	18,8	30,7
общие РВ	7,5	14,5	16,5	19,3
общие РВ после инверсии	15,5	20,9	20,5	20,3
фурфурол	0,11	0,14	0,18	0,21
сумма органических кислот (в пересчете на уксусную)	3,2	3,7	5,6	9,3
уксусная кислота	2,1	2,7	3,6	4,1
муравьиная кислота	0,7	1,0	0,1	0,0
Цвет щелока (по условной шкале)	0,13	0,22	0,52	1,0
рН щелока (при 4°С)	1,30	1,27	1,36	1,25
Выход древесного остатка, % от абс сухой древесины	89,7	76,1	61,9	50,2
Содержание лигнина в древесном остатке, %	29,9	26,3	11,2	4,8

Как видно из таблицы, перепускной щелок, если его отбирать сразу же по окончании промежуточной стоянки при температуре  $110^{\circ}\text{C}$ , содержит относительно немного органических веществ; основным компонентом этих веществ являются сахара, половина которых находится в неинвертированном состоянии. Содержание всего  $\text{SO}_2$  и основания в щелоке оказывается пониженным примерно в 1,5 раза по сравнению с начальным в кислоте.

Естественно, добавление перепускной жидкости с пониженным содержанием основания к свежей варочной кислоте прежде всего должно ускорять варку, что и наблюдается на практике. Чтобы выяснить, как влияют остальные органические и мине-

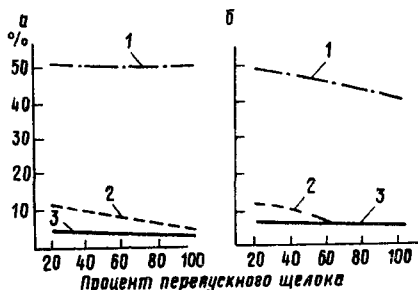


Рис. 126. Влияние перепускного и конечного щелока на скорость варки и выход целлюлозы:

а — варка с добавкой перепускного щелока (отобранного при  $110^{\circ}\text{C}$ ); б — варка с добавкой конечного щелока (отобранного при  $145^{\circ}\text{C}$ ); 1 — выход целлюлозы; 2 — непровар; 3 — лигнин в целлюлозе

ральный указывает, что добавление к варочной кислоте до 60% перепускного щелока при условии сохранения на постоянном уровне концентрации всего и связанного  $\text{SO}_2$  в варочном растворе не влияет на его разложение при получении целлюлозы любой степени провара, за исключением очень мягкой. В последнем случае при перепуске 40—60% щелока резко повышается кислотность, и выход продуктов разложения бисульфита в щелоке увеличивается на 20—25%.

П. А. Демченков [134] показал, что перепускной щелок ускоряет капиллярную жидкостную пропитку. Оказалось, что при варках с добавкой перепускного щелока щепы после периода заварки имеет несколько большее содержание серы и золы, что свидетельствует о некотором ускорении адсорбции катионов и сульфонирования лигнина в твердой фазе. Предполагается, что ускорение капиллярной пропитки обусловлено присутствием в перепускном щелоке поверхностно-активных органических веществ, в частности сахаров, усиливающих смачивание щепы кислотой. Ускорение же делигнификации, очевидно, надо связывать с увеличением активной кислотности варочного

рального компонента перепускного щелока, И. А. Христюк после добавления различных количеств этого щелока к свежей кислоте донасыщал смесь  $\text{SO}_2$  и основанием до одинаковых первоначальных концентраций по всему  $\text{SO}_2$  и  $\text{CaO}$ . Результаты сравнительных варок с добавкой перепускного щелока, отобранного после стоянки при  $110^{\circ}\text{C}$  (рис. 126, а), убеждают в том, что присутствие веществ, растворенных в перепускном щелоке, ускоряет варку, но практически не влияет на выход целлюлозы.

К подобному же выводу пришел Ю. Г. Бутко [56], кото-

раствора в присутствии тех органических и минеральных примесей (сахара, тиосульфат и пр.), которые содержатся в перепускном щелоке и в той или иной степени усиливают разложение бисульфита и образование серной кислоты. Вследствие усиления разложения бисульфита при варке с перепуском несколько быстрее расходуется бисульфит, повышается титруемая кислотность и, главное, несколько снижается рН варочного раствора на протяжении всего процесса варки [134].

Осуществление варки с перепуском щелока в производственных условиях вследствие его разбавляющего действия неизбежно ведет к снижению содержания основания в варочной кислоте, и поэтому к специфическому воздействию растворенных веществ, о котором только что говорилось, добавляются все последствия, связанные со снижением содержания основания: ускорение варки, небольшое снижение выхода целлюлозы и механических свойств, существенное снижение степени полимеризации целлюлозы и вязкости ее растворов, снижение расхода серы на варку. Естественно, что все эти последствия проявляются тем сильнее, чем большее количество перепускного щелока возвращается на варку, чем более глубокий переводится перепуск. При варке целлюлозы для бумажного производства оптимальной величиной перепуска можно считать 20—25% от объема варочного раствора, при варке вязкой целлюлозы — 25—30%. В этих пределах имеется возможность с выгодой использовать преимущества перепуска — ускорение варки, снижение расхода серы и в нужных границах снижение вязкости растворов целлюлозы — без заметного ухудшения выхода и других свойств целлюлозы.

С точки зрения переработки сульфитных щелоков варка с перепуском имеет очень важное преимущество по сравнению с варкой без перепуска: не только значительно повышается общий выход РВ как следствие варки при пониженном рН, но и возрастает концентрация сахаров и органических веществ в конечном щелоке в результате сокращения его объема.

Задача максимального повышения концентрации органических веществ, в частности РВ, в конечном щелоке, важная с точки зрения дальнейшего его использования, с наибольшей эффективностью могла бы быть решена добавлением к варочной кислоте отработанного щелока, подобно тому, как это делается в сульфатцеллюлозном производстве. Однако такое решение при варке на кальциевом основании практически невозможно: высокая концентрация в конечном щелоке органических продуктов — прежде всего сахаров и лигносульфоновых кислот, а также тиосульфата (см. последнюю графу табл. 43) — вызывает настолько сильное разложение бисульфита при повторном использовании щелока, что это приводит к значительному ухудшению качества целлюлозы, вплоть до возникновения черной варки.

Хэгглунд [135] в свое время предложил вести варку с добавкой 50% отработанного щелока при пониженной конечной температуре (115°С), заменяя кислоту крепостью 9% всего SO<sub>2</sub>. Действительно, в этом случае возможно при ограниченном числе последовательных оборотов щелока получать при варке на кислоте с кальциевым основанием удовлетворительного качества жесткую целлюлозу, однако постоянно работать при таком режиме не-

возможно, так как усиливающееся разложение кислоты в конце концов неизбежно приводит к черной варке. При попытке повысить конечную температуру варки или получать целлюлозу средней степени проварки черная варка наступает еще быстрее [134].

Результаты варки существенно меняются, если использовать для варки кислоту на растворимом основании. И. Е. Аракин с сотрудниками [136], добавляя к свежей кислоте на натриевом основании 50% отработанного щелока, достигали удовлетворительных результатов при получении жестких целлюлоз даже при температуре 135°С и содержании связанного  $\text{SO}_2$  0,5%. Правда, число оборотов щелока было небольшим (4—6), кроме того, в последних варках серин наблюдалось потемнение целлюлозы. Во всяком случае, не подлежит сомнению то, что кислота на растворимом основании, обладающая гораздо более высокой стабильностью и не подверженная гипсациии, практически позволяет использовать способ варки с частичным возвратом отработанного щелока.

Кафедра целлюлозно-бумажного производства ЛТА предложила при варке на натриевом основании частично использовать для приготовления кислоты отработанный щелок от горячего облагораживания целлюлозы [137]. Этот щелок содержит в качестве органических продуктов главным образом оксикислоты и летучие кислоты, в частности муравьиную, представляющую собой опасную примесь с точки зрения разрушения бисульфита при варке. Лабораторные опыты подтвердили, что присутствие органических веществ щелока от горячего облагораживания усиливает образование ионов сульфата и тиосульфата и ухудшает результаты варки, но практически оказалось возможным при варке вискозной целлюлозы заменять примерно до 40% основания отработанной щелочью от процесса облагораживания без заметного ухудшения выхода и свойств целлюлозы. Значительно лучшие результаты получаются при использовании для приготовления кислоты отработанного щелока от кислородно-щелочного облагораживания целлюлозы.

#### 5.4.10. Прочие факторы варки

Выше при рассмотрении влияния содержания основания упоминалось о значении жидкостного модуля (или гидро модуля), под которым понимается объем варочной жидкости, приходящийся на 1 т абсолютно сухой щепы. Жидкостный модуль сам по себе представляет довольно важный фактор варки, и его изменение может сказываться на скорости процесса и получаемых результатах. С технической точки зрения целесообразнее вести варку при возможно меньшем гидромодуле, так как в этом случае имеется возможность увеличить загрузку щепы в каждый кубический метр котла и соответственно получить больший выход целлюлозы; кроме того, при этом сокращается расход тепла. Но при сокращении объема заливаемой кислоты появляется опасность чрезмерного уменьшения расхода бисульфита и всего  $\text{SO}_2$  по отношению к древесине или, вернее, к количеству присутствующего в ней лигнина. Кроме того, при малом жидкостном модуле труднее обеспечить удовлетворительную пропитку — как жидкостную, так и диффузионную. Если, например, при повышенном гидравлическом давлении удастся достаточно хорошо пропитать щепу кислотой, то при сокращенном гидромодуле прежде всего ускоряется процесс, так как быстрее расходуется бисульфит и быстрее падает рН во второй половине варки. По этой же причине следует ожи-

дать уменьшения выхода целлюлозы из древесины и, возможно, некоторого падения прочностных свойств целлюлозы и вязкости ее растворов. Все эти последствия, конечно, будут проявляться тем в большей степени, чем меньше гидромодуль. Практически важным результатом уменьшения жидкостного модуля является сокращение расхода серы на химические реакции варки вследствие уменьшения общего запаса бисульфита в варочном растворе. С экономической точки зрения это весьма важное обстоятельство.

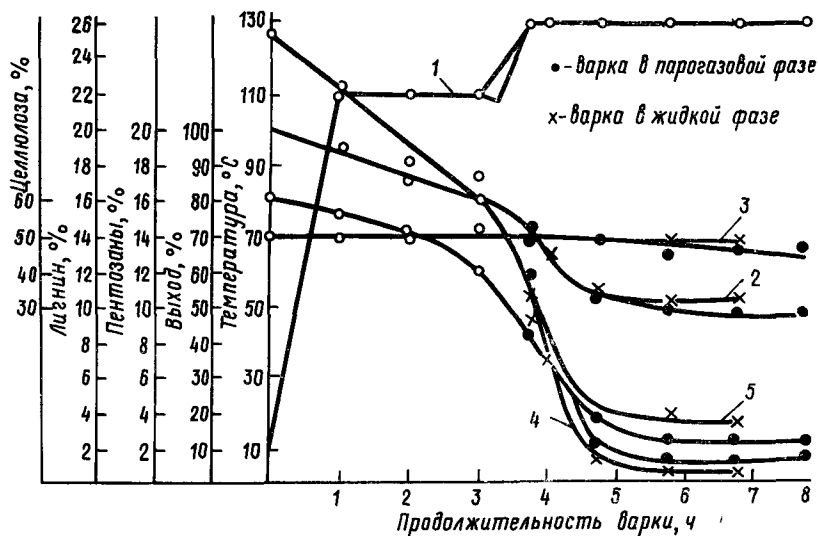


Рис. 127. Изменение состава древесного остатка во время варки с кислотой на аммониевом основании в парогазовой и в жидкой фазах: 1 — температура; 2 — общий выход; 3 — целлюлоза Кюршнера; 4 — лигнин; 5 — пентозаны

Преимущества варки при низком жидкостном модуле уже давно заставили искать возможности проведения процесса в парогазовой фазе, т. е. без избыточной жидкости, окружающей щепу, а лишь с тем ее количеством, которое поглощается щепой при пропитке. Это количество для еловой древесины соответствует влажности 65—70%, или гидромодулю 2÷2,3 : 1.

В. Ониско [138] исследовал варку в парогазовой фазе древесины канадского тополя с кислотой на аммониевом основании. На рис. 127 изображено изменение состава древесного остатка во время варки в парогазовой и жидкой фазах. Разница в выходе замечается во время стоянки на конечной температуре; к концу седьмого часа варки выход при варке в жидкой фазе составил 51,3%, а в парогазовой — 47,8%. В то же время содержание лигнина к этому моменту оказалось больше для

варки в парогазовой фазе, а степень сульфонирования лигнина в обоих случаях практически одинакова. Содержание пентозанов и целлюлозы Кюршнера при варке в парогазовой фазе в конце варки оказалось меньше, чем при варке в жидкой фазе. Одновременно было констатировано при парогазовом процессе значительно большее снижение вязкости и механических показателей целлюлозы в конечном периоде варки. По цвету целлюлоза парогазовой варки была заметно темнее. Расход серы на химические реакции оказался для парогазовой варки на 30—40% меньше, чем для жидкостной. Образование серной кислоты происходило при варке в парогазовой фазе более интенсивно, а легкоотщепляемого  $\text{SO}_2$ , наоборот, менее интенсивно, чем при варке в жидкостной фазе.

С этими результатами, которые представляются вполне закономерными, расходятся выводы Ю. Г. Бутко [139], утверждающего, что при варке в парогазовой фазе с кислотой как на кальциевом, так и на растворимых основаниях выход целлюлозы повышается при одинаковой степени провара, а вязкость растворов целлюлозы, содержание пентозанов и  $\alpha$ -целлюлозы даже увеличиваются, возрастает сопротивление излому и продавливанию, а лишь разрывная длина несколько уменьшается по сравнению с этими показателями для целлюлозы, сваренной в жидкостной фазе.

При проведении варки в парогазовой фазе неизбежно возникает вопрос о повторном использовании избыточной варочной жидкости, выпускаемой из котла после завершения пропитки, аналогично тому, как это делается при варках с перепуском щелока. Если пропитку заканчивать при температуре 105—110° С, то варка в парогазовой фазе полностью уподобляется варке со «сверхглубоким» перепуском (50% и выше от объема кислоты), и к ней в полной мере приложимы те соображения, которые излагались выше. Присутствие органических веществ перепускного щелока в начальной кислоте, очевидно, будет усугублять все отличительные черты варки в парогазовой фазе, как положительные (уменьшение расхода серы, ускорение варки), так и отрицательные (уменьшение выхода целлюлозы, ухудшение ее физико-химических свойств).

Положение меняется, если добиваться завершения пропитки на более ранних стадиях варки, а еще лучше — перед началом подъема температуры, применяя различные искусственные средства — пропарку, вакуумизацию щепы и т. п. В этом случае сливаемая со щепы избыточная варочная кислота, возвращаемая на следующую варку, содержит сравнительно мало органических веществ, и их усиливающее влияние на разложение бисульфита и прочие побочные реакции варки практически не будет проявляться.

Из других факторов, которые могут оказывать влияние на скорость и результаты варки, заслуживает упоминания гидродинамический режим, или, проще говоря, скорость циркуляции варочной жидкости в котле. Как известно, гидродинамические факторы влияют на скорость гетерогенных процессов в том случае, если скорость их определяется диффузией. Хотя в об-

шем механизме сульфитной варки наиболее медленными и, следовательно, определяющими стадиями являются химические реакции в твердой фазе, нельзя забывать о том, что диффузия играет важную роль, в значительной мере определяя скорость пропитки щепы кислотой. Кроме того, в условиях реального варочного процесса циркуляция раствора выравнивает температуры и концентрации во всем объеме котла, что способствует равномерности провара целлюлозы и в целом ускоряет варку.

Благоприятное действие принудительной циркуляции щелока хорошо известно из практики. Специальные испытания в производственных условиях также подтвердили, что принудительная циркуляция ускоряет варку, повышает выход сортированной целлюлозы из древесины, снижает сорность и улучшает прочностные свойства целлюлозы. Кроме того, принудительная циркуляция позволяет проводить варки с уменьшенным гидромодулем, т. е. с усиленным уплотнением щепы в котле, а также снижать конечную температуру (если нет необходимости в ускорении процесса) и за этот счет дополнительно увеличивать выход целлюлозы из древесины.

### Список литературы

1. Непенин Н. Н. Технология целлюлозы. Т. I. Производство сульфитной целлюлозы. М., 1956. 748 с.
2. Gieshler P., Maass O. An equilibrium in the sulphur dioxide solutions.—“Canadian Journal of Research”, 1935, v. 13, Sect. B, No. 4, p. 314—322.
3. Rydholm S. A. Pulping processes. Interscience Publishers. N. Y.—London—Sydney, 1965. 1270 p.
4. Rydholm S. A. Aciditetet under sulfittkoking.—“Svensk Papperstidning”, 1954, B. 57, Nr. 12, s. 427—445; Acidity and bisulfite ion concentration during the sulfite cook.—“Svensk Papperstidning”, 1955, v. 58, No. 8, p. 273—293.
5. Розенбергер Н. А., Напханенко З. С. Об активной кислотности при сульфитной варке.—Труды ВНИИБ», 1961, вып. 47, с. 10—37.
6. Hägglund E. Chemistry of wood. Academic Press. New York, 1951, 631 p.
7. Lindgren B. O. The sulphonatable groups of lignin.—“Svensk Papperstidning”, 1952, B. 55, Nr. 3, s. 78—89.
8. Erdtman H. Sulfittkoking av “staragnan”, kviströtter och “barkskadad” ved av gran.—“Svensk Papperstidning”, 1940, B. 43, Nr. 13, s. 241—245.
9. Никитин Н. И. Химия древесины и целлюлозы. М., 1962. 712 с.
10. Über die Benzylalkoholgruppen des Fichtenlignins.—“Holzforschung”, 1966, B. 20, Nr. 1, s. 3—11. Aut.: Adler E., Becker H. D., Ishihard T., Stamvik A.
11. Сарканен К. В., Людвиг К. Х. Лигнины (структура, свойства и реакции). Перевод с англ., М., 1975. 630 с.
12. Богомолов Б. Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений. М., 1973. 399 с.
13. Элиашберг М. Г. Последние достижения в химии сульфитной варки.—«Химия древесины» (Рига), 1968, вып. 1, с. 201—219.
14. Evans L., Lindberg B. The reactions between vanilylalcohol and sulphite.—“Acta chimica Scandinavica”, 1965, v. 15, No. 5, p. 1081—1086.
15. Элиашберг М. Г. Исследования в области теории сульфитной варки целлюлозы. Автореферат диссертации на соиск. ученой степени доктора техн. наук. Л., 1960 (ЛТА им. С. М. Кирова).
16. Gierer I. The reactions of lignin during pulping.—“Svensk Papperstidning”, 1970, v. 73, No. 18, p. 571—596.
17. Непенин Ю. Н., Буевская А. Д. Сульфонирование лигнина при сульфитной варке на различных основаниях.—«Бумажная промышленность», 1965, т. 40, № 12, с. 3—6.
18. Rydholm S. A., Lagergren S. On the delignification reactions of the technical sulfite cook.—“Svensk Papperstidning”, 1959, v. 62, No. 4, p. 103—122.
19. Розенбергер Н. А. Влияние различных видов основания на сульфитную варку древесины.—«Бумажная промышленность», 1956, т. 31, № 3, с. 6—10.

20 **Боярская Р. К., Цыпкина М. Н.** О кислых сульфатных группах в лигносульфоновых кислотах — «Сборник трудов ВНИИБ», 1970, вып 57, с 81—86

21 **Никитин В. М., Никитин Я. В.** Первая стадия сульфитной делигнификации древесины — «Бумажная промышленность», 1966, т 41, № 3, с 5—8

22 **Erdtman H.** Tallvedkarnans extraktivamnen och deras inverkan pa uppslutningen enligt sulfitetoden — «Svensk Papperstidning», 1939, v 42, No 13, p 344—362

23 **Schöön N. H.** The reaction between thiosulphate and wood during sulphite cooking — «Svensk Papperstidning», 1962, v 65, No 23, p 965—977

24 **Розенбергер Н. А.** Исследования процессов сульфитной варки целлюлозы и полуцеллюлозы при различных рН Автореферат диссертации на соиск ученой степени д-ра техн наук Л, 1964 (ЛТА им С М Кирова).

25 **Розенбергер Н. А.** О торможении сульфитной варки древесины под воздействием кислотной и фенольной конденсации лигнина и о способах защиты от этого торможения — В кн Лесное хозяйство и промышленное потребление древесины в СССР М, 1966, с 578—588

26 **Richter G. A., Pancoast L. H.** Sulfonation of wood lignin — «Tappi», 1954 v 37, No 4, p 263—272

27 **Corey A. J., Maass O.** Influence of the hydrogen ion concentration on the delignification of wood — «Can Journal of Research», 1935, v 13, Sect B, No 9, p 289—298

28 **Тищенко Д. В.** Кислотная конденсация лигнина — «Бумажная промышленность», 1957, т 32, № 12, с 5—10

29 **Резников В. М., Сенько И. В., Сухая Т. В.** Механизм кислотной инактивации лигнина — «Химия древесины» (Рига), 1968, № 2, с 67—73

30 **Никитин В. М., Долматов В. А., Крошилова Т. М.** О роли гемичеселлюлоз в процессе сульфитной делигнификации древесины — «Химия древесины» (Рига), 1971, № 8, с 79—84

31 **Чудаков М. И.** «О кислотной конденсации лигнина — «Бумажная промышленность», 1958, т 33, № 7, с 9—11

32 **Розенбергер Н. А.** Конденсация лигнина и роль основания — «Бумажная промышленность», 1953, т 28, № 1, с 13—19

33 **Kullgren C.** Om den fasted lignosulfonsyran och dess utlosning — «Svensk Papperstidning», 1933, v 36, No 14, p 499—501

34 **Calhoun J. M., Yorston F. H., Maass O.** A study of the mechanism and kinetics of the sulphite process — «Can Journal of Research», 1939, v 17, Sect B, No 4, p 121—132

35 **Оспишева М. В.** Набухание древесины и ее компонентов во время сульфитной варки — «Научные труды ВНИИБ», 1960, № 45, с 63—77, 1961, № 46, с 37—56

36 **Kleinert T. N.** Stable free radicals in various lignin preparations — «Tappi», 1967, v 50, No 3, p 120—122

37 **Иванов М. А., Бухтеев Б. М.** Термическое инициирование реакций свободных радикалов в различных препаратах лигнина — «Бумажная промышленность», 1971, т 46, № 2, с 8—9

38 **Kleinert T. N.** Mechanismen der Zellstoffkochung — «Das Papier», 1967, B 21, Nr 10 A, s 653—658

39 **Felicetta V. F., Mc Carthy J. J.** Lignin IX Molecular Weights of lignin sulfonates as influenced by certain acidic conditions — «Journ of the American Chem Society», 1957, v 79, No 16, p 4499—4502

40 **Schwabe K., Hahn E.** Uber ein neues Verfahren zur Fraktionierung von Ligninsulfonsaure aus Sulfitablauge nach ihrer Molekulgrosse — «Holzforschung», 1947, B I, Heft 2, s 42—47, Heft 3, s 79—89

41 **Yean W. Q., Goring D. A. J.** Simultaneous sulphonation and fractionation of spruce wood lignin by a continuous flow method — «Pulp and Paper Mag of Canada», 1964, v 65, No C, p T—127—132

42 **Никитин Я. В., Элиашберг М. Г.** Изменение молекулярных весов лигносульфоновых кислот в процессе сульфитной варки еловой древесины — «Бумажная промышленность», 1965 т 40, № 1, с 4—6



43 **Сыкол В. П.** Влияние жидкостной фазы продуктов регенерации на качество сульфитной целлюлозы — «Бумажная промышленность», 1950, т 25, с 6—8

44 **Бутко Ю. Г.** Влияние длительности варки и концентрации  $\text{SO}_2$  в варочной кислоте на выход сахаров в щелоке — «Труды Ленинградского технологического института целлюлозно-бумажной промышленности», 1956, вып 4, с 120—132

45 **Forss K.** The composition of a spent spruce sulphite liquors (Diss) Abo (Finland) 1961

46 **Adler E.** Über die "lose gebundene" schweflige Saure der Sulfitablauge — "Svensk Papperstidning", 1947, v 50, Nr 11, s 261—269

47 **Adler E.** Om sockersulfonsyror, deras bildning vid sulfittprocessen och deras constitution — "Svensk Papperstidning", 1946, v 49, Nr 15, s 339—346

48 **Косилова Е. И., Непенин Н. Н.** Изучение реакций углеводной части древесины при сульфитной варке — «Труды ЛТА им С М Кирова», 1959, № 85, с 46—51, 1960, № 87, с 23—32

49 **Forss K.** The composition of spent spruce sulphite liquor — "Acta Polytechnica Scandinavica", 1961, v 82, No 17, p 83—90

50 **Yamazaki N., Nakano J.** Formation of sulphonic carbohydrates at different condition of sulphite cooking — "Journal of Japan Wood Research Society", 1972, v 18, No 2, p 85—90

51 **Slávik J.** Über die Zersetzung des Schwefeldioxyds unter Bedingungen der Sulfitkochen — "Svensk Papperstidning", 1961, v 64, Nr 11, s 427—432

52 **Сапотницкий С. А.** Использование сульфитных щелоков М, 1965 283 с

53 **Hägglund E., Johnson T., Urban H.** Über den Einfluss von Sulfit- und Bisulfit Losungen auf Zucker-Arten bei höherer Temperatur — "Berichte d deutsch Chem Ges", 1930, B 63, Nr 6, s 1387—1395

54 **Сапотницкий С. А.** Распад глюкозы при сульфитной варке — «Журнал прикладной химии», 1958, т 31, № 2, с 312—314

55 **Samuelson O., Ljungqvist K. J., Parck C.** The separation of aldonic acids by ion exchange chromatography — "Svensk Papperstidning", 1958, v 61, Nr 24, s 1043—1049

56 **Бутко Ю. Г.** Разложение варочных растворов в процессе получения целлюлозы сульфитными способами Автореферат диссертации на соиск ученой степени доктора техн наук Л, 1974 (ЛТИ ЦБП)

57 **Turner G. B.** The thermal decomposition of aqueous solutions of sulphur dioxide (Diss) London Univ 1954

58 **Regestad S. O., Samuelson O.** Side reactions during sulphite cooking — "Svensk Papperstidning" 1958, v 61, Nr 18B, s 735—740

59 **Hägglund E., Stockman L.** Nyare undersökningar rörande sulfittmassa koking — "Svensk Papperstidning", 1953, v 56, Nr 7, s 267—268

60 **Гермер Э. И., Бутко Ю. Г.** Распределение серы в щелоке при сульфитной варке — «Бумажная промышленность», 1972, т 47, № 5, с 5—6

61 **Гермер Э. И., Бутко Ю. Г.** Влияние различных факторов на расход серы и разложение сернистой кислоты и бисульфита в процессе сульфитной варки — «Труды ЛТИ ЦБП», 1969, вып 24, с 1—10

62 **Непенин Ю. Н., Померанцева М. А.** Действие серной кислоты и сульфата натрия при сульфитной варке на натриевом основании — «Бумажная промышленность», 1952, т 27, № 2, с 5—11

63 **Конопацкий Г. Н.** Очередные вопросы сульфитной варки — В кн Новые проблемы в целлюлозном производстве Л, 1933, с 5—33

64 **Непенин Н. Н., Хвиюзов П. В.** Изучение вопросов регенерации — «Материалы ЦНИИБ», 1933, вып 10, с 3—27, 1934, вып 14, с 3—27

65 **Ingruber O. V.** The direct measurement of pH at elevated temperature and pressure during sulphite pulping — "Pulp and Paper Mag of Canada", 1954, v 55, No 10, p 124—131

66 **Kaufmann Z.** Über die chemischen Vorgänge beim Aufschluss von Holz nach dem Sulfitprozess (Diss), ETH, Zurich 1951

- 67 **Копанцев М. М.** Расход серы на варку сульфитной целлюлозы — «Бумажная промышленность», 1947, т 22, № 3, с 6—16
- 68 **Hägglund E., Carrick F.** Om svavelforbrukningen vid sulfittcellulosa kokprocessen — "Svensk Papperstidning", 1933, v 36, No 20, p 704—708
- 69 **Гермер Э. И., Бутко Ю. Г.** Влияние перепуска щелока на расход серы и разложение кислоты в процессе сульфитной варки — «Рефер информ Химической переработка древесины», 1968, № 35, с 9—10
- 70 **Schmid J.** Výskum v oblasti časovej rovnice penetracie — "Sbornik výskumných prací z oboru celulosy a papíru", Bratislava, 1958 N 3, s 70—82
- 71 **Stone J. E., Green H. V.** Penetration and diffusion into hardwoods — "Pulp and Paper Mag of Canada", 1958, v 59, No 10, p 223—232
- 72 **Lusby G. B., Maass O.** The influence of temperature on the rate of natural penetration of electrolytes into wood — "Canadian Journal of Research", 1934, v 10, No 2, p 180—189
- 73 **Аракин И. Е.** Исследование методом радиоактивных индикаторов кинетики пропитки щепы в процессе сульфитной варки целлюлозы — «Труды ВНИИБ», 1965, вып 50, с 80—96
- 74 **Мартинов М. Ф.** Влияние крепости кислоты и температуры на пропитку и другие явления варочного процесса в период заварки — «Материалы ЦНИИБ», 1933, вып II (X), с 54—66
- 75 **Непенин Ю. Н., Буевская А. Д.** Исследование процесса пропитки древесины варочной кислотой с кальциевым и натриевым основанием — «Бумажная промышленность», 1966, т 41, № 12, с 3—6
- 76 **Patt R.** Isotopentechnische Untersuchungen über das Eindringen von Bisulfitionen in Fichte und Kiefer und dessen Bedeutung für den Zellstoffaufschluss — "Das Papier", 1971, B 25, Nr 9, s 513—518
- 77 **Хуторщиков И. С., Мудрова И. П.** Изучение условий сульфонирования лиственничного лигнина при бисульфитной варке — В кн «Материалы к научно-технической конференции ХТФ ЛТА им С М Кирова, Л, 1970, с 3—8
- 78 **Мартинов М. Ф.** К вопросу об ускорении сульфитной варки целлюлозы путем применения крепкой кислоты и повышения давления в варочном котле — «Материалы ЦНИИБ», 1947, вып 34—35, с 39—62
- 79 **Hrubesky C. E., Chidester G. H.** Penetration of western hemlock chips by calcium bisulphite liquor — "Paper Trade Journal", 1934, v 98, No 7, p 34—37
- 80 **Stockman L.** Fortschritte in der schwedischen Sulfitzellstoff — Forschung — "Das Papier", 1960, B 14, Nr 3, s 85—91
- 81 **Елиашберг М. Г., Христюк И. А., Цыпкина М. Н.** О сущности процессов, происходящих во время сульфитной варки — «Материалы ЦНИИБ», 1950, вып 38, с 3—24
- 82 **Lange P. W.** Some views on the lignin in the woody fiber during the sulfite cook — "Svensk Papperstidning", 1947, v 50, Nr 11B, s 130—134
- 83 **Calhoun J. M., Yorston F. H., Maass O.** A study of the kinetics of the sulphite cooking process — "Canadian Journal of Research", 1937, v 15 Sect B, No 11, p 475—486
- 84 **Häggroth S., Lindgren B. O., Saeden U.** The rate dominating reaction of the delignification of wood powder with sulphite solutions — "Svensk Papperstidning", 1953, v 56, No 17, p 660—669
- 85 **Nolan W. J.** The mechanism of acid bisulphite pulping — "Tappi", 1961, v 44, No 7, p 484—493
- 86 **Раковский А. В.** Курс физической химии М, 1939 464 с
- 87 **Розенбергер Н. А.** Исследование процессов сульфитной варки целлюлозы и полуцеллюлозы при различных значениях pH «Труды ВНИИБ» 1965, вып 50, с 3—35
- 88 **Hagberg B., Schöön N. H.** Kinetic aspects of the acid sulphite cooking process — "Svensk Papperstidning och Svensk Papperforadlingstidskrift", 1974, v 77, No 15, p 557—562
- 89 **Непенин Ю Н** Технология целлюлозы Т 2 Производство сульфатной целлюлозы М, 1963 936 с

90 **Зубович Т. И.** Быстрая варка сульфитной целлюлозы при высоких температурах Автореферат диссертации на соиск ученой степени канд техн наук ЛТ 1952 (ЛТА им С М Кирова)

91 **Eriksson J., Stockman L.** Sulphite cooking with sodium sulphate and sulphur dioxide — "Svensk Papperstidning", 1958, v 61, No 17, p 545—561

92 **Бутко Ю. Г.** Исследование щелоков при сульфитной варке древесных материалов с различной степенью предварительной делигнификации — «Труды ЛТИ ЦБП», 1955, вып 3, с 80—87

93 **Элиашберг М. Г.** О некоторых изменениях в древесине и щелоке происходящих во время сульфитной варки с крепкой кислотой — «Бумажная промышленность» 1948, т 23, № 2, с 9—21

94 **Mc-Govern J. N.** Effect of high sulphur dioxide concentrations and high pressures in sulphite pulping — "Paper Trade Journal", 1936, v 103, No 20, p 29—42

95 **Справочник бумажника технолога Т 1 М, 1955 792 с**

96 **Розенбергер Н. А.** Влияние концентрации связанной и растворенной  $SO_2$  во второй стадии варки — «Бумажная промышленность», 1953, т 28, № 3, с 14—18

97 **Непенин Н. Н., Сапрыгина Н. Н.** Влияние содержания  $CaO$  в варочной кислоте на свойства целлюлозы — «Материалы ЦНИИБ», 1933, вып 12, с 3—19

98 **Непенин Ю. Н., Буевская А. Д.** Гидролиз сульфонируемого лигнина, полученного на первой стадии варки с кислотой на различных основаниях — «Изв вузов Лесной журнал», 1967, т 10 № 2, с 125—130

99 **Бобров А. И.** Производство сульфитной целлюлозы на магниевом основании М 1964 102 с

100 **Strapp R. K., Kerr W. D., Vroom K. E.** Comparison of bases used in sulphite pulping — "Pulp and Paper Mag of Canada", 1957, v 58, No 3 p 277—283

101 **Harris G. R.** A comparison of calcium magnesium, sodium and ammonium — base liquors in sulphite pulping — "Pulp and Paper Mag of Canada", 1957 v 58 No 3 p 284—288

102 **Калинина Т. И.** Влияние аммониевого основания на процесс сульфитной варки и качество целлюлозы — «Бумажная промышленность», 1952, т 27 № 12 с 5—7

103 **Непенин Ю. Н.** Варка сульфитной целлюлозы на натриевом основании — В кн Варка сульфитной целлюлозы с растворимыми основаниями М 1961 с 40—51

104 **Наумов В. В.** Некоторые экономические показатели использования растворимых оснований — «Бумажная промышленность» 1962 т 37, № 1 с 11—14

105 **Непенин Н. Н., Элиашберг М. Г.** Сульфитная варка на натриевом основании — «Материалы ЦНИИБ», 1947, вып 34—35, с 63—76

106 **Непенин Ю. Н., Буевская А. Д.** Влияние концентрации бисульфита натрия на показатели сульфитной целлюлозы при варке с кислотой на натриевом основании — «Научные труды ЛТА им С М Кирова», 1971 № 143 с 20—25

107 **Непенин Ю. Н., Орлова Т. Н., Малышкин К. Н.** Опытная выработка вискозной целлюлозы на кислоте с натриевым основанием — «Бумажная промышленность», 1958 т 33, № 10, с 11—15

108 **Jones R. M., Detcher T. E.** Ammonium bisulphite pulping — its application and future in sulphite pulp manufacture — "Paper Trade Journal" 1951, v 133, No 5, p 20—28

109 **Элиашберг М. Г., Цыпкина М. Н.** Варка сульфитной целлюлозы с кислотой на аммониевом основании — «Бумажная промышленность», 1959 г 34, № 12 с 2—6

110 **Варка целлюлозы на кислоте с натриевым основанием** — «Бумажная промышленность», 1961, т 36 № 9, с 23—26 Авт Ю. Н. Непенин, А. Д. Буевская, В. Е. Галахова К. З. Ефременко

- 111 **Samuelson O., Schöön N. H., Edlund J.** Fermentable sugar in ammonium and calcium bisulphite pulping and ethanol production therefrom — "Svensk Papperstidning", 1955, v 58, No 22, p 825—829
- 112 **Неленин Ю. Н.** Варка сульфитной целлюлозы с кислотой на смешанном натриево-кальциевом основании — «Buletinul Institutului Politehnic din Iasi», 1965, v XI (XV), p 149—162
- 113 **Hartler N., Sundberg O.** Strength loss due to chip damage in acid bisulphite, bisulphite and sulphate pulps — "Svensk Papperstidning", 1960, v 63, Nr 2, s 263—279
- 114 **Петропавловский Г. А., Столярова Л. И.** О различии свойств целлюлозы из весенней и летней частей древесины лиственницы сибирской — «Cellulose Chemistry and Technology», 1968, v 2, No 4, p 423—426
- 115 **Неленин Н. Н., Конопацкий Г. Н.** Качество советского баланса — «Материалы ВНИИБ», 1932, вып II (VI), с 42—55
- 116 **Плечев Д. Я.** Применение пихты при производстве полуфабрикатов для выработки газетной бумаги на быстроходных машинах — «Материалы ЦНИИБ», 1934, вып 16, с 211—236
- 117 **Розенбергер Н. А.** О сульфитной варке сосновой древесины — «Бумажная промышленность», 1956, т 31, № 4, с 5—10, № 6, с 5—9
- 118 **Adler E., Stockman L.** Sulphite pulping properties of spruce wood from unpeeled, floated logs — "Svensk Papperstidning", 1951, v 54, No 14, p 477—482
- 119 **Hägglund E., Stockman L.** Sagverkshack som råvara för framställning av sulfittmassa — "Svensk Papperstidning", 1954, v 57, No 11, p 409—415
- 120 **Получение целлюлозы из лиственницы и кедра** — «Труды ЦНИЛХИ», 1933, вып 2, с 8—38 Авт Л П Жеребов, Л В Гордон, В Н Комаровский, Г А Кан
- 121 **Юрьева М. К., Никитин Н. И.** Сульфитная варка древесины даурской лиственницы — «Труды института леса», 1958, т 45, с 103—135
- 122 **Хуторщиков И. С.** Сульфитная варка древесины лиственницы — «Бумажная промышленность», 1969, т 44, № 10, с 3—5
- 123 **Коссой А. С.** Использование лиственной древесины в целлюлозно-бумажной промышленности М., 1967, с 214—229
- 124 **Green H., Mitchell C. R., Yorston F. H.** The pulping of hard woods by the sulphite process — "Pulp and Paper Mag of Canada", 1937, v 38, No 2, p 108—115
- 125 **Розенбергер А. Н., Неленин Ю. Н.** Влияние pH при сульфитной делигнификации еловой и березовой древесины — «Бумажная промышленность», 1971, т 46, № 4, с 3—6
- 126 **Иенсен В.** Березовая древесина как исходное сырье для производства целлюлозы — «Научные труды ЛТА им С М Кирова», 1960, вып 91, часть 2, с 275—294
- 127 **Примаков С. Ф., Головатая Л. П.** Влияние вида основания на сульфитную варку тополевой древесины — «Сборник трудов УкрНИИБ», 1969, вып 12, с 21—26
- 128 **Старостенко Н. П., Богданова Е. В., Ватинцева Н. В.** Влияние некоторых факторов сульфитной варки на физико-химические свойства и реакцию онную способность к ацетилированию целлюлозы из лиственных пород — «Научные труды ЛТА им С М Кирова», 1969, № 121, с 27—38
- 129 **Пожидаева Л. Ф.** Граб и его варка — «Бумажная промышленность», 1969, т 44, № 12, с 8—9
- 130 **Чхубианишвили З. Н., Пощверашвили Б. С.** Исследование свойств быстрорастущих пород древесины — «Бумажная промышленность», 1954, т 39, № 6, с 26—27
- 131 **Сульфитная варка смешанной лиственной и хвойной древесины** — «Бумажная промышленность», 1966, т 41, № 2, с 3—5 Авт И С Хуторщиков, Ю А Бобров, М И Буйницкая, В А Елкин
- 132 **Элиашберг М. Г.** Использование лиственной древесины для получения сульфитной целлюлозы и полуцеллюлозы — В кн Комплексное использование древесины Петрозаводск, 1964, с 169—177

133 Христюк И. А. Стабильность варочной кислоты при сульфитной варке с перепуском щелока — «Научные труды ЦНИИБ», 1957, вып 42, с 29—47

134 Демченков П. А. Изучение сульфитной варки целлюлозы с перепуском щелока и с повторным использованием на варку отработанного щелока — «Труды ЛТА им С. М. Кирова», 1958, № 80, ч 1, с 15—34

135 Hägglund E. Sulfitkochen mit Ablaugenzurückführung — “Das Papier”, 1953, B 7, N 3/4, s 41—46

136 Аракин И. Е., Слеповская Н. Д., Аракина Г. А. Варка целлюлозы на отработанном сульфитном щелоке — «Труды ВНИИБ», 1970, № 56, с 3—13

137 Nepen Ju. N. Die Verwendung von Ablaugen der Zellstoffheizerveredlung zur Herstellung von Natrium-bisulfitkochsaure — “Zellstoff und Papier”, 1967, B 16, Nr 11, s 349—355

138 Oniško W. Starczynowe roztwarzanie drewna topoli w fazie parowo gazowej przy uzyciu zasady amonowej — “Przegląd Papierniczy”, 1963, v 19 No 10, p 309—312, No 12, p 380—383

139 Бутко Ю. Г. Исследование процесса сульфитной варки с растворимыми основаниями в парогазовой фазе — В кн Варка сульфитной целлюлозы с растворимыми основаниями М, 1961, с 99—106

## Глава 6. ТЕХНИКА СУЛЬФИТНОЙ ВАРКИ

### 6.1. УСТРОЙСТВО ВАРОЧНЫХ КОТЛОВ

#### 6.1.1. Форма и размеры варочных котлов

В первое время развития сульфитцеллюлозного производства варочные котлы снабжали змеевиками для непрямого обогрева и устанавливали горизонтально. Так как горизонтальные котлы имеют ряд недостатков (неудобство загрузки щепы, плохая циркуляция жидкости и т. п.), в последующее время устанавливали для варки сульфитной целлюлозы исключительно вертикальные стационарные котлы цилиндрической формы с конусообразной или полусферической верхней и нижней частями. На рис 128 приведены эскизы вертикальных котлов различной конфигурации — от старинных до современных — из числа установленных в разное время на отечественных заводах [1, с. 330]

Форма котла в основном характеризуется отношением высоты к диаметру. Высоту котла принято измерять между фланцами верхней и нижней горловины, диаметр — как внутренний диаметр цилиндрического кожуха в средней его части. Отношение высоты к диаметру ( $H:D$ ) для различных котлов изменяется в широких пределах — от 2,2 до 3,5. Чем больше это отношение, тем при данном объеме больше относительная поверхность котла (наружная поверхность кожуха, приходящаяся на 1 м<sup>3</sup> объема), тем меньше толщина стенки кожуха, но тем выше должно быть здание, в котором установлен котел.

Кроме отношения высоты к диаметру для варочного котла характерна форма верхней и нижней частей, которые могут быть выполнены в виде полушария или более или менее острого конуса и переходной между ними формы. Полушаровая форма при одном и том же диаметре дает больший объем, но менее

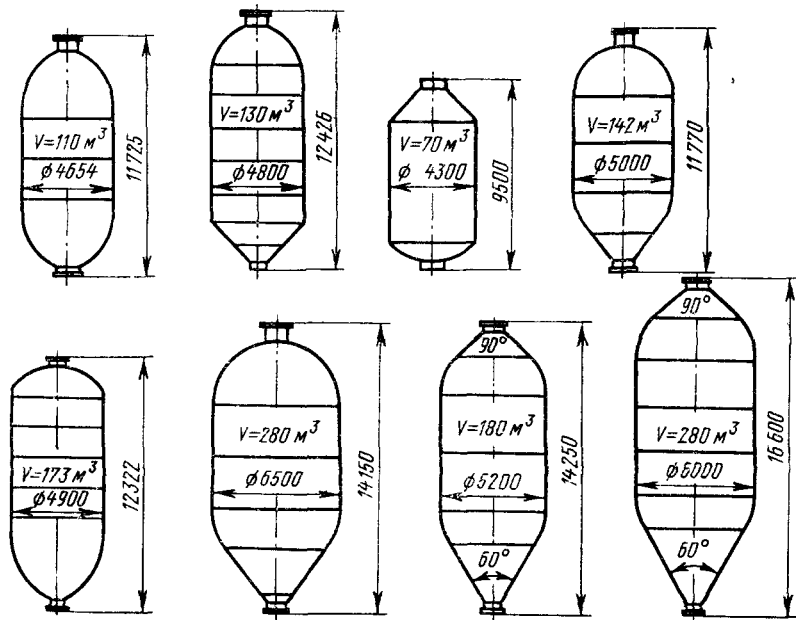


Рис. 128. Типы варочных котлов

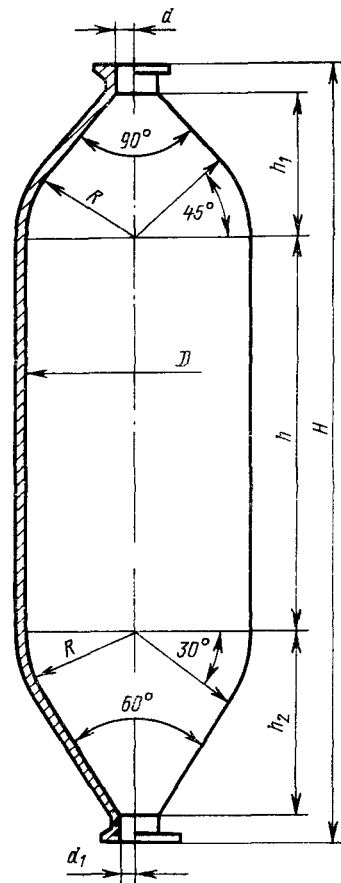


Рис. 129. Форма типового варочного котла

удобна с точки зрения заполнения котла щепой (в верхней части) и удаления из котла целлюлозной массы, особенно при опорожнении выдувкой (в нижней части).

При определении объема котла различают объем брутто, под которым разумеется внутренний объем металлического кожуха, и объем нетто, или полезный объем, равный объему брутто за вычетом объема, занимаемого защитной керамической футеровкой.

Объем варочных котлов на действующих заводах колеблется в широких пределах (см. рис. 128). Наиболее крупные котлы имеют объем нетто 350—400 м<sup>3</sup> и высоту 18—20 м. При выборе объема котлов принимают во внимание общую производительность завода, мощность и режим паросиловой станции, стоимость строительства, эксплуатационные расходы и другие условия работы предприятия.

На отечественных сульфитцеллюлозных заводах установлены и работают котлы объемом от 70 до 340 м<sup>3</sup>. Для вновь строящихся предприятий форма и размеры котлов типизированы в пределах объемов от 160 до 400 м<sup>3</sup> (см. табл. 44 и рис. 129); угол верхнего конуса у типового котла принят равным 90°, нижнего 60°; расчетное давление 1,25 МПа (12,5 кгс/см<sup>2</sup>).

Таблица 44

Тип котла	Объем котла нетто, м <sup>3</sup>	Размеры (см. рис. 129), мм							Отношение $H : D$	
		$D$	$d$	$d_1$	$H$	$h$	$h_1$	$h_2$		$R$
КВ III-160	160	5000	800	800	12 820	4330	3140	4550	2500	2,57
КВ III-200	200	5000	800	800	14 890	6360	3140	4450	2500	3,00
КВ III-250	250	5600	800	800	15 500	6000	3520	4980	2800	2,76
КВ III-320	320	6000	1000	800	16 750	6700	3740	5310	3000	2,80
КВ III-400	400	6300	1000	800	18 600	8040	3960	5600	3000	2,95

### 6.1.2. Корпус котла

На действующих предприятиях большей частью эксплуатируются котлы клепаной конструкции. Котел склепывают из листов котельной стали внакладку, т. е. соединяя их один с другим впритык и скрепляя накладками на заклепках.

На новых и вновь строящихся предприятиях устанавливают котлы сварной конструкции. К наиболее существенным преимуществам сварных котлов относятся меньший расход металла, сокращение продолжительности монтажа, лучшая устойчивость швов против коррозии, меньшие по сравнению с клепаными котлами изменения размеров как по высоте, так и по диаметру под действием давления. Сварные котлы весьма крупных размеров уже в течение ряда лет успешно работают на некоторых отечественных заводах.

Сталь для изготовления варочных котлов должна быть высокого качества. Например, для цилиндрической части должна применяться сталь, имеющая сопротивление на разрыв не менее 0,35—0,4 кН/мм<sup>2</sup> и удлинение не менее 20—26%. Толщина стенки котла зависит от его диаметра и рассчитывается по рабочему избыточному давлению, которое ранее принималось равным 0,6—0,65 МПа (6—6,5 кгс/см<sup>2</sup>), а в последнее время 1—1,2 МПа (10—12 кгс/см<sup>2</sup>) [2, с. 146].

Обычно толщина стенки колеблется в пределах 25—35 мм при рабочем давлении 0,6—0,65 МПа (6—6,5 кгс/см<sup>2</sup>). Периодически, раз в 6—8 лет, состояние корпуса котла контролируется органами котлонадзора; для этой цели применяются современные методы дефектоскопии — рентген, гамма-лучи и ультразвук.

Масса кожуха котла  $G$  может быть определена с достаточной точностью по формуле

$$G = 7,8Fs,$$

где  $F$  — площадь наружной поверхности кожуха, м<sup>2</sup>;  $s$  — средняя толщина стенки, м; 7,8 — плотность железа, т/м<sup>3</sup>.

Площадь поверхности кожуха котла определяется в каждом случае по чертежу путем разбивки котла на ряд простых геометрических тел. При ориентировочных подсчетах можно пользоваться относительной площадью поверхности котла, составляющей, в зависимости от формы и размеров котла, от 0,7 до 1,2 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup> объема нетто (больше для малых котлов с большим отношением  $H:D$ ). При подсчете общей массы котла к полученному значению массы кожуха надо добавить около 10% на арматуру, а для клепаных котлов еще 10—15% на заклепки и накладки.

Котел устанавливают на железных, чугунных или железобетонных колоннах, на которые он опирается с помощью стальных лап или башмаков, приклепанных или приваренных к нижнему конусу. Колонн обычно четыре или, в редких случаях, шесть. Ввиду большой массы котла в рабочем состоянии, когда он наполнен щепой и кислотой, фундамент под котел должен быть выполнен весьма прочно и тщательно.

### 6.1.3. Защита варочных котлов от коррозии

Вследствие сильного корродирующего действия варочной кислоты на обычную сталь внутренняя поверхность котла должна быть защищена кислотоупорной облицовкой. В последнее время с этой целью сварные варочные котлы для сульфитной варки изготавливают из биметалла или двухслойной стали, получаемой горячей прокаткой основного листа углеродистой стали с наложенным на него тонким листом (толщиной 3—6 мм) кислотоупорной нержавеющей стали. В Советском Союзе для



изготовления биметалла используется хромоникелевая сталь марки X18H12M2T, содержащая небольшие количества молибдена и титана. Вместо титана в состав плакирующего слоя может входить также ниобий и тантал. На одном из отечественных заводов [3] для биметаллических котлов применена кислотоупорная сталь, содержащая 0,05% C, 0,5%—Si, 1,65—1,95% Mn, 17—17,9% Cr, 11,2—13,0% Ni, 2—2,6% Mo и 0,4—0,5% Ti.

При эксплуатации и ремонте биметаллических котлов следует по возможности оберегать тонкий кислотоупорный слой от механических повреждений. Очень вредное химическое воздействие на кислотоупорную сталь оказывает наличие в варочном растворе серной кислоты, всегда образующейся при варке, а также ионов хлора. По шведским данным, максимально допустимая концентрация серной кислоты составляет 1,5 г/л, а хлора — 0,05 г/л [см. 3].

Коррозия металла на внутренней поверхности кислотоупорного защитного слоя довольно часто проявляется в виде потемнения, подтеков и губчатых раковин, в которых накапливаются гипсовые отложения — накипь [3, 4]. Текущий ремонт котла заключается в том, что на поврежденное место для его защиты наплавляется металл кислотоупорными электродами методом электросварки. Причиной коррозии биметаллических котлов в большинстве случаев является недостаточно высокое содержание в кислотоупорной стали легирующих присадок молибдена и титана. В отечественной практике в дальнейшем намечено для плакировки биметаллических котлов использовать сталь марки OX17H16M3T.

На некоторых зарубежных предприятиях при перефутеровке действующих варочных котлов применяют облицовку кожуха листовой кислотоупорной сталью. Стальные полосы шириной 100—150 мм и длиной 1—1,5 м приваривают по окружности к стенкам котла электросваркой [5]. Полосы сваривают между собой двухваликовым швом внахлестку или трехваликовым швом встык. При облицовке клепаных котлов полосы кислотоупорной стали должны иметь такую форму, чтобы ими можно было обогнуть все выступы внутренних швов и накладок. Более удобен способ, при котором к внутренней поверхности клепаного котла приваривают шашки из обычной стали такой же толщины, как накладки, к этим шашкам на шурупах крепят плоские листы кислотоупорной стали и обваривают головки шурупов электросваркой [6].

Кроме покрытия стенок котла листовой сталью пытались на внутреннюю поверхность наносить разбрызгиванием дуговой электросваркой сплошной плакировочный слой нержавеющей стали. Толщина плакировки 3—4 мм, расход нержавеющей электродов — около 20 кг на 1 м<sup>2</sup> поверхности. Недостатком этого метода является возможность возникновения гальванической коррозии в порах стенки котла, в результате которой плакировка в конце концов начинает отставать.

Наиболее старый и обычный способ защиты кожуха котла от коррозии на сульфитцеллюлозных заводах — керамическая защитная футеровка. Существует несколько видов футеровки.

Бетонная футеровка типа Купка (рис. 130, а), широко распространенная на советских предприятиях, состоит из слоя

шамотного бетона толщиной 70—150 мм и установленного поверх него в один ряд защитного слоя кислотоупорных плиток. В состав бетона входят 50—60% портландцемента, 35—40% шамота с размерами зерен 5—10 мм и 5—10% железной стружки. Эту смесь с добавкой к ней около 15% воды после тщательного перемешивания засыпают небольшими порциями между стенкой котла и специально сооружаемой внутри котла деревянной опалубкой и плотно затрамбовывают пневматическими трамбовками. Опалубку заготавливают заранее в виде отдельных коль-

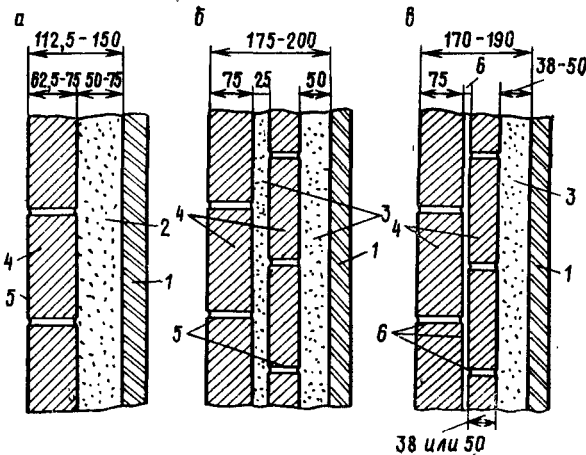


Рис. 130. Типы керамических футеровок:

*а* — бетонная футеровка типа Купка; *б* — двухслойная футеровка из кислотоупорных плиток; *в* — футеровка повышенной стойкости с применением фурановой замазки; 1 — стенка котла; 2 — бетон; 3 — кислотоупорный цемент; 4 — кислотоупорные плитки; 5 — замазка на жидком стекле; 6 — фурановая замазка

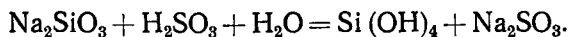
цевых звеньев и **устанавливают** по мере бетонирования, постепенно поднимаясь вверх по высоте котла. Бетонирование ведут круглосуточно, пока оно не будет полностью закончено. Бетон выдерживают в опалубке 7—10 дней, поливая поверхность досок водой для ускорения схватывания. После этого опалубку разбирают, поверхность бетона насекают и выравнивают стальными клевцами и приступают к облицовке бетона плитками. Керамические плитки толщиной 35—40 мм ставят на шамотном растворе того же состава, что и бетон, но без железных стружек и с применением мелкомолотого шамота с размерами зерен около 1 мм. Толщина шамотной подмазки между бетоном и плитками составляет 10—15 мм, ширина швов между плитками 5—7 мм. Швы прочищают на глубину около 10 мм и промазывают кислотоупорной замазкой. Ранее применяли глетоглицериновую замазку (4 части свинцового глета на 1 часть глицерина). В настоящее время на отечественных предприятиях

используют кислотостойкую замазку на жидком стекле (см. ниже).

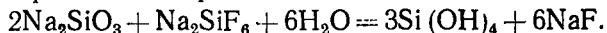
По окончании облицовки плитками полезно наполнить котел теплой водой или лучше сырой кислотой и выдержать 1—2 дня. Первые варки щепы производят медленно, с очень осторожным подъемом температуры. Особенно внимательно за состоянием футеровки нужно следить в первый период работы котла. В дальнейшем, если варка ведется с кислотой на кальциевом основании, поры в бетоне постепенно заполняются отложениями моносульфата и гипса и стойкость футеровки возрастает. При надлежащем уходе за футеровкой внутренний, бетонный, слой может служить неопределенно долгое время. Наружный, плиточный, слой разрушается быстрее и требует ежегодно частичного ремонта, а полная его смена производится через 6—7 лет.

В Скандинавских странах большим распространением пользуется футеровка из двух или иногда трех слоев керамических плиток (рис. 130, б). Подобную футеровку имеют котлы и некоторых отечественных заводов. В этом случае вместо портландцемента, содержащего в своем составе силикат извести и поэтому легко разрушаемого кислотой, применяют специальные кислотоупорные цементы на жидком стекле. Основой такого цемента является какой-либо инертный, кислотоупорный материал, но обязательно тонко размолотый. Можно использовать песок, андезит, бештаунит, шамот, бой фарфора и т. п. Химическими компонентами наполнителей являются кремнезем и окись алюминия; кроме того, в них содержатся CaO, MgO и некоторые другие примеси, в сумме составляющие 5—10%.

Применение находят кислотоупорные цементы как с добавкой ускорителя твердения, так и без добавки (цементы марок КЦ и КЦВ); следует отметить, что щелочь и вода действуют на эти цементы разрушающим образом. Процесс твердения цемента на жидком стекле основан на реакции силиката натрия с кислотой с образованием гидрата окиси кремния:



Ускорение твердения цемента может быть достигнуто добавкой некоторых связывающих щелочь материалов. Из их числа особенно пригодным следует считать кремнефтористый натрий, способствующий как ускорению твердения, так и равномерному распределению кремнекислоты во всей массе:



Примерный состав цементной массы для футеровки из двух слоев плиток следующий (мас. %):

Андезитовый порошок . . . . .	91—92
Антофилитовая руда . . . . .	1
Свинцовый глет . . . . .	3—4
Кремнефтористый натрий . . . . .	4

На 1 кг этой смеси добавляют 250 мл жидкого стекла, имеющего плотность 1,38—1,46 г/см<sup>3</sup> и «модуль» (отношение Na<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub>) равный 2,5—2,7. Твердые компоненты смеси предварительно просеивают сквозь мелкое сито и тщательно смешивают в следующей последовательности: андезит—глет—антофилитовая руда—кремнефтористый натрий—жидкое стекло. Замазка твердеет довольно быстро, поэтому не следует заготавливать ее более чем на 30—40 мин работы. Плитки должны быть перед постановкой на место прогреты и высушены. На очищенную стенку котла сначала наносят слой замазки толщиной 5 мм. Через 6 ч накладывают на подмазку первый слой плиток с таким расчетом, чтобы общая толщина слоя подмазки между стенкой котла и плитками составляла 10—12 мм. Ширина швов между плитками выдерживается 6—8 мм. По истечении 2 суток на первый ряд плиток таким же порядком накладывают второй. Законченную обмуровку просушивают в течение 3—4 суток (лучше теплым воздухом), затем котел заливают кислотой и очень медленно, в течение примерно 2 суток, подогревают до температуры около 120° С. После спуска давления открывают предусмотренные в кожухе котла небольшие отверстия (диаметром 12 мм, по 8 шт. в конусах и 12 шт. в цилиндрической части) с ввернутыми в них штуцерами для спуска избытка жидкого стекла. Эту операцию повторяют в дальнейшем после каждой варки, пока не прекратится вытекание жидкости. Окончательно замазка затвердевает уже в период эксплуатации котла вследствие постепенного воздействия кислоты на силикат натрия. Состав замазки может быть в известных пределах изменен. Для ускорения твердения иногда добавляют 10—15% глета; в деталях может изменяться и порядок работы при футеровке.

Описанную замазку на жидком стекле с успехом применяют на наших заводах и при промазке швов между плитками бетонной футеровки типа Купка (см. выше).

В зарубежной практике [7] иногда первый ряд плиток, прилегающий к стенке котла, кладут на слой подмазки толщиной около 40 мм. Подмазка состоит из смеси портландцемента с кварцевым песком в соотношении 1:1. Второй ряд плиток ставят на слой подмазки толщиной около 25 мм, состоящий из смеси глета с песком на глицерине с добавкой жидкого стекла. Иногда подмазку составляют из равных долей глета, кварцевого песка и портландцемента.

Надежность футеровки в большой степени зависит от качества плиток; поэтому к ним следует предъявлять строгие требования (ГОСТ 961—68). Наиболее важным свойством является стойкость против действия кислоты и переменных температур. Кислотостойкость определяется кипячением в течение 1 ч истолченного в порошок материала плитки в серной кислоте плотностью 1,84, а термическая стойкость — многократным погружением нагретой до 350° С плитки в холодную воду. При кипячении в кислоте удовлетворяющая стандарту плитка марки ТКШ должна потерять в массе не более 3%, а при

испытании на термостойкость выдержать не менее восьми теплосмен. Плитка должна также иметь определенную пористость, для характеристики которой ее кипятят в воде в течение 3 ч, причем количество поглощенной воды должно составить не более 8%. Поверхности плитки, за исключением лицевой, не должны быть глазированными; размеры должны отвечать чертежу с отклонениями не более 2%.

Основными компонентами в химическом составе материала плиток являются окись кремния (около 75%) и окись алюминия (около 20%). Иногда при двухслойной плиточной обмуровке применяют плитки разной толщины: 20—40 мм для первого ряда, прилегающего к стенке котла, и 50 мм для второго, наружного ряда. В американской практике для наружного слоя вместо плиток применяют кислотоупорный кирпич толщиной 75 мм и увеличивают толщину слоя цементной подмазки, в связи с чем общая толщина двухслойной футеровки возрастает до 150—200 мм (вместо 90—110 мм на скандинавских и отечественных заводах).

Помимо керамических, заслуживают упоминания применяемые на некоторых заводах угольнографитовые плитки, пропитанные фенолформальдегидной смолой при температуре 35—40° С с последующей термообработкой при 120—140° С. Угольные плитки обладают почти абсолютной кислотоустойчивостью, а повышенная теплопроводность, эластичность и малый коэффициент термического расширения делают их стойкими к изменениям температуры. Согласно техническим условиям (ВТУ 4694—55) плотность угольных плиток должна составлять не менее 1,4 г/см<sup>3</sup>, пористость не более 25%, прочность на сжатие не менее 350 кгс/см<sup>2</sup> (35 МПа). Основной недостаток угольных плиток — их повышенная проницаемость для кислоты и хрупкость кромок, вызывающая сколы при транспортировке и обработке.

При варке с кислотой на растворимых основаниях описанные типы керамических футеровок не обеспечивают надежной защиты стенок котла. Кислота на растворимых основаниях не дает осадков гипса и моносульфита, частицы которых закупоривают поры в керамике и уменьшают ее проницаемость. Для повышения надежности футеровки в этом случае кислотоупорные плитки ставят на замазке из синтетических фурановых (рис. 130, в) или фурфуролацетоновых смол. За рубежом применяются замазки под названиями «хавенит», «дюралон», «алкор» и др. В нашей стране получили распространение фурановые замазки типа «ферганит». В качестве наполнителя в этих замазках применяются молотый кварц, кремнезем, а иногда графит.

Слой фурановой замазки наносится на подкладочные керамические плитки, предварительно промытые теплой водой и подсушенные в течение 2—3 суток горячим воздухом [8]. В случае бетонной футеровки фурановую замазку можно нанести и непосредственно на слой бетона. Сначала на подготовленную поверхность наносят тонкий слой (5—7 мм) так называемой штукатурки, которая после затвердения образует сплошную защитную мембрану. Затем на той же фурановой замазке ставят слой керамических плиток; швы промазываются также фурановой замазкой. Вследствие выделения едких испарений футеровщикам приходится работать в противогазах. По окончании работ внутренность котла обдувается горячим воздухом в течение 1 суток при температуре 35—40° С и в течение

3 суток при температуре 60—80°С. Для завершения процесса полимеризации синтетической смолы и создания условий, благоприятствующих набуханию футеровки, в котел заливается варочная кислота и температура медленно (в течение 36 ч) поднимается до 80°С. После этого производят три-пять медленных варок, и котел можно сдавать в эксплуатацию.

Фурановые замазки дороги, но применение их гарантирует длительный срок работы футеровки без капитального ремонта и, по опыту отечественных заводов, обеспечивает надежную защиту кожуха котла при использовании кислоты с растворимыми основаниями.

Кроме фурановых, применяются фурфуролацетоновые и фенолформальдегидные смолы. При применении замазок на основе фенолформальдегидных смол типа «асплит» или «арзамит» кроме инертного наполнителя в смесь добавляют паратулоулсульфохлорид или бензолсульфокислоту, вызывающие ускоренную полимеризацию смолы. Фенолформальдегидные замазки более дороги и менее надежны, чем фурановые и фурфуролацетоновые.

Выполняя свое основное назначение — защиту стенок котла от коррозии, керамическая футеровка одновременно предохраняет котел от потерь тепла теплоотдачей. Поэтому футерованные котлы, как правило, не имеют наружной тепловой изоляции, которой приходится снабжать биметаллические котлы.

Потеря объема котла на керамическую футеровку составляет заметную величину, в связи с чем объем котла нетто равняется 85—93% от объема брутто.

Масса футеровки может быть определена по формуле

$$G = F\delta\gamma,$$

где  $F$  — поверхность котла,  $m^2$ ,  $\delta$  — толщина футеровки,  $m$ ,  $\gamma$  — плотность керамических материалов футеровки (можно принимать  $\gamma = 2,2 \text{ т/м}^3$ ).

Футеровочные материалы (за исключением угольнографитовых плиток) способны набухать в горячей варочной кислоте в результате проникновения ее в мелкие поры, пронизывающие керамику [9]. Набухание ведет к постепенному увеличению линейных размеров футеровочного слоя и к возникновению в нем вредных сжимающих напряжений, которые могут привести к разрушению футеровки. Для борьбы с этим явлением необходимо создавать в футеровке определенное предварительное напряжение, которое как бы сдерживается стальным кожухом котла. Этой цели служат медленные варки при пониженном давлении в первое время эксплуатации футеровки. По некоторым данным [10], можно считать желательным создание в футеровке предварительного сжимающего усилия порядка 20—25 МПа (200—250 кгс/см<sup>2</sup>). Для того чтобы в корпусе котла диаметром 5,5 м, при толщине кожуха 35 мм возникло напряжение около 25 МПа (250 кгс/см<sup>2</sup>), набухание или линейное расширение футеровки должно составить около 0,03%.

Лабораторией оборудования ВНИИБ [11] определены рекомендуемые для практики величины важнейших физико-механических показателей футеровочных материалов (табл. 45). По расчетам, эти показатели должны гарантировать надежную работу футеровки в течение 7—8 лет при рабочем

давлении в котле 0,79—0,98 МПа (8—10 кгс/см<sup>2</sup>) и применении сульфитных варочных растворов на растворимых основаниях с рН от 1,5 до 10

Таблица 45

Показатели	Бетон	Подкладочный слой плиток	Вязущий раствор (замаска)
Химическая стойкость, %	—	98,9	99,8
Предел прочности МПа			
на сжатие	60—65	80—100	100—130
на изгиб	—	15—20	25—30
на растяжение	—	70—80	12—14
Модуль упругости, МПа	(2,2—2,3) 10 <sup>4</sup>	(2,4—2,6) 10 <sup>4</sup>	(1,0—1,2) 10 <sup>4</sup>
Коэффициент температурного расширения, 1/°С	(11—12) 10 <sup>-6</sup>	(7,5—8,0) 10 <sup>-6</sup>	(12—20) 10 <sup>-6</sup>
Коэффициент теплопроводности Вт/(м °С)	1,28—1,74	1,16—1,28	0,87—0,93
Коэффициент набухания, %	0,2	0,05—0,07	0,5—1,0

Продолжение

Показатели	Наружный слой плиток	
	угольных	керамических
Химическая стойкость, %	99,9	98,8
Предел прочности МПа		
на сжатие	45—50	80—100
на изгиб	22—25	15—20
на растяжение	8,5—10	70—80
Модуль упругости, МПа	(0,75—0,8) 10 <sup>4</sup>	(2,4—2,6) 10 <sup>4</sup>
Коэффициент температурного расширения, 1/°С	(3,0—3,5) 10 <sup>-6</sup>	(5,5—6,0) 10 <sup>-6</sup>
Коэффициент теплопроводности Вт/(м °С)	34,89—40,70	1,16—1,74
Коэффициент набухания, %	0,05	0,05—0,06

#### 6.1.4. Установки для принудительной циркуляции

Современные устройства для принудительной циркуляции варочного раствора в котле могут быть разделены на две основные группы с прямым обогревом (пар вводится непосредственно в котел) и с непрямым обогревом (циркулирующий варочный раствор нагревается в поверхностных подогревателях)

На рис 131 показана одна из систем принудительной циркуляции с прямым обогревом. Щелок забирается из верхней части котла через перфорированную кольцевую трубу овального сечения, установленную у основания верхнего конуса, и подается в нижнюю горловину котла. Циркуляционные трубы расположены снаружи котла и легко доступны для осмотра и ремонта

На рис 132 представлена несколько иная система циркуляции с прямым обогревом — так называемая циркуляция типа Лурги [12]. Насос 1 через кольцевую сетку 2 забирает щелок из верхней части котла и по напорной трубе 3 нагнетает его в нижнюю часть. Циркуляционные трубы расположены внутри котла, что позволяет делать их тонкостенными, так как давление

внутри и снаружи труб в этом случае практически одинаково. Другое отличие этой системы от предыдущей заключается в дополнительном устройстве для инъекции газа из верхнего конуса котла: в напорную часть циркуляционной трубы введен

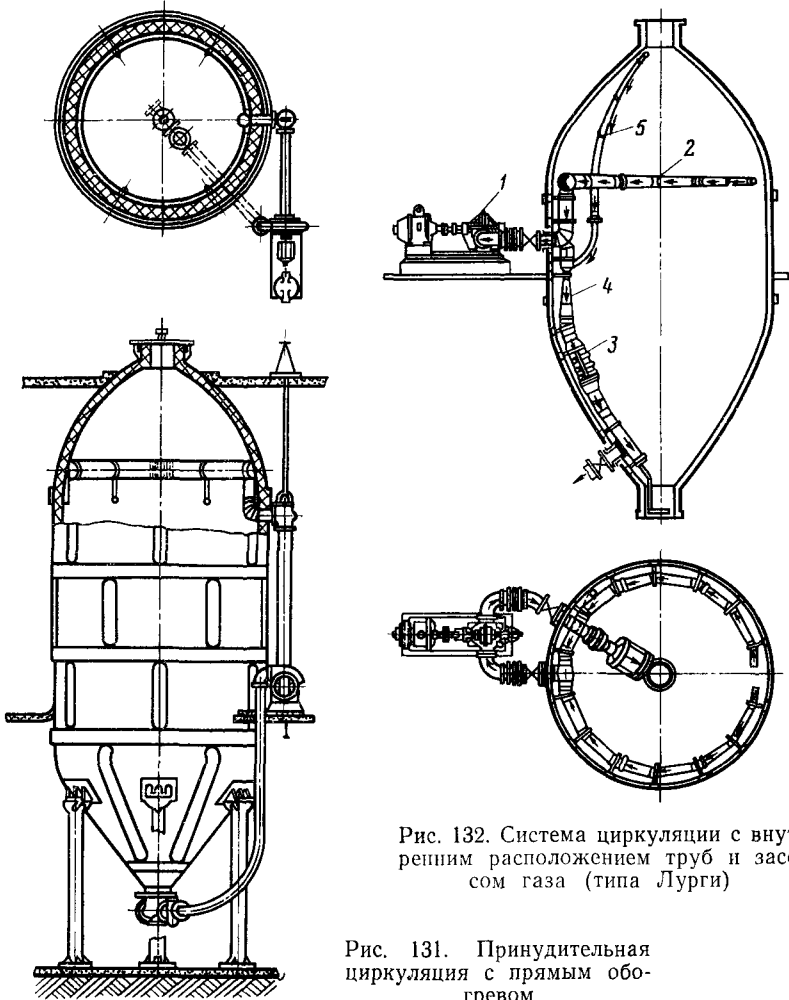


Рис. 132. Система циркуляции с внутренним расположением труб и засосом газа (типа Лурги)

Рис. 131. Принудительная циркуляция с прямым обогревом

инжектор 4, засасывающий сернистый газ по трубе 5 и вместе с кислотой подающий его в нижний конус котла. Пар для нагрева содержимого котла вводится через трехсекционный пароструйный аппарат также в напорный трубопровод для кислоты.

Количество перекачиваемой жидкости (подача насоса) составляет  $16 \text{ м}^3/\text{мин}$  для котла объемом  $280 \text{ м}^3$  и  $9 \text{ м}^3/\text{мин}$  для котла объемом  $130 \text{ м}^3$ . Если принять во внимание, что общий объем жидкости в котле составляет



примерно  $0,65 \text{ м}^3$  на каждый кубический метр объема котла, оказывается, что за 1 ч содержащийся в котле щелок проходит через систему циркуляции 5—6 раз. Диаметр отверстий заборной кольцевой сетки обычно около 5 мм.

Схема одной из систем принудительной циркуляции с непрямым обогревом показана на рис. 133; это так называемая циркуляция типа Бробека [13]. Жидкость из котла отбирают через всасывающую кольцевую сетку 1, расположенную в месте перехода цилиндрической части котла в нижний конус. Насос 2 прогоняет щелок через поверхностный подогреватель 3, после чего нагретая жидкость по внутренней напорной трубе 4 вновь поступает в верхнюю часть котла. К нижней горловине котла устроен добавочный трубопровод 5, по которому часть засосанной через кольцевую сетку кислоты возвращается в нижнюю часть котла, минуя подогреватель. Температура в нижнем конусе котла вследствие этого на  $1\text{--}2^\circ \text{C}$  ниже, чем в верхней части, что несколько компенсирует влияние повышенной концентрации  $\text{SO}_2$  в нижней части котла.

Мощность циркуляционного насоса весьма значительна и составляет, например, для котла объемом  $280 \text{ м}^3\text{--}75 \text{ кВт}$ , при производительности  $14 \text{ м}^3/\text{мин}$  и напоре 12 м, а для котла объемом  $130 \text{ м}^3$  соответственно  $35 \text{ кВт}$  при производительности  $6,5 \text{ м}^3/\text{мин}$  и напоре 10 м. При указанной производительности кратность циркуляции щелока через подогреватель

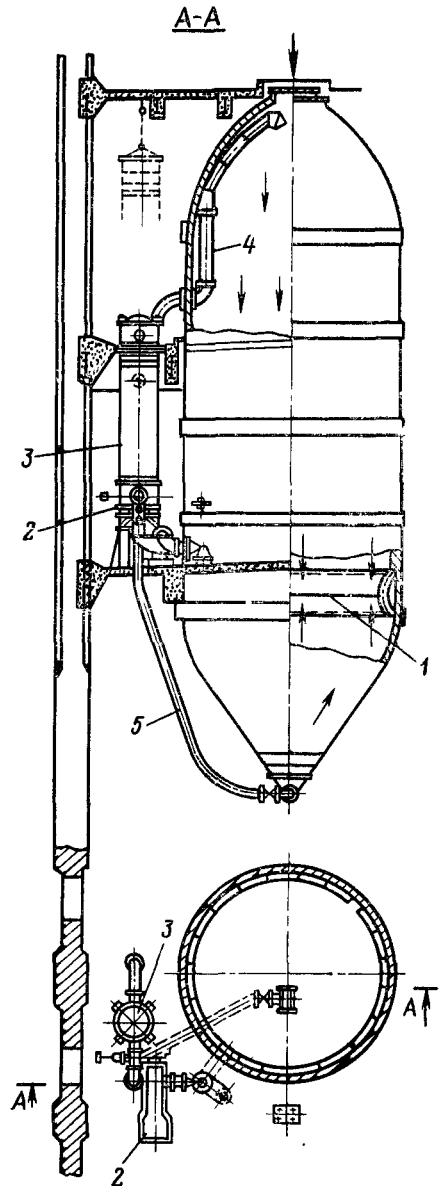


Рис. 133. Система принудительной циркуляции с непрямым обогревом (типа Бробека)

составит примерно 4,5—6 раз в час. Поверхность подогревателя для котла объемом 280 м<sup>3</sup> равна 55 м<sup>2</sup>, или 0,2 м<sup>2</sup> на 1 м<sup>3</sup> емкости котла.

Вследствие способности сульфитной кислоты на кальциевом основании легко выделять при нагревании нерастворимые соли уделено особое внимание конструкции подогревателя (рис. 134). Кислота циркулирует в узком кольцевом пространстве шириной

8 мм между стенками вставленных одна в другую трубок, обогреваемых снаружи и изнутри паром. Большая скорость щелока (5—6 м/с) препятствует осаждению и закреплению на стенках выделяющихся из кислоты кальциевых соединений и предохраняет таким образом стенки трубок от загипсовывания. Опыт работы этих подогревателей на отечественных заводах, однако, себя не оправдал: гипсация при работе с кислотой на кальциевом основании оказывается значительной, а чистка двойных трубок практически невозможна.

Несколько более надежны подогреватели в виде трубчатых колонок, позволяющие производить их периодическую чистку [14].

С учетом современного направления техники и тенденции к ускорению варки удельная площадь поверхности теплообменника должна быть принята равной 0,3—0,5 м<sup>2</sup> на 1 м<sup>3</sup> объема котла. Например, по проекту ЦНИИбуммаша для биметаллического котла вместимостью 320 м<sup>3</sup> (рис. 135) устанавливается двухходовый кожухотрубный подогреватель с площадью поверхности нагрева 125 м<sup>2</sup> и циркуляционный насос с подачей 24 м<sup>3</sup>/мин, обеспечи-

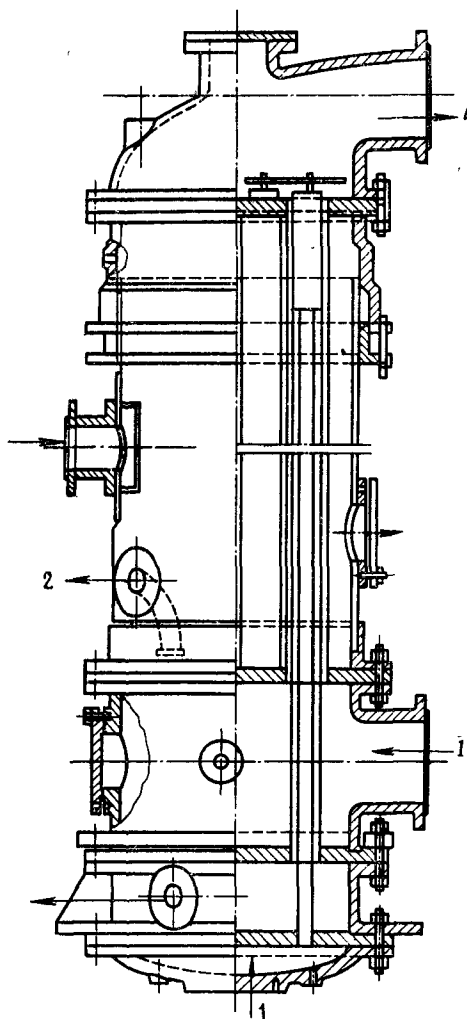


Рис. 134. Устройство трубчатого подогревателя типа Бробека:

1 — поступление пара; 2 — отвод конденсата;  
3 — поступление кислоты; 4 — выход подогре-  
той кислоты

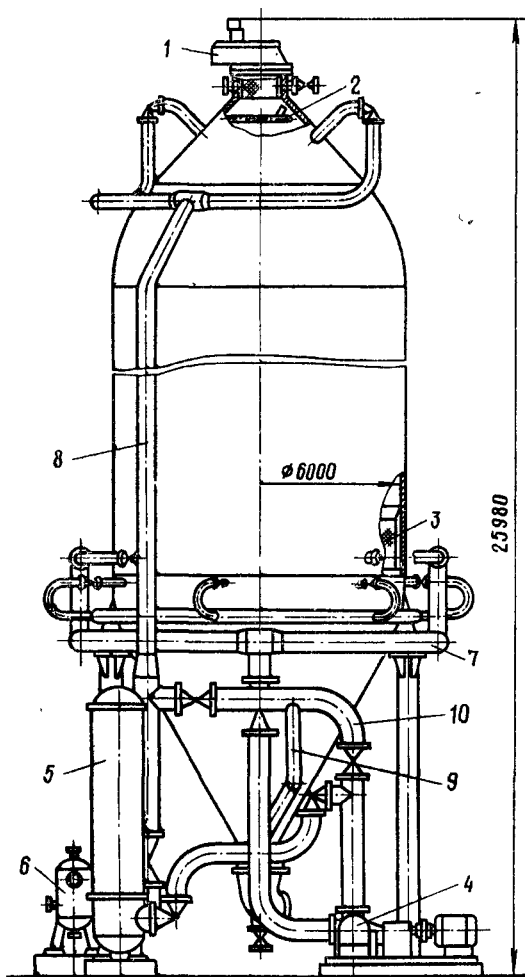


Рис. 135. Биметаллический варочный котел вместимостью 320 м<sup>3</sup> с установкой для принудительной циркуляции:

1 — автоматическая крышка; 2 — паровой уплотнитель щепы; 3 — заборная циркуляционная сетка; 4 — циркуляционный насос; 5 — кожухотрубный подогреватель; 6 — конденсатоотводчик; 7 — заборный полукольцевой трубопровод; 8 — подача нагретой кислоты в верхний конус; 9 — подвод кислоты в нижний конус; 10 — обводной трубопровод

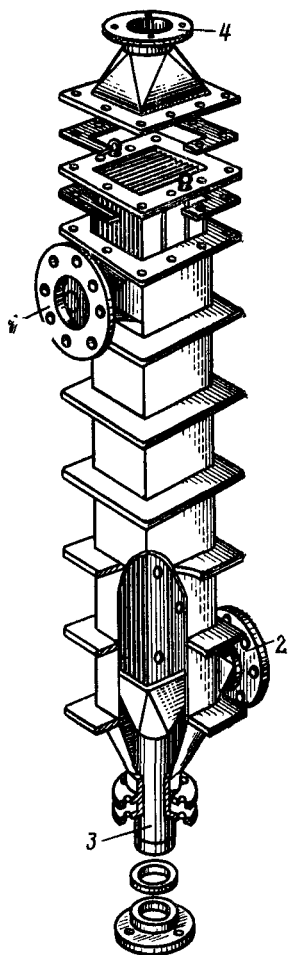


Рис. 136. Подогреватель шлока типа пластинчатого теплообменника Рамена

вающий 6-кратный оборот всего варочного раствора в котле в течение 1 ч. Для устранения гипсации трубок подогревателя при варке с кислотой на кальциевом основании предусмотрена возможность промывки отключенного подогревателя конденсатом пара. В этот период циркуляция жидкости в котле осуществляется по обводному трубопроводу.

Вместо трубчатых подогревателей на некоторых заводах в системах принудительной циркуляции установлены пластинчатые теплообменники. Пластинчатый теплообменник типа Рамена (рис. 136) имеет цельносварную конструкцию и изготавливается из нержавеющей стали. Пар входит через боковой верхний штуцер 1 и проходит между пластинами теплообменника сверху вниз; конденсат выпускается через нижний боковой штуцер 2. Щелок впускается через нижний центральный штуцер 3 в нижнюю головку, проходит между пластинами снизу вверх противотоком к пару и выпускается через центральный штуцер 4 в верхней головке. Для увеличения турбулентности потока щелока пластинам придают волнистую форму. Теплообменники с волнистыми пластинами при чистых поверхностях обеспечивают коэффициент теплопередачи около  $3500 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{С})$  против  $2300 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{С})$  у трубчатых.

К преимуществам систем с непрямым обогревом должны быть отнесены: отсутствие разбавления кислоты конденсатом пара, возможность использования пара низкого давления и возврата конденсата для питания паровых котлов, повышенную концентрацию отработанного щелока и более благоприятные условия распределения температур в объеме котла вследствие поступления подогретой вне котла жидкости. Одновременно с этим системы с непрямым обогревом несомненно сложнее и дороже и требуют более внимательного обслуживания вследствие образования осадков на трубках. Последние затруднения в значительной степени отпадают при работе на кислоте с растворимыми основаниями.

Что касается направления циркуляции, то наиболее рационально, по-видимому, располагать циркуляционную сетку внизу цилиндрической части котла с подачей части щелока в нижний конус, что уменьшает опасность присасывания массы к сетке и возникновение затруднений при опорожнении котла.

Принудительная циркуляция позволяет вести варку при большом уплотнении щепы со всеми преимуществами, связанными с этим методом работы.

### 6.1.5. Арматура котла

Снизу и сверху корпус котла оканчивается широкими отверстиями в виде горловин: верхняя горловина служит для загрузки котла щепой, нижняя — для удаления сваренной массы путем вымывки или выдувки. В старых конструкциях горловины часто

выполнялись как одно целое с корпусом котла, в более позднее время их стали делать съемными, присоединяемыми к верхнему и нижнему фланцам котла на болтах. У современных котлов съемные горловины выполнены целиком из кислотоупорной стали, в более ранних конструкциях — из обычной углеродистой стали с защитной футеровкой. Верхняя горловина снабжается боковыми штуцерами для отвода из котла сдувочных газов и иногда для подвода пара к паровому уплотнителю щепы и воды для промывки массы. Нижняя горловина имеет штуцер для подвода пара, для ввода в котел кислоты и иногда для отвода щелока. В цилиндрической части котла располагаются контрольные штуцера, в нижнем конусе — паровые штуцера, в верхнем — штуцер для боковой жидкостной отдувки. Кроме того, если котел снабжен принудительной циркуляцией, на котле имеются циркуляционные штуцера для засоса и подвода циркулирующего щелока. Все отверстия в теле котла должны быть надлежащим образом защищены от разъедающего действия кислоты специальной арматурой из кислотоупорного металла.

На рис. 137 изображен котел, снабженный устройством для принудительной циркуляции с непрямым обогревом, с примерным расположением на нем арматуры. Цифрой 1 обозначен сдувочный штуцер с присоединенными к нему двумя сдувочными линиями и отводом для установки манометра. Штуцер 2 служит для ввода в котел воды, промывных вод и пара для продувки сдувочной сетки, штуцер 3 — для отвода из котла воздуха при загрузке щепы. Штуцер 4 предназначен для отвода из котла избыточной жидкости, штуцер 5 — для ввода циркулирующей кислоты. Штуцера 6 предусмотрены для установки контрольных приборов и отбора проб кислоты во время варки. Через штуцера 7, расположенные в нижнем конусе, в котел может быть подан пар для прямого обогрева в дополнение к непрямому обогреву в теплообменнике. Подача пара предусмотрена также через штуцер, расположенный в центре вымывного колена, присоединенного к фланцу нижней горловины. Штуцер 8 предназначен для забора циркулирующей кислоты. Через этот же штуцер производится закачка кислоты и через него же из котла может быть спущен щелок по окончании варки. Штуцера 9 и 10, устроенные в вымывном колене, служат для ввода циркулирующей кислоты в котел и для подачи воды и оборотного щелока при промывке массы в котле. Цифрой 11 обозначена вымывная труба, 12 — задвижка на этой трубе и 13 — заглушка для чистки. Все штуцера защищены кислотоупорными вкладышами, заделанными в футеровку.

На рис. 138 показано устройство верхней горловины футерованного варочного котла объемом 280 м<sup>3</sup>. Верхний фланец корпуса котла, а также нижний и верхний фланцы защищены накладными кольцами из кислотоупорной стали, снабженными ребрами жесткости. Кольца ставят на клингеритовой прокладке

и прочно привинчивают шурупами к фланцам корпуса котла и горловины. Для защиты стенок стального сдувочного штуцера в него вставлен кислотоупорный штуцер, имеющий форму трубки с фланцем на конце, которым он крепится шурупами к фланцу стального штуцера. Кольцевое пространство между стенками штуцеров затрамбовывают кислотоупорной замазкой или заливают жидким цементным раствором. Для предохра-

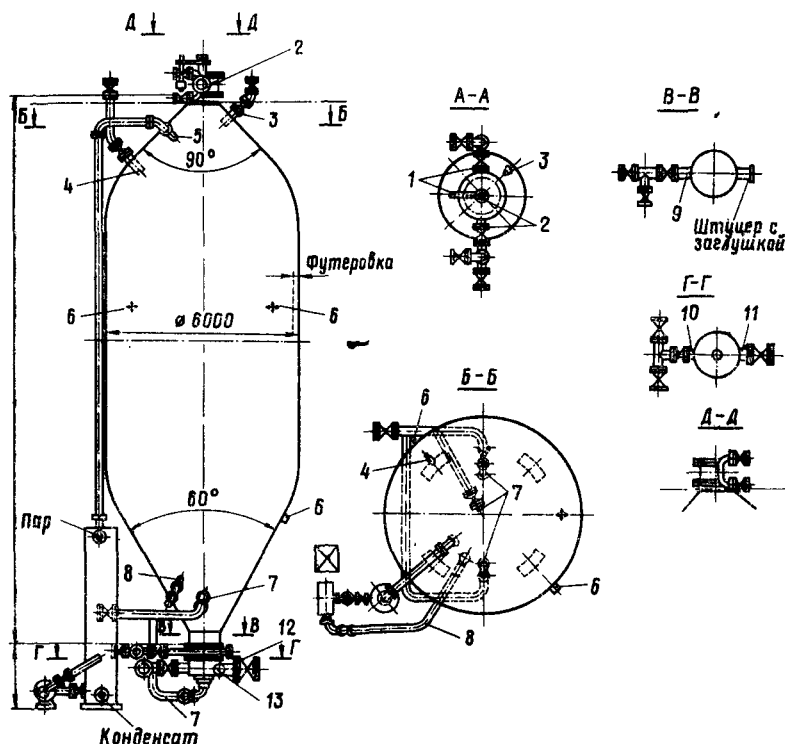


Рис. 137. Расположение арматуры на варочном котле, снабженном принудительной циркуляцией с непрямым обогревом

ния штуцера и присоединяемого к нему сдувочного трубопровода от забивания увлекаемой сдувками массой или щепой в горловину вставлена цилиндрическая сдувочная сетка из кислотоупорной стали с отверстиями диаметром около 5 мм; сетка установлена таким образом, что между ней и стенками горловины образуется кольцевое пространство шириной 50 мм. Для периодической продувки сита к сдувочному штуцеру присоединяют паровую линию.

Отверстие верхней горловины котла во время варки закрывают плоской стальной крышкой, которая крепится к фланцу

котла откидными болтами. Поверхность крышки, обращенная к котлу, защищена шайбой из кислотостойкой бронзы или стали, привернутой шурупами. Крышку ставят на прокладке из нескольких смоченных водой листов целлюлозы и прижимают к фланцу котла болтами, затягиваемыми ключом на длинной рукоятке.

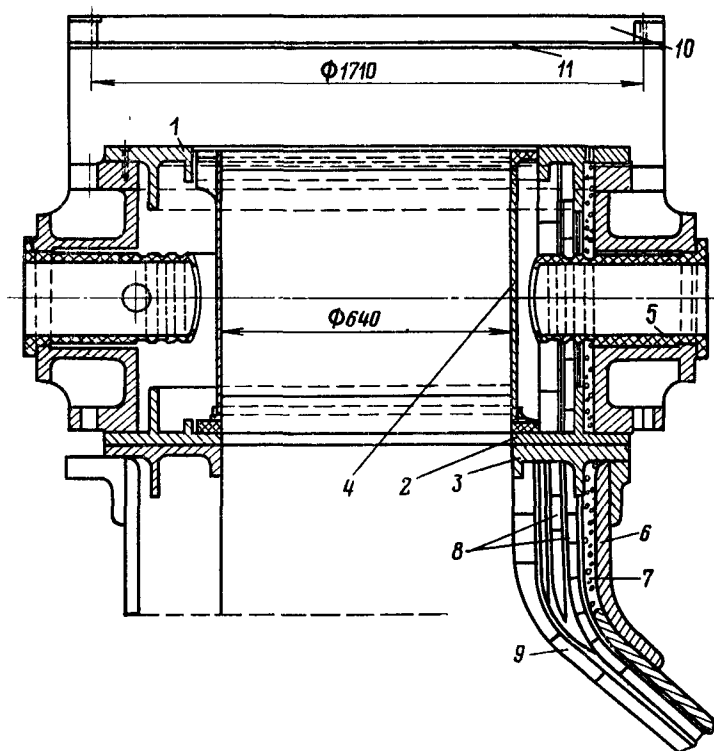


Рис. 138. Верхняя горловина футерованного варочного котла объемом 280 м<sup>3</sup>:

1 — защитное кольцо верхнего фланца горловины; 2 — защитное кольцо нижнего фланца; 3 — защитное кольцо фланца корпуса; 4 — сдувочная сетка; 5 — вставной защитный штуцер; 6 — стенка котла; 7 — бетон; 8 — плитки толщиной 20 мм; 9 — плитки толщиной 50 мм; 10 — крышка котла; 11 — защитная шайба

Обычно толщина крышки составляет 50—60 мм, а масса ее 500—600 кг; для подъема и опускания крышки устраивают специальное подъемное приспособление. Чаще всего крышку подвешивают к центральному стержню, пропущенному через втулку поворотного кронштейна. Стержень на свободном конце снабжен винтовой нарезкой. Это позволяет поднимать или опускать крышку, вращая соединенную со штурвалом гайку.

Приподняв крышку, можно простым поворотом кронштейна отвести ее в сторону.

Открывание и закрывание крышки с разбалчиванием и забалчиванием вручную большого количества болтов представ-

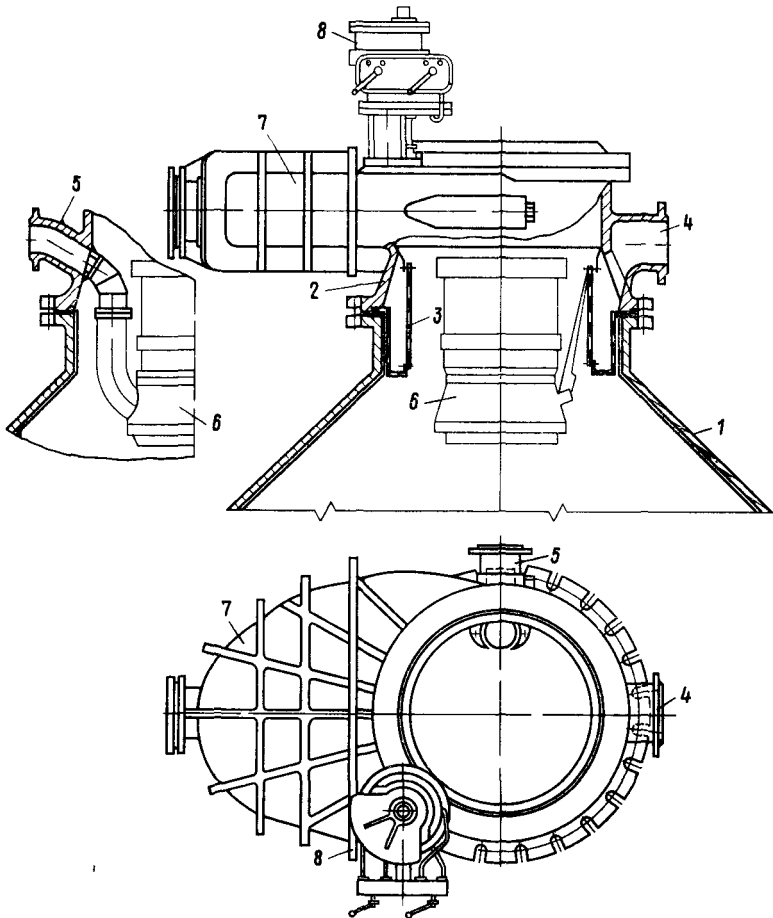


Рис 139 Верхняя горловина биметаллического сварного котла с автоматической крышкой

1 — корпус котла, 2 — верхняя горловина; 3 — сдувочная сетка, 4 — сдувочный штуцер, 5 — штуцер для подвода пара к уплотнителю, 6 — стационарный паровой уплотнитель для щепы, 7 — карман автоматической крышки, 8 — приводной электродвигатель

ляет собой тяжелую работу. Поэтому в новых конструкциях варочные котлы снабжаются так называемой байонетной, автоматически закрывающейся крышкой без болтов, типа горизонтальной задвижки с гидравлическим или электрическим приводом. На рис. 139 показано устройство верхней горловины



биметаллического сварного котла объемом 160 м<sup>3</sup> с автоматической байонетной крышкой, снабженной электроприводом для закрывания и открывания. Крышка вращается вокруг вертикального бокового стержня, получающего движение от небольшого электродвигателя с кнопочным управлением через редуктор. В открытом положении задвижка убирается в боковой карман, кожух которого усилен ребрами жесткости.

В самое последнее время верхние крышки варочных котлов начинают заменять полушаровыми клапанами большого диаметра, устанавливаемыми в соединительном патрубке между верхней горловиной варочного котла и нижним отверстием бункера для щепы. Запорный клапан представляет собой полушару, при повороте его в вертикальное положение щепы свободно поступает в котел. Во время открывания и закрывания между клапаном и уплотнительным кольцом сохраняется небольшая зазор, что облегчает поворот клапана, который производится с помощью гидравлического сервомотора с кнопочным управлением.

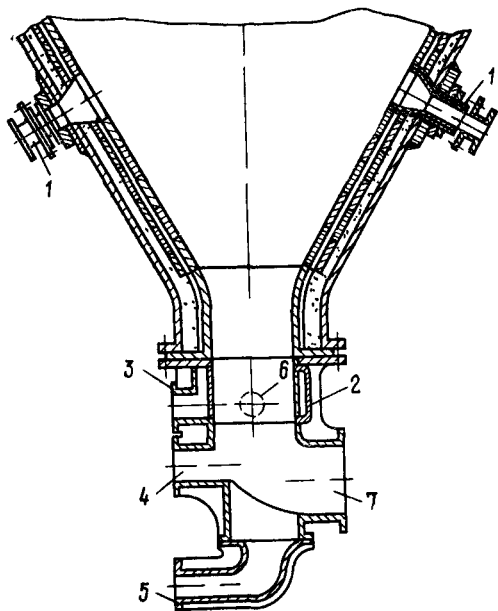


Рис 140 Устройство нижней горловины котла с вымывным коленом

1 — паровые штуцера в нижнем конусе котла, 2 — нижняя горловина, 3 — штуцер для ввода кислоты, 4 и 5 — паровые штуцера, 6 — штуцер для отвода щелока, 7 — вымывное колено

На рис. 140 показано устройство нижней горловины котла, опоражниваемого по способу вымывки. Фланец корпуса котла и футеровка защищены кислотоупорным кольцом с высоким ребром, поддерживающим внутренний слой бетона, заполняющего пространство между ребром кольца и стенкой котла. Для вымывки сваренной массы к нижнему фланцу котла, защищенному кольцом, присоединено на болтах фасонное колено литой конструкции из кислотоупорной стали. Колено снабжено тремя штуцерами: для ввода кислоты, для отвода щелоков и промывных вод и для подачи пара. К широкому выходному отверстию вымывного колена присоединяют трубу, по которой масса после окончания варки вымывается в счежу. Диаметр этой трубы

обычно составляет 300—400 мм; в прежнее время она изготовлялась из листовой красной меди, в настоящее время ее делают из нержавеющей стали и для уменьшения опасности разрыва оплетают снаружи толстой проволокой. Описанное устройство нижней горловины пригодно также при опорожнении котла выдувкой.

Для отключения котла на период варки от выпускной трубы на ней устанавливают запорное приспособление — так называемый вымывной или выдувной шибер. К числу распространенных конструкций относится запорная задвижка с гидравлическим приводом. Подъем и опускание языка задвижки осуществляется передвижением связанного с ним поршня гидравлического цилиндра. В нижней части корпуса задвижки предусмотрен легко открывающийся лаз для чистки.

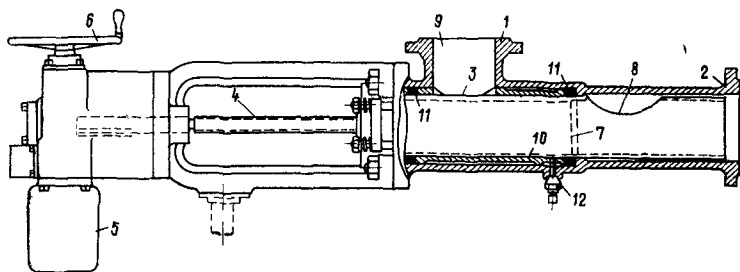


Рис. 141. Выдувной клапан плунжерного типа с электроприводом

На рис. 141 изображен выдувной клапан, отключающим органом которого является полый плунжер, плотно пригнанный к стенкам окружающего его цилиндра. Фланец 1 присоединяется к нижней горловине котла, фланец 2 — к выдувному трубопроводу. Полый плунжер 3, передвигающийся внутри цилиндра, насажен на винтовой шток 4, имеющий привод от небольшого электродвигателя 5. Шток может иметь также гидравлический привод, а в случае необходимости можно пользоваться ручным маховичком 6. Плунжер выполнен в виде полый трубы из нержавеющей стали, причем половина этой трубы закрыта внутренней перегородкой 7, а другая половина открыта в сторону выдувного трубопровода и в ней имеется входное отверстие 8. Во время выдувки котла плунжер сдвигается с помощью винтового штока налево до тех пор, пока это отверстие не совпадет с проходным отверстием патрубка 9, присоединенного к нижней горловине котла. Стенки левой половины клапана защищены внутренней втулкой 10 из кислотоупорной стали, точно прилегающей к плунжеру. Уплотнительные кольца 11 изготовлены из нескольких стальных колец, между которыми заложены прокладки из асбеста. Стопорный винт 12 удерживает от вращения втулку 10 во время движения плунжера.

Конструкция контрольного штуцера, устанавливаемого в цилиндрической части котла (у больших котлов по высоте располагаются обычно два контрольных штуцера), изображена на рис. 142. В приваренный к стенке котла стальной штуцер вставлен фасонный защитный штуцер из кислотоупорной стали,

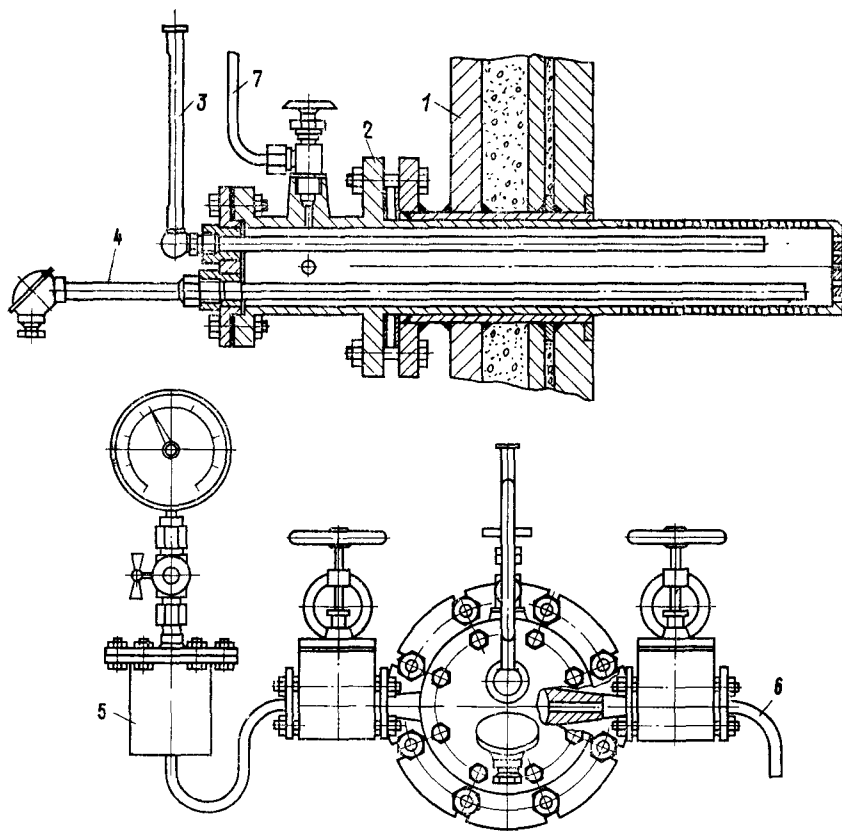


Рис. 142. Устройство контрольного штуцера:

1 — стенка котла; 2 — вставной штуцер; 3 — угловой ртутный термометр; 4 — дистанционный термометр сопротивления; 5 — разделительный сосуд; 6 — трубка с краником для отбора проб кислоты; 7 — трубка к дистанционному манометру

концевая часть которого перфорирована большим числом отверстий диаметром около 8 мм. Внутри вставного штуцера расположены две трубки, в одну из которых вводится хвостовой патрон датчика дистанционного термометра сопротивления, в другую — капилляр углового ртутного термометра. Внутреннее пространство контрольного штуцера через запорные вентили сообщается с одной стороны через разделительный сосуд с по-

казывающим манометром, с другой — с отводной трубкой для взятия проб кислоты. Во избежание загипсовывания запорный краник оставляют в течение варки приоткрытым, и кислота непрерывно вытекает из котла, что в известной степени обеспечивает правильность анализов и показаний термометров. Чтобы избежать улетучивания  $\text{SO}_2$ , вытекающую кислоту охлаждают в змеевиком холодильнике. Кроме показывающего пружинного манометра предусмотрена установка дистанционного самопишущего манометра.

Для присоединения и отключения варочного котла от обслуживающих его трубопроводов и паропроводов служат вентили различного типа — прямые и угловые, с горизонтальным и наклонным седлом, шаровые и пробковые краны и т. п.

Вся арматура котла, наружная и внутренняя, соприкасающаяся с кислотой, выполняется из кислотоупорных материалов. Ранее в целлюлозном производстве применялись твердый свинец, кислотоупорная фосфористая бронза, отчасти красная медь; в настоящее время пользуются исключительно нержавеющими и кислотоупорными сталями специальных марок. Основными легирующими присадками в этих сталях служат хром и никель; характерным для кислотоупорной стали является малое содержание углерода. Кислотостойкие хромоникелевые стали содержат обычно от 18 до 20% Cr, от 7 до 12% Ni и от 0,07 до 0,3% C; они легко куются, свариваются, но не закаляются. Добавка 3—4% молибдена в сильной степени повышает кислотостойкость. Широкое применение нашли стали с 28% Cr, 10% Ni и 3% Mo для литых изделий и с 27% Cr, 4,5% Ni и 1,5% Mo для бесшовных труб.

Из отечественных кислотоупорных сталей наиболее пригодными для сульфитцеллюлозного производства являются стали X18H12M2T и X18H12M3T, содержащие 18—19% Cr, 11—14% Ni, 2—4% Mo, 0,3—0,6% Ti, 0,12% C, 0,8 Si, 2% Mn, не более 0,03% S и не более 0,035% P. Эти же стали применяются для изготовления кислотоупорных трубопроводов — сдвучных, циркуляционных, кислотных, щелочных и др.

## 6.2. НАПОЛНЕНИЕ КОТЛА ЩЕПОЙ И КИСЛОТОЙ

### 6.2.1. Устройство бункеров для щепы

Процесс варки начинается с наполнения котла щепой. Древесный отдел работает непрерывно (или две смены в сутки), а котлы загружаются периодически, причем одновременно на это требуются большие массы щепы. Поэтому щепу приходится накапливать в запасных бункерах или силосах.

Бункера для щепы чаще всего размещаются сверху, над варочными котлами. Над каждым котлом располагается отдельный бункер или, реже, устраивается один общий бункер в виде сплошного желоба. Чтобы щепы хватило на полную загрузку котла, объем бункера над котлом должен быть по меньшей мере равен объему котла, обычно же объем его в 1,5—2 раза больше. Материалом для сооружения бункера служит дерево, листовая сталь и чаще всего железобетон. В последнем случае располагаемые над котлами бункера связывают в одну общую конструкцию с железобетонным каркасом здания варочного отдела. На рис. 143 для примера показаны в попереч-

ном разрезе железобетонные бункера трех типов. Во всех случаях бункер заканчивается опрокинутой вниз четырехгранной пирамидальной воронкой с квадратным отверстием, приходящимся над верхней горловиной котла. Отверстие закрывается раздвижными дверками, открываемыми с помощью приспособления, состоящего из зубчатой рейки, шестерни и ручного штурвала или другого подобного устройства.

Чтобы щепа не застревала в бункере, угол наклона стенок его к горизонту должен быть достаточно крутым, не менее  $55^\circ$ . Тем не менее щепы, особенно очень влажная, мерзлая или плохо отсортированная, легко застревает в бункере, образуя арки и

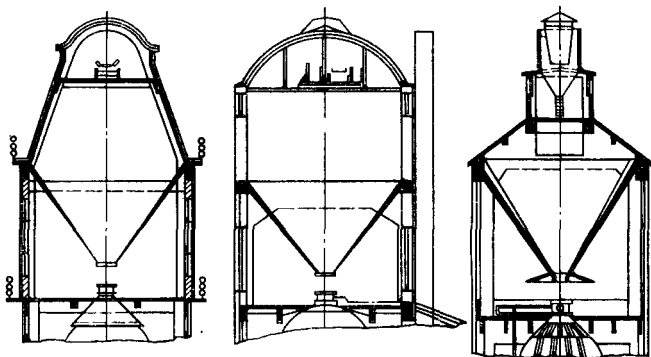


Рис. 143. Бункера для щепы разных типов

мосты, что иногда надолго задерживает загрузку котла. Для встряхивания застрявшей или слежавшейся щепы в бункер подводят пар или сжатый воздух, а иногда устраивают особые приспособления. Весьма эффективным является устройство, при котором нижняя часть бункера заканчивается не связанной с его стенками воронкой из стальных листов. На стенке воронки укрепляют небольшой закрытый электродвигатель, на конце вала которого насажен эксцентрик, ударяющий по стенкам воронки и вызывающий их вибрацию, что предотвращает застревание щепы.

Вдоль бункеров, в находящейся над ними бункерной галерее, размещаются один или два ленточных или скребковых транспортера со сбрасывающими тележками для подачи щепы в любую из бункеров.

Вместо бункеров, расположенных над котлами, иногда устраивают наземные склады для щепы, обычно рассчитанные на большой запас. В этом случае щепы в котлы загружается непосредственно с транспортера, расположенного над горловинами варочных котлов и соединенного с наклонным транспортером или элеватором, подающим щепу из помещения склада. Произ-

водительность всех этих транспортных устройств должна быть достаточно большой, чтобы котел мог быть загружен за положенное время (30—40 мин).

На рис. 144 изображен схематический разрез складского бункера легкой железобетонной конструкции [15, с. 141]. Бункер разделен продольной вертикальной перегородкой, на кото-

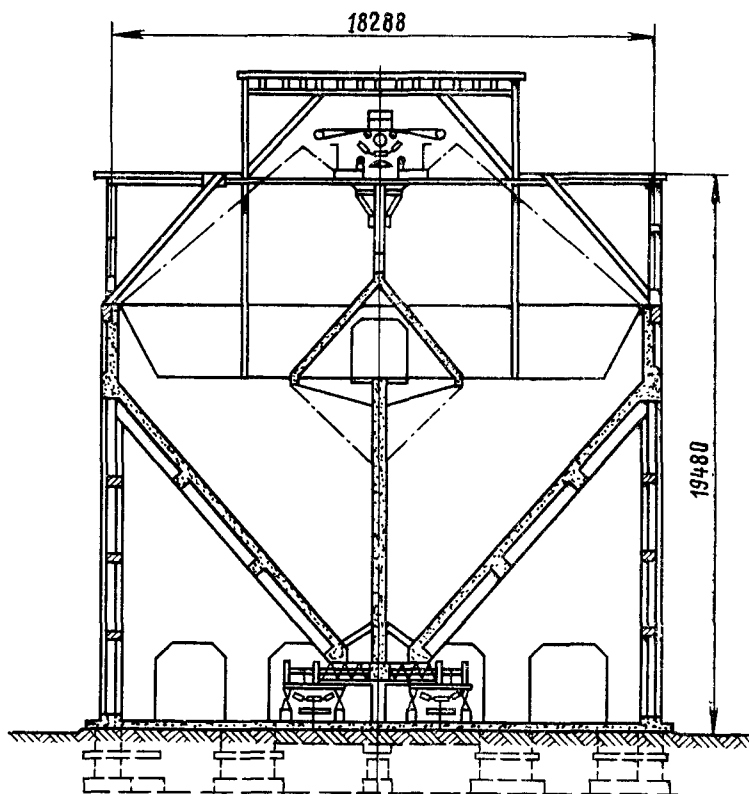


Рис. 144. Поперечный разрез наземного бункера для щепы с разделительной стенкой

рой не может закрепиться арка из щепы. Предусмотренная вдоль оси бункера крышеобразная перегородка уменьшает давление щепы на стенки. Внутри бункера создается не заполненной щепой туннель, в котором может быть устроен помост для прохода с целью наблюдения за укладкой щепы. В наземный бункер щепы из древесного отдела подается транспортером, расположенным в верхней галерее, разгружается бункер через нижние отверстия, оборудованные двусторонними шнековыми питателями, перемещаемыми на тележке вдоль бункера к лю-

бому отверстию и выбрасывающими щепу на транспортеры, проложенные под бункером.

Встречаются также наземные бункера в виде высоких железобетонных башен диаметром 10—15 м и высотой до 25 м, заканчивающихся внизу конусом и оборудованных необходимыми транспортерами для загрузки и выгрузки [16, с.113]. Пускаются в ход питатели и системы транспортеров обычно с помощью кнопочного устройства из варочного отдела, что позволяет легко регулировать подачу щепы в котел.

### 6.2.2. Наполнение котла щепой

Перед засыпкой щепы из бункера в котел, чтобы щепка не разбрасывалась, к отверстию бункера подвешивают либо вставляют в горловину котла широкую воронку. На новых предприятиях к нижнему отверстию бункера прикрепляют телескопическую трубу, опускаемую при загрузке щепы в отверстие горловины, а в случае оборудования котла шаровым клапаном вместо верхней крышки соединительный патрубок между бункером и горловиной котла полностью гарантирует от разбрасывания щепы.

В зависимости от объема котла, естественная загрузка щепы продлжается от 20 до 40 мин. Однако продолжительность загрузки нередко возрастает до 1,5—2 ч, если для борьбы с застреванием щепы не приняты надлежащие меры. Для отвода воздуха, вытесняемого из котла поступающей щепой, во время загрузки держат открытым воздушный вентиль, устроенный в верхнем конусе или присоединенный к одному из сдувочных штуцеров. Падая в котел при естественной загрузке относительно неширокой струей, щепка располагается в котле конусом соответственно углу естественного откоса и более плотно укладывается в центре котла.

Количество загруженной в котел щепы имеет исключительно важное значение, так как от этого зависит количество сваренной за одну варку целлюлозы, или, как говорят, выход целлюлозы из котла. При естественной засыпке щепы объем котла используется всего на 33—37%, другими словами, в 1 м<sup>3</sup> объема котла при свободной загрузке помещается от 0,33 до 0,37 м<sup>3</sup> плотной древесины. Если принять среднюю объемную степень наполнения 0,35 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> котла и среднюю плотность еловой древесины в абсолютно сухом состоянии 0,43, то при влажности балансов, например, 25% на 1 м<sup>3</sup> объема котла придется (см. табл. 3 в главе 2)  $391 \cdot 0,35 = 137$  кг абсолютно сухой древесины. Эта величина называется степенью массового наполнения котла.

Объемная степень наполнения котла зависит от качества щепы, тщательности укладки, влажности древесины и объема котла. Неравномерная щепка с неровными смятыми краями, как например технологическая щепка из лесопильных отходов,

ложится в котле более рыхло; при прочих равных условиях степень загрузки щепы из лесопильных отходов на 5—10% меньше, чем щепы из балансов. С повышением влажности щепы степень наполнения возрастает.

Принято считать, что увеличение влажности щепы на 1% увеличивает степень наполнения котла на 0,4%. В большом котле плотность загрузки больше, чем в малом: считают, что на каждые 10 м<sup>3</sup> увеличения объема котла объемная степень наполнения возрастает на 0,3%. Несомненно, однако, что на степень наполнения в большей степени, чем объем котла, оказывает влияние его форма: в высоких сигарообразных котлах щепы укладывается плотнее.

Недостаточное использование объема котла при естественной загрузке уже давно заставило искать способы повышения степени наполнения котла щепой. Старейшим из них является пропарка щепы. Сущность этого способа заключается в том, что в загруженный щепой котел сверху или снизу подается пар, струя которого встряхивает щепу и заставляет ее ложиться плотнее. В результате в верхнем конусе образуется свободное пространство, которое дополнительно засыпают щепой. Обычная продолжительность пропарки 20—40 мин, а возможное увеличение степени наполнения котла около 5—10%. В настоящее время на многих заводах пропарка применяется не для уплотнения щепы, а как один из эффективных способов удаления воздуха из щепы, что имеет самостоятельное значение. Для более же существенного увеличения степени загрузки, а следовательно, и выхода целлюлозы из котла применяют специальные уплотнители щепы разных систем.

На рис. 145 изображена схема устройства воздушного уплотнителя щепы типа Фреска; уплотнитель работает по принципу уплотнения щепы струей воздуха, нагнетаемого под давлением с помощью вентилятора. Щепу из бункера направляют в котел по вставленной в горловине трубе с установленным внизу распределительным конусом. Нагнетаемый вентилятором воздух подхватывает щепу, с силой вдувает ее в котел и раскидывает веером по всему сечению. Одновременно тот же вентилятор отсасывает воздух из котла по кольцевому зазору между загрузочной трубой и стенками горловины. Вследствие этого в котле создается некоторое разрежение, что еще более увеличивает живую силу падения щепы. Аппарат устанавливается на тележке, передвигаемой по рельсам, что дает возможность обслуживать одним и тем же уплотнителем несколько котлов. По данным практики, применение воздушного уплотнителя увеличивает степень наполнения котла по сравнению с естественной загрузкой щепы на 25 и даже 30%.

Для котла объемом 180 м<sup>3</sup> требуется вентилятор, подающий 260 м<sup>3</sup> воздуха в минуту при давлении 8,8 кПа с электродвигателем мощностью 70 кВт, а для котла объемом 280 м<sup>3</sup> мощность электродвигателя возрастает до 110 кВт. Давление воздуха в напорном трубопроводе во время загрузки щепы колеблется от 735 до 784 Па, а разрежение во всасывающей трубе



вентилятора — от 2,4 до 2,9 кПа. Продолжительность загрузки щепы с воздушным уплотнением зависит от заданной степени уплотнения и составляет до 1 ч и более.

Наибольшего внимания заслуживают широко применяемые паровые уплотнители щепы. В этом случае одновременно с уплотнением щепы за счет увеличения ее кинетической энергии под действием струи пара происходит пропаривание и прогрев щепы с частичным вытеснением из нее воздуха.

Уплотнитель типа Свенсона (рис. 146) состоит из широкого фланца 1 с резиновой или суконной подкладкой (этим фланцем аппарат ложится на фланец верхней горловины котла), направ-

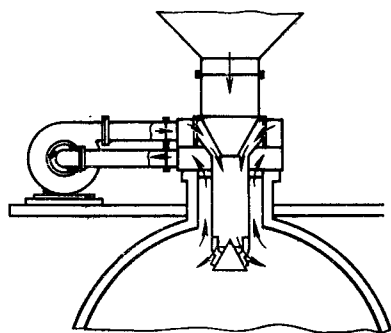


Рис. 145. Схема устройства воздушного уплотнителя

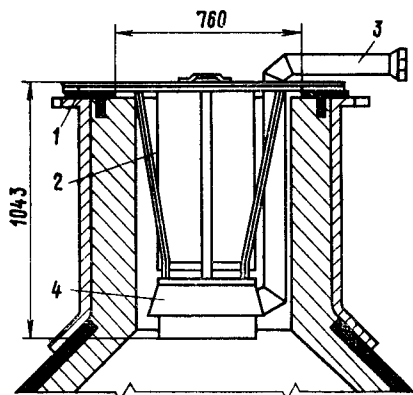


Рис. 146. Паровой уплотнитель типа Свенсона

ляющей трубы 2 диаметром 400 мм и расположенной под ней кольцевой паровой камерой 4, в которую подводится пар по расположенной сбоку трубе 3, изогнутой под углом. Из камеры пар вырывается через 20—24 сопла диаметром около 15 мм, равномерно распределенные по окружности и направленные под углом около  $22^\circ$  к вертикали. Под действием паровых струй щепка с силой разбрасывается по всему сечению котла. Необходимое давление пара — около 0,30—0,35 МПа, но можно применять пар и более высокого давления. По данным одного из заводов, степень наполнения при применении парового уплотнителя этого типа увеличивается на 30—35% по сравнению с естественной загрузкой при продолжительности всей операции около 1 ч (объем котла 330 м<sup>3</sup>). Удельный расход пара составляет 0,15—0,2 т/т целлюлозы. Нужно при этом иметь в виду, что лишь часть энергии пара превращается в кинетическую и используется для уплотнения щепы. Значительно большая часть тепловой энергии пара расходуется на повышение температуры щепы, которая, по наблюдениям, составляет после загрузки

в котле 75—80° С; за этот счет соответственно сокращается расход тепла на нагрев щепы при варке.

Воздух из котла при загрузке щепы с паровым уплотнителем отводится либо через воздушный штуцер, имеющийся на верхней горловине, либо через один из приспособленных для этой цели верхних штуцеров.

Переносные паровые уплотнители требуют значительного времени на их установку в котле и вынимание по окончании загрузки. С целью сэкономить это время на современных предприятиях применяют стационарные паровые уплотнители (см. рис. 139), установленные в верхней горловине котла и оставляемые в таком положении и на время варки. Естественно, что в этом случае уплотнитель должен быть выполнен из кислотоупорных труб.

Максимально возможная степень наполнения котла щепой точно не установлена. По-видимому, она может приближаться к 0,5 м<sup>3</sup> древесины на 1 м<sup>3</sup> котла, что для ели будет приблизительно соответствовать массовой степени наполнения 200—210 кг абсолютно сухой древесины на 1 м<sup>3</sup> котла. При столь высокой степени уплотнения становится, однако, затруднительной циркуляция жидкости в котле. Сильное уплотнение щепы вызывает также трудности при опорожнении котла. По этой причине иногда нижний конус загружается щепой без включения в работу уплотнителя, а варку при высокой степени уплотнения обязательно ведут с применением принудительной циркуляции.

Повышение степени наполнения котла древесиной приводит к соответствующему сокращению объема, занимаемого в котле жидкостью, т. е. к уменьшению жидкостного модуля. Как указывалось в предыдущей главе, при этом уменьшается количественное соотношение между бисульфитом и древесиной, что ведет к некоторому понижению выхода целлюлозы из древесины и ухудшению ее прочностных свойств при одновременном увеличении выхода РВ в щелоче и снижении расхода серы на варку. В известной мере эти последствия можно предотвратить повышением концентрации основания в кислоте. Дополнительными преимуществами варки с уплотнением щепы являются снижение удельного расхода пара на варку и повышение концентрации органических веществ в отработанном щелоче.

### 6.2.3. Наполнение котла кислотой

После того как котел заполнен щепой, а часто еще в ходе этой операции, в котел насосом закачивают варочную кислоту из запасных баков или цистерн. Насосы выбирают с такой подачей, чтобы котел можно было заполнить кислотой за 20—30 мин. В котел кислоту вводят снизу через предусмотренные для этой цели нижние штуцера. Верхнюю крышку котла во

время закачки кислоты, как правило, закрывают, а вытесняемый из котла воздух, содержащий некоторое количество  $\text{SO}_2$ , отводят через воздушные или сдувочные штуцера в поглотительные аппараты кислотного отдела. За ходом закачки кислоты наблюдают по уровнемеру или по водомерному стеклу, присоединенному к контрольному штуцеру.

Количество кислоты, заливаемой в котел, зависит от степени наполнения котла щепой, так как кислота заполняет промежутки между отдельными щепочками. Если, например, в  $1 \text{ м}^3$  котла загружено  $0,35 \text{ м}^3$  плотной древесины, то объем промежутков между щепочками, а следовательно, и объем кислоты, который может быть введен в  $1 \text{ м}^3$  котла, очевидно, будет равен  $0,65 \text{ м}^3$ . Фактически количество кислоты в  $1 \text{ м}^3$  котла будет несколько больше, так как уже во время закачки кислоты некоторая часть ее успевает впитаться в древесину. Максимальное количество кислоты, которое может быть поглощено щепой при пропитке, определяется объемом пор и влажностью древесины. Если, например, принять, что влажность еловой древесины составляет 30% и плотность ее в абсолютно сухом состоянии равна  $0,435 \text{ г/см}^3$ , то по табл. 3 (в главе 2) можно найти, что в  $1 \text{ м}^3$  плотной древесины будет содержаться  $390 \text{ кг}$  абсолютно сухой древесины, а объем пор в ней составит  $1 - (0,390 : 1,54) = 0,74 \text{ м}^3$ . В них находится влаги  $(390 : 70) \cdot 30 = 170 \text{ кг}$ , или  $0,17 \text{ м}^3$ . Остальной объем пор заполнен воздухом:  $0,74 - 0,17 = 0,57 \text{ м}^3$ . Следовательно, максимально возможное количество кислоты, которое может быть поглощено древесиной, в данном примере составит около 75% ее объема. Столь высокая впитываемость практически достижима лишь при полном удалении воздуха из щепы, например, вакуумизацией.

Фактором, увеличивающим впитывание щепой кислоты при ее закачке в котел, является повышенная температура. Поэтому применение горячей кислоты или парового уплотнения, вызывающего нагрев щепы и частичную эвакуацию из нее воздуха, будет иметь следствием увеличение объема поглощаемой при закачке кислоты. Считают, что при продолжительности закачки 30 мин и влажности щепы 30% практически может впитаться в щепу от ее объема: около 15% кислоты, если температура ее составляет  $25-30^\circ \text{C}$ ; около 25%, если температура кислоты равна  $50-55^\circ \text{C}$ ; а если используется горячая кислота и применяется пропарка щепы, количество впитавшейся кислоты может достигать 30—35% от объема щепы.

В вышеприведенном примере при естественном заполнении котла щепой в случае закачки холодной кислоты общий ее объем, следовательно, примерно составит  $650 + 350 \cdot 0,15 = 703 \text{ л}$  на  $1 \text{ м}^3$  объема котла. Если котел загружен щепой при искусственном уплотнении до плотности 0,45, объем закачанной холодной кислоты с учетом впитывания составит  $1000 - 450 + 450 \cdot 0,15 = 618 \text{ л}$  на  $1 \text{ м}^3$  котла. Если же в последнем случае использовать горячую кислоту, то ее объем примерно будет равен  $550 + 450 \cdot 0,25 = 662 \text{ л}$  на  $1 \text{ м}^3$  котла.

В приведенных расчетах принималось, что котел закачивается кислотой «под крышку», без оставления свободного воздушного пространства в верхней части котла. На самом деле в случае применения прямого обогрева всегда оставляют свободное пространство в 5—10 м<sup>3</sup>, учитывая возможность размешения в нем конденсата пара в первые часы варки. Иногда свободное пространство оставляют и при непрямом обогреве, имея в виду, что принудительная циркуляция обеспечивает достаточно хорошее орошение верхних слоев щепы из sprысков, даже если щепы не полностью покрыта жидкостью.

Из дальнейшего выяснится, что высокая степень уплотнения щепы, приводящая к сокращению жидкостного модуля, ведет к уменьшению не только объема закачиваемой в котел варочной кислоты, но вызывает необходимость повышения концентрации всего SO<sub>2</sub> и основания в сырой кислоте, так как последняя приносит с собой весь запас химикатов, покрывающий их безвозвратный расход при варке.

#### **6.2.4. Предварительное удаление воздуха из щепы и принудительная пропитка щепы кислотой**

Заклученный в щепе воздух, как было сказано в предыдущей главе, оказывает противодействие проникновению кислоты в древесину и, следовательно, замедляет процесс пропитки. Выделяясь постепенно из щепы в процессе пропитки, воздух накапливается в газовом пространстве котла и ускоряет рост давления. В результате необходимость первой сдувки, вызывающей обеднение кислоты растворенным SO<sub>2</sub>, наступает в более ранней стадии, что ухудшает условия заварки. Присутствие воздуха в сдувочных газах понижает парциальное давление SO<sub>2</sub>, что ухудшает поглощение газа в системе регенерации. По всем этим причинам удаление воздуха из щепы перед варкой желательно и должно благоприятно сказываться на ходе варки.

Одним из простых и довольно распространенных способов удаления воздуха из щепы является пропарка, о которой упоминалось выше как о способе повышения плотности загрузки щепы в котел. Опыт показывает, что пар способен почти полностью вытеснить воздух из внутренних полостей древесных клеток. Так как пар в дальнейшем конденсируется, внутри щепы возникает вакуум, и количество кислоты, которое впитывается в щепу во время заправки, почти соответствует объему пор, первоначально заполненному воздухом.

Варка с эвакуацией воздуха путем пропарки изучалась Г. Н. Конопацким [17], который рекомендовал вести пропарку щепы в котле в направлении сверху вниз, поскольку плотность пара значительно меньше, чем плотность вытесняемого им воздуха. Характерным для пропарки является выравнивание влаж-

ности щепы с увеличением ее до 50—55% и удаление при пропарке терпентинной части смолы. В связи с этим при варке с пропаркой уменьшается образование цимола, который способствует разрушению бисульфита и с которым Г. Н. Конопацкий, как упоминалось в главе 5, связывал усиление смоляных затруднений. На некоторых заводах при введении пропарки было констатировано не только снижение вредной смолистости, но и общего содержания смолы в целлюлозе [18].

Во избежание местных перегревов щепы при соприкосновении ее с паром, что может вызывать «подгар» щепы вследствие конденсации лигнина, температура пара при пропарке не должна быть чрезмерно высокой, а время воздействия слишком длительным. Лучше всего применять лишь слегка перегретый пар с температурой не выше 160—180° С. Для полноты удаления воздуха температуру прогрева щепы следует иметь возможно более близкой к 100° С. При пропарке в направлении сверху вниз удаляемый воздух вместе с парами скипидара и некоторым избытком пара отводится через патрубок, присоединенный к нижней горловине котла. Пропарку ведут до тех пор, пока не прекратится выход заметных количеств воздуха и сквозь щепу не начнет пробиваться чистый пар. Об этом легко судить, если опустить конец отводного патрубка в колодец или бак с водой: в конце пропарки прекращается выделение воздушных пузырей и слышится характерное шелканье пара, конденсирующегося под водой.

Закачка кислоты после пропарки производится при закрытой верхней крышке и открытых сдувочных вентилях до полного заполнения котла кислотой. В зависимости от местных условий, пропарка в случае парового уплотнения щепы продолжается от 20 до 45 мин. Расход пара на пропарку составляет от 0,25 до 0,35 т на 1 т целлюлозы.

Воздух из щепы может быть эвакуирован и непосредственным отсосом его из котла вакуум-насосом или парожектором. Имеющийся промышленный опыт полностью подтверждает рациональность такого метода варки, называемого варкой с эвакуацией или вакуумизацией щепы. К недостаткам его относится опасность отставания под действием вакуума облицовочных плиток футеровки. Если варка ведется в биметаллических котлах или котлах, облицованных кислотоупорной сталью, против этого способа не возникает никаких возражений. В результате вакуумирования влажность щепы не повышается, как это бывает при пропарке, а понижается, так как при понижении давления происходит частичное испарение влаги, заключенной внутри щепы. Для вакуумизации необходим вакуум-насос, способный обеспечить вакуум около 90—95 кПа (700 мм рт. ст.). Продолжительность эвакуации составляет 30—40 мин. Разумеется, перед вакуумизацией крышка котла должна быть плотно закрыта.

Весьма хорошие результаты достигаются при комбинировании пропарки с последующей вакуумизацией или, как упоминалось в главе 5, пропиткой щепы кислотой под повышенным гидравлическим давлением. Одним из видов комбинированной пропитки является предложенный в Канаде способ Ва-Пардж [19]. Способ включает три последовательные стадии: пропарку, наполнение котла кислотой и пропитку под давлением. Пропарка производится путем быстрой надувки наполненного щепой котла паром до давления 0,15—0,35 МПа (1,5—3,5 кгс/см<sup>2</sup>), кратковременной выдержки котла при этом давлении и последующего быстрого снижения давления до атмосферного или, по меньшей мере, до половины достигнутого. Эта операция может повторяться 2—3 раза. Затем следует заливка котла варочной кислотой с подъемом гидравлического давления до 0,15 МПа (1,5 кгс/см<sup>2</sup>) или более и выдержка при этом давлении для завершения пропитки. Весь цикл может быть осуществлен за 30—40 мин.

Другой метод принудительной пропитки был в свое время запатентован в Финляндии — это так называемый способ Виламо [20]; у нас он получил название «метод гидросбросов». В этом случае по окончании загрузки щепы в котел при закрытой крышке закачивается кислота «под крышку» и с помощью тех же кислотных насосов в котле создается гидравлическое давление 0,5—0,6 МПа (5—6 кгс/см<sup>2</sup>). Выдержав котел под таким давлением 2—3 мин, давление резко сбрасывают, открывая клапан на специальной линии диаметром 200—250 мм, соединяющей верхнюю горловину котла с системой регенерации. Устройство обеспечивает сброс давления до 0,1—0,2 МПа (1—2 кгс/см<sup>2</sup>) за 20—30 с. После этого клапан закрывают и в котле с помощью кислотных насосов вновь создается высокое давление. Цикл повторяют 10—12 раз подряд. Общая продолжительность операции составляет 30—40 мин. Способ Виламо был испытан на нескольких советских предприятиях, однако без особого успеха. Заметное улучшение равномерности провара было констатировано лишь в случае варки на относительно слабой кислоте; если же для варки применяется горячая и крепкая кислота, «метод гидросбросов» значительно улучшает результат варки.

При использовании крепкой кислоты лучшие результаты дает удаление воздуха из щепы и интенсификация пропитки прокачиванием кислоты между варочным котлом и регенерационной цистерной в течение 45—60 мин. В зарубежной практике этот метод известен под именем способа Памэна. Порядок работы при этом следующий. После заполнения котла щепой кислоту из цистерны закачивают в котел мощным насосом при закрытой верхней крышке и открытом вентиле на линии, отводящей газ в кислотные башни. Как только котел будет заполнен кислотой, вентиль закрывают и, когда давление в котле превысит давление в регенерационной цистерне, открывают вентили на сдувочной линии, соединяющей котел с цистерной; при продолжающейся работе насоса горячая кислота циркулирует в течение 45—60 мин через котел в цистерну. Благодаря такой системе кислота все время сохраняет высокую крепость, несмотря на поглощение щепой SO<sub>2</sub> и основания. Вытесненный из щепы воздух удаляется из котла по сдувочной линии вместе с кислотой в систему регенерации. Метод прокачки кислоты между котлом и цистерной с успехом применялся на нескольких отечественных заводах.

Наиболее простым методом предварительной пропитки щепы

является создание после закачки кислоты гидравлического давления в котле 0,3—0,4 МПа (3—4 кгс/см<sup>2</sup>) и выдержка при этом давлении в течение от 15 до 30 мин. Этот прием с успехом используется на многих предприятиях.

### 6.3. ПРОЦЕСС ВАРКИ

#### 6.3.1. Заварка и варка

Варка целлюлозы проводится по определенному режиму, устанавливаемому в соответствии с качеством целлюлозы в зависимости от совокупности многочисленных взаимосвязанных условий, влияние которых на варочный процесс было рассмотрено в предыдущей главе. Одной из задач технического прогресса в области производства целлюлозы является ускорение процесса варки. К числу наиболее действенных факторов, оказывающих влияние на продолжительность варочного процесса, относятся, как известно, температура варки и крепость варочной кислоты, а также использование кислоты на растворимых основаниях. Умелое сочетание этих факторов с одновременным использованием средств ускорения пропитки помогает добиваться максимальной производительности при сохранении высокого качества целлюлозы.

В современной заводской практике концентрация всего SO<sub>2</sub> в варочной кислоте колеблется в пределах от 5 до 10% и связанного SO<sub>2</sub> — от 0,8 до 1,3%. Конечная температура варки также колеблется в широких пределах, от 128 до 155°С, причем при выборе конечной температуры следует особенно считать с экономическими соображениями, а также с тем, каких свойств целлюлозу необходимо получить: чрезмерное повышение температуры связано с перерасходом пара и серы на варку и ведет к понижению выхода и ухудшению механических свойств целлюлозы.

Для характеристики выбранного режима варки обычно пользуются температурным графиком, изображаемым в координатах «время — температура». Варка условно делится на два периода: заварку, совпадающую с периодом пропитки и сульфонирования лигнина в твердой фазе и охватывающую подъем температуры до 105—115°С и стоянку на этой температуре, и собственно варку, охватывающую остальной период варки от температуры 105—115°С до окончания варочного процесса. Продолжительность заварки составляет от 2 до 6 ч, в зависимости главным образом от крепости, температуры кислоты и влажности щепы, и может быть сокращена при использовании специальных мероприятий, способствующих ускорению пропитки.

Типичные температурные графики варки изображены на рис. 147. В двух первых случаях (рис. 147, а и б) после достижения заданной температуры заварки (чаще всего 110°С) пар

выключают и устраивают стоянку (выдержку) при этой температуре для завершения пропитки. Период заварки здесь четко ограничен. В третьем случае (рис. 147, в), который чаще встречается при варке с циркуляцией и непосредом нагреве, подъем температуры ведется непрерывно и постоянно и пар по достижении температуры заварки (110—115°С) не выключается.

Граница между периодами заварки и варки здесь чисто условна, так как один период непосредственно переходит в другой.

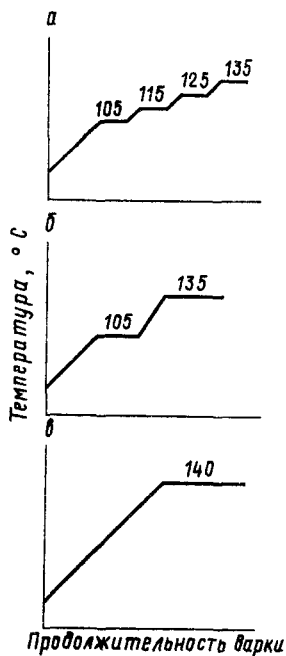


Рис. 147. Типы температурных графиков сульфитной варки:

а — ступенчатый график;  
 б — график с двумя стоянками;  
 в — график с непрерывным подъемом температуры

Характер температурной кривой в периоде собственно варки также может быть различен. Ступенчатый график с несколькими промежуточными стоянками (см. рис. 147, а) в прежнее время часто применялся при варках с относительно слабой кислотой. Основная его идея состоит в том, чтобы по возможности дольше сохранять необходимый запас  $\text{SO}_2$  в растворе за счет коротких и резких подъемов температуры и относительно продолжительных стоянок без сдувок. В двух других случаях (см. рис. 147, б и в) температура после заварки с большей или меньшей быстротой поднимается непосредственно до конечного ее значения. Стоянка на конечной температуре во всех случаях так или иначе неизбежна, так как при непрерывной подаче пара трудно провести процесс с такой точностью, чтобы варка на заданное качество целлюлозы была закончена как раз в момент достижения максимальной температуры.

Продолжительность периода собственно варки зависит в первую очередь от конечной температуры, а также от состава кислоты и от режима сдувок,

а выбор характера температурной кривой следует оценивать с точки зрения как продолжительности процесса, так и качества целлюлозы — степени и равномерности провара, вязкости растворов целлюлозы, ее прочностных свойств и т. п. График варки во многом определяется также местными условиями — формой и размерами котла, распределением в нем греющего пара, циркуляцией кислоты и т. д. Вторую стадию варки не следует рассматривать обособленно от условий проведения заварки: чем успешнее проведена пропитка и глубже достигнутая степень сульфонирования лигнина в твердой фазе, тем быстрее



может быть проведена вторая стадия варки. Наконец, при выборе температурного графика приходится руководствоваться не только чисто технологическими факторами, но и производственными возможностями паросилового хозяйства. В отечественной практике наиболее часто применяют температурный график с двумя стоянками (см. рис. 147, б): при температуре 105—110°С и при конечной температуре. В зарубежной практике чаще пользуются температурным графиком с непрерывным подъемом температуры и конечной стоянкой (см. рис. 147, в).

### 6.3.2. Режим сдувок

Одновременно с ростом температуры в котле увеличивается и давление. Если котел рассчитан на обычное давление 0,6—0,65 МПа (6—6,5 кгс/см<sup>2</sup>), то иногда уже при температуре 80—100°С (в зависимости от концентрации свободного SO<sub>2</sub>) стрелка манометра приближается к красной черте и приходится производить сдувки. Первая сдувка производится часто еще до достижения предельного рабочего давления при температуре 60—70°С и имеет целью удаление из котла воздуха. При прямом обогреве эту сдувку обычно ведут до тех пор, пока в сдувочный трубопровод не начнет поступать варочная кислота из котла; поэтому первая сдувка называется «получением жидкости».

Дальнейшие сдувки можно вести непрерывно или периодически. В первом случае сдувочный ventиль оставляют приоткрытым в течение всего периода подачи в котел пара. Ventиль при этом регулируют таким образом, чтобы давление в котле оставалось на установленном уровне. Наилучшим образом это можно выполнить с помощью автоматического регулятора давления. Если же сдувки ведут периодически, тогда ventиль открывают каждый раз на 15—20 мин, понижая при этом давление в котле на 0,1—0,15 МПа (1,0—1,5 кгс/см<sup>2</sup>) или больше. Затем ventиль закрывают, дают в котел пар для поднятия давления до определенного предела, снова сдувают и т. д.

Периодический режим сдувок в настоящее время применяется редко: он характерен главным образом для варки на слабой кислоте по ступенчатому температурному графику. Непрерывную сдувку следует предпочесть с точки зрения соблюдения постоянного режима сдувок, удобства обслуживания и равномерности нагрузки регенерационной установки. При наличии в варочном отделе нескольких варочных котлов автоматический регулятор на сдувочной линии высокого давления можно иметь общий. После того как в котле достигается давление, чуть превышающее то, на которое отрегулирован автомат, котел просто присоединяют к общей сдувочной линии или, как говорят, «ставят на автомат», и дальнейшее поддержание постоянного давления в котле обеспечивается без вмешательства обслуживающего персонала.

В первой половине варки, пока щепы еще не разварились и не осели, особенно при варке с прямым обогревом и с холодной кислотой, котел переполняется жидкостью, и вместе с газом и паром через сдувочный вентиль самопроизвольно увлекается довольно значительный объем варочной кислоты. Объем выплескиваемой жидкости при этом не может регулироваться. Между тем это весьма желательно, так как отбор из котла жидкости в том или ином объеме влияет на ряд факторов и показателей процесса. Поэтому наиболее целесообразно проводить отбор варочной жидкости независимо от газовой сдувки, пользуясь для этой цели боковыми штуцерами для «мокрой» отдувки или, при его отсутствии, штуцерами на нижней горловине котла; последний способ принято называть оттяжкой жидкости. В параграфе 6.3.4 этот вопрос рассмотрен подробно.

### 6.3.3. Окончание варки и опорожнение котла

Наиболее трудным и ответственным является установление момента окончания варки, соответствующего получению целлюлозы заданного качества. Сложность процесса и многочисленность факторов, влияющих на ход сульфитной варки, весьма затрудняет точное соблюдение режима и вызывает иногда колебания, ускоряющие или задерживающие ход варки. К такого рода факторам относятся: количество, породный состав, структурные особенности и влажность древесины; количество и состав кислоты, а также наличие в ней загрязняющих примесей; расход, давление и температура поступающего в котел пара; режим сдувок; характер распределения щепы в котле и циркуляции в нем кислоты. Чем меньше колеблется от варки к варке все эти условия, тем больше возможности к тому, что режим варки будет приближаться к стандартному, и сваренная по этому режиму целлюлоза будет соответствовать заданной степени провара и необходимым качественным показателям.

Некоторые варочные котлы оборудованы в цилиндрической части специальными пробными штуцерами с сетчатыми стаканами, позволяющими в конце варки отбирать пробы массы. Не говоря о том, что определение степени провара требует некоторого времени, проба «на массу» недостаточно надежна, так как взятая проба очень часто не отвечает по степени провара средней пробе из котла. Поэтому варка «по щелоку» остается практически единственным средством наблюдения за ходом варки. В щелоке надо определять содержание не только всего  $\text{SO}_2$ , но и связанного  $\text{SO}_2$ , по остатку которого можно судить об активной кислотности и буферности раствора. Непосредственное определение рН варочного раствора может служить хорошим подсобным средством контроля в конце варки.

Опытный варщик для определения конца варки пользуется и субъективными показателями — цветом, запахом, а иногда и

вкусом щелока. Для оценки окраски щелока можно пользоваться сопоставлением проб щелока с модельными щелоками или растворами подходящих окрашивающих веществ. Установив так или иначе момент окончания варки, варщик прерывает процесс, открывая сдувочные вентили, чтобы удалить из котла избыток  $\text{SO}_2$  и снизить давление в котле перед его опорожнением. Спуск давления, или конечная сдувка, обычно ведется по особым сдувочным линиям, подразделяющимся на линии высокого и низкого давления.

При опорожнении котла по способу выдувки давление снижают до 0,15—0,3 МПа (1,5—3 кгс/см<sup>2</sup>), после чего открывают выдувной шибер, выпуская содержимое котла под остаточным давлением в закрытую ссезу или выдувной резервуар. На выдувку котла даже больших размеров требуется всего 10—15 мин, так как выдувная труба имеет достаточно большой диаметр. Вследствие резкого падения давления при выдувке происходит сильное парообразование, и целлюлозная масса разрывается на отдельные волокна или пучки волокон. По окончании выдувки открывают верхнюю крышку котла и осматривают его. Если в котле осталась масса, приходится проводить вторичную выдувку: крышку и выдувной шибер закрывают, дают в котел пар, поднимают давление и повторяют выдувку.

При опорожнении вымывкой давление в котле опускают до 0,25—0,35 МПа (2,5—3,5 кгс/см<sup>2</sup>) и под этим давлением через циркуляционные или нижние штуцера отбирают из котла крепкий щелок на переработку. Далее в котел дают воду или слабый щелок через верхние штуцера; вследствие конденсации пара давление падает до нуля и отбор щелока временно прекращается, пока в котле не создается гидравлическое давление, соответствующее давлению в водопроводе или в трубопроводе слабого щелока. Под этим давлением продолжают отбор из котла щелока до заданной плотности или температуры на переработку. После этого открывают верхнюю крышку и задвижку на вымывной трубе, и масса из котла вместе с оставшимся слабым щелоком самотеком вымывается в ссезу или откачивается насосами в вымывной резервуар. Вымывная масса сохраняет форму щепы.

#### **6.3.4. Варка с оттяжкой и перепуском щелока**

Выше уже упоминалось об удалении из котла избыточной жидкости либо самопроизвольно вместе с парогазовой частью сдувок, либо, что значительно целесообразнее, независимо от газовой сдувки, через жидкостный штуцер. В обоих случаях жидкость отводится в регенерационные цистерны, где смешивается с поступающей из кислотного отдела сырой кислотой. Вполне возможно, однако, направить избыточную жидкость не в систему регенерации, а в соседний варочный котел, подготовленный для очередной варки. Принципиальной разницы между

оттяжкой жидкости в цистерну и перепуском ее из котла в котел нет, но каждый из этих способов обладает своими преимуществами и недостатками.

Удобство оттяжки заключается в том, что отбор жидкости в цистерну может быть произведен в любой момент варки независимо от того, в каком периоде варки находятся другие котлы. Это позволяет применять многократные оттяжки жидкости во время варки, в известной мере заменяя ими газовые сдвухи [21, с. 35] и тем самым способствуя лучшему сохранению крепости кислоты в котле. При перепуске же из котла в котел обязательно совпадение момента времени, при котором из одного котла должен быть осуществлен перепуск, а в другой производится зачка кислоты. Такое совпадение при малом числе котлов не всегда возможно, что практически может привести либо к простоям котлов, либо к нарушению режима перепусков.

Каким бы путем ни было осуществлено удаление жидкости — оттяжкой или перепуском — практически важным является вопрос, в какой момент варки и в каком количестве может быть удалена варочная жидкость без вреда для варки как в котле, из которого жидкость отбирается, так и в котле, в который она вводится. Момент отбора и количество щелока, которое может быть безопасно оттянуто из котла, определяются в первую очередь условием, чтобы щепы не была обнажена, во избежание «подгара», являющегося следствием конденсации лигнина. Необязательным соблюдение этого условия может быть только в случаях, когда при глубоко проведенной пропитке, например с вакуумизацией, внутри щепы обеспечена концентрация реагентов, достаточная для завершения процесса варки. Наиболее удобным моментом отбора жидкости следует считать период после окончания заварки, когда заканчивается жидкостная и диффузионная пропитка.

Что касается количества жидкости, которое может быть отобрано из котла без обнажения щепы, то оно прежде всего зависит от начального жидкостного модуля.

Наблюдения за изменением распределения объема котла между щепой и кислотой во время варки были проведены М. М. Копанцевым [22] при варке с прямым обогревом без уплотнения щепы в котле объемом  $211 \text{ м}^3$  при относительно слабой кислоте и длительной заварке. Как показано на рис. 148, уже к концу заварки уровень щепы в котле снизился на 4,8 м от фланца верхней горловины и объем, занятый щепой, уменьшился с  $211 \text{ до } 144 \text{ м}^3$ , т. е. на 30%; влажность щепы к этому моменту составила 68,5%, что свидетельствует о завершении пропитки щепы кислотой. К концу заварки над уровнем щепы образовался слой жидкости объемом  $51 \text{ м}^3$ ; при данных условиях варки это позволило без обнажения щепы удалить из котла  $50 \text{ м}^3$  перепусковой жидкости, что составляет треть общего объема кислоты, залитой в котел. Несмотря на столь значительный отбор жидкости, в конце варки вследствие дальнейшего оседания массы над ее уровнем вновь образовался свободный слой щелока объемом  $47,5 \text{ м}^3$ .

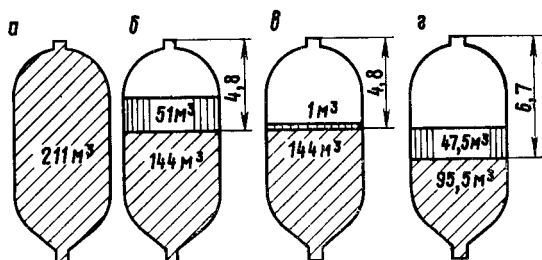
Из этого опыта видно, что опасность обнажения щепы не столь велика, и что уже после завершения заварки из котла можно удалить около одной трети избыточной кислоты по отношению к ее первоначальному объему.

На отечественных предприятиях с успехом практикуют варку с «глубоким» перепуском щелока (до 40% от объема закачанной в котел кислоты), без снижения выхода и ухудшения свойств целлюлозы (в особенности при варке вискозной целлюлозы), а на некоторых заводах [23] в разное время проводились опытные и даже рядовые варки со «сверхглубоким» перепуском щелока (50% и более от объема кислоты). В последнем случае после периода пропитки часть щепы намеренно обнажается и варка ее протекает в парогазовой фазе [24].

Удаляемая из котла жидкость представляет собой варочный раствор, обедненный по содержанию  $SO_2$  и основания, и введение его в варочную кислоту вызывает ее разбавление и делает необходимым приготовление в системе регенерации более креп-

Рис. 148. Распределение объема котла между щепой и кислотой в процессе варки:

а — перед варкой; б — после заварки; в — после перепуска; г — в конце варки



кой кислоты, так называемой регенерационной. Одновременно выведение из котла жидкости понижает гидромодуль. Снижение концентрации основания и уменьшение гидромодуля приводит к уменьшению общего количества бисульфита по отношению к древесине и, как отмечалось в предыдущей главе, имеет своим следствием ускорение варки, снижение расхода серы, повышение выхода РВ. Снижение гидромодуля влечет за собой также сокращение расхода пара и повышение концентрации конечного щелока, а присоединение горячей жидкости к варочной кислоте повышает начальную ее температуру, улучшает условия пропитки, сокращает продолжительность заварки и расход пара на заварку.

Уменьшение соотношения бисульфит : древесина, вызываемое глубокой оттяжкой или перепуском, при переходе за известные пределы может отрицательно сказаться на выходе и качестве целлюлозы. Во избежание этого может оказаться необходимым готовить сырую кислоту с более высоким содержанием основания, что может повести к утрате таких преимуществ, как сокращение расхода серы и высокий выход РВ.

На практике оттяжку или перепуск щелока широко применяют на разных заводах большей частью в интервале температур 115—125° С, в объемах, составляющих от 15 до 40% объема закачанной в котел кислоты. Варки со «сверхглубоким»

перепуском и варки в парогазовой фазе из-за ряда осложнений и технических трудностей имеют ограниченное применение (только при варке целлюлозы высокого выхода).

### 6.3.5. Современные режимы сульфитной варки

В прежнее время типичным для сульфитной варки было применение кислоты на кальциевом основании с содержанием 4—5% всего  $\text{SO}_2$  при рабочем давлении в котле 0,5—0,6 МПа (5—6 кгс/см<sup>2</sup>) и общей длительности процесса 12—18 ч. Интенсификация варки проводилась в двух направлениях: с одной стороны, старались использовать искусственное уплотнение щепы с соответствующим повышением выхода целлюлозы из 1 м<sup>3</sup> котла, а с другой,—повышая температуру и крепость кислоты до 7—8% всего  $\text{SO}_2$ , стремились сократить продолжительность процесса до 6—10 ч. Между этими двумя направлениями возможны самые разнообразные варианты режимов, практически используемые на разных заводах. При современной технике стремятся подойти к разрешению задачи интенсификации варки комбинированно, используя все имеющиеся средства. В числе последних особое важное значение приобрело за последние 10—15 лет применение сульфитной кислоты на растворимых основаниях.

Приведем несколько примеров из практики советских и иностранных предприятий.

На рис. 149 показана диаграмма быстрой варки жесткой целлюлозы для газетной бумаги на одном из комбинатов, применяющем крепкую кислоту на смешанном натриево-кальциевом основании; доля кальция в составе основания составляет 25—30%, доля натрия 70—75%. Варка ведется в биметаллических котлах объемом 160 м<sup>3</sup>, работающих по способу вымывки; котлы оборудованы циркуляционными насосами (600 м<sup>3</sup>/ч) и трубчатыми подогревателями с площадью поверхности 65 м<sup>2</sup> для непрямого обогрева. Во время варки, по окончании стоянки на 110°С, производится перепуск щелока в количестве 20—22 м<sup>3</sup>. Кислота из регенерационной цистерны при закачке в котел имеет крепость 8—8,5% всего  $\text{SO}_2$  и содержит 1,2—1,3% связанного  $\text{SO}_2$ . Щепа загружается с паровым уплотнением с помощью встроенного уплотнителя Свенсона.

Как видно из рис. 149, продолжительность заварки составляет 1 ч 45 мин; далее содержимое котла выдерживают при температуре 150—110°С в течение 1 ч. После отбора перепускного щелока температуру за 1 ч 20 мин поднимают до 140°С и в течение 50-минутной стоянки завершают варку. Общая продолжительность процесса варки от пуска до начала конечной сдвухи в приведенном примере составляет около 5 ч. Получаемая из еловой древесины целлюлоза со степенью провара по перманганатному числу 100—110 содержит не более 3% непровара и отличается высокой механической прочностью, позволяющей применять ее для выработки газетной бумаги на быстроходных бумагоделательных машинах.

Следующий пример из отечественной практики (рис. 150) относится к варке с кислотой на натриевом основании при выработке белой целлюлозы средней жесткости (степень провара по перманганатному числу, около 80) для производства писчих бумаг и бумаги для печати. Завод оборудован старыми клепаными футерованными котлами объемом 158 м<sup>3</sup> и установками для принудительной циркуляции с непрямым обогревом. На варку закачивают

110 м<sup>3</sup> кислоты, в том числе 80 м<sup>3</sup> кислоты с содержанием 7—7,5% всего SO<sub>2</sub> и 0,95—1,0% Na<sub>2</sub>O из регенерационных цистерн и 30 м<sup>3</sup> перепускной жидкости, содержащей 3,5—4% всего SO<sub>2</sub> и 0,3—0,4% Na<sub>2</sub>O. После смешения в котле начальный состав варочной кислоты отвечает примерно 5,5—6% всего SO<sub>2</sub> и 0,7—0,75% Na<sub>2</sub>O. Температура за 1,5 ч поднимается при непрерывной циркуляции до 105°С; далее пар закрывают и в течение 3 ч содержимое котла выдерживают при этой температуре. После этого производят перепуск щелока и за 2,5 ч поднимают температуру до 138—140°С. Продолжительность конечной стоянки составила в приведенном примере 1 ч 20 мин, общая про-

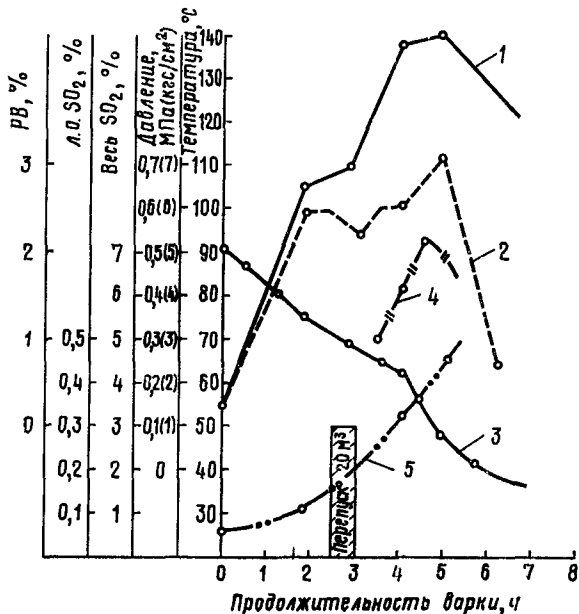


Рис. 149. Диаграмма быстрой варки жесткой целлюлозы с кислотой на натриево-кальциевом основании:

1 — температура; 2 — давление; 3 — весь SO<sub>2</sub>; 4 — общие РВ; 5 — легкоотщепляемый SO<sub>2</sub>

должительность варки 8 ч 20 мин. По окончании варки следует конечная сдвуха (50 мин), отбор щелока и вымывка. Общий оборот котла составляет около 11 ч. Содержание непровара в сваренной массе не превышает 2,2—2,6%.

На другом отечественном заводе с кислотой на кальциевом основании варят жесткую целлюлозу для отбели в биметаллических котлах объемом 320 м<sup>3</sup>, оборудованных принудительной циркуляцией для прямого обогрева. Диаграмма типичной варки, изображенная на рис. 151, интересна тем, что на ней представлено изменение ряда показателей щелока, в том числе pH. Варка ведется с перепуском примерно 35 м<sup>3</sup> щелока, отбираемого после стоянки при температуре 110°С. Кислота из системы регенерации содержит 8,5% всего SO<sub>2</sub> и 1% CaO. После

смешения с перепускной жидкостью варочная кислота в котле в данном примере содержала 6,2% всего  $\text{SO}_2$  и 0,84%  $\text{CaO}$ . В течение 1 ч 45 мин температура поднималась до  $110^\circ\text{C}$  и в течение такого же времени содержимое котла выдерживалось при этой температуре. За время заварки pH кислоты (замеряемый в холодном растворе) возрос от начального значения 1,45 до 1,7. После отбора перепускной жидкости, содержащей 3,8% всего

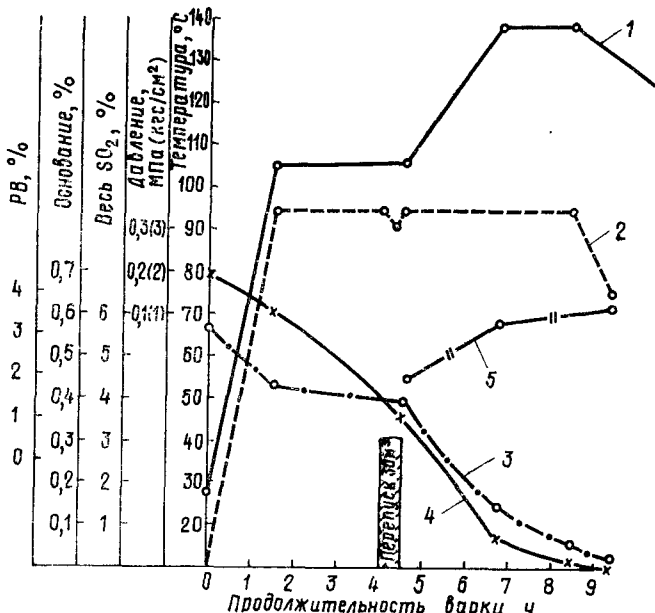


Рис. 150. Варка целлюлозы средней жесткости с кислотой на натриевом основании:  
 1 — температура; 2 — давление; 3 — вес  $\text{SO}_2$ ; 4 —  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 5 — общие РВ

$\text{SO}_2$  и 0,26%  $\text{CaO}$ , температура за 1 ч была поднята до  $140^\circ\text{C}$  и пар закрыт. При этой температуре и давлении 0,6 МПа ( $6 \text{ кгс/см}^2$ ) содержимое котла выдерживалось 1,5 ч. Общее время варки составило, таким образом, 6 ч. Заслуживает внимания, что кривая pH к концу варки показала некоторое повышение, которое продолжалось и во время конечной сдвухи и явилось, очевидно, следствием падения концентрации свободного  $\text{SO}_2$  и титруемой кислотности. В результате варки была получена целлюлоза со степенью провара по перманганатному числу 115 с содержанием 6,9% непровара, что приходится признать довольно высоким. Котел на этом заводе опоражнивается выдувкой после спуска давления до 0,2 МПа ( $2 \text{ кгс/см}^2$ ).



Во всех приведенных примерах для варки используется довольно крепкая и горячая кислота, температура которой дополнительно повышается за счет присоединения перепускной жид-

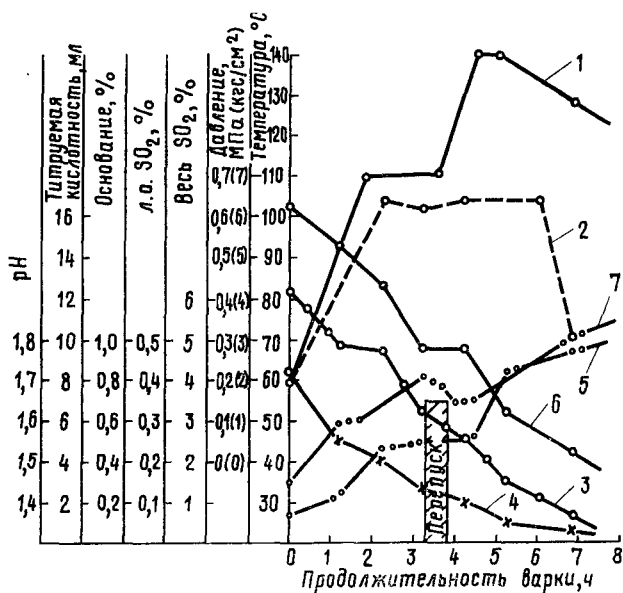


Рис. 151. Варка жесткой целлюлозы для отбелки с кислотой на кальциевом основании:

1 — температура; 2 — давление; 3 — весь SO<sub>2</sub>; 4 — CaO; 5 — легкоотщепляемый SO<sub>2</sub>; 6 — титруемая кислотность; 7 — pH

кости. Для завершения пропитки применяется стоянка при температуре 105—110° С. Это является характерным для практики советских предприятий.

Типичный для американских заводов график изменения температуры и давления при варке с кислотой на магниевом основании показан на рис. 152. Варочная кислота содержит 1% связанного SO<sub>2</sub> и свыше 6% свободного SO<sub>2</sub> и закачивается в котел подогретой до температуры 50—60° С в системе горячей регенерации. Как видно, температура в котле за 2,5 ч без промежуточной стоянки подни-

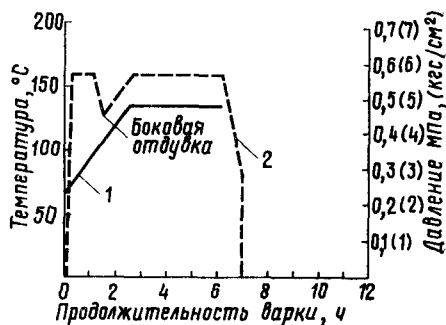


Рис. 152. Варка целлюлозы с кислотой на магниевом основании (США):

1 — температура; 2 — давление

мается непосредственно до конечной, составляющей около  $135^{\circ}\text{C}$ . Для ускорения пропитки в котле сразу же создают гидравлическое давление, отвечающее полному рабочему давлению  $0,6\text{ МПа}$  ( $6\text{ кгс/см}^2$ ), и спустя  $1\text{ ч}$  при температуре около  $100^{\circ}\text{C}$ , не прекращая подъема температуры, производят жидкую боковую отдувку. Продолжительность стоянки на конечной температуре составляет  $3,5\text{ ч}$ , а общее время варки —  $6\text{ ч}$ . При конечной сдувке давление снижают до  $0,2\text{ МПа}$  ( $2\text{ кгс/см}^2$ ) и опоражнивают котел выдувкой. По этому режиму варят целлюлозу для отбелки и жесткую целлюлозу для газетной бумаги.

### 6.3.6. Варка вискозной целлюлозы

Особого внимания заслуживает варка сульфитной целлюлозы, предназначенной для химической переработки, в частности вискозной целлюлозы, из которой после отбелки вырабатывают на вискозных фабриках искусственное волокно для производства шелковых и штапельных тканей. Небеленая целлюлоза, предназначенная для отбелки на вискозную, должна быть глубоко и равномерно проварена, должна иметь невысокую вязкость и однородный молекулярно-массовый состав [25]. На отечественных заводах обычно получают вискозную целлюлозу со степенью провара по перманганатному числу  $40\text{—}50$  и с вязкостью  $1\%$ -ного медноаммиачного раствора  $40\text{—}50\text{ мПа}\cdot\text{с}$ .

При варке вискозной целлюлозы уплотнение щепы в котле должно быть умеренным; особенно большое значение приобретает по возможности быстрая и полная пропитка щепы кислотой перед началом варки. На многих заводах применяют пропарку и вакуумирование, гидравлическое давление и другие методы принудительной пропитки. Если не используется принудительная пропитка, тогда заварка ведется осторожно, с длительной выдержкой при температуре  $105\text{—}110^{\circ}\text{C}$  для завершения пропитки. Чтобы обеспечить необходимое понижение вязкости растворов целлюлозы, используют варочную кислоту с пониженным содержанием связанного  $\text{SO}_2$  или снижают содержание основания, применяя глубокие оттяжки и перепуск щелока.

Весьма ответственным при производстве вискозной целлюлозы является последний период варки — стоянка на конечной температуре. С целью снижения вязкости растворов целлюлозы температуру поднимают до  $145\text{—}150^{\circ}\text{C}$  и допускают в конце варки практически полное исчезновение бисульфита. Щелок при этом быстро темнеет и приобретает темно-вишневый оттенок. Правильный выбор момента окончания варки в этих условиях требует от варщика большого искусства.

В качестве примера на рис. 153 приведена диаграмма варки вискозной целлюлозы с прямым обогревом в биметаллическом котле объемом  $320\text{ м}^3$ , снабженном циркуляционным насосом с подачей  $20\text{ м}^3/\text{мин}$  и рассчитанном

на рабочее давление 0,9 МПа (9 кгс/см<sup>2</sup>). Загрузка щепы производится с паровым уплотнением и с удалением воздуха из котла с помощью вакуум-насоса. Кислота из системы регенерации содержит 6,5—7,7% всего SO<sub>2</sub> и 0,95—1,0% CaO; при закачке в котел присоединяется 25—30% от объема кислоты перепускного щелока. Температуру поднимают за 2 ч до 110°С, причем при температуре 75—80°С производят небольшую оттяжку жидкости в регенерационную цистерну. При 110°С устраивается стоянка продолжительностью 2 ч, после которой отбирается перепускная жидкость в соседний котел. Перепускная жидкость содержит 3,5—4% всего SO<sub>2</sub> и 0,35—0,4% CaO. Подъем

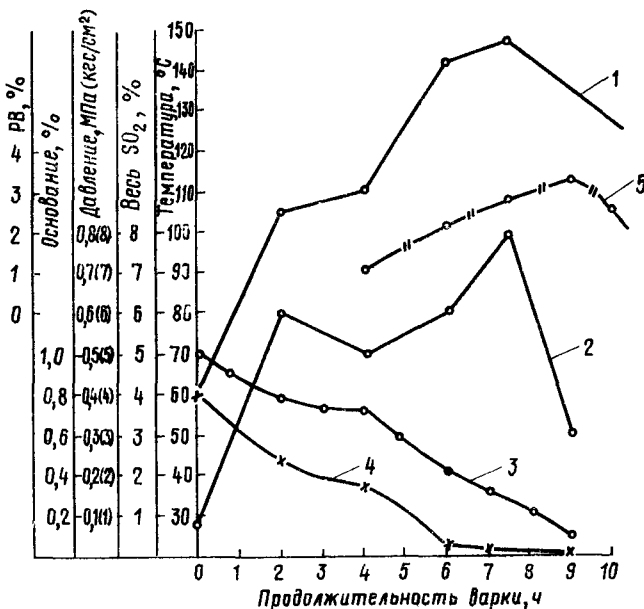


Рис. 153. Диаграмма варки вязкой целлюлозы:  
1 — температура; 2 — давление; 3 — весь SO<sub>2</sub>; 4 — CaO; 5 — общие ПВ

температуры до конечной (146—148°С) занимает также 2 ч и стоянка на конечной температуре — около 1,5 ч. Общее время варки, таким образом, составляет 7,5 ч. После конечной сдувки (около 1,5 ч) из котла отбирается крепкий щелок, содержащий более 3% общих ПВ, и целлюлоза из котла вымывается в резервуар. Получаемая вязкая целлюлоза имеет степень провара по перманганатному числу от 35 до 50 и вязкость 0,7%-ного медно-аммиачного раствора 18—23 мПа·с.

В зарубежной практике [26, с. 443] при варке вязкой целлюлозы применяют тот же температурный режим, но, как правило, с непрерывным подъемом температуры до конечной (145—150°С), а вместо перепуска щелока пользуются боковой жидкой отдувкой, направляемой в особую цистерну. Загрузка щепы производится обычно с пропаркой или умеренным паровым уплотнением, а для усиления пропитки повышают гидравлическое давление с помощью кислотного насоса. Нагрев котла чаще всего непрямой.

### 6.3.7. Варка сульфитной целлюлозы высокого выхода

Для выработки газетной бумаги на некоторых зарубежных предприятиях (в частности, в Канаде) применяют очень жесткую сульфитную целлюлозу с выходом из древесины от 55 до 65%. Подобная целлюлоза высокого выхода может использоваться также для выработки жиронепроницаемых бумаг и тарного картона. По своим прочностным свойствам целлюлоза высокого выхода несколько уступает обычной жесткой целлюлозе с выходом 50—52%, но разница невелика.

Режим варки сульфитной целлюлозы высокого выхода ничем существенным не отличается от режима варки жесткой целлюлозы нормального выхода, за исключением того, что варка прерывается на более ранней стадии, еще при относительно высоком содержании остаточного лигнина в целлюлозе. Для этого сокращают продолжительность стоянки при максимальной температуре или даже вовсе ее отменяют. В тех же случаях, когда предприятие не заинтересовано в сокращении оборота котла, снижают конечную температуру варки, получая при этом дополнительную экономию в расходе пара.

На заводах, вырабатывающих целлюлозу высокого выхода [27, с. 42], варку ведут обычно с кислотой на кальциевом основании, содержащей 6—8% всего  $\text{SO}_2$  и 1—1,25% связанного  $\text{SO}_2$ , как правило, применяя паровое уплотнение щепы и предварительную прокачку горячей кислоты между котлом и цистерной для улучшения пропитки. Варка большей частью ведется с прямым обогревом, но с принудительной циркуляцией щелока. Максимальная температура колеблется на разных заводах от 125 до 145°С, причем при высоких температурах стоянка делается очень короткая или вовсе отсутствует. Варка заканчивается при относительно высоком содержании свободного  $\text{SO}_2$  в щелоке (2—3%), и, чтобы «согнать» этот избыток  $\text{SO}_2$  в систему регенерации, во время конечной сдувки вниз котла нередко дают пар. Котлы опоражниваются выдувкой, причем во избежание застревания в котле плохо проваренной массы в нижнем конусе котла устраиваются тангенциально расположенные спрыски (так называемые сопла Пельтона), через которые во время выдувки специальными насосами высокого напора подается горячий щелок из бака, куда он отбирается в необходимом объеме из ссезж.

При описанных условиях варка продолжается от 6,5 до 8 ч, а полный оборот котла составляет 8—9 ч. Для примера приводим расписание оборота котла на одном из заводов [28]: загрузка щепы — 0,5 ч, закачка кислоты и циркуляция между котлом и цистерной — 1 ч, заварка до 95°С и оттяжка щелока — 3 ч, подъем температуры до 125°С — 2 ч, варка при температуре 125°С и давлении 0,55 МПа (5,5 кгс/см<sup>2</sup>) и конечная сдувка до 0,15 МПа (1,5 кгс/см<sup>2</sup>) — 2 ч, выдувка — 0,5 ч; итого полный оборот — 9 ч.

Высокий выход целлюлозы из древесины приводит к сокращению на 20—25%, по сравнению с варкой нормальной жесткой целлюлозы, удельных расходов балансов, серы, основания

и пара на 1 т целлюлозы, но вызывает резкое снижение выхода РВ в отработанном щелоке. Поэтому щелок на заводах, вырабатывающих целлюлозу высокого выхода, не подвергается биохимической переработке.

## 6.4. НЕПРЕРЫВНАЯ СУЛЬФИТНАЯ ВАРКА

### 6.4.1. Проблема непрерывной сульфитной варки

Непрерывность технологического процесса — один из основных признаков его совершенства. В сульфитцеллюлозном производстве в настоящее время процесс варки целлюлозы еще сохраняет периодический характер, тогда как варку сульфатной целлюлозы с успехом удается проводить в высокопроизводительных непрерывных установках. Трудность практического осуществления непрерывной сульфитной варки связана, во-первых, с необходимостью иметь в варочном аппарате парогазовое пространство, в котором должно поддерживаться во время варки высокое парциальное давление сернистого газа, а, во-вторых, с наличием в механизме сульфитной делигнификации двух стадий — сульфонирования и растворения лигнина, которые требуют различных температур. Это ограничивает возможность использования высокотемпературной непрерывной варки и варки без заварки, т. е. непрерывной варки, начинающейся сразу с максимальной температуры. Иметь же различные температуры одновременно в одном и том же варочном аппарате возможно только, если он находится под избыточным гидравлическим давлением, препятствующим парообразованию, и если сдвиги из него практически не производятся.

Л. П. Жеребов и Б. Г. Милов [29], защищавшие принцип высокотемпературной сульфитной варки без периода заварки, видят решение вопроса в применении предварительной пропарки и вакуумирования щепы с целью обеспечить быструю и полную пропитку щепы горячей кислотой сразу при попадании ее в варочный аппарат.

Н. А. Розенбергер [30] справедливо полагает, что сульфитная варка при высоких температурах неизбежно ведет к ухудшению провара, снижению выхода и падению механической прочности целлюлозы и вязкости ее растворов и поэтому не может быть рекомендована для непрерывного процесса. Основным средством ускорения процесса должно быть не повышение температуры, а увеличение крепости кислоты: применение кислоты с 12% всего  $\text{SO}_2$  при конечной температуре  $140^\circ\text{C}$  дает возможность сократить общую продолжительность варки до 3—3,5 ч. Завершение сульфонирования при  $100$ — $110^\circ\text{C}$  совершенно необходимо. Вести варку без заварки можно только в случае предварительного введения в щепу достаточного количества основания в виде раствора едкого натра или аммиака.

Подобный режим быстрой варки осуществил Т. И. Зубович [31], который применял предварительную пропитку щепы раствором едкого натра, а также моносульфита и бисульфита натрия. Последующая сульфитная варка производилась с кислотой, содержащей 10% всего  $\text{SO}_2$  и минимальное количество основания (0,4% связанного  $\text{SO}_2$ ) при температурах 160—200°С. Продолжительность варки при 180°С составляла 30 мин, а при 200°С лишь 20 мин. Выход и свойства целлюлозы были вполне удовлетворительны, но с повышением температуры на каждые 10°С выход понижался на 1—1,3%. В качестве оптимальных условий быстрой варки Т. И. Зубович рекомендует: температуру 170—180°С, давление 1,96 МПа (20 кгс/см<sup>2</sup>), продолжительность 30—40 мин.

Одним из вариантов непрерывной варки может быть двухступенчатый процесс [32], при котором в первой ступени щепка обрабатывается бисульфитной кислотой при рН 4,5—5 и температуре 150—160°С, а во второй — водным концентрированным раствором  $\text{SO}_2$  при температуре 140°С.

Подобные идеи, по-видимому, и должны найти осуществление в конструкциях непрерывных варочных установок для сульфитной варки.

#### **6.4.2. Первая установка непрерывного действия для сульфитной варки**

Шведской фирме Камюр, имеющей значительный опыт в конструировании непрерывных установок для сульфатной варки, удалось найти удачное решение, использовав для сульфитной варки свою конструкцию непрерывного котла с пристроенным к нему наклонным загрузочным шнеком, который позволяет осуществлять предварительную пропитку щепы бисульфитом или моносульфитом. По этому типу сооружена и работает первая промышленная установка для непрерывной сульфитной варки вискозной целлюлозы с кислотой на магниевом основании на заводе фирмы Вальдгоф в Мангейме (ФРГ). Для варки используется буковая щепка.

Как видно из рис. 154, щепка из бункера через дозатор и ротационный питатель низкого давления непрерывно поступает в пропарочную цистерну, снабженную шнеком, где в течение 3—5 мин производится пропарка паром при давлении 0,15 МПа (1,5 кгс/см<sup>2</sup>). Воздух из пропарочной камеры вместе с остатками пара отводится в конденсатор. Пропаренная щепка попадает в питательную камеру, снабженную регулятором уровня, куда поступает раствор бисульфита магния с рН 3,8—4. Смесь щепы с бисульфитной кислотой непрерывно через ротационный питатель высокого давления подается циркуляционным насосом к наклонному пропиточному шнеку, пристроенному к верхней горловине варочного котла. Пропитка в шнеке происходит при

полном рабочем давлении 1,4—1,5 МПа (14—15 кгс/см<sup>2</sup>), но при температуре не выше 120°С и в течение короткого времени (10—12 мин). Для нагрева применяется пар высокого давления, который подводится в верхнюю часть пропиточного шнека, где оставлено свободное парогазовое пространство. Избыток раствора бисульфита оттягивается через круговое сито в средней части шнека и возвращается к циркуляционному насосу пита-

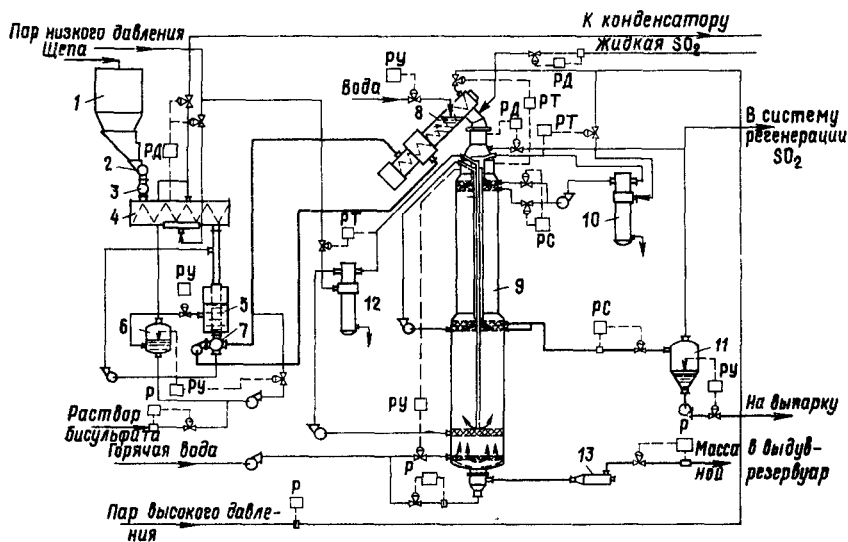


Рис. 154. Схема непрерывной установки типа Камюр для сульфитной варки:

1 — бункер для щепы; 2 — дозатор щепы; 3 — питатель низкого давления; 4 — пропарочная цистерна; 5 — питательная камера; 6 — бак постоянного уровня; 7 — питатель высокого давления; 8 — наклонный пропиточный шнек; 9 — варочный котел; 10 — подогреватель варочной кислоты; 11 — испаритель; 12 — подогреватель оборотного щелока; 13 — регулятор выдувки; РД — регуляторы давления; РТ — регуляторы температуры; Р — расходомеры; РУ — регуляторы уровня; РС — регулятор соотношения

теля высокого давления. Щепа, пропитанная бисульфитом, поступает в верхнюю часть котла, куда подается в необходимом количестве жидкая двуокись серы и вода для создания нужного гидромодуля (3÷3,5:1). Верхняя часть котла оборудована циркуляционной системой для непрямого обогрева и подъема температуры до 145—150°С. Варка при составе кислоты 7—8% всего SO<sub>2</sub> и 0,8% связанного SO<sub>2</sub> продолжается в течение 2,5—3,5 ч, пока спускающаяся вниз по котлу масса не достигнет зоны отбора щелока. Сдувок из верхней части котла не производят и весь оборотный сернистый газ в систему регенерации отбирают из испарителя, через который пропускается выпускаемый из котла сульфитный щелок. Расход SO<sub>2</sub> на варку в виде бисульфита составляет 7—9% к абсолютно сухой древесине.

Нижняя часть варочного котла, имеющая несколько больший диаметр, чем верхняя, используется для двухступенчатой противоточной промывки массы; в результате извлекается около 90% растворенных в щелоке веществ в виде крепкого щелока, направляемого на выпарку. Из нижней горловины котла, куда подается вода для промывки, целлюлозная масса при температуре 70—80°С непрерывно выдувается через регулятор в выдувной резервуар.

По имеющимся сведениям, установка работает вполне удовлетворительно, и вискозная целлюлоза получается хорошего качества.

Варочный котел описанной установки изготовлен из биметалла, вспомогательное оборудование — из кислотоупорной стали, содержащей 2,5% Мо.

## 6.5. РЕГЕНЕРАЦИЯ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА И ТЕПЛА

### 6.5.1. Состав сдувок

Как ясно из предыдущего изложения, с целью интенсификации процесса в котел с варочной кислотой вводят значительно больше сернистого ангидрида, чем это требуется для химических реакций варки. Понятно, что из экономических соображений недопустимо было бы терять этот избыток. Поэтому совершенно обязательным является улавливание уходящего со сдувками избытка  $\text{SO}_2$  для повторного его использования в процессе варки.  $\text{SO}_2$  поглощается в регенерационной установке сырой кислотой, которая при этом превращается в варочную кислоту нужного состава.

Таким образом, задача отдела регенерации заключается в приготовлении варочной кислоты. Отдел регенерации связывает между собой кислотный и варочный отделы, и в цикле приготовления варочной кислоты участвуют, собственно, все три отдела, взаимно зависящие друг от друга. Поскольку состав варочной кислоты имеет очень важное значение для процесса варки, правильная эксплуатация регенерационной установки является важнейшим условием успешной работы всего завода.

Избыток сернистого ангидрида содержится в варочной кислоте в виде растворенного  $\text{SO}_2$  и является главной причиной того, что давление в котле превышает давление насыщенного водяного пара, соответствующее достигнутой температуре. Кроме сернистого газа и водяного пара в газовом пространстве котла в начальном периоде варки собирается вытесняемый из щепки воздух или, вернее, азот, так как кислород быстро расходуется на различные реакции окисления. К этим газам во время варки присоединяется углекислота и некоторое количество паров летучих органических соединений.

Н. Н. Непенин и П. В. Хвизюв [33] при изучении вопросов регенерации в сдувочном конденсате нашли следующие органические соединения (в % от



абсолютно сухой древесины): ацетон—0,33, метиловый спирт—0,48, фурфурол—2,2, уксусную кислоту—0,21, муравьиную кислоту—0,016.

Для наглядности на рис. 155 приведена схематическая диаграмма распределения парциальных давлений между компонентами газовой смеси в котле во время варки для случая, когда рабочее давление равно 0,6 МПа (6 кгс/см<sup>2</sup>) и сдвукa ведется по непрерывному методу. Из этой диаграммы можно сделать несколько полезных выводов [1, с. 388]. Например, если из щепы перед варкой удалить воздух, на диаграмме исчезнет составляющая парциального давления азота, общее давление в начальном периоде варки снизится и момент первой сдвукки отдалится, вследствие чего в котле дольше может быть сохранен избыток SO<sub>2</sub> и более высокая крепость кислоты. Если повысить рабочее давление в котле, очевидно, увеличится составляющая парциального давления SO<sub>2</sub>, так как парциальные давления водяного пара и других газов для данных условий варки сохранятся неизменными. Чем ниже температура варки,

тем меньше составляющая парциального давления водяных паров и соответственно больше составляющая парциального давления SO<sub>2</sub>, тем больше растворенного SO<sub>2</sub> можно удержать в растворе. Из диаграммы видно, что первые сдвукки относительно богаче сернистым газом, чем сдвукки при максимальной температуре варки.

Очень важно отметить, что общее давление в котле во время варки всегда выше, чем парциальное давление водяного пара. Поэтому кипение жидкости невозможно, и находящийся в парогазовом пространстве котла водяной пар получается лишь в результате поверхностного испарения, происходящего с относительно малой интенсивностью. Только при очень высокой конечной температуре варки и низком рабочем давлении в котле или только при резком снижении давления в конце варки кривая общего давления могла бы пересечь кривую парциального давления водяного пара (в точке А, см. рис. 155). Начиная с этого момента, при дальнейшем снижении давления в котле жидкость будет кипеть и будет происходить обильное парооб-

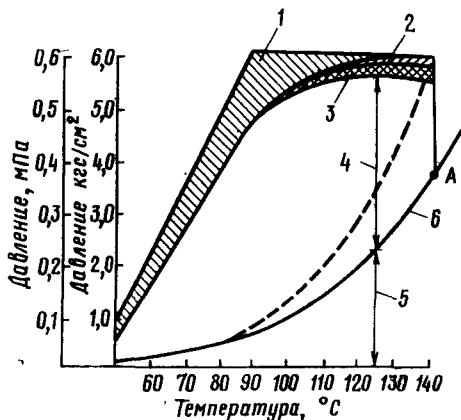


Рис. 155. Схема распределения парциальных давлений компонентов в парогазовом пространстве котла:

1 — азот; 2 — летучие органические соединения; 3 — углекислота; 4 — сернистый газ; 5 — водяной пар; 6 — кривая давления насыщенного водяного пара

разование. Теоретически при этом в сдвухах не должны содержаться посторонние газы, в том числе и  $\text{SO}_2$ . На самом деле сернистый газ при конечной сдвухе всегда выделяется, так как в конце варки щелок еще содержит некоторое количество растворенного  $\text{SO}_2$ . Поэтому фактическая кривая снижения общего давления в котле во время конечной сдвухи располагается выше кривой насыщенного пара (пунктирная линия на рис. 155), и кипения, как правило, не происходит.

Общее количество водяного пара, уходящее из котла со сдвухами в период подъема температуры до максимальной, очень невелико и может составлять примерно 0,5—1% от объема жидкости в котле или примерно от 40 до 100 кг на 1 т целлюлозы. В период конечной сдвухи, в зависимости от перепада давления, уходит из котла от 70 до 300 кг пара на 1 т целлюлозы, или 1—4% от объема жидкости в котле.

Л. О. Иоффе [34] предложил способ расчета количества водяных паров и сернистого газа, уходящих из котла при конечной сдвухе. В основу расчета положена формула (для температуры  $140^\circ\text{C}$ )

$$\lg \frac{G}{G - W} = 0,009 \lg \frac{x_1}{x_2},$$

где  $G$  — количество щелока к концу варки, кг;  $W$  — количество испаренной воды, кг;  $x_1$  и  $x_2$  — начальная и конечная концентрации свободного  $\text{SO}_2$  в щелоке, %.

Количество испаренной воды определяется из уравнения теплового баланса, а это дает возможность рассчитать по вышеприведенной формуле конечную концентрацию  $\text{SO}_2$  в щелоке и определить количество выделившегося из щелока  $\text{SO}_2$ .

Из котла со сдвухами уходит инертных газов (азот,  $\text{CO}_2$  и т. п.) при нормальных условиях 10—15 м<sup>3</sup> на 1 т целлюлозы. Эти газы проходят регенерационную установку, не поглощаясь и, уходя в кислотные башни, уносят с собой известное количество сернистого газа.

Вместе с газами и паром увлекается из котла со сдвухами некоторое количество жидкости, содержащей растворенные в ней минеральные и органические вещества — бисульфит, сернистую кислоту, сахара, лигносульфонаты и т. п. Если не производится жидкая боковая отдувка или оттяжка, общее количество жидкости, увлекаемое из котла со сдвухами, может составить 10—15% от объема варочной кислоты. При варке с боковой отдувкой, оттяжкой или перепуском жидкость с газовыми сдвухами увлекается только в период заварки в количестве 4—5% от объема кислоты, а после спуска из котла жидкой отдувки или перепуска газовые сдвухи становятся практически «сухими». Однако поскольку отбираемая из котла с боковой отдувкой или оттяжкой жидкость направляется для смешения с варочной кислотой в систему регенерации, ее также надо отнести к сдвучной жидкости. Перепуск щелока, как указывалось, делается непосредственно из котла в котел, и в этом случае количество сдвучной жидкости, попадающей в систему регенерации, существенно сокращается.

Таким образом, сдвухи состоят: из газовой части, главными компонентами которой являются сернистый газ, азот и углекис-

лота; из паровой части, которую условно можно разделить на часть, выделяющуюся с газами без вскипания, и часть, испаряющуюся при глубоком снижении давления, когда сдувки почти не содержат газов; и из жидкостной части, представляющей собой варочную жидкость, увлеченную с газовыми сдувками и спущенную через боковой или нижний штуцер.

### 6.5.2. Баланс сернистого ангидрида, жидкости и основания в системе регенерации

На рис. 156 графически представлен примерный количественный баланс сернистого ангидрида в системе: кислотная башня — регенерационная установка — варочный котел —

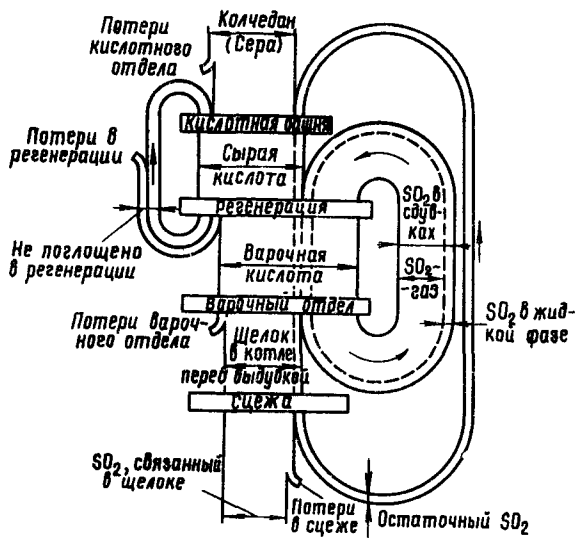


Рис. 156. Схематический баланс  $\text{SO}_2$  при варке и регенерации

ссече. Как можно видеть из этой схемы, если не принимать во внимание небольшие потери  $\text{SO}_2$  в регенерационной установке, количество сернистого ангидрида в варочной кислоте  $\text{SO}_{2\text{вар}}$  складывается из количества ее в сырой кислоте  $\text{SO}_{2\text{сыр}}$  плюс то количество  $\text{SO}_2$ , которое регенерируется из сдувок  $\text{SO}_{2\text{сдув}}$ , из остаточного  $\text{SO}_2$  в щелоке  $\text{SO}_{2\text{остат}}$

$$\text{SO}_{2\text{вар}} = \text{SO}_{2\text{сыр}} + \text{SO}_{2\text{рег}} = \text{SO}_{2\text{сыр}} + (\text{SO}_{2\text{сдув}} + \text{SO}_{2\text{остат}}).$$

$\text{SO}_2$  из котла со сдувками удаляется в виде газа и в виде растворенного в жидкости и при правильно построенной системе поглощения почти полностью улавливается в регенерационной установке. Небольшое количество непоглощенного  $\text{SO}_2$ , как это

показано на рис. 156, направляется на улавливание в кислотные башни или абсорберы и, таким образом, возвращается в процесс с сырой кислотой.

В связи с тем, что в конечном щелоке перед выдувкой или перед отбором его из котла содержится некоторое, иногда весьма значительное количество неиспользованного  $\text{SO}_2$ , должны быть приняты меры к регенерации и этого, так называемого остаточного  $\text{SO}_2$ . На рис. 156 для упрощения показано, что остаточный  $\text{SO}_2$ , выделяющийся при выдувке, направляется для поглощения в кислотные башни, фактически же приходится регенерировать его иногда более сложными путями. В случае вымывки остаточный  $\text{SO}_2$  выделяется из отбираемого из котла горячего щелока не в свеже, а в приемном резервуаре для щелока («реципиенте») или в отгонной колонке.

Если общее количество регенерируемого  $\text{SO}_2$  (включая сдувочный и остаточный  $\text{SO}_2$ ) отнести к количеству  $\text{SO}_2$ , заключенному в варочной кислоте, и выразить это отношение в процентах, получим так называемый процент регенерации  $\text{SO}_2$ , характеризующий собой эффективность работы регенерационной установки:

$$R_{\text{SO}_2} = \frac{\text{SO}_{2\text{рег}}}{\text{SO}_{2\text{вар}}} \cdot 100 = \frac{\text{SO}_{2\text{вар}} - \text{SO}_{2\text{сыр}}}{\text{SO}_{2\text{вар}}} \cdot 100\%.$$

Очевидно, процент регенерации будет тем больше, чем крепче варочная кислота. Хорошо работающие современные регенерационные установки могут обеспечить процент регенерации  $\text{SO}_2$  от 55 до 75%.

Для примера можно указать, что Ю. А. Пелевин [35] при обследовании одного из сахалинских заводов, применяющего варку с перепуском щелока и горячую регенерацию, получил общий процент регенерации  $\text{SO}_2$ , равный 64—67,6%; при этом с перепуском регенерировалось 13,5—14%  $\text{SO}_2$ , со сдувками в период заварки 0,7—0,9%, со сдувками низкого давления 18,9—24,8% и со сдувками высокого давления 22,5—28,8%. На химические реакции варки расходовалось 32,4—36%  $\text{SO}_2$  от его количества в варочной кислоте, потери со щелоком составили 3—3,9%.

Количество  $\text{SO}_2$ , приходящее с сырой кислотой из кислотного отдела, должно возместить разность между количеством  $\text{SO}_2$ , заключенным в варочной кислоте, и  $\text{SO}_2$  регенерируемым, или, иначе говоря, компенсировать все безвозвратные расходы  $\text{SO}_2$ , складывающиеся из расхода  $\text{SO}_2$  на химические реакции при варке ( $\text{SO}_{2\text{хим}}$ ) и из потерь  $\text{SO}_2$  в регенерационной установке, в варочном отделе и в свежах:

$$\text{SO}_{2\text{сыр}} = \text{SO}_{2\text{хим}} + \text{SO}_{2\text{потерь}}.$$

При установившейся работе циркулирующий в системе регенерируемый  $\text{SO}_2$  представляет собой однажды накопленный запас избыточного  $\text{SO}_2$ , обеспечивающий приготовление варочной кислоты с заданной концентрацией  $\text{SO}_2$ , отвечающей погло-

тительной способности регенерационной установки. Равновесие в системе будет соблюдаться, если с сырой кислотой постоянно будет поступать количество  $\text{SO}_2$ , как раз покрывающее расход серы на химические реакции варки и на возмещение неизбежных производственных потерь. Если, однако, по каким-либо причинам возрастут производственные потери  $\text{SO}_2$  или увеличится расход серы на химические реакции при варке, а с сырой кислотой будет поступать прежнее количество  $\text{SO}_2$ , то недостаток ее начнет покрываться за счет циркулирующего в системе запаса регенерируемого  $\text{SO}_2$ , следствием чего явится падение крепости варочной кислоты. Наоборот, если с сырой кислотой в регенерационную установку будет поступать больше  $\text{SO}_2$ , чем это требуется на покрытие безвозвратных расходов, то избыток  $\text{SO}_2$  будет накапливаться в системе и крепость варочной кислоты будет возрастать, пока не будет достигнуто состояние равновесия, обусловленное поглотительной способностью регенерационной установки, или, иначе говоря, пока не возрастут потери непоглощенного  $\text{SO}_2$ . Именно таким путем приходится пользоваться при пуске регенерационной системы в эксплуатацию, чтобы накопить необходимый запас регенерируемого  $\text{SO}_2$ , обеспечивающего приготовление варочной кислоты заданного состава.

Из двух составляющих, из которых складывается количество  $\text{SO}_2$ , заключенного в сырой кислоте, важнейшим является, естественно, расход  $\text{SO}_2$  на химические реакции варки. Для условий варки целлюлозы средней жесткости на кислоте с кальциевым основанием, содержащей 0,9—1%  $\text{CaO}$ , расход  $\text{SO}_2$  на химические реакции может быть принят в среднем равным 10% от абсолютно сухой древесины, или около 90 кг серы на 1 т воздушносухой целлюлозы. Снижение расхода серы до 70—75 кг/т или даже до 60—65 кг/т может быть достигнуто снижением отношения «бисульфит:древесина» за счет уменьшения концентрации в кислоте основания и уменьшения жидкостного модуля, что в свою очередь достигается применением искусственного уплотнения щепы или применением варки с глубокой оттяжкой и перепуском.

Дальнейшими средствами к снижению общего расхода серы и увеличению количества регенерируемой двуокиси серы являются мероприятия по сокращению производственных потерь ( $\text{SO}_{2\text{потерь}}$ ). Потери  $\text{SO}_2$  в атмосферу и с утечками кислоты возможны вследствие недостаточной герметичности оборудования; кроме того, теряется неизрасходованный  $\text{SO}_2$  в конечном щелоке. Для успешного окончания варки сохранение в щелоке избытка  $\text{SO}_2$  до конца процесса является желательным, но с точки зрения уменьшения расхода серы, наоборот, следует стремиться к тому, чтобы в момент опорожнения котла в щелоке содержалось минимальное количество остаточного  $\text{SO}_2$ . Когда по тем или иным причинам «согнать титр» при конечной сдвукке до желаемых 0,1—0,2% всего  $\text{SO}_2$  не удается, необходимо, как показано на рис. 156, позаботиться об улавливании остаточного  $\text{SO}_2$ , выделяющегося из щелока при выдвукке или при отборе щелока из котла.

Для равновесия в системе регенерации имеет значение не только баланс  $\text{SO}_2$ , но и баланс жидкости. Из принципиальной схемы баланса, представленного на рис. 157, видно, что объем варочной кислоты, расходуемой на варку, складывается из объема сырой кислоты и объема регенерируемой жидкости, состоящей в свою очередь из переброшенной с газами или оттянутой (перепущенной из котла) жидкости и конденсата водяного пара:

$$V_{\text{вар}} = V_{\text{сыр}} + V_{\text{рег}} = V_{\text{сыр}} + V_{\text{жидк}} + V_{\text{вод. конд.}}$$

Из этого простого выражения видно, что необходимый объем сырой кислоты, вырабатываемой в кислотном отделе, будет тем

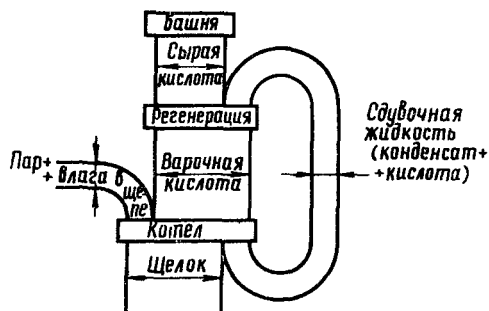


Рис. 157. Схематический баланс жидкости при варке и регенерации

больше, чем больше закачивается в котел варочной кислоты и чем меньше отбирается из котла жидкости при сдвухах или с перепуском. Количество уходящего при сдвухах водяного пара, как указывалось в предыдущем параграфе, относительно невелико и мало влияет на объем варочной и сырой кислоты.

Отношение объема регенерируемой жидкости к объему варочной кислоты, выраженное в процентах, называется процентом регенерации жидкости:

$$R_{\text{жидк}} = \frac{V_{\text{рег}}}{V_{\text{вар}}} \cdot 100 = \frac{V_{\text{вар}} - V_{\text{сыр}}}{V_{\text{вар}}} \cdot 100.$$

Процент регенерации жидкости всегда меньше процента регенерации  $\text{SO}_2$ . За этот счет в системе регенерации и происходит укрепление кислоты по содержанию всего  $\text{SO}_2$ . Практически это обусловлено тем обстоятельством, что значительное количество регенерируемого  $\text{SO}_2$  уходит из котла со сдвухами в виде газа. В зависимости от условий варки, процент регенерации жидкости может колебаться в широких пределах — примерно от 15 до 45%. Большое значение имеет начальный жидкостный модуль, зависящий прежде всего от степени наполнения котла щепой. Из других факторов, влияющих на количество регенерируемой жидкости, имеют значение влажность щепы, способ обогрева (при прямом обогреве, естественно, количество сдувочной жидкости возрастает), глубина конечной сдувки и особенно применение жидкой отдувки или оттяжки. Чем больше объем регенерируемой жидкости, тем меньше должен быть

объем сырой кислоты и тем выше должна быть концентрация в ней всего  $\text{SO}_2$  (так как необходимый для варки расход  $\text{SO}_2$  должен в этом случае размещаться в меньшем объеме). Трудность приготовления в кислотном отделе очень крепкой кислоты, между прочим, является одной из причин, ограничивающих применение глубоких оттяжек или перепусков.

При варке с перепуском основное количество регенируемой жидкости передается непосредственно из котла в котел и не попадает в систему регенерации. Образование варочной кислоты в этом случае происходит уже в варочном котле, где перепускной щелок смешивается с закачиваемой из цистерн регенерационной кислотой, крепость которой, естественно, оказывается более высокой, чем варочной, так как в систему регенерации при варках с перепуском поступают почти исключительно «сухие» сдввки, богатые сернистым газом.

Кроме балансов  $\text{SO}_2$  и жидкости в системе регенерации должен соблюдаться еще баланс основания. Без особых пояснений ясно, что количество основания, вносимое с варочной кислотой, представляет собой сумму его количеств, заключенных в сырой кислоте и в регенируемой жидкости (сдувочной, оттягиваемой, перепускной). Например, для кальциевого основания можно написать уравнение баланса:

$$\text{CaO}_{\text{вар}} = \text{CaO}_{\text{сыр}} + \text{CaO}_{\text{рег.}}$$

Постоянство входящих в это уравнение величин обеспечивает при одновременном постоянстве балансов  $\text{SO}_2$  и жидкости равновесие системы и получение стандартной варочной кислоты заданного состава.

Процент регенерации основания может быть вычислен по аналогии с процентами регенерации  $\text{SO}_2$  и жидкости из следующего выражения:

$$R_{\text{CaO}} = \frac{\text{CaO}_{\text{рег.}}}{\text{CaO}_{\text{вар}}} \cdot 100 = \frac{\text{CaO}_{\text{вар}} - \text{CaO}_{\text{сыр}}}{\text{CaO}_{\text{вар}}} \cdot 100.$$

Процент регенерации основания всегда меньше процента регенерации жидкости, и в системе регенерации происходит относительное разбавление кислоты по концентрации основания, т. е. концентрация основания в варочной кислоте всегда меньше, чем в сырой.

Проследим на примере, каким образом количество регенируемой жидкости сказывается на содержании основания в сырой кислоте. Пусть расход варочной кислоты составляет  $9 \text{ м}^3$  на  $1 \text{ т}$  воздушносухой целлюлозы, а содержание в ней  $\text{CaO}$  должно составлять  $0,9\%$ ; допустим, в одном случае количество регенируемой жидкости равно  $20\%$  от объема варочной кислоты и в ней содержится  $0,3\%$   $\text{CaO}$ , а в другом, соответственно,  $35$  и  $0,25\%$   $\text{CaO}$ . Тогда уравнения баланса  $\text{CaO}$  будут:

$$\begin{aligned} \text{для первого случая} & \dots \quad 9 \cdot 0,9 = 9 \cdot 0,2 \cdot 0,3 + 9 \cdot 0,8 \cdot x_1 \\ \text{для второго случая} & \dots \quad 9 \cdot 0,9 = 9 \cdot 0,35 \cdot 0,25 + 9 \cdot 0,65 \cdot x_2, \end{aligned}$$

где  $x_1$  и  $x_2$  означают содержание СаО в сырой кислоте, %. Решив уравнения, получим  $x_1=1,05\%$  и  $x_2=1,25\%$ .

Таким образом, режим жидкостных сдувок непосредственно влияет на содержание основания в сырой кислоте. Для  $\text{SO}_2$  такой непосредственной связи нет, поскольку основное количество  $\text{SO}_2$  регенерируется в виде газа.

### 6.5.3. Общие принципы устройства регенерационных установок

Регенерационные установки существующих типов отличаются большим разнообразием, но все они выполняются по принципу противотока, согласно которому газы, содержащие наибольшее количество  $\text{SO}_2$ , поглощаются наиболее крепкой кислотой, а газы с низкой концентрацией  $\text{SO}_2$  — слабой или сырой кислотой. В современных регенерационных системах встречаются две, три и даже четыре ступени поглощения.

Чтобы обеспечить эффективное поглощение  $\text{SO}_2$ , запас кислоты в системе регенерации должен быть достаточно большим. Как правило, баки и цистерны регенерационной установки вмещают запас сырой, полуварочной и варочной (или регенерационной) кислоты, обеспечивающий работу варочного отдела в течение не менее 1—1,5 суток. Баки и цистерны, в которых непосредственно происходит процесс поглощения сдувочных газов, должны быть всегда полными во время работы. Для того чтобы периодическая закачка варочной кислоты в котлы не нарушала нормальный режим поглощения, одна из цистерн должна быть выделена в качестве расходной; в эту цистерну переливом поступает готовая варочная кислота из поглотительной цистерны и расходуется на варку.

Для улучшения контакта сдувочных газов с кислотой в регенерационных системах используются барботеры и эдукторы. Барботер в виде кольцевой кислотоупорной трубы диаметром 100—150 мм с отверстиями диаметром 3—4 мм располагается в нижней части бака или цистерны с кислотой.

М. Р. Берлин [36] показала, что в регенерационной поглотительной цистерне или баке имеет место режим медленного барботажа, характеризуемый малыми приведенными к сечению бака скоростями газа (менее 0,01 м/с) и значениями критерия Фруда меньше 1. Для подобного режима скорость всплывания пузырей постоянна и может быть рассчитана.

Могут быть рассчитаны также скорость поглощения газовых пузырей кислотой и необходимая высота слоя кислоты в цистерне при поступлении смеси кислоты и газа через эдуктор.

Эдуктор представляет собой выполненный из кислотоупорной стали струйный инжектор для смешения сдувочных газов высокого или пониженного давления с варочной кислотой. Кислота в насадку эдуктора подается насосами, развивающими напор (в зависимости от давления в регенерационной цистерне) от 50 до 100 м. Смесь кислоты и газа по вертикальной трубе длиной 10—15 м направляется от эдуктора к барботеру, распо-



ложенному в нижней части цистерны. Значительная часть  $\text{SO}_2$  поглощается из сдувочных газов кислотой в самом эдукторе и в смешительном вертикальном стояке, а в цистерне происходит по существу лишь допоглощение газа.

Для хранения полуварочной и варочной (или регенерационной) кислоты применяют баки и цистерны вместимостью от 150 до 1000 м<sup>3</sup>. Баки работают без избыточного давления и устраиваются совершенно так же, как баки для хранения сырой кислоты: могут быть деревянными или стальными с керамической футеровкой. Стальные футерованные баки, конечно, дороже, но долгие служат и при надобности могут выдерживать небольшое избыточное давление.

Регенерационные цистерны делают или вертикальными цилиндрическими, или, чаще, шаровыми. В качестве вертикальных цистерн нередко используют старые варочные котлы. Цистерны рассчитываются на давление от 0,1 до 0,5—0,6 МПа (от 1 до 5—6 кгс/см<sup>2</sup>), в зависимости от крепости и температуры кислоты. Изготавливаются цистерны из стали с внутренней керамической футеровкой, чаще всего из двух слоев кислотоупорных плиток. На рис. 158 показано устройство шаровой регенерационной цистерны вместимостью 570 м<sup>3</sup>. Кроме керамической обмуровки для защиты от коррозии применяют облицовку регенерационных цистерн листовой кислотоупорной сталью, а в последнее время начали устанавливать биметаллические цистерны.

К разряду вспомогательного оборудования регенерационных отделов относятся поглотительные колонки, теплообменники и насосы.

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

При холодной системе регенерации парогазовые и жидкостные сдувки поглощаются холодной сырой кислотой после предварительного их охлаждения водой в холодильниках. Полнота поглощения газа обеспечивается в этом случае за счет низкой температуры кислоты, что дает возможность вести процесс при атмосферном или лишь несколько повышенном давлении и, следовательно, использовать простую и недорогую аппаратуру. Однако при холодном способе поглощения теряется тепло сдувок и закачиваемая в котел варочная кислота имеет относительно низкую температуру, что ведет к перерасходу пара на варку.

При горячей системе регенерации тепло сдувок используется для нагрева варочной кислоты, что сокращает расход пара на варку. Для обеспечения полноты поглощения используется повышение давления, которое при приготвлении крепкой варочной кислоты оказывается весьма значительным. Соответственно усложняется аппаратное оформление процесса.

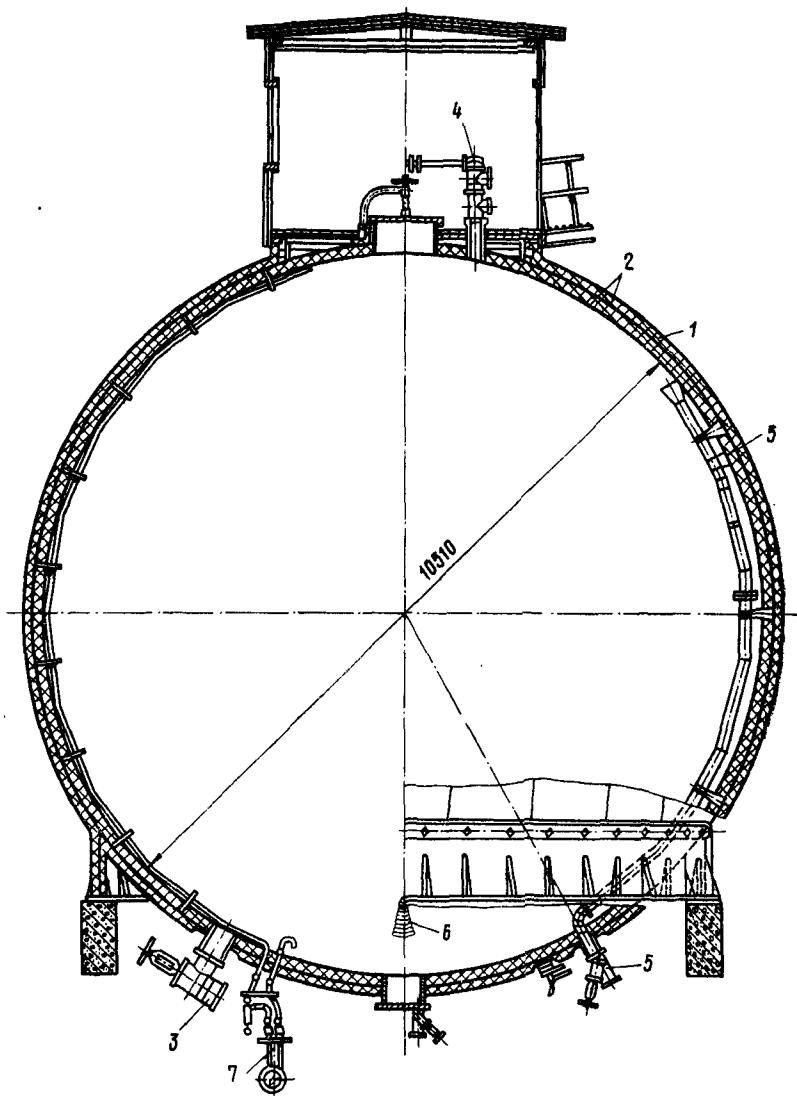


Рис. 158. Устройство шаровой регенерационной цистерны:

1 — корпус; 2 — футеровка в два слоя плиток; 3 — штуцер для поступления кислоты; 4 — штуцер для отвода газов; 5 — заборная труба для кислоты; 6 — барботер; 7 — дифманометр указателя уровня

На современных предприятиях применяют исключительно системы горячей регенерации. Однако возможен случай, когда тепло сдувок используется в теплообменниках для нагрева варочной кислоты и вместе с тем процесс поглощения проводится холодной сырой кислотой. Такая система называется комбинированной холодно-горячей регенерацией.

### 6.5.4. Холодная регенерация

Холодная регенерация — более ранний и более простой способ регенерации  $\text{SO}_2$ , удовлетворительно выполнявший свое назначение при получении варочной кислоты относительно невысокой крепости (5—6% всего  $\text{SO}_2$ ). Для охлаждения сдувок устанавливали специальные сдувочные холодильники, располагаемые обычно на уровне верхних горловин варочных котлов. В прежние времена применяли главным образом горизонтальные змеевиковые холодильники из свинцовых труб, погруженные в ванну с проточной водой. Более современной конструкцией являются спиральные теплообменники; в них за счет тепла сдувок можно получить 7—8 м<sup>3</sup> горячей воды на 1 т целлюлозы, подогретой до 60—70° С, которую можно использовать, например, для промывки целлюлозы.

Охлажденные продукты сдувок направляют в поглотительный бак или, реже, в цистерну, работающую под давлением до 0,05 МПа (0,5 кгс/см<sup>2</sup>). Поглощение  $\text{SO}_2$  в системе холодной регенерации вели в одну ступень (рис. 159, а). Перелив варочной кислоты из поглотительного бака поступает в расходный бак, откуда кислота закачивается в котлы.

Как показано на рис. 159, а, непоглощенные газы из бака отводятся в абсорбционную колонку или так называемую колонку дополнительного поглощения, которая выполняется в виде деревянной башни диаметром 2—2,5 м и высотой 5—7 м, с инертной насадкой из деревянных шашек или колец Рашига.

Чтобы полностью избежать влияния непоглощенных газов на работу кислотных башен, в конце регенерационной системы устанавливают «хвостовые» абсорбционные колонки, орошаемые холодной водой, аммиачной водой или раствором соды. Образующийся водный или бисульфитный раствор  $\text{SO}_2$  присоединяют к полукислоте и используют на орошение кислотных башен.

В некоторых схемах холодной регенерации производили отделение сдувочной жидкости с помощью сепаратора (рис. 159, б). Поддерживая в сепараторе температуру близкую к 100° С, из сдувочной жидкости можно выде-

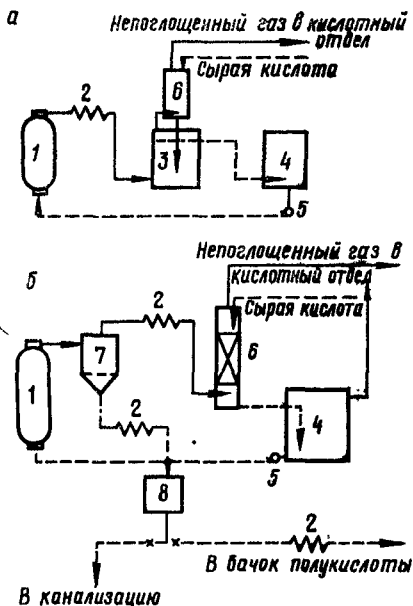


Рис. 159. Схема холодной регенерации:

а — без сепаратора; б — с сепаратором; 1 — варочный котел; 2 — холодильник; 3 — поглотительный бак; 4 — бак варочной кислоты; 5 — насос; 6 — колонка дополнительного поглощения; 7 — сепаратор; 8 — бак сдувочной жидкости

лить практически весь свободный  $\text{SO}_2$ , направив его для насыщения сырой кислоты в абсорбционной колонке. В отделенной в сепараторе жидкости остается лишь моносульфит. Если принять количество сдувочной жидкости равным  $2 \text{ м}^3/\text{т}$  целлюлозы и содержание в ней связанного  $\text{SO}_2$ , например,  $0,25\%$ , то потеря серы в виде моносульфита составит  $2 \cdot 2,5 (32 : 64) = 2,5 \text{ кг/т}$  целлюлозы. Эта небольшая потеря может быть оправдана преимуществами, которые дает вывод жидкости из системы регенерации. В числе их надо упомянуть увеличение объема сырой кислоты с соответствующим возможным снижением ее крепости, а также уменьшение загрязнения варочной кислоты находящимися в сдувочной жидкости органическими веществами. Возможно, впрочем, и использование заключенного в охлажденной сдувочной жидкости моносульфита путем присоединения этой жидкости к полукислоте, как показано на рис. 159, б.

Холодная регенерация сохранилась в настоящее время лишь на старых и небольших предприятиях.

### 6.5.5. Регенерация с использованием тепла (горячая регенерация)

Сдувки, удаляемые из котла, уносят с собой весьма значительное количество тепла. В основном это тепло заключено в теплоте сдувочной или оттягиваемой жидкости и в теплосодержании водяного пара, уходящего со сдувками. С другой стороны, газовая часть сдувок вследствие того, что теплоемкость газов невелика, несет с собой относительно мало тепла, но при абсорбции сернистого газа кислотой развивается теплота растворения, равная  $29,9 \text{ кДж/кг SO}_2$ , что составляет заметную величину в общем тепловом балансе. В целом использование тепла сдувок при обычных способах варки дает возможность на  $25\text{—}30^\circ\text{C}$  поднять температуру варочной кислоты, по сравнению с температурой кислоты при холодной регенерации, и на  $15\text{—}20\%$  снизить расход пара на варку.

Поглощение  $\text{SO}_2$  в системах горячей регенерации, как сказано, ведут под давлением тем большим, чем выше крепость и температура кислоты. Разновидностей системы горячей регенерации очень много [35, 37; 38, с. 239; 39, с. 194—208].

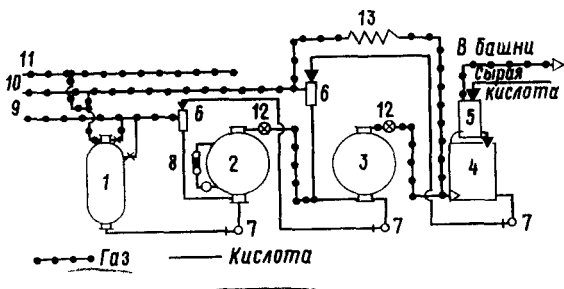
На рис. 160 изображена достаточно типичная принципиальная схема горячей регенерации с трехступенчатым поглощением, обеспечивающая получение горячей варочной кислоты крепостью  $8\text{—}9\%$  всего  $\text{SO}_2$ . Сдувки высокого давления, к которым относятся сдувки, производимые из котлов при полном рабочем давлении, и конечные сдувки в первом их периоде, по отдельной сдувочной линии направляются в регенерационную цистерну высокого давления, рассчитанную на избыточное давление  $0,35 \text{ МПа}$  ( $3,5 \text{ кгс/см}^2$ ), через эдуктор, где они смешиваются с полуварочной кислотой, подаваемой из цистерны низкого давления насосом, развивающим напор  $100 \text{ м}$ . Сдувки низкого давления из котлов через свой эдуктор, в котором они смешиваются с сырой кислотой, направляются в цистерну низкого давления, работающую под давлением  $0,15 \text{ МПа}$  ( $1,5 \text{ кгс/см}^2$ ). Для подачи сырой кислоты в эдуктор низкого давления служит

насос с напором 85 м. Непоглощенные газы из цистерны высокого давления через регулятор давления перепускаются в цистерну низкого давления, а из последней через такой же регулятор — в работающий без давления поглотительный бак с сырой кислотой, где, таким образом, осуществляется третья ступень поглощения. Непоглощенные газы из бака через колонку с насадкой, орошаемую сырой кислотой, уходят в кислотные башни.

Готовая варочная кислота дополнительно подогревается паром в теплообменнике с циркуляционным насосом, установленным при цистерне высокого давления. Для подачи варочной кислоты в котлы установлен насос с напором 100 м, которым кислоту прокачивают через котел и цистерну во время пропитки. В цистерну кислота возвращается через открытые газовый и

Рис. 160. Схема горячей регенерации:

1 — варочный котел; 2 — цистерна высокого давления; 3 — цистерна низкого давления; 4 — поглотительный бак; 5 — колонка; 6 — эдукторы; 7 — насосы; 8 — подогреватель; 9 — сдувки высокого давления; 10 — сдувки низкого давления; 11 — отвод газов к кислотным башням; 12 — регуляторы давления, 13 — холодильник



жидкостный вентили, присоединенные к сдувочному трубопроводу высокого давления. Следует упомянуть, что при необходимости (например, с целью улавливания цимол) сдувки низкого давления могут быть направлены через холодильник, минуя цистерну низкого давления, непосредственно в баки с сырой кислотой.

Вместо эдукторов для смешения сдувок с кислотой в некоторых схемах горячей регенерации применяют насадочные регенерационные колонки, работающие под давлением [37]. Колонки изготавливаются из стали с кислотоупорной футеровкой или из биметалла. Кислота подается на верх колонки насосом и откачивается снизу также насосом, но напор насосов и расход энергии значительно меньше, чем при подаче кислоты в эдуктор.

В системе холодно-горячей регенерации сдувки подвергаются охлаждению в теплообменнике, и поглощение их производится холодной сырой кислотой, что позволяет заменить цистерну низкого давления баком, работающим под атмосферным или близким к нему давлением, но вместе с тем ставит крепость кислоты в зависимость от температуры сырой кислоты, которая в этой системе является не только поглотителем  $\text{SO}_2$ , но и одновременно служит жидкостью, охлаждающей сдувки. На рис. 161 показана принципиальная схема холодно-горячего способа регенерации. Газовые сдувки пропускают через спи-

ральный теплообменник, в котором их охлаждают непрерывно прокачиваемой из поглотительного бака кислотой, и направляют в инжектор, где они смешиваются с кислотой, непрерывно подаваемой из того же бака циркуляционным насосом. Сырую кислоту через колонку дополнительного поглощения подают в бак с постоянным уровнем, откуда она перекачивается в поглотительный бак. Подогретая же в теплообменнике варочная кислота поступает в шаровую цистерну, куда непосредственно из котла без охлаждения направляют жидкостные сдувки. Не по-

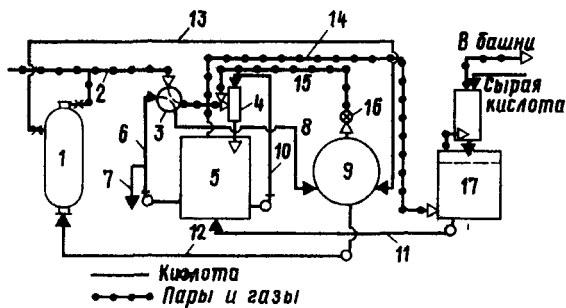


Рис. 161. Схема холодно-горячей регенерации:

1 — варочный котел; 2 — газовые сдувки; 3 — спиральный теплообменник; 4 — инжектор; 5 — поглотительный бак; 6 — холодная варочная кислота; 7 — кислота к теплообменнику выдувочной установки; 8 — горячая варочная кислота; 9 — цистерна; 10 — циркуляционный трубопровод; 11 — сырая кислота; 12 — варочная кислота; 13 — жидкостные сдувки; 14 — непоглощенные газы; 15 — избыточный  $\text{SO}_2$ ; 16 — регулятор давления; 17 — бак сырой кислоты

глощенные в поглотительном баке холодной кислотой газы отводятся в бак сырой кислоты и далее через колонку в кислотные башни.

К преимуществам холодно-горячей регенерации относится обстоятельство, что инертные газы не попадают в цистерну горячей варочной кислоты, благодаря чему давление в ней можно поддерживать на более низком уровне, чем в вышеописанной обычной системе горячей регенерации. При приготовлении кислоты крепостью 6—7% всего  $\text{SO}_2$  с температурой 50—60°С в цистерне достаточно иметь давление 0,2—0,25 МПа (2—2,5 кгс/см<sup>2</sup>).

Часто эта система регенерации комбинируется с дополнительным подогревом кислоты за счет тепла, утилизируемого при опорожнении котла (см. далее). В этом случае холодная кислота подогревается частично за счет сдувок, частично за счет паров вскипания щелока. В соответствии с этим, как указано на схеме (см. рис. 161), часть кислоты из поглотительного бака

направляется для подогрева в теплообменник выдувочной установки.

Возможны и некоторые другие комбинированные варианты схем регенерации [35]. По одному из них сдувки высокого давления и жидкостные сдувки, или оттяжки, направляют непосредственно из котлов, т. е. без охлаждения, в цистерну горячей кислоты, работающую под повышенным давлением, а сдувки низкого давления охлаждают в теплообменниках водой и поглощают в цистерне холодной полуварочной кислоты, находящейся под атмосферным или небольшим избыточным давлением. Теплую воду, полученную в теплообменниках, используют для промывки целлюлозы. Холодную полуварочную кислоту перед поступлением в цистерну горячей кислоты подогревают в другом теплообменнике за счет паров вскипания щелока. При работе по такой схеме расход пара на варку несколько повышается, так как тепло сдувок низкого давления для нагрева кислоты не используется. Вместе с тем охлаждение сдувок водой позволяет охладить сдувочный конденсат и жидкость более глубоко и тем улучшить условия поглощения газа в цистерне холодной кислоты.

С точки зрения ускорения пропитки и интенсификации варки несомненно является полезным дополнительный подогрев готовой варочной кислоты в паровых подогревателях перед закачкой в котлы, как показано на рис. 160. Наиболее целесообразно ставить такие подогреватели с циркуляционными насосами при расходных цистернах варочной кислоты. На некоторых отечественных заводах подогреватели установлены на линии закачки кислоты в котлы. Для эффективного подогрева кислоты в этом случае требуется, правда, большая поверхность нагрева, но зато имеется возможность хранить кислоту в цистерне при более низких температуре и давлении.

### 6.5.6. Улавливание цимола в системе регенерации

О нежелательности присутствия в варочной кислоте цимола, способствующего возникновению вредной смолистости целлюлозы и активизирующего процессы разложения бисульфита, говорилось в предыдущей главе. С этой точки зрения, удаление его из регенерационных цистерн, куда он попадает в виде паров со сдувками, является необходимым. Вместе с тем цимол представляет собой ценный побочный продукт, пригодный для использования как растворитель в лакокрасочной промышленности, в производстве толуола, как высокооктановая добавка к моторному топливу и т. п. Поэтому уже давно на многих целлюлозных заводах принимались меры к сбору цимола.

Цимол (*n*-метилпропилбензол) в чистом виде представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с температурой кипения 176°С, не смешивающуюся с водой, плотностью 0,86 г/см<sup>3</sup>. Количество цимола, образующегося при варке, зависит от содержания в древесине терпентинной части смолы. В еловой древесине на долю терпенов приходится около 1/3 общего содержания смолистых веществ, или в среднем 6—7 кг на 1 т целлюлозы. Однако количество сырого цимола, или «сульфитного масла», которое может быть собрано в системе регенерации, значительно меньше и, по различным данным, колеблется от 1 до 3 кг на 1 т целлюлозы. Сливая накапливающееся

на поверхности варочной кислоты «сульфитное масло», удается собрать лишь 0,2—0,3 кг цимоло на 1 т целлюлозы. Цимол, будучи нерастворим в кислоте, образует с ней довольно стойкую, трудно расслаивающуюся эмульсию. Трудность отстаивания цимоло усугубляется низкой его концентрацией в кислоте. Поэтому одним из основных принципов рационального улавливания цимоло является выделение цимоло из сдувок до смешения их с варочной кислотой. Освобождение сдувок от избытка жидкости может быть достигнуто путем раздельного отвода из котла жидкости и путем установки на линии парогазовой сдувки сепаратора. Освобожденную таким образом от сопровождающей жидкости парогазовую часть сдувок, содержащую пары цимоло, направляют в поверхностный холодильник, в котором она и конденсируется. Далее следует отделение неконденсирующихся газов ( $SO_2$  и инертных газов) от конденсата в другом сепараторе, откуда охлажденный конденсат направляется в цимолоотстойник, в котором происходит отслаивание сульфитного масла. Рекомендуется применять ступенчатое охлаждение: в первой ступени

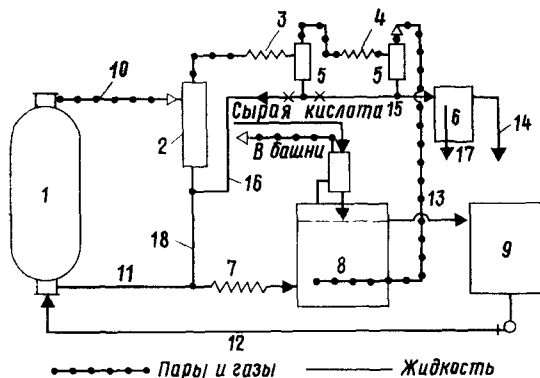


Рис 162. Схема улавливания цимоло:

1 — варочный котел; 2 — сепаратор; 3 — холодильник первой ступени; 4 — холодильник второй ступени; 5 — маслоотделители; 6 — сборник цимоло; 7 — холодильник для оттяжек; 8 — поглотительный бак; 9 — бак варочной кислоты; 10 — газовые сдувки; 11 — оттяжки; 12 — кислота в котел; 13 —  $SO_2$  и неконденсирующиеся газы; 14 — слив водного конденсата; 15 — цимольный конденсат; 16 — конденсат первой ступени; 17 — отбор цимоло; 18 — сдувочная жидкость

до 70—80° С и во второй — окончательное, глубокое. Конденсат первой ступени охлаждения практически не содержит цимоло и может быть направлен в регенерационные баки на смешение с кислотой, а конденсат второй ступени, содержащий цимол, — в цимолоотстойник.

Описанная схема улавливания цимоло может быть легко приключена к системе холодной регенерации, как показано на рис. 162. По данным К. В. Ходакова и В. С. Каминского [40], она обеспечивает сбор сульфитного масла в количестве 1—2 кг на 1 т целлюлозы.

Менее благоприятны условия для сбора цимоло в системах горячей регенерации. Здесь следует принять во внимание, что наиболее богаты цимолом конечные сдувки. Как показывают практические данные, с конечными сдувками низкого давления уходит более 80% от общего количества цимоло, выделяющегося при спуске давления. Поэтому в системах горячей регенерации рекомендуется присоединять цимольную установку, состоящую из холодильника, сепаратора и цимолоотстойника, к линии сдувок низкого давления.

Сырое сульфитное масло, собираемое на сульфитцеллюлозных заводах, имеет цвет от светло-желтого до темно-коричневого и содержит до 15% различных примесей — сесквитерпенов, борнеола, фурфурола и др. Сырой цимол на целлюлозных заводах не очищают.

### 6.5.7. Получение жидкой двуокиси серы из сдувочных газов

Своеобразным способом регенерации  $SO_2$  является разработанный в недавнее время Сомером [41] и осуществленный на нескольких скандинавских предприятиях способ получения жид-



кой двуокиси серы из сдувочных газов. На рис. 163 изображена схема процесса.

Сдувочные газы из варочных котлов через сепаратор для отделения жидкости поступают в холодильник, где охлаждаются холодной водой или кислотой до температуры 40—50°С. Конденсат из холодильника стекает в цимолоотстойник, а газы через ловушку для брызг направляются в основной конденсатор для SO<sub>2</sub>, где происходит охлаждение газов до 15—20°С при поддержании давления 0,4—0,5 МПа (4—5 кгс/см<sup>2</sup>). При концентрации SO<sub>2</sub> в сухих газах около 90% эти условия, как видно из табл. 46, обеспечивают сжижение 75—80% всего количества SO<sub>2</sub>, содержащегося в газах.

Жидкая двуокись серы из конденсатора стекает в сборник, находя-

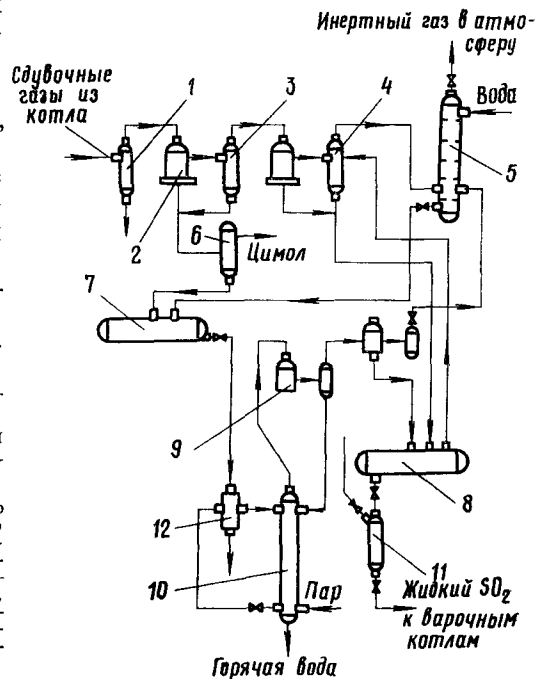


Рис. 163. Схема получения жидкой SO<sub>2</sub> из сдувочных газов по способу Сомера:

1 — сепараторы; 2 — конденсатор первой ступени; 3 — конденсатор второй ступени; 4 — сепаратор жидкой SO<sub>2</sub>; 5 — абсорбционная колонка; 6 — отстойник цимола; 7 — приемник водного раствора SO<sub>2</sub>; 8 — приемник жидкой SO<sub>2</sub>; 9 — конденсатор; 10 — отгонная колонка; 11 — манжю; 12 — теплообменник

щийся под тем же давлением, что и конденсатор. Неконденсированный газ из сепаратора поступает в абсорбционную колонку, работающую под давлением, где SO<sub>2</sub> поглощается холодной водой с получением 20%-ного водного раствора,

Таблица 46

Температура охлаждения газов, °С	Степень сжижения SO <sub>2</sub> при концентрации его в газах					
	90%			95%		
	и при давлении в сборнике жидкой SO <sub>2</sub> , МПа (кгс/см <sup>2</sup> )					
	0,4 (4,0)	0,45 (4,5)	0,50 (5,0)	0,40 (4,0)	0,45 (4,5)	0,50 (5,0)
15	0,77	0,83	0,87	0,89	0,92	0,94
20	0,56	0,71	0,80	0,79	0,86	0,90
25	—	0,37	0,64	—	0,71	0,83

собираемого в особом приемнике, куда стекает также водный раствор  $\text{SO}_2$  из цимолоотстойника. Водный раствор  $\text{SO}_2$  через теплообменник, обогреваемый горячим конденсатом, перекачивают в отгонную колонку, куда подается острый пар. Парогазовая смесь из отгонной колонки пропускается через два последовательных конденсатора: в первом из них конденсируется водный пар, во втором —  $\text{SO}_2$ , которая спускается в общий сборник. Таким образом, за вычетом небольших потерь  $\text{SO}_2$  с горячим конденсатом из отгонной колонки с непоглощенными газами из абсорбера, система практически обеспечивает количественное сжижение всего  $\text{SO}_2$ , поступающего с газовыми сдвухами из варочных котлов. Давление в системе регулируется клапаном на выхлопе газов, уходящих в атмосферу из абсорбера.

При выборе режима сжижения  $\text{SO}_2$  необходимо иметь в виду, что при температуре ниже  $12^\circ\text{C}$  может образоваться кристаллогидрат, а при температуре выше  $15^\circ\text{C}$  заметно снижается степень сжижения (см. табл. 46). По этой причине давление в системе следует поддерживать не ниже  $0,4\text{ МПа}$  ( $4\text{ кгс/см}^2$ ), что затрудняет использование сдувок низкого давления из котла. Правда, в сдвухах низкого давления содержится значительно меньше  $\text{SO}_2$ , работа же при более высоком давлении позволяет отказаться от абсорбционно-десорбционной установки, так как степень сжижения возрастает; следовательно, при сжижении  $\text{SO}_2$  только из сдувок высокого давления схема может быть упрощена [39, с. 164].

Полученная из сдувочных газов жидкая двуокись серы может использоваться для смешения с варочной или сырой кислотой или подаваться непосредственно в варочные котлы (как это имеет место, например, в некоторых способах двухступенчатой варки).

### 6.5.8. Регенерация $\text{SO}_2$ и тепла при опорожнении котлов

Как уже упоминалось, в щелоке в конце варки всегда содержится некоторое количество остаточного  $\text{SO}_2$ , которое может быть регенерировано при опорожнении котла. Особенно велико содержание остаточного  $\text{SO}_2$  в случае проведения варки с крепкой кислотой в котлах, рассчитанных на давление  $1\text{—}1,2\text{ МПа}$  ( $10\text{—}12\text{ кгс/см}^2$ ); в таких случаях сдувки во время варки уносят относительно небольшое количество  $\text{SO}_2$ , и содержание всего  $\text{SO}_2$  в щелоке в момент окончания варки может составлять  $2\text{—}3\%$  и более.

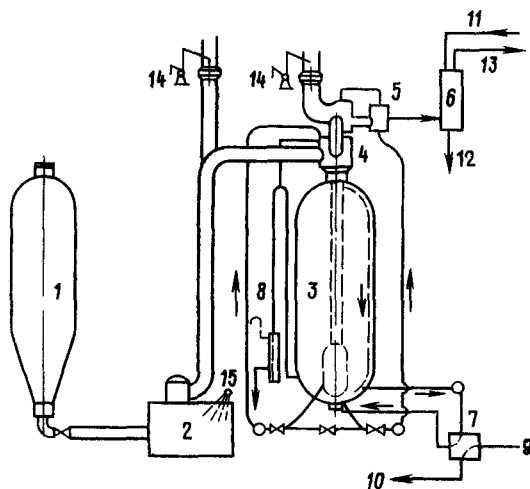
Регенерацию остаточного  $\text{SO}_2$  при опорожнении котлов совмещают с использованием тепла паров вскипания, выделившихся из щелока при снижении давления во время выдувки или при отборе из котла перед вымывкой. Выделение из щелока пара является следствием резкого снижения давления при выпуске щелока из котла, находящегося под повышенным давлением, в емкость (сцезу, резервуар), находящуюся под атмосферным давлением. Освобождающаяся при этом теплота жидкости затрачивается на парообразование. Одновременно в соответствии с законами растворимости за счет падения тем-

пературы и давления из раствора в газовую фазу выделяется заключенный в щелоке растворенный  $\text{SO}_2$ .

Задача использования паров вскипания и улавливания остаточного  $\text{SO}_2$  осложняется тем, что выдувка массы из котла или спуск горячего щелока из котла являются операциями периодическими, а выдувка сверх того и весьма кратковременной. В результате при больших количествах выделяющегося пара конденсационная установка для утилизации паров вскипания получается весьма громоздкой, а количество остаточного  $\text{SO}_2$ , выделяющегося в короткий отрезок времени, может оказаться

Рис. 164. Схема регенерации тепла и  $\text{SO}_2$  при выдувке:

1 — варочный котел; 2 — ссеза; 3 — бак-аккумулятор конденсата; 4 — конденсатор смешения; 5 — холодильник; 6 — абсорбционная колонка; 7 — теплообменник; 8 — переливная труба; 9 — холодная варочная кислота; 10 — подогретая варочная кислота; 11 — сырая кислота; 12 — кислота в бак; 13 — непоглощенные газы в башни; 14 — выхлопные клапаны; 15 — подача пара в ссезу для вытеснения воздуха



настолько значительным, что для поглощения его нужны особые абсорбционные установки.

На рис. 164 изображена схема регенерации остаточного  $\text{SO}_2$  и использования тепла паров вскипания при опорожнении котла выдувкой в закрытую ссезу. Перед выдувкой из ссезы вытесняется воздух паром, в результате чего выделяющийся из щелока газ  $\text{SO}_2$  меньше разбавляется инертными газами и имеет высокую концентрацию, что облегчает его поглощение. Во время выдувки пары вскипания из ссезы с сопровождающим их сернистым газом по трубопроводу большого сечения направляют в конденсатор смешения, а затем в поверхностный холодильник, где происходит их полная конденсация. Образующаяся в начальный период выдувки смесь конденсата и охлаждающей жидкости стекает по вертикальной отводной трубе в нижнюю часть бака-аккумулятора, где расположен небольшой внутренний резервуар, из которого циркуляционным насосом малой мощности смесь вновь подают в конденсатор смешения в качестве охлаждающей жидкости. Когда циркуляционная смесь достаточно нагреется, происходит автоматическое переключение: малый насос

выключается и включается насос большой мощности, подающий холодный конденсат из нижней части аккумулятора в конденсатор и холодильник. Образующийся при этом горячий конденсат направляется в верхнюю часть бака-аккумулятора; отсюда его непрерывно забирает насос, подающий конденсат в спиральный теплообменник для подогрева варочной кислоты. Охлажденный конденсат возвращается в нижнюю часть бака-аккумулятора. Охлажденный в холодильнике и освобожденный от паров вскипания сернистый газ направляют в абсорбционную колонку, где он поглощается сырой холодной кислотой, стекающей затем в цистерну. Остаток не поглощенного в абсорбере газа поступает в кислотные башни.

Как видно из приведенного описания, очень важную часть установки составляет бак-аккумулятор довольно сложного устройства, назначение которого состоит в том, чтобы большой запас тепла, выделяющегося в кратковременный период выдувки, в дальнейшем непрерывном цикле с равномерной нагрузкой расходовать для нагрева сырой кислоты. Установки этого типа обычно комбинируют с системой холодно-горячей регенерации сдувочного  $\text{SO}_2$ , схема которой была приведена на рис. 161. По опыту работы одного из советских заводов, освоение описанной установки представляет большие трудности. Основное затруднение причинялось недостаточно эффективным вытеснением воздуха из щели перед выдувкой даже при больших расходах пара, в результате чего газ содержал много инертных газов, и поглощение  $\text{SO}_2$  в абсорбере сырой кислотой происходило неудовлетворительно. Степень улавливания тепла, выделяющегося при выдувке, также была недостаточно велика.

Чтобы представить себе, какие количества  $\text{SO}_2$  и пара выделяются при выдувке, предположим, что после конечной сдувки на 1 т целлюлозы в котле имеется 8 м<sup>3</sup> щелока, содержащего 1% растворенного  $\text{SO}_2$ , а избыточное давление перед выдувкой составляет 0,2 МПа (2 кгс/см<sup>2</sup>), что соответствует падению теплоты жидкости от 558,6 до 415,8 кДж/кг. Теплоту парообразования при среднем избыточном давлении около 0,1 МПа (1 кгс/см<sup>2</sup>) примем 2209,2 кДж/кг. Тогда на 1 т целлюлозы при выдувке выделится

$$\begin{aligned} \text{SO}_2 & 8000 \cdot 0,01 = 80 \text{ кг,} \\ \text{пара} & 8000 \frac{(558,6 - 415,8)}{2209,2} = 517 \text{ кг.} \end{aligned}$$

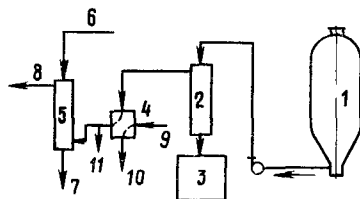
Если количество сырой кислоты составляет, например, 6 м<sup>3</sup> на 1 т целлюлозы, то полная утилизация выделяющегося при выдувке  $\text{SO}_2$  позволит повысить ее крепость на 1,33% (80·100 : 6000), а полная утилизация тепла выдувочного пара повысит ее температуру примерно на 45° С (517·540 : 6000).

Схема регенерации тепла паров вскипания и улавливания остаточного  $\text{SO}_2$  из щелока при опорожнении котла вымывкой показана на рис. 165. Отбираемый из котла перед вымывкой горячий крепкий щелок подается на отгонную колонку, представляющую собой футерованную стальную башню, снабженную полками из кислотоупорной стали. В нижнюю часть колонки

иногда подают пар, чтобы обеспечить лучшую десорбцию растворенного  $\text{SO}_2$  из щелока. Пары вскипания и сернистый газ из колонки направляются в спиральный теплообменник, охлаждаемый водой или холодной кислотой, где водяные пары конденсируются и конденсат отделяется от  $\text{SO}_2$ . Последний получается в концентрации близкой к 100% и без труда поглощается в абсорбере сырой кислотой или раствором соды. Установка бака-аккумулятора при опорожнении котлов вымывкой является излишней, так как спуск крепкого щелока из котла продолжается значительно дольше, чем выдувка; количество выделяющегося в единицу времени пара соответственно меньше, и конденсация его может быть наиболее просто осуществлена в поверхностном спиральном или пластинчатом теплообменнике.

Рис. 165. Схема регенерации  $\text{SO}_2$  и тепла паров вскипания щелока при вымывке:

1 — варочный котел; 2 — отгонная колонка; 3 — бак для щелока; 4 — теплообменник; 5 — абсорбер; 6 — сырая кислота; 7 — кислота в цистерну; 8 — непоглощенный газ в башни; 9 — холодная варочная кислота; 10 — нагретая варочная кислота; 11 — конденсат



Регенерируемый  $\text{SO}_2$  из теплообменников может быть направлен на улавливание и непосредственно в систему сдувочной регенерации (например, в смеси со сдувками низкого давления).

К сожалению, регенерация  $\text{SO}_2$  и тепла при опорожнении котлов производится в настоящее время лишь на немногих предприятиях.

### 6.5.9. Примерные схемы регенерационных установок

Чтобы проиллюстрировать приложение изложенных общих принципов построения схем регенерации тепла и  $\text{SO}_2$ , рассмотрим два примера из практики работы отечественных предприятий.

Первый пример (рис. 166) относится к сульфитцеллюлозному заводу производительностью 350 т в сутки целлюлозы для отбелки. Варочный отдел оборудован шестью котлами объемом 280 м<sup>3</sup>; в сутки производится 14—15 варок. В отделе регенерации  $\text{SO}_2$  имеются шесть вертикальных цистерн для кислоты вместимостью 300 м<sup>3</sup> и один бак-аккумулятор для горячего конденсата такой же вместимости. Три цистерны низкого давления (0,07 МПа, или 0,7 кгс/см<sup>2</sup>) предназначены для сырой кислоты, поступающей из запасных баков кислотного цеха. Сырая кислота готовится на смешанном натриево-кальциевом основании и содержит 3,4—3,5% всего  $\text{SO}_2$  и 1,2—1,3% связанного  $\text{SO}_2$ . В цистерны сырой кислоты через эдуктор поступают из котлов сдувки низкого давления, и предусмотрена возможность по той же линии низкого давления, но в обход эдуктора, производить из котлов «гидросбросы» при пропитке щепы. Из цистерн низкого давления кислота насосами через пластинчатые теплообменники, в которых она подогревается горячим выдувочным конденсатом, перекачивается в цистерну среднего давления (0,25 МПа, или 2,5 кгс/см<sup>2</sup>), а отсюда со сдувками высокого давления подается в две цистерны высокого давления (0,4 МПа, или 4,0 кгс/см<sup>2</sup>). Готовая регенерационная кислота содержит 7—8% всего  $\text{SO}_2$  и 1—1,1% связанного  $\text{SO}_2$  и при

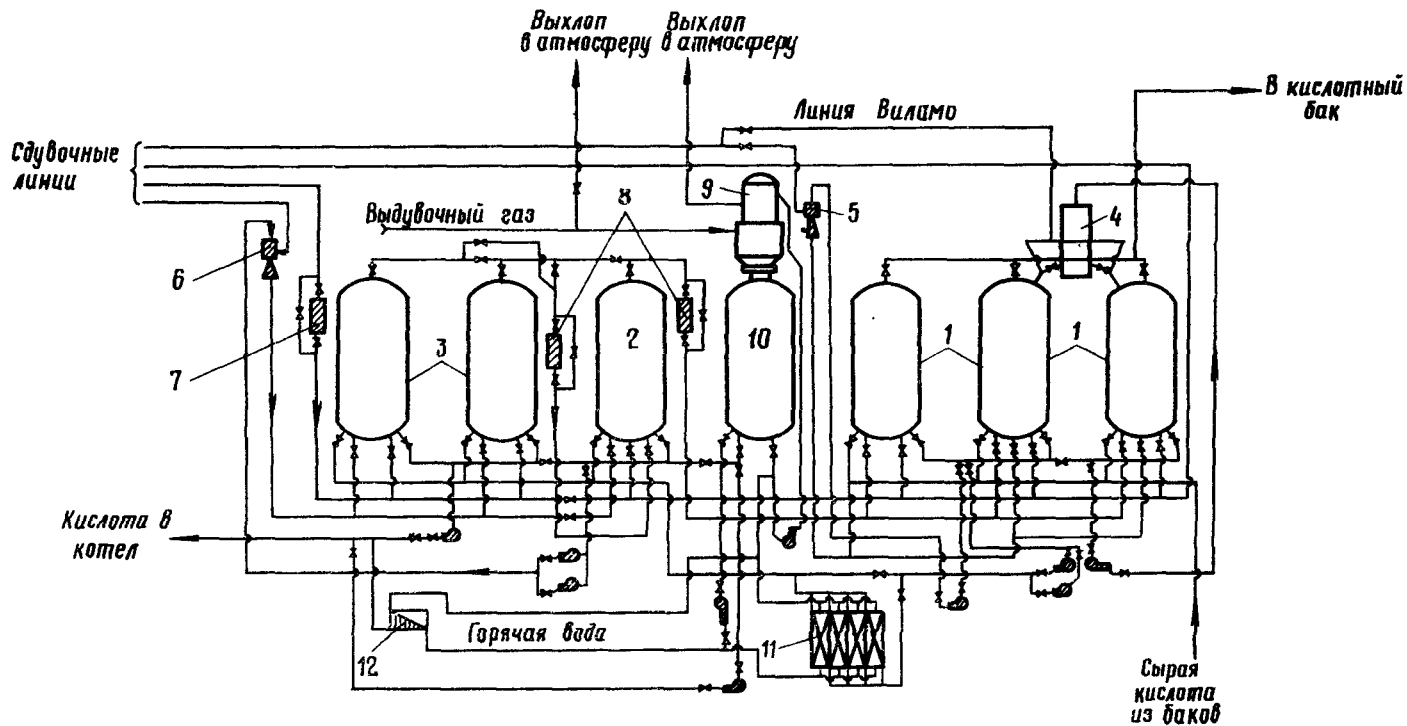


Рис. 166. Схема регенерации  $\text{SO}_2$  и тепла из сдувочных и выдувочных газов на заводе беленой целлюлозы:  
 1 — цистерны низкого давления (0,07 МПа, или 0,7 кгс/см<sup>2</sup>); 2 — цистерна среднего давления (0,25 МПа, или 2,5 кгс/см<sup>2</sup>); 3 — цистерны высокого давления (0,4 МПа, или 4 кгс/см<sup>2</sup>); 4 — колонка дополнительного поглощения; 5 — эдуктор низкого давления; 6 — эдуктор высокого давления; 7 — регулятор сдувок; 8 — регуляторы давления; 9 — конденсатор смешения; 10 — бак-аккумулятор; 11 — пластинчатые теплообменники; 12 — трубчатый теплообменник

закачке в варочные котлы дополнительно подогревается в трубчатом подогревателе горячим конденсатом до температуры около 70°С. Варка ведется с перепуском 25% щелока. После смешения в котле с перепускным щелоком крепость кислоты составляет 6—6,5% всего SO<sub>2</sub>.

Схема предусматривает возможность непосредственного поступления сдувок из котлов через регулятор давления в цистерны высокого и среднего давления, а сдувок низкого давления — соответственно в цистерны низкого давления, минуя эдукторы. Непоглощенные газы из цистерн высокого давления регулятором перепускаются в цистерну среднего давления, а из нее — также регулятором в цистерны низкого давления. Непоглощенные газы из цистерн низкого давления направляются в баки сырой кислоты.

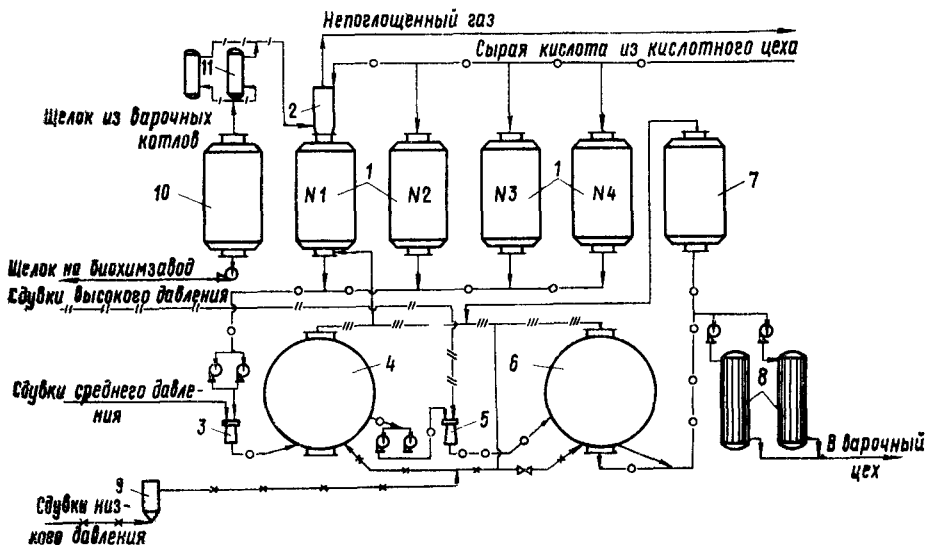


Рис. 167. Схема регенерации SO<sub>2</sub> и тепла из сдувок и паров вскипания на заводе вязкой целлюлозы:

1 — кислотные баки; 2 — колонка дополнительного поглощения; 3 — эдуктор среднего давления; 4 — цистерна среднего давления; 5 — эдуктор высокого давления; 6 — цистерна высокого давления; 7 — расходный бак варочной кислоты; 8 — подогреватели кислоты; 9 — ловушка; 10 — бак крепкого щелока; 11 — дефлегматоры паров вскипания щелока

Котлы на заводе опоражниваются способом выдувки. Выдувочные газы и пары вскипания подводятся к конденсатору смешения, установленному над баком-аккумулятором. Для конденсации пара используется холодный конденсат из нижней части бака. Горячий конденсат, собирающийся в верхней части бака, циркуляционным насосом подается в пластинчатые и трубчатый теплообменники, где его тепло используется для подогрева кислоты, и возвращается в нижнюю часть бака-аккумулятора. SO<sub>2</sub> из выдувочных газов не улавливается и из конденсатора смешения газы через выхлопную трубу выпускаются в атмосферу. Последнее, конечно, является недостатком схемы.

Второй пример (рис. 167) относится к сульфитцеллюлозному заводу, вырабатывающему в сутки 320 т вязкой целлюлозы при варке с кислотой на магниевом основании. Сырая кислота содержит 3,7—3,9% всего SO<sub>2</sub> и 1,2% связанного SO<sub>2</sub>, регенерационная кислота — 6—6,5% всего SO<sub>2</sub> и 1,1% связанного SO<sub>2</sub>, варочная кислота в котле после смешения с перепускным щелоком — 5,5—6% всего SO<sub>2</sub> и 0,9—1% связанного SO<sub>2</sub>. В варочном отделе уста-

новлено девять котлов объемом 205 и 235 м<sup>3</sup>. В сутки производится 18—20 варок.

Как видно из схемы, сырая кислота поступает в четыре кислотных бака вместимостью 400 м<sup>3</sup>, из которых один является баком для поглощения газов из цистерн; над ним установлена колонка дополнительного поглощения. Кислота из баков через эдуктор для сдувок среднего давления перекачивается в шаровую цистерну объемом 600 м<sup>3</sup>, рассчитанную на давление 0,2 МПа (2 кгс/см<sup>2</sup>), а отсюда через эдуктор для сдувок высокого давления — в такую же цистерну с рабочим давлением 0,35 МПа (3,5 кгс/см<sup>2</sup>). Из этой цистерны готовая регенерационная кислота переливается в вертикальную расходную цистерну вместимостью 600 м<sup>3</sup>, откуда нагретая до 75—80° С через трубчатые паровые подогреватели периодически закачивается в котлы. Сдувки низкого давления, минуя эдукторы, через ловушку для отделения жидкости можно направлять в любую из цистерн. Непоглощенный газ из шаровых цистерн перепускается в поглотительный бак сырой кислоты.

Котлы опоражниваются по способу вымывки. Отбираемый из котлов горячий крепкий щелок направляют в приемный бак, где происходит самоиспарение и выделение растворенного SO<sub>2</sub>. Парогазовая смесь пропускается через охлаждаемые водой змеевиковые дефлегматоры; конденсат спускается в сток, а газ SO<sub>2</sub> поглощается в колонке, орошаемой сырой кислотой. Цимол на этом заводе не улавливается.

Расход сырой кислоты в среднем составляет 6 м<sup>3</sup> на 1 т целлюлозы, варочной — 8 м<sup>3</sup> на 1 т. Приняв средний состав сырой кислоты 3,8% всего SO<sub>2</sub> и 1,2% связанного SO<sub>2</sub> и варочной — 6% всего и 1% связанного SO<sub>2</sub>, подсчитаем проценты регенерации SO<sub>2</sub>, жидкости и основания:

$$R_{\text{SO}_2} = \frac{0,06 \cdot 8 - 0,038 \cdot 6}{0,06 \cdot 8} \cdot 100 = 52,5\%;$$

$$R_{\text{жидк}} = \frac{8 - 6}{8} \cdot 100 = 25\% \text{ (включая перепуск щелока);}$$

$$R_{\text{основ}} = \frac{0,01 \cdot 8 - 0,012 \cdot 6}{0,01 \cdot 8} \cdot 100 = 10\%.$$

## 6.6. ПРОИЗВОДСТВЕННО-ТЕХНИЧЕСКИЕ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА ВАРКИ

### 6.6.1. Удельный расход древесины, серы и основания

К числу наиболее важных технико-экономических показателей варочного процесса относится удельный расход древесины на 1 т воздушносухой целлюлозы, получаемой из варочного котла. В Советском Союзе и некоторых других странах за условную воздушносухую влажность целлюлозы принята 12%-ная относительная влажность. Следовательно, 1 т воздушносухой целлюлозы содержит 880 кг абсолютно сухого волокна. Отсюда для расчета удельного расхода плотной древесины (в м<sup>3</sup>) получаем простую формулу

$$P = \frac{880 \cdot 100}{\gamma b},$$

где  $\gamma$  — плотность древесины, кг абсолютно сухой древесины на 1 м<sup>3</sup> (при фактической ее влажности);  $b$  — выход целлюлозы из древесины, %.



Таким образом, удельный расход древесины обратно пропорционален ее плотности и выходу из нее целлюлозы. В табл. 47 указано несколько цифр, рассчитанных по вышеприведенной формуле.

Таблица 47

Выход целлюлозы из древесины, %	Удельный расход плотной древесины, м <sup>3</sup> /т в. с. целлюлозы, при плотности древесины, кг/м <sup>3</sup>							
	360	380	400	420	440	460	480	500
44	5,55	5,26	5,00	4,76	4,55	4,35	4,17	4,00
46	5,32	5,05	4,80	4,66	4,35	4,16	4,00	3,84
48	5,10	4,83	4,60	4,37	4,18	4,00	3,84	3,67
50	4,89	4,64	4,40	4,20	4,00	3,83	3,67	3,52
52	4,71	4,46	4,24	4,04	3,86	3,68	3,54	3,39

Как видно, при одном и том же выходе целлюлозы из древесины расход балансов может колебаться очень сильно в зависимости от плотности древесины. Для одной из той же древесной породы плотность может колебаться в зависимости от места и условий произрастания, поэтому действующая инструкция по нормированию расхода древесины предусматривает отбор не менее 400 образцов в течение длительного периода (от 3 месяцев до 1 года) для определения средней плотности каждой древесной породы, подлежащей исследованию.

Что касается выхода целлюлозы из древесины, то он зависит главным образом от степени провара целлюлозы. Л. Н. Ерофеев [42] при сопоставлении средних производственных данных советских сульфитцеллюлозных заводов с лабораторными данными получил однозначную зависимость выхода целлюлозы из еловой древесины от степени провара по перманганатному числу, которая удовлетворяла следующему эмпирическому уравнению:

$$b = 43,27 + 1,909x - 0,199x^2 + 0,01x^3,$$

где  $x = 1 + \frac{Ж - 35}{10}$  (Ж — степень провара целлюлозы по перманганатному числу). На рис. 168 нанесена сплошная линия, соответствующая этой функции, а точками показаны опытные и промышленные данные.

Удельный расход серы проще всего определить, если известно количество вырабатываемой сырой кислоты на 1 т целлюлозы и ее состав. Тогда удельный расход серы по варке составит (кг/т в. с. целлюлозы)

$$C = V_{\text{сыр}} \frac{a}{100} \cdot \frac{32}{64},$$

где  $V_{\text{сыр}}$  — количество сырой кислоты, л/т в. с. целлюлозы;  $a$  — содержание в сырой кислоте всего  $\text{SO}_2$ , %.

Содержание в сырой кислоте всего $\text{SO}_2$ , %	Удельный расход серы по варке, кг/т в. с. целлюлозы, при количестве сырой кислоты, л/т в. с. целлюлозы						
	4000	4500	5000	5500	6000	6500	7000
2,8	56	63	70	77	84	91	98
3,2	64	72	80	88	96	104	112
3,6	72	81	90	98	108	117	126
4,0	80	90	100	109	120	130	140

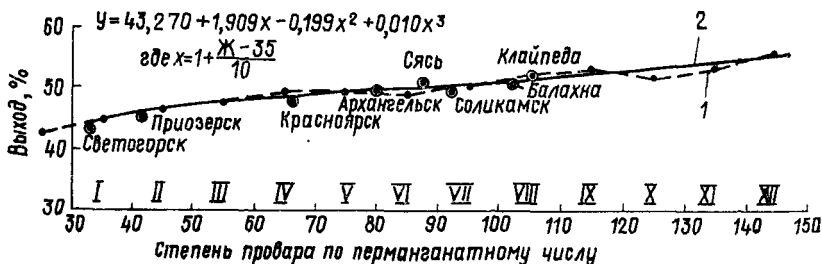


Рис. 168. Зависимость выхода сульфитной целлюлозы из еловой древесины от степени провара целлюлозы:

1 — лабораторные и производственные данные; 2 — теоретическая зависимость

Чтобы получить удельный расход серы по кислотному отделу, необходимо добавить к расходу серы по варке потери серы в кислотном отделе (см. главу 4).

Удельный расход основания на 1 т целлюлозы на действующем заводе также проще всего определить, зная количество сырой кислоты и содержание в ней бисульфита или связанного  $\text{SO}_2$ . Для сопоставления между собой показателей различных заводов, работающих с кислотой на различных основаниях, удельный расход основания можно представить в единицах связанного  $\text{SO}_2$  (кг связ.  $\text{SO}_2$ /т в. с. целлюлозы):

$$B = V_{\text{сыр}} \cdot \frac{c}{100},$$

где  $c$  — содержание в сырой кислоте связанного  $\text{SO}_2$ , %.

Разумеется, расход основания при необходимости можно выразить в любых других единицах — в килограммах извести или известняка, окиси магния, окиси натрия, кальцинированной соды, аммиака и т. д.

Для перехода к расходу основания по кислотному отделу необходимо добавить к удельному расходу основания по варке потери соответствующих химикатов в кислотном отделе (см. параграф 4.7.5 в главе 4).

### 6.6.2. Выход целлюлозы из 1 м<sup>3</sup> котла

Выход целлюлозы, получаемой из 1 м<sup>3</sup> котла за одну варку, зависит от степени наполнения котла щепой и от выхода целлюлозы из древесины и для каждого конкретного случая может быть определен по формуле (кг в. с. целлюлозы/м<sup>3</sup> котла)

$$B = \frac{\alpha\gamma b}{88},$$

где  $\alpha$  — объемная степень наполнения котла древесиной, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> котла;  $\gamma$  — плотность древесины, кг/м<sup>3</sup> абсолютно сухой древесины;  $b$  — выход целлюлозы из древесины, %.

В табл. 49 для примера приведены подсчитанные по этой формуле выходы целлюлозы из 1 м<sup>3</sup> котла при варке целлюлозы различной степени провара из еловой древесины плотностью 390 кг/м<sup>3</sup> при разной степени уплотнения щепы.

Таблица 49

Марка сульфитной целлюлозы	Выход целлюлозы из древесины, %	Выход целлюлозы из 1 м <sup>3</sup> котла, кг воздушносухой, при объемной степени наполнения, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> котла						
		0,36	0,38	0,40	0,42	0,44	0,46	0,48
Жесткая . . . . .	50	79,7	84,0	88,5	93,0	97,4	101,9	106,3
Среднежесткая . . . . .	48	76,5	80,7	85,0	88,2	93,5	97,7	102,0
Мягкая . . . . .	46	73,3	77,4	81,5	85,5	89,6	93,6	97,7
Вискозная . . . . .	44	70,2	74,0	78,0	81,8	85,7	89,6	93,5

Вискозная целлюлоза требует особо равномерного провара, и это обстоятельство ограничивает верхний предел объемной степени наполнения котла щепой цифрой примерно 0,40—0,41. При варке целлюлозы для бумажного производства при наличии принудительной циркуляции можно поднимать степень наполнения вплоть до 0,46—0,48.

Выходы целлюлозы из древесины, указанные в табл. 49 для разных марок целлюлозы, представляют собой более или менее средние цифры при варке с кислотой на кальциевом основании (см. также выше рис. 168). При варке на натриевом или аммониевом основании цифры могут быть на 2—3% выше. Они могут быть выше также при применении для варки кислоты с повышенным содержанием основания и при пониженной конечной температуре варки.

### 6.6.3. Оборот котла и производительность варочного котла

Оборот котла складывается из времени, необходимого на проведение собственно процесса варки начиная от момента пуска пара и до момента открытия сдувочного вентиля для пуска давления перед опорожнением котла, и так называемого «мертвого» времени, затрачиваемого на все вспомогательные операции, включая мелкий текущий ремонт. Выше указывалось, что продолжительность сульфитной варки колеблется в производственных условиях в весьма широких пределах, и что современная техника дает возможность осуществлять варку за 5—10 ч, получая равномерно проваренную целлюлозу различного выхода и различного качества.

Мертвое время в обороте котла во многом зависит от надлежащей организации работы и состояния оборудования варочного цеха. При опорожнении котла вымывкой мертвое время всегда больше, чем при работе с выдувкой, из-за необходимости отбора из котла щелока; для крупного котла больше, чем для малого; при искусственном уплотнении щепы больше, чем при естественной загрузке, и т. д. Средняя продолжительность вспомогательных операций, составляющих мертвое время, при работе с вымывкой и выдувкой указана в табл. 50.

Таблица 50

Наименование операций	Средняя продолжительность операций, мин	
	при выдувке	при вымывке
Загрузка щепы с искусственным уплотнением . . . . .	30—60	30—60
Закачка кислоты . . . . .	15—30	15—30
Спуск давления (конечная сдувка) . . . . .	30—90	30—90
Отбор крепкого щелока из котла . . . . .	—	60—120
Опорожнение котла . . . . .	10—20	15—30
Подготовка к следующей варке . . . . .	10—15	10—15
Осмотр и мелкий ремонт . . . . .	10—15	10—15
Итого . . . . .	105—230	170—360

Суммарный оборот котла при опорожнении выдувкой может составить от 6—7 ч для котла небольшого объема, при варке жесткой целлюлозы на крепкой кислоте с растворимым основанием, до 12—14 ч при варке вязкой целлюлозы в крупном котле на кислоте средней крепости, а при опорожнении вымывкой соответственно на 1—2 ч больше за счет отбора щелока.

Зная полный оборот котла, его объем и выход целлюлозы из 1 м<sup>3</sup> за одну варку, легко определить производительность котла за сутки и за любой отрезок времени.

Суточная производительность (т в. с. целлюлозы) варочного котла будет равна

$$M = \frac{BV24}{1000\tau},$$

где  $B$  — выход в. с. целлюлозы из 1 м<sup>3</sup> котла, кг;  $V$  — объем котла нетто, м<sup>3</sup>;  $\tau$  — полный оборот котла (без простоев), ч.

При определении годовой производительности котла необходимо принимать во внимание неизбежные простои по различным причинам организационного и технического характера и, кроме того, дни планово-предупредительного ремонта. На советских предприятиях годовую производительность котла рассчитывают исходя из 350 рабочих дней в году:

$$M_{\text{год}} = (M:k) \cdot 350,$$

где  $k$  — средний коэффициент простой времени ( $k = 1,03 \div 1,08$ ).

Весьма показательной для каждого завода является годовая производительность 1 м<sup>3</sup> котла. В табл. 51 условно рассчитана годовая производительность 1 м<sup>3</sup> котла при выработке различных марок целлюлозы из еловой древесины плотностью 390 кг/м<sup>3</sup>, при варке с кислотой средней крепости на кальциевом основании, при опорожнении котла выдувкой и вымывкой и при среднегодовом коэффициенте простоев  $k = 1,05$ .

Таблица 51

Марка целлюлозы	Выход целлюлозы из древесины, %	Объемная степень наполнения котла, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	Выход в. с. целлюлозы из 1 м <sup>3</sup> котла, кг	Полный оборот котла, ч		Годовая производительность 1 м <sup>3</sup> котла, т в. с. целлюлозы	
				при выдувке	при вымывке	при выдувке	при вымывке
Жесткая . . . . .	50	0,48	106	7,0	9,0	121	94
Среднежесткая . . . . .	48	0,46	98	8,0	10,0	98	79
Мягкая . . . . .	46	0,44	90	9,0	11,0	80	66
Вискозная . . . . .	44	0,40	78	10,0	12,0	62	52

Применение кислоты на растворимом основании может значительно увеличить годовую производительность котла в связи с тем, что при этом одновременно увеличивается выход целлюлозы из древесины и из 1 м<sup>3</sup> котла и уменьшается оборот. Например, если принять выход из древесины для жесткой целлюлозы при варке на растворимом основании равным 52%, а оборот для случая выдувки 6 ч, то годовая производительность 1 м<sup>3</sup> котла составит в нашем примере 147 т в. с. целлюлозы вместо 121 т при варке на кальциевом основании.

## 6.7. МАТЕРИАЛЬНЫЕ И ТЕПЛОВЫЕ РАСЧЕТЫ

### 6.7.1. Материальный баланс варки сульфитной целлюлозы

Для лучшего уяснения вопроса о том, каким образом связаны между собой разные величины, характеризующие процесс варки, рассчитаем материальный баланс варки среднежесткой целлюлозы, предназначенной для выработки белевых бумаг. Примем, что загрузка щепы производится с паровым уплотнением, что варка ведется непрямым паром, с принудительной циркуляцией и перепуском щелока, система регенерации — тепловая (см. рис. 160), кислота готовится на натриевом основании и котел опораживается выдувкой. Зададимся следующими основными величинами:

Объем котла (биметаллический с наружной тепловой изоляцией), м <sup>3</sup> . . . . .	320
Выход целлюлозы из древесины, % . . . . .	49
Состав кислоты, %:	
всего SO <sub>2</sub> . . . . .	8,0
Na <sub>2</sub> O . . . . .	0,9
Объемная степень наполнения котла щепой . . . . .	0,42
Влажность щепы, % . . . . .	40
Плотность древесины (ель) в абсолютно сухом состоянии, кг/м <sup>3</sup> . . . . .	430

По табл. 3 в главе 2 при влажности 40% плотность такой древесины составляет 389 кг/м<sup>3</sup>. Значит, в 1 м<sup>3</sup> объема котла загружается абсолютно сухой древесины 389·0,42=163,5 кг.

Выход целлюлозы из 1 м<sup>3</sup> котла составит: абсолютно сухой 163,5·0,49=80,1 кг, воздушносухой 80,1 : 0,88=91,0 кг. Выход воздушносухой целлюлозы из котла за одну варку равен 91,0·320=29 120 кг, или 29,1 т.

Расчет материального баланса будем вести на 1 т воздушносухой целлюлозы из котла.

График изменения основных показателей во время варки: температуры, давления, содержания SO<sub>2</sub> и Na<sub>2</sub>O в щелоке, выхода целлюлозы и количества удаляемой из котла жидкости примем согласно рис. 169.

Для удобства расчета разобьем процесс варки на следующие основные этапы: 1) наполнение котла щепой и кислотой; 2) заварка до 110°С и пропитка; 3) подъем температуры до конечной и варка на конечной температуре; 4) конечная сдвуха (спуск давления); 5) выдувка.

Наполнение котла щепой и кислотой. На 1 т воздушносухой целлюлозы, получаемой из котла (880 кг абсолютно сухой), в котел должно быть загружено абсолютно сухой древесины 880 : 0,49=1800 кг. С ней поступит воды в виде влаги 1800·(40 : 60)=1200 кг/т целлюлозы, или 1200·(91,0 : 1000)=110 кг/м<sup>3</sup> котла.

Примем, что расход пара на паровой уплотнитель составляет 0,2 т/т целлюлозы, и что 90% этого пара конденсируются и остаются в котле. Конденсата пара тогда получим 200·0,90=180 кг/т целлюлозы, или 180×(91,0 : 1000)=16 кг/м<sup>3</sup> котла.

Будем считать, что этот конденсат размещается целиком в пространстве между щепками. Тогда свободный объем в 1 м<sup>3</sup> котла за вычетом объема, занятого щепой и конденсатом, составит 1000—(420+16)=564 л.

Примем, что при закачке горячей кислоты и перепуске жидкости в щепу впитается 30% кислоты от объема щепы. Объем закачиваемой кислоты на 1 м<sup>3</sup> котла составит 564+(0,30·420)=690 л. Общий объем кислоты в котле будет равен 690·320=220 800 л.

На 1 т целлюлозы закачивается регенерационной кислоты и перепускной жидкости 220 800 : 29,1=7560 л. С ними в котел поступит на 1 т целлюлозы 7560·0,08=605 кг SO<sub>2</sub> и 7560·0,009=68,0 кг Na<sub>2</sub>O.

Кроме того, примем во внимание, что варочная кислота и перепускной щелок содержат некоторое количество органических веществ — сахаров, лиг-

носульфоновых соединений и т. п., перешедших в раствор от предыдущих варок. Ориентировочно примем количество органических растворенных веществ в регенерационной кислоте и перепускной жидкости равным 190 кг/т целлюлозы; тогда содержание их в кислоте составит  $190 \cdot 1000 : 7560 = 25,2$  г/л.

Общий приход веществ, поступающих в котел при загрузке щепы и закатке кислоты, приведен в табл. 52.

Заварка до  $110^\circ\text{C}$  и пропитка. Во время подъема температуры до  $110^\circ$  из котла с первыми сдвухами уходит жидкость в количестве 5% (см. рис. 169) от общего ее объема, что составит  $8940 \cdot 0,05 = 450$  л/т целлюлозы.

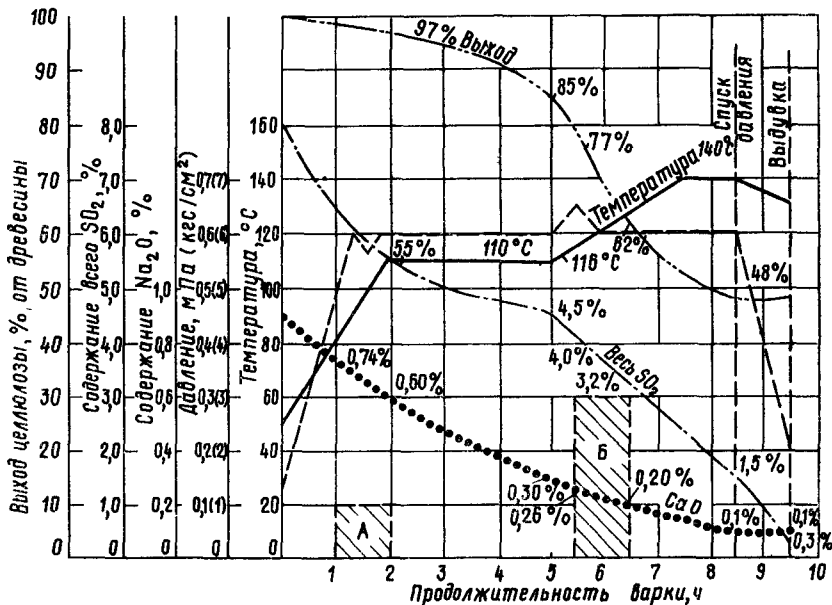


Рис. 169. Диаграмма изменения основных показателей во время варки (к расчету материального баланса варки)

Таблица 52

Вещества, загруженные в котел	Поступило в котел при наполнении			
	со щепой	с паром при уплотнении	с кислотой и перепуском	всего
Вода, л . . . . .	1200	180	7560	8940
Древесина, кг . . . . .	1800	—	—	1800
Органические растворенные вещества, кг	—	—	190	190
SO <sub>2</sub> , кг . . . . .	—	—	605	605
Na <sub>2</sub> O, кг . . . . .	—	—	68,0	68,0

Среднее содержание в удаляемой жидкости приблизительно составит (см. кривые на рис. 169)

$$\frac{6,5 + 5,6}{2} = 6,0\% \text{ SO}_2 \text{ и } \frac{0,74 + 0,60}{2} = 0,67\% \text{ Na}_2\text{O}.$$

Следовательно, с жидкостью уйдет

$$450 \cdot \frac{6,0}{100} = 27 \text{ кг SO}_2 \text{ и } 450 \cdot \frac{0,67}{100} = 3,0 \text{ кг Na}_2\text{O}.$$

Учитывая уплотнение щепы и пониженное отношение  $\text{Na}_2\text{O}$ : древесина, расход  $\text{SO}_2$  на химические реакции примем равным 9% от абсолютно сухой древесины и условно отнесем его целиком к периоду пропитки. Расход  $\text{SO}_2$  составит  $1800 \cdot 0,09 = 162$  кг/т целлюлозы.

Общее количество жидкости в котле к концу заварки будет равно  $8940 - 450 = 8490$  л/т целлюлозы.

При титре кислоты в конце стоянки 4,5%  $\text{SO}_2$  и 0,3%  $\text{Na}_2\text{O}$  (см. рис. 169) в растворе будет содержаться

$$8490 \cdot \frac{4,5}{100} = 382 \text{ кг SO}_2 \text{ и } 8490 \cdot \frac{0,3}{100} = 25,5 \text{ кг Na}_2\text{O}.$$

Имея в виду, что в начале варки в котле было 605 кг  $\text{SO}_2$ , получим, что в виде газа с первой сдувкой из котла должно уйти  $\text{SO}_2$   $605 - (27 + 162 + 382) = 34$  кг/т целлюлозы.

Парообразование при первой сдувке вследствие относительно низких температур весьма незначительно и для простоты его можно не учитывать.

По разности расход  $\text{Na}_2\text{O}$  на химические реакции составит

$$68,0 - (3,0 + 25,5) = 39,5 \text{ кг/т целлюлозы}.$$

За время заварки переходит в раствор органических веществ (см. кривую выхода на рис. 169):  $100 - 85 = 15\%$  от массы древесины.

На 1 т целлюлозы это составит  $1800 \cdot 0,15 = 270$  кг.

Из них очень небольшая часть уходит со сдувочной жидкостью. Ко времени получения жидкости (см. кривую выхода на рис. 169) успевает перейти в раствор приблизительно 2% веществ от древесины, или  $1800 \cdot 0,02 = 36$  кг.

Средняя концентрация органических веществ в растворе с учетом веществ, поступивших в котел с кислотой и перепускной жидкостью, составит

$$(36,0 + 190) \cdot \frac{1000}{8490} = 26,6 \text{ г/л}.$$

С 450 л сдувочной жидкости из котла уйдет

$$26,6 \cdot \frac{450}{1000} = 12 \text{ кг органических веществ}.$$

Итоговый материальный баланс заварки (на 1 т целлюлозы) приведен в табл. 53.

Подъем температуры до конечной и варка на конечной температуре ( $140^\circ\text{C}$ ). Во время подъема температуры после стоянки на  $110^\circ\text{C}$  производят перепуск щелока в следующий котел, с которым уходит 20% общего первоначального объема жидкости, или  $8940 \cdot 0,20 = 1790$  л/т целлюлозы.



Вещества	Приход	Расход				Осталось в котле
	от химических реакций	со сдувочной жидкостью	со сдувочными газами	на химические реакции	всего	
Вода, л . . . . .	—	450	—	—	450	8490
Древесина, кг . . . . .	—	—	—	270	270	1530
Органические растворенные вещества, кг . . . . .	270	12	—	—	12	448
SO <sub>2</sub> , кг . . . . .	—	27	34	162	223	382
Na <sub>2</sub> O, кг . . . . .	—	3,0	—	39,5	42,5	25,5

Среднее содержание в сдувочной жидкости, спускаемой из котла между 5,5 и 6,5 ч варки (см. рис. 169), приблизительно составит

$$\frac{4 + 3,2}{2} = 3,6\% \text{ SO}_2$$

$$\frac{0,26 + 0,20}{2} = 0,23\% \text{ Na}_2\text{O}.$$

Следовательно, с перепускной жидкостью из котла уходит:

$$1790 \cdot \frac{3,6}{100} = 6,4 \text{ кг SO}_2;$$

$$1790 \cdot \frac{0,23}{100} = 4,1 \text{ кг Na}_2\text{O}.$$

Количество жидкости в котле к концу варки ориентировочно определим, приняв, что со сдувками уходит пара 40 кг/т целлюлозы. Тогда объем жидкости в котле к концу варки составит

$$8490 - 1790 - 40 = 6660 \text{ л/т целлюлозы.}$$

При содержании 1,5% SO<sub>2</sub> и 0,1% Na<sub>2</sub>O (см. кривые на рис. 169) в конечном щелоке остается

$$6660 \cdot \frac{1,5}{100} = 100 \text{ кг SO}_2;$$

$$6660 \cdot \frac{0,1}{100} = 6,7 \text{ кг Na}_2\text{O}.$$

Расход Na<sub>2</sub>O на химические реакции, по разности, составит

$$25,5 - (4,1 + 6,7) = 14,7 \text{ кг.}$$

Расход SO<sub>2</sub> на химические реакции мы условно целиком отнесли на период пропитки (заварки). Следовательно, уменьшение содержания SO<sub>2</sub> в щелоке должно было произойти за счет SO<sub>2</sub>, уходящего со сдувками. В виде газообразного SO<sub>2</sub>, следовательно, должно уходить 382—(64+100)=218 кг SO<sub>2</sub>.

Подсчитаем теперь более точно, сколько уходит водяного пара со сдувками. Для упрощения допустим, что в газовом пространстве котла находится лишь SO<sub>2</sub> и водяной пар. Тогда, по закону Дальтона, общее давление в котле равно

$$p = p_1 + p_2,$$

где  $p_1$  — парциальное давление водяного пара;  $p_2$  — парциальное давление SO<sub>2</sub>.

Для каждого из газов можно написать уравнение Клапейрона — Менделеева:

для водяного пара

$$p_1 V = G_1 R_1 T,$$

для  $\text{SO}_2$

$$p_2 V = G_2 R_2 T,$$

где  $p_1$  — парциальное давление водяного пара, Па;  $p_2$  — парциальное давление  $\text{SO}_2$ , Па;  $V$  — объем газовой смеси (примем его равным  $1 \text{ м}^3$ );  $G_1$  — масса водяных паров, заключенных в этом объеме, кг;  $G_2$  — масса  $\text{SO}_2$ , заключенного в этом объеме, кг;  $R_1 = 461,2 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C})$  — газовая постоянная водяного пара;  $R_2 = 129,8 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C})$  — газовая постоянная  $\text{SO}_2$ ;  $T$  — абсолютная температура газовой смеси, К.

В нашем случае (см. рис. 169) сдвухи во время варки начинаются через полчаса после окончания стоянки и продолжают непрерывно до достижения температуры  $140^\circ\text{C}$ . Средняя температура в котле за это время составляет  $(116+140) : 2 = 128^\circ\text{C}$  и, следовательно,  $T = 128 + 273 = 401 \text{ К}$ .

Температуре  $128^\circ\text{C}$  по таблицам насыщенного пара отвечает абсолютное давление водяного пара  $p_1 = 254 800 \text{ Па}$  ( $2,6 \text{ кгс}/\text{см}^2$ ). Примем, что в результате незначительных колебаний среднее избыточное давление в котле за время сдвухи составляет  $593 880 \text{ Па}$  ( $6,06 \text{ кгс}/\text{см}^2$ ). Общее абсолютное давление будет больше на  $101 325 \text{ Па}$  (на одну физическую атмосферу), т. е. будет равно  $p = 593 880 + 101 325 = 695 205 \text{ Па}$ .

Тогда парциальное давление  $\text{SO}_2$  составит  $p_2 = p - p_1 = 695 205 - 254 800 = 440 405 \text{ Па}$ .

Подставив значения в уравнение Клапейрона — Менделеева, найдем массу водяного пара в  $1 \text{ м}^3$  парогазовой смеси

$$G_1 = \frac{p_1 V}{R_1 T} = \frac{254 800 \cdot 1}{461,2 \cdot 401} = 1,38 \text{ кг}$$

и массу  $\text{SO}_2$

$$G_2 = \frac{p_2 V}{R_2 T} = \frac{440 405 \cdot 1}{129,8 \cdot 401} = 8,45 \text{ кг}.$$

Доля водяного пара в газовой смеси составит

$$\frac{1,38}{1,38 + 8,45} \cdot 100 = 14,1\%,$$

а для  $\text{SO}_2$

$$\frac{8,45}{1,38 + 8,45} \cdot 100 = 85,9\%.$$

По нашему расчету, со сдвухами ушло  $218 \text{ кг}$  газообразного  $\text{SO}_2$ ; количество сопровождающих их водяных паров составит

$$218 \cdot \frac{14,1}{85,9} = 36 \text{ кг}.$$

Так как расхождение с предварительно принятой цифрой  $40 \text{ кг}/\text{т}$  целлюлозы получилось небольшое, оставим ее без изменения.

К концу варки выход целлюлозы составляет  $49\%$  от древесины, или  $1800 \cdot 0,49 = 880 \text{ кг}$ .

После стоянки при температуре  $110^\circ\text{C}$  оставалось нерастворенной, древесины  $1530 \text{ кг}$  (см. табл. 53). Переходит в раствор органических веществ за время варки  $1530 - 880 = 650 \text{ кг}$ . Из этого количества часть уходит со сдвухами в виде газообразных и летучих веществ и часть — с перепускной жидкостью в виде растворенных веществ.

К началу перепуска, согласно кривой выхода (см. рис. 169), в раствор переходит  $100 - 77 = 23\%$  органических веществ от древесины, или  $1800 \cdot 0,23 = 414$  кг, а к концу перепуска  $100 - 62 = 38\%$ , или  $1800 \cdot 0,38 = 684$  кг.

Из этих количеств 270 кг перешло в раствор за время заварки; следовательно, с момента начала подъема температуры в раствор перешло органических веществ: к началу перепуска  $414 - 270 = 144$  кг, к концу перепуска  $684 - 270 = 414$  кг.

Вместе с 448 кг органических веществ, имевшихся в растворе после заварки (см. табл. 53), будем иметь органических веществ в растворе: к началу перепуска  $144 + 448 = 592$  кг, к концу перепуска  $414 + 448 = 862$  кг.

К началу перепуска в котле находится 8490 л жидкости. Концентрация органических веществ в растворе в этот момент равна

$$592 \cdot \frac{1000}{8490} = 69,8 \text{ г/л.}$$

К концу перепуска со сдвухами уйдет около 20 кг водяных паров; в котле останется жидкости

$$8490 - (1790 + 20) = 6680 \text{ л.}$$

Концентрация органических веществ в растворе составит

$$862 \cdot \frac{1000}{6680} = 129,0 \text{ г/л.}$$

Средняя концентрация органических веществ в растворе за время перепуска будет равна

$$\frac{69,8 + 129,0}{2} = 99,4 \text{ г/л.}$$

Следовательно, с перепуском уйдет из котла растворенных органических веществ

$$99,4 \cdot \frac{1790}{1000} = 178 \text{ кг.}$$

Всего за время заварки и варки со сдвучной и перепускной жидкостью уйдет растворенных органических веществ  $12 + 178 = 190$  кг. Эти вещества перейдут в варочную кислоту для следующей варки. Мы как раз принимали, что с варочной кислотой и перепускной жидкостью поступает в котел органических веществ 190 кг/т целлюлозы (см. табл. 52).

Количество газообразных и летучих продуктов, уходящих со сдвухами, примем, по данным лаборатории ЛТА, в процентах от абсолютно сухой древесины: углекислого газа 0,75; ацетона 0,33; метилового спирта 0,48; фурфурола и цимола 2,20; уксусной кислоты 0,21; муравьиной кислоты 0,22; всего 3,99, или округленно 4% от массы древесины. В пересчете на 1 т целлюлозы это составит  $1800 \cdot 0,04 = 72$  кг.

За вычетом этих веществ из общего количества 650 кг органических веществ, перешедших в раствор при варке, останется в растворе  $650 - 72 = 578$  кг. Из них в свою очередь 178 кг уходит с перепускной жидкостью; остается в котле  $578 - 178 = 400$  кг. Вместе с ранее имевшимися в растворе 448 кг органических веществ это составит  $400 + 448 = 848$  кг.

Концентрация органических веществ в щелоке к концу варки будет равна

$$848 \cdot \frac{1000}{6660} = 129 \text{ г/л.}$$

Итоговый материальный баланс на 1 т целлюлозы для периода варки представлен в табл. 54.

Конечная сдвучка (спуск давления). При конечной сдвучке давление снижается с 0,6 до 0,2 МПа (с 6 до 2 кгс/см<sup>2</sup>). За время конечной сдвучки из котла уходит значительное количество SO<sub>2</sub>: титр щелока снижается

Вещества	Приход		Расход			Осталось в котле
	от химических реакций	с перепуском жидкостью	со сдувочными газами	на химические реакции	всего	
Вода (и пар), л (кг) . . . . .	—	1790	40	—	1830	6660
Древесина (целлюлоза), кг . . . . .	—	—	—	650	650	880
Органические вещества, кг: газообразные и летучие . . . . .	72	—	72	—	72	—
растворенные . . . . .	578	178	—	—	178	848
SO <sub>2</sub> , кг . . . . .	—	64	218	—	282	100
Na <sub>2</sub> O, кг . . . . .	—	4,1	—	14,7	18,8	6,7

с 1,5 до 0,3% SO<sub>2</sub> (см. рис. 169). Можно с небольшим приближением считать, что в конечный момент спуска давления в газовом пространстве котла не будет содержаться SO<sub>2</sub>, а будет находиться только водяной пар. Давлению насыщенного пара 0,2 МПа (2 кгс/см<sup>2</sup>), т. е. 0,30 МПа (3,03 кгс/см<sup>2</sup>) абсолютного давления, отвечает температура около 133°C. Следовательно, будем считать, что в конце спуска давления температура содержимого котла равна 133°C. Снижение температуры содержимого котла вызывает выделение водяного пара, уходящего с конечной сдувкой.

Если принять теплоемкость целлюлозы и органических растворенных веществ щелока равной 1,34 кДж/(кг·°C), то при снижении температуры содержимого котла со 140 до 133°C выделится всего тепла

$$[6660 \cdot 4,19 + (880 - 848) \cdot 1,34] \cdot (140 - 133) = 211\,410 \text{ кДж.}$$

Средняя температура жидкости в котле за время конечной сдувки равна  $(140 + 133) : 2 = 136,5^\circ\text{C}$ . Этой температуре, по таблицам насыщенного пара, отвечает теплота испарения 2158,8 кДж/кг (515,6 ккал/кг). Следовательно, пара при конечной сдувке выделится 211 410 : 2158,8 = 98 кг.

Жидкости в котле в конце спуска давления будет 6660—98=6562 л.

В щелоке после спуска давления останется SO<sub>2</sub> 6562·0,003=20 кг.

При конечной сдувке уходит из котла SO<sub>2</sub> 100—20=80 кг.

Итоговый баланс конечной сдувки приведен в табл. 55.

Концентрация органических веществ в щелоке к моменту выдувки равна

$$848 \cdot \frac{1000}{6562} = 129 \text{ г/л.}$$

Таблица 55

Вещества	Находилось в котле к концу варки	Уходит с конечной сдувкой	Остается в котле к моменту выдувки
Жидкость (и пар), л (кг) . . . . .	6660	98	6562
Целлюлоза, кг . . . . .	880	—	880
Органические растворенные вещества, кг . . . . .	848	—	848
SO <sub>2</sub> , кг . . . . .	100	80	20
Na <sub>2</sub> O, кг . . . . .	6,7	—	6,7

Выдувка. Во время выдувки избыточное давление падает со 196 кПа (с 2 кгс/см<sup>2</sup>) до 0 и температура соответственно с 133 до 100° С. За счет охлаждения содержимого котла выделяется тепла

$$[6562 \cdot 4,19 + (880 + 848) \cdot 1,34] \cdot (133 - 100) = 983\,090 \text{ кДж.}$$

При среднем избыточном давлении  $(196+0) : 2 = 98$  кПа или 199 кПа (2,03 кгс/см<sup>2</sup>) абсолютного давления теплота испарения равна 2205,3 кДж/кг. Пара выделится  $983\,090 : 2205,3 = 445$  кг/т целлюлозы. Остается щелока в свеже  $6562 - 445 = 6117$  л/т целлюлозы.

Концентрация органических веществ в щелоке равна

$$848 \cdot \frac{1000}{6117} = 139 \text{ г/л.}$$

Количество SO<sub>2</sub>, уходящего с парами вскипания, примем равным 50% от SO<sub>2</sub>, содержавшегося в щелоке, т. е.  $20 \cdot 0,5 = 10$  кг. Остальные  $20 - 10 = 10$  кг SO<sub>2</sub> останутся в щелоке.

Суммарный материальный баланс для разобранного примера сульфитной варки приведен в табл. 56. Общее количество сдувочной и перепускной жидко-

Таблица 56

Вещества	Приход				
	со щелой	с кислотой и перепускной жидкостью	с конденса- том пара	от химиче- ских реакций	всего
Вода (и пар), л (кг) . . . . .	1200	7560	180	—	8940
Древесина (целлюлоза), кг . . . . .	1800	—	—	—	1800
Органические вещества, кг: газообразные и летучие растворенные . . . . .	—	—	—	72	72
	—	190	—	848	1038
SO <sub>2</sub> , кг . . . . .	—	605	—	—	605
Na <sub>2</sub> O, кг . . . . .	—	68,0	—	—	68,0

Продолжение табл. 56

Вещества	Расход					всего
	со сдувочной и перепускной жидкостью	со сдувочными газами	на химиче- ские реакции	с выдувочными газами	осталось в свеже	
Вода (и пар), л (кг) . . . . .	2240	138	—	445	6117	8940
Древесина (целлюлоза), кг . . . . .	—	—	920	—	880	1800
Органические вещества, кг: газообразные и летучие растворенные . . . . .	—	72	—	—	—	72
	190	—	—	—	848	1038
SO <sub>2</sub> , кг . . . . .	91	332	162	10	10	605
Na <sub>2</sub> O, кг . . . . .	7,1	—	54,2	—	6,7	68,0

сти, уходящей из котла, с учетом конденсата водяных паров (см. табл. 56) составит  $2240+138=2378$  л/т целлюлозы.

Процент регенерации жидкости по отношению к количеству варочной кислоты в котле составит

$$R_{\text{жидк}} = \frac{2378}{7560} \cdot 100 = 31,4\%.$$

Общее количество  $\text{SO}_2$ , уходящего в регенерационную систему, равно  $91+332=423$  кг/т целлюлозы.

Процент регенерации  $\text{SO}_2$  (по отношению к количеству  $\text{SO}_2$  в варочной кислоте)

$$R_{\text{SO}_2} = \frac{423}{605} \cdot 100 = 70\%.$$

Общий расход  $\text{SO}_2$  на варку (химические реакции плюс потери в конечном щелоке) составит  $162+20=182$  кг/т целлюлозы, что эквивалентно 91 кг серы на 1 т целлюлозы.

Направив на улавливание 10 кг  $\text{SO}_2$ , выделяющегося из сжеги с парами вскипания, можно уменьшить расход серы до 86 кг/т целлюлозы.

### 6.7.2. Материальный и тепловой расчет системы регенерации

Материальный баланс варки должен быть дополнен расчетом системы регенерации  $\text{SO}_2$  и тепла. Будем продолжать наш расчет на 1 т целлюлозы. Схему регенерационной установки примем по рис. 160, но без подогрева кислоты в специальном паровом подогревателе.

Распределение сдувок примем следующее:

в цистерну высокого давления направляют газовые сдувки во время варки и первую половину конечного пуска давления — от 590 до 390 кПа (от 6 до 4 кгс/см<sup>2</sup>);

в цистерну низкого давления направляют жидкость в период подъема температуры до 110°, вторую половину конечной сдувки — от 390 до 196 кПа (от 4 до 2 кгс/см<sup>2</sup>) и непоглощенные газы из цистерны высокого давления; непоглощенные газы из цистерны низкого давления проходят в поглощительный бак и далее в колонку дополнительного поглощения, орошаемую сырой кислотой.

Составим прежде всего общий материальный баланс регенерационной системы и определим состав сырой и регенерационной кислоты.

Согласно материальному балансу в котел должно поступать регенерационной кислоты и перепускной жидкости 7560 л на 1 т целлюлозы, а общее количество сдувочной и перепускной жидкости и конденсата сдувочных паров составляет 2378 л/т. Следовательно, объем сырой башенной кислоты, поступающей из кислотного отдела будет равен  $7560-2378=5182$  л/т целлюлозы.

В сырой кислоте должно быть заключено количество  $\text{SO}_2$ , равное ее расходу на варку (162 кг/т), плюс потери в конечном щелоке (20 кг/т), плюс потери в регенерации. Примем последние равными 3 кг  $\text{SO}_2$  на 1 т целлюлозы. Тогда общее количество  $\text{SO}_2$ , заключенное в сырой кислоте, будет равно  $162+20+3=185$  кг/т целлюлозы и крепость сырой кислоты составит

$$\frac{185}{5182} \cdot 100 = 3,57\% \text{ всего } \text{SO}_2.$$

Количество  $\text{Na}_2\text{O}$ , содержащееся в сырой кислоте, будет равно расходу  $\text{Na}_2\text{O}$  на варку (54,2 кг/т) плюс потери в щелоке (6,7 кг/т), или всего  $54,2+6,7=60,9$  кг/т целлюлозы.

Процент регенерации  $\text{Na}_2\text{O}$  будет равен

$$R_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{68,0 - 60,9}{68,0} \cdot 100 = 10,4\%.$$

Na<sub>2</sub>O в сырой кислоте содержится

$$\frac{60,9}{5182} \cdot 100 = 1,17\%.$$

Суммарное количество регенерируемых SO<sub>2</sub> и Na<sub>2</sub>O должно составить соответственно (см. табл. 56). 91+332=423 кг и 68,0—60,9=7,1 кг. Из них поступает обратно в котел с 1790 л перепускной жидкости 64 кг SO<sub>2</sub> и 4,1 кг Na<sub>2</sub>O (см. табл. 54).

С регенерационной кислотой из расходной цистерны в котел должно поступать жидкости 7560—1790=5770 л, SO<sub>2</sub> 605—64=541 кг и Na<sub>2</sub>O 68,0—4,1=63,9 кг.

Состав регенерационной кислоты:

$$\frac{541}{5770} \cdot 100 = 9,37\% \text{ всего SO}_2 \text{ и } \frac{63,9}{5770} \cdot 100 = 1,11\% \text{ Na}_2\text{O}.$$

Теперь составим общий тепловой баланс регенерационной установки и подсчитаем температуру регенерационной и варочной кислоты. Расчет будем вести на холодное время года и в соответствии с этим примем температуру сырой кислоты равной 10° С.

В остальном будем пользоваться данными материального и теплового балансов варки (на 1 т целлюлозы).

Приход тепла будет складываться из следующих статей:

1. Со сдувочной жидкостью в период заварки (средняя температура 95° С)

$$(450 \cdot 4,19 + 12 \cdot 1,34) \cdot 95 = 180\,530 \text{ кДж};$$

2) Со сдувочными парами:

а) в период варки (средняя температура 128° С, теплосодержание насыщенного пара при этой температуре 2720 кДж/кг):

$$2720 \cdot 40 = 108\,800 \text{ кДж}.$$

б) в период конечной сдувки (средняя температура 136,5° С, теплосодержание 2733 кДж/кг):

$$2733 \cdot 98 = 267\,830 \text{ кДж}.$$

Итого 108 800+267 830=376 630 кДж.

3. С башенной кислотой

$$5182 \cdot 4,19 \cdot 10 = 216\,970 \text{ кДж}.$$

4. Тепло, отдаваемое поглощаемыми газами (SO<sub>2</sub>). Теплоемкость SO<sub>2</sub> можно принять равной 0,92 кДж/(кг·°С):

а) в период заварки (34 кг SO<sub>2</sub> уходят при средней температуре 95° С):

$$34 \cdot 0,92 \cdot 95 = 2970 \text{ кДж};$$

сюда присоединится тепло растворения SO<sub>2</sub>, равное 31 кДж на 1 моль SO<sub>2</sub>:

$$\frac{31,0 \cdot 1000 \cdot 34}{64} = 16\,470 \text{ кДж};$$

итого 2970+16 470=19 440 кДж;

б) в период варки (218 кг SO<sub>2</sub> уходят при средней температуре 128° С):

$$218 \cdot 0,92 \cdot 128 = 25\,670 \text{ кДж};$$

присоединяется тепло растворения:

$$\frac{31,0 \cdot 1000 \cdot 218}{64} = 105\,590 \text{ кДж};$$

итого 25 670+105 590=131 260 кДж;

в) при конечной сдвухе (80 кг SO<sub>2</sub> уходят при средней температуре 136° С):

$$80 \cdot 0,92 \cdot 136 = 10\,010 \text{ кДж};$$

тепло растворения

$$\frac{31,0 \cdot 1000 \cdot 80}{64} = 38\,750 \text{ кДж};$$

итого  $10010 + 38750 = 48760$  кДж.

Всего по статье 4 :  $19440 + 131260 + 48760 = 199\,460$  кДж.

5. Тепло, отдаваемое неконденсируемыми газами и летучими веществами. Условно будем считать, что летучие вещества не задерживаются в регенерационной установке, а лишь отдают часть своего тепла; можно считать, что неконденсирующиеся газы и летучие вещества будут охлаждаться приблизительно до температуры сырой кислоты, т. е. до 10° С.

Среднюю теплоемкость неконденсирующихся газов и летучих веществ примем равной 0,88 кДж/(кг·°С); средняя температура, при которой они уходят из котла, равна 128° С. Получим тепла в период варки  $72 \cdot 0,88 \cdot (128 - 10) = 7480$  кДж.

Общий приход тепла в систему регенерации составит

$$Q = 180\,530 + 376\,630 + 216\,970 + 199\,460 + 7\,480 = 981\,070 \text{ кДж}.$$

Температура регенерационной кислоты, если теплоемкость ее принять равной 4,19 кДж/(кг·°С), в цистерне высокого давления должна составить

$$\frac{981\,070}{5770 \cdot 4,19} = 40,6^\circ \text{ С}.$$

Примем округленно температуру регенерационной кислоты равной 40° С. Распределение общего прихода тепла в системе регенерации показано в табл. 57.

Таблица 57

№ по пор.	Статьи прихода тепла	Тепло, кДж/т воздушно-сухой целлюлозы	%
1	Со сдувочной жидкостью . . . . .	180 530	18,4
2	Со сдувочными парами . . . . .	376 630	38,4
3	С сырой кислотой . . . . .	216 970	22,1
4	С поглощенными газами (SO <sub>2</sub> ) . . . . .	199 460	20,3
5	С неконденсирующимися газами и летучими веществами . . . . .	7 480	0,8
	Итого . . .	981 070	100,0

Из таблицы видно, что при варке с перепуском главную часть тепла приносят в регенерационную систему сдувочные пары и поглощаемые газы. Остальное регенерируемое тепло передается с перепускной жидкостью непосредственно из котла в котел. В нашем случае количество тепла, уносимое из котла в котел перепускной жидкостью (при средней температуре 122° С и теплоемкости жидкости 4,19 кДж/(кг·°С), составит

$$1790 \cdot 4,19 \cdot 122 = 915\,050 \text{ кДж}.$$

Суммарное количество тепла, приносимое в котел регенерационной кислотой и перепускной жидкостью, равно  $981\,070 + 915\,050 = 1\,896\,120$  кДж.



Средняя температура варочной кислоты в котле

$$\frac{1\ 896\ 120}{7560 \cdot 4,19} = 59,8^\circ \text{C}.$$

Таким образом, смешение с перепускной жидкостью поднимает температуру кислоты почти на  $20^\circ \text{C}$ . С учетом тепловых потерь для дальнейшего расчета примем температуру варочной кислоты  $55^\circ \text{C}$ .

Рассчитаем теперь состав и температуру кислоты по стадиям насыщения. Для расчета зададимся количеством уходящего непоглощенного  $\text{SO}_2$  на каждой стадии (кг/т целлюлозы); из поглотительного бака и колонки дополнительного поглощения 10; из цистерны низкого давления 15; из цистерны высокого давления 20.

Потери  $\text{SO}_2$  на воздух (3 кг/т) соответственно распределим так: из поглотительного бака 1 кг; из цистерны низкого давления 1 кг; из цистерны высокого давления 1 кг.

Непоглощенный газ  $\text{SO}_2$ , уходящий с газами, очевидно, будет возвращаться обратно с кислотой. Так, непоглощенный  $\text{SO}_2$ , ушедший из колонки дополнительного насыщения под башню, вернется обратно с сырой кислотой;  $\text{SO}_2$ , ушедший с непоглощенными газами из цистерны низкого давления в поглотительный бак, вернется оттуда обратно с кислотой, перекачиваемой в цистерну низкого давления, и т. д. Тогда, принимая указанное выше распределение сдувок между цистернами низкого и высокого давления, получим материальный баланс  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и жидкости по бакам и цистернам (кг/т целлюлозы), как показано в табл. 58.

Соответствующие составы кислоты по стадиям поглощения приведены в табл. 59.

Что касается температуры кислоты в поглотительном баке, можно считать, что она будет близка к  $10^\circ \text{C}$ , так как количество тепла, приносимого из цистерны низкого давления непоглощенными газами, очень невелико. Температура кислоты в цистерне высокого давления по общему тепловому балансу была равна  $40^\circ \text{C}$ . Таким образом, остается рассчитать лишь температуру в цистерне низкого давления.

Подсчитаем приход тепла в цистерну низкого давления (на 1 т целлюлозы).

1. Со сдувочной жидкостью в период заварки поступило, как было подсчитано выше, 180 530 кДж.

2. С парами конечной сдувки (при средней температуре во второй половине сдувки  $(136,5+133) : 2 = 135^\circ \text{C}$  теплосодержание пара равно 2730 кДж/кг)  $2730 \cdot 49 = 133\ 770$  кДж.

3. С кислотой из поглотительного бака  $5182 \cdot 4,19 \cdot 10 = 216\ 970$  кДж.

4. С поглощаемым газом ( $\text{SO}_2$ ):

а) в период заварки с 34 кг  $\text{SO}_2$  (подсчет — см. выше) 2970 кДж;

б) в период конечной сдувки (вторая половина сдувки, при средней температуре  $135^\circ \text{C}$ )  $40 \cdot 0,92 \cdot 135 = 4970$  кДж;

в) с поглощаемыми  $20 - 15 = 5$  кг  $\text{SO}_2$ , приходящими из цистерны высокого давления при температуре  $55^\circ \text{C}$   $5 \cdot 0,92 \cdot 55 = 250$  кДж.

Всего поглощается  $\text{SO}_2$  в цистерне низкого давления  $34 + 40 + 5 = 79$  кг.

Присоединяется тепло растворения  $\text{SO}_2$

$$\frac{31,0 \cdot 1000 \cdot 79}{64} = 38\ 260 \text{ кДж}.$$

Итого  $2970 + 4970 + 250 + 38\ 260 = 46\ 450$  кДж.

5. Тепло, отдаваемое непоглощенными газами, из цистерны высокого давления (15 кг непоглощенного  $\text{SO}_2$  и 72 кг неконденсирующихся газов и летучих приходят с температурой  $55^\circ \text{C}$ , а уходят, можно принять, с температурой  $25^\circ \text{C}$ )

$$(15 \cdot 0,92 + 72 \cdot 0,88) \cdot (55 - 25) = 2310 \text{ кДж}.$$

Статья прихода	SO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Жид- кость	Статья расхода	SO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Жид- кость
	кг/т в. с. целлюлозы				кг/т в. с. целлюлозы		

*Поглотительный бак и колонка дополнительного насыщения*

1. С непоглощенный газом из цистерны низкого давления	15	—	—	1. С непоглощенный газом под башни . . . . .	10	—	—
2. С сырой кислотой . . . . .	185 + 10 = 195	60,9	5182	2. Потери в атмосферу . . . . .	1	—	—
				3. С кислотой в цистерну низкого давления . . . . .	199	60,9	5182
<b>Итого . . .</b>	<b>210</b>	<b>60,9</b>	<b>5182</b>	<b>Итого . . .</b>	<b>210</b>	<b>60,9</b>	<b>5182</b>

*Цистерна низкого давления*

1. С непоглощенный газом из цистерны высокого давления	20	—	—	1. С непоглощенный газом в поглотительный бак . . . . .	15	—	—
2. Со сдвками в период заварки . . . . .	27 + 34 = 61	3,0	450	2. Потери в атмосферу . . . . .	1	—	—
3. С конечной сдвкой (вторая половина) . . . . .	40	—	49	3. С кислотой в цистерну высокого давления . . . . .	304	63,9	5681
4. С кислотой из поглотительного бака . . . . .	199	60,9	5182				
<b>Итого . . .</b>	<b>320</b>	<b>63,9</b>	<b>5681</b>	<b>Итого . . .</b>	<b>320</b>	<b>63,9</b>	<b>5681</b>

*Цистерна высокого давления*

1. Со сдвками в период варки	218	—	40	1. С непоглощенный газом в цистерну низкого давления . . . . .	20	—	—
2. С конечной сдвкой (первая половина) . . . . .	40	—	49	2. Потери в атмосферу . . . . .	1	—	—
3. С кислотой из цистерны низкого давления . . . . .	304	63,9	5681	3. С регенерационной кислотой в котел . . . . .	541	63,9	5770
<b>Итого . . .</b>	<b>562</b>	<b>63,9</b>	<b>5770</b>	<b>Итого . . .</b>	<b>562</b>	<b>63,9</b>	<b>5770</b>

Кислота	Состав кислоты, %	
	всего SO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O
В поглотительном баке . . . . .	$199 \cdot \frac{100}{5182} = 3,84$	$60,9 \cdot \frac{100}{5182} = 1,17$
В цистерне низкого давления . . . . .	$304 \cdot \frac{100}{5681} = 5,35$	$63,9 \cdot \frac{100}{5681} = 1,12$
В цистерне высокого давления . . . . .	$541 \cdot \frac{100}{5770} = 9,37$	$63,9 \cdot \frac{100}{5770} = 1,11$

Общий приход тепла  $180\ 530 + 133\ 770 + 216\ 970 + 46\ 450 + 2310 = 580\ 030$  кДж.

Температура кислоты

$$\frac{580\ 030}{5681 \cdot 4,19} = 24,9^\circ \text{C}.$$

Без учета тепловых потерь можно принять температуру кислоты в цистерне низкого давления округленно равной 25° С.

Теперь, зная состав и температуру кислоты, определим давление в баке и цистернах. Пользуясь диаграммами растворимости SO<sub>2</sub> (см. рис. 52 в главе 4) и справочными данными об упругости водяного пара, найдем давления SO<sub>2</sub> и водяного пара (табл. 60).

Таблица 60

Емкости	Состав кислоты, %		Температура, °С	Абсолютное давление, МПа (мм рт. ст.)		
	SO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O		SO <sub>2</sub>	водяного пара	итого
Поглотительный бак	3,84	1,17	10	12 (90)	1,33 (10)	13,3 (100)
Цистерна низкого давления . . . . .	5,35	1,12	25	34,7 (260)	3,47 (26)	38,17 (286)
Цистерна высокого давления . . . . .	9,37	1,11	40	152 (1140)	7,33 (55)	159,33 (1195)

Как видно из этих данных, при температуре сырой кислоты 10° С только в цистерне высокого давления необходимо держать давление выше атмосферного. С учетом неконденсирующихся газов и колебаний температуры можно принять общее избыточное давление в цистерне высокого давления до 0,18—0,2 МПа (1,8—2 кгс/см<sup>2</sup>).

Если принять для летних условий температуру сырой кислоты равной 25° С, то соответственно на 15° С повысится и температура в цистернах; тогда будем иметь давления, как показано в табл. 61.

Таким образом, в цистерне низкого давления даже в этих условиях расчетное давление не превысит атмосферного; что же касается цистерны высокого давления, то там давление заметно повышается и рассчитывать цистерну следует на избыточное давление около 0,25 МПа (2,5 кгс/см<sup>2</sup>).

Емкости	Состав кислоты, %		Температура, °С	Абсолютное давление МПа (мм рт. ст.)		
	всего SO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O		SO <sub>2</sub>	водяного пара	итого
Поглотительный бак	3,84	1,17	25	21,3 (160)	3,2 (24)	24,5 (184)
Цистерна низкого давления	5,35	1,12	40	61,3 (460)	6,6 (50)	67,9 (510)
Цистерна высокого давления	9,37	1,11	55	235,9 (1670)	16,0 (120)	251,9 (1790)

### 6.7.3. Определение расхода пара на варку

Расход пара на варку может быть подсчитан теоретически вычислением и суммированием тепловых затрат. Сделаем такой расчет на одну варку, используя данные примера, взятого выше для составления материального баланса. Расчет будем вести отдельно для периода заварки (подъема температуры до 110° С и стоянки) и периода варки (подъема температуры от 110° С до конечной и доварки на конечной температуре), так как расходы пара на заварку и варку обычно довольно сильно разнятся между собой.

Примем для расчета следующие данные:

Объем котла нетто, м <sup>3</sup> . . . . .	320
Площадь наружной поверхности кожуха, м <sup>2</sup> . . . . .	270
Средняя толщина стальной стенки, мм . . . . .	36
Масса кожуха котла (с арматурой), т . . . . .	80
Толщина тепловой изоляции, мм . . . . .	50
Масса изоляционного слоя, т . . . . .	11
Теплоемкость, кДж/(кг·°С):	
абсолютно сухой древесины, целлюлозы и растворенных в щелоче органических веществ . . . . .	1,34
варочной кислоты . . . . .	4,19
стали . . . . .	0,490
тепловой изоляции . . . . .	0,92
Средняя температура стального кожуха, °С:	
в начале заварки . . . . .	70
в конце заварки . . . . .	105
в конце варки . . . . .	140
Средняя температура тепловой изоляции, °С:	
в начале заварки . . . . .	60
в конце заварки . . . . .	80
в конце варки . . . . .	90
Начальная температура, °С:	
щепы и влаги в ней (после загрузки с паровым уплотнителем) . . . . .	80
варочной кислоты (после смешения с перепускной жидкостью) . . . . .	55
конденсата пара, оставшегося в котле после уплотнения щепы (при закачке в котел) . . . . .	90

По данным материального баланса:

Выход воздушносухой целлюлозы из котла, т . . . . .	29,1
Количество абсолютно сухой щепы, загружаемой в котел, кг . . . . .	1800·29,1=52 380

Количество влаги в щепе, кг . . . . .	1200·29,1=34 920
Количество конденсата пара (при уплотнении щепы), кг	180·29,1=5 240
Количество закачанной кислоты (регенерационная кислота плюс перепускная жидкость) . . . . .	7560·29,1=219 990
Количество кислоты, спускаемой из котла при получении жидкости, л . . . . .	450·29,1=13 090
Количество жидкости, спускаемой из котла при перепуске, л . . . . .	1790·29,1=52 090

Режим варки (см. рис. 169) в часах:

Подъем температуры до 110°С . . . . .	2
Стоянка на 110°С . . . . .	3
Подъем температуры от 110 до 140°С . . . . .	2,5
Доварка на 140°С . . . . .	1

**А. Период заварки (до 110°С).** Расход тепла в период заварки складывается из ряда статей. Рассмотрим эти статьи.

1. **Нагрев абсолютно сухой щепы и растворенных органических веществ.** Количество органических веществ, содержащихся в исходной варочной кислоте, составляет 190 кг/т целлюлозы (см. материальный баланс), или всего 190·29,1=5530 кг. Из них 12 кг/т или всего 12·29,1=350 кг, уходят со сдвучной жидкостью при средней температуре (80+110) : 2=95°С.

$$Q_1 = 52\,380 \cdot 1,34 \cdot (110 - 80) + 350 \cdot 1,34 \cdot (95 - 55) + (5530 - 350) \cdot 1,34 \times \\ \times (110 - 55) = 2\,506\,200 \text{ кДж.}$$

2. **Нагрев влаги в щепе**

$$Q_2 = 34\,920 \cdot 4,19 \cdot (110 - 80) = 438\,900 \text{ кДж.}$$

3. **Нагрев конденсата пара парового уплотнителя**

$$Q_3 = 5240 \cdot 4,19 \cdot (110 - 90) = 439\,110 \text{ кДж.}$$

4. **Нагрев кислоты.** Получение жидкости (см. рис. 169) начинается при температуре 80°С и заканчивается при 110°С, следовательно, средняя температура, до которой успевает нагреваться спускаемая жидкость, равна 95°С. Остальное количество кислоты нагревается до 110°С.

$$Q_4 = 13\,090 \cdot 4,19 \cdot (95 - 55) + (219\,990 - 13\,090) \cdot 4,19 \cdot (110 - 55) = \\ = 49\,874\,000 \text{ кДж.}$$

5. **Нагрев тепловой изоляции**

$$Q_5 = 11\,000 \cdot 0,92 \cdot (80 - 60) = 202\,400 \text{ кДж.}$$

6. **Нагрев кожуха котла**

$$Q_6 = 80\,000 \cdot 0,49 \cdot (105 - 70) = 1\,372\,000 \text{ кДж.}$$

7. **Потери теплоотдачей в окружающую среду.** Эти потери определим по формуле

$$Q_7 = KF [(t_1 - t_2) \tau_1 + (t'_1 - t_2) \tau_2],$$

где  $K$  — общий коэффициент теплопередачи от содержимого котла окружающему воздуху, Вт/(м<sup>2</sup>·°С);

$F$  — площадь наружной поверхности котла (270 м<sup>2</sup>);

$t_1$  — средняя температура кислоты за время подъема температуры (55+110) : 2=82,5°С;

$\tau_1$  — продолжительность подъема температуры (2 ч);

$t'_1$  — температура кислоты в период стоянки (110°С);

$\tau_2$  — продолжительность стоянки (3 ч);

$t_2$  — температура помещения (25°С).

Коэффициент теплопередачи определим по формуле

$$K = 1 : \left( \frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2} + \frac{1}{\alpha_2} \right),$$

где  $\alpha_1$  — коэффициент теплоотдачи от кислоты к обмуровке; принимаем  $\alpha_1 = 1200$  Вт/(м<sup>2</sup>·°С);

$\delta_1$  — толщина стальной стенки котла равная 0,036 м;

$\lambda_1$  — теплопроводность стальной стенки равная 58 Вт/(м·°С);

$\delta_2$  — толщина тепловой изоляции равная 0,05 м;

$\lambda_2$  — теплопроводность изоляции равная 0,6 Вт/(м·°С);

$\alpha_2$  — коэффициент теплоотдачи от стенки котла в окружающую среду, представляющий собой сумму коэффициентов теплоотдачи конвекцией и излучением; его можно принять равным около 12 Вт/(м<sup>2</sup>·°С).

Получим:

$$K = 1 : \left( \frac{1}{1200} + \frac{0,036}{58} + \frac{0,05}{0,6} + \frac{1}{12} \right) = 5,95 \text{ Вт/(м}^2\text{·°С)},$$

$$Q_7 = 5,95 \cdot 270 [(82,5 - 25) \cdot 2 + (110 - 25) \cdot 3] = 594\,400 \text{ кДж.}$$

8. Потери со сдвухами. Потери тепла со сдвухами обусловлены парообразованием и теплом десорбции газообразного SO<sub>2</sub>, уходящего из котла. Это тепло отнимается от содержимого котла и его необходимо восполнить за счет тепла свежего пара, вводимого в котел.

Во время заварки, когда температура в котле относительно низка, парообразование при сдвухах очень незначительно, так что практически с этой потерей можно не считаться. В период заварки со сдвухами удаляется SO<sub>2</sub> 34 кг/т целлюлозы. Тепло десорбции его равно теплу абсорбции:

$$Q_8 = \frac{31,0 \cdot 1000 \cdot 34}{64} \cdot 29,1 = 16\,470 \cdot 29,1 = 479\,300 \text{ кДж.}$$

Суммируя все затраты тепла (в кДж) за время заварки, получим:

Нагрев щепы и органических веществ $Q_1$ . . . . .	2 501 200
Нагрев влаги в щепе $Q_2$ . . . . .	4 389 000
Нагрев конденсата пара парового уплотнителя $Q_3$ . . . . .	439 100
Нагрев кислоты $Q_4$ . . . . .	49 874 000
Нагрев изоляции $Q_5$ . . . . .	202 400
Нагрев кожуха котла $Q_6$ . . . . .	1 372 000
Потери тепла теплоотдачей $Q_7$ . . . . .	594 400
Потери со сдвухами $Q_8$ . . . . .	479 300

Итого  $Q_{зав}$  . . . . . 59 856 400

Примем, что свежий пар поступает в подогреватель при избыточном давлении 0,7 МПа и температуре перегрева 220°С; теплосодержание такого пара равно 2890 кДж/кг. Температуру конденсата примем 150°С.

Расход пара на заварку будет равен

$$D_1 = \frac{59\,856\,400}{2890 - 150 \cdot 4,19} = 26\,480 \text{ кг,}$$

или на 1 т воздушносухой целлюлозы  $26\,480 : 29,1 = 910$  кг.

Б. Период варки (от 110 до 140°С). Рассмотрим статью расхода тепла в период варки.

1. Нагрев щепы (целлюлозы) и органических растворенных веществ. Во время перепуска жидкости, который проводится в период от 116 до 128°С (см. рис. 169), уходит органических растворенных веществ 178 кг/т целлюлозы (см. выше параграф 6.7.1), или всего 178·29,1=5180 кг. Средняя температура, до которой они успевают нагреться, будет (116+128) : 2=122°С. Остальное количество органических веществ древесины в виде волокна и растворенных веществ нагревается до 140°С.

$$Q_1 = 5180 \cdot 1,34 \cdot (122 - 110) + \\ + (52\ 380 + 5530 - 350 - 5180) \cdot 1,34 \cdot (140 - 110) = 2\ 188\ 900 \text{ кДж.}$$

2. Нагрев влаги, содержащейся в щепе. На нагрев влаги расходуется

$$Q_2 = 34\ 920 \cdot 4,19 \cdot (140 - 110) = 4\ 389\ 000 \text{ кДж.}$$

3. Нагрев конденсата пара парового уплотнителя

$$Q_3 = 5240 \cdot 4,19 \cdot (140 - 110) = 658\ 700 \text{ кДж.}$$

4. Нагрев кислоты. С перепускной жидкостью при средней температуре 122°С (см. п. 1) уходит из котла 52 090 л кислоты. Остальное ее количество нагревается до 140°С.

$$Q_4 = 52\ 090 \cdot 4,19 \cdot (122 - 110) + \\ + (219\ 990 - 13\ 090 - 52\ 090) \cdot 4,19 \cdot (140 - 110) = 22\ 079\ 000 \text{ кДж.}$$

5. Нагрев изоляционного слоя

$$Q_5 = 11\ 000 \cdot 0,92 \cdot (90 - 80) = 101\ 200 \text{ кДж.}$$

6. Нагрев стального кожуха котла

$$Q_6 = 80\ 000 \cdot 0,49 \cdot (140 - 105) = 1\ 372\ 000 \text{ кДж.}$$

7. Потери тепла теплоотдачей в окружающую среду. Эти потери определим по формуле

$$Q_7 = KF [(t_1 - t_2) \tau_1 + (t'_1 - t_2) \tau_2],$$

где  $K = 5,95 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{°С)}$  (см. выше);

$$F = 270 \text{ м}^2;$$

$t_1$  — средняя температура за время подъема от 110 до 140°С, равная (110+140) : 2=125°С;

$\tau_1$  — продолжительность подъема температуры 2,5 ч;

$\tau_2$  — продолжительность стоянки 1 ч;

$t'_1$  — температура конечной стоянки 140°С;

$t_2$  — температура помещения 25°С.

Получим:

$$Q_7 = 5,95 \cdot 270 \cdot [(125 - 25) \cdot 2,5 + (140 - 25) \cdot 1] = 586\ 300 \text{ кДж.}$$

8. Потери тепла со сдвухами. Согласно расчету материального баланса (см. выше) со сдвухами в период варки уходит пара 40 кг/т целлюлозы или всего 40·29,1=1164 кг.

Во время подъема температуры сдвуха начинается при 116°С и продолжается 2 ч; средняя температура для этого периода (116+140) : 2=128°С. Скрытая теплота парообразования при 128°С равна 2180 кДж/кг. Тепло десорбции 218 кг SO<sub>2</sub>, выделяющихся со сдвухами в виде газа, определено выше равным 105 590 кДж/т целлюлозы. Следовательно, потери тепла

$$Q_8 = 2180 \cdot 1164 + 105\ 590 \cdot 29,1 = 2\ 537\ 500 + 3\ 072\ 600 = 5\ 610\ 100 \text{ кДж.}$$

Суммируя все затраты тепла (в кДж) за время варки, получим:

Нагрев щепы и органических веществ $Q_1$ . . . . .	2 188 900
Нагрев влаги в щепе $Q_2$ . . . . .	4 389 000
Нагрев конденсата парового уплотнителя $Q_3$ . . . . .	658 700
Нагрев кислоты $Q_4$ . . . . .	22 079 000
Нагрев обмуровки $Q_5$ . . . . .	101 200
Нагрев железного кожуха $Q_6$ . . . . .	1 372 000
Потери тепла теплоотдачей $Q_7$ . . . . .	586 300
Потери тепла со сдвухами $Q_8$ . . . . .	5 610 100

Итого  $Q_{\text{вар}}$  . . . . . 36 985 200

Расход пара (тех же параметров, что и для заварки) будет равен

$$D_2 = \frac{36\,985\,200}{2890 - 150 \cdot 4,19} = 16\,360 \text{ кг,}$$

или на 1 т воздушносухой целлюлозы  $16\,360 : 29,1 = 560$  кг.

Общий теоретический расход пара на заварку и варку составит

$$D = 910 + 560 = 1470 \text{ кг/т целлюлозы.}$$

Фактический расход пара за счет потерь в паропроводах на теплоотдачу и утечки примем на 5% больше:

$$1470 \cdot 1,05 = 1550 \text{ кг/т целлюлозы.}$$

Вместе с расходом пара на уплотнение щепы (200 кг/т) общий расход пара в варочном отделе составит

$$1550 + 200 = 1750 \text{ кг, или } 1,75 \text{ т/т целлюлозы.}$$

Таблица 61а

№ по пор.	Статьи расхода	Расход тепла, кДж			Доля от общего расхода тепла, %
		на заварку	на варку	всего	
1	Нагрев щепы и органических веществ щелока . . . . .	2 506 200	2 188 900	4 695 100	4,8
2	Нагрев влаги в щепе . . . . .	4 389 000	4 389 000	8 778 000	9,1
3	» конденсата . . . . .	439 100	658 700	1 097 800	1,1
4	» кислоты . . . . .	49 874 000	22 079 000	71 953 000	74,4
5	» изоляции . . . . .	202 400	101 200	303 600	0,3
6	» кожуха котла . . . . .	1 372 000	1 372 000	2 744 000	2,8
7	Потери теплоотдачей . . . . .	594 400	586 300	1 180 700	1,2
8	» тепла со сдвухами . . . . .	479 300	5 610 100	6 089 400	6,3
	Итого . . . . .	59 856 400	36 985 200	96 841 600	100,0



Часовые расходы пара в периоды заварки и варки с учетом потерь в паропроводах составят:  
в период заварки

$$\frac{26\ 480}{2} \cdot 1,05 = 13\ 900 \text{ кг/ч;}$$

в период варки

$$\frac{16\ 360}{2,5} \cdot 1,05 = 6850 \text{ кг/ч.}$$

В табл. 61а приведена полная сводка расхода тепла на заварку и варку с указанием относительной доли отдельных затрат.

### 6.7.4. Влияние условий варки на расход пара

Удельный расход пара на 1 т воздушносухой целлюлозы представляет собой частное от деления расхода пара, затраченного на одну варку, на выход целлюлозы из котла. Поэтому удельный расход пара зависит не только от факторов, непосредственно влияющих на расход тепла при варке по разным его статьям, но и от факторов, определяющих выход целлюлозы из котла, причем удельный расход пара будет тем ниже, чем выше выход целлюлозы.

Конечная температура варки непосредственно связана с расходами тепла по всем статьям. Кроме того, повышение конечной температуры несколько снижает выход. В итоге, например, варка при конечной температуре 150°С и выше по сравнению с более обычной варкой при 137—140°С ведет к повышению удельного расхода пара на 15% и более.

Степень провара определяет выход целлюлозы из древесины. Кроме того, большая продолжительность варки мягкой целлюлозы ведет к некоторому увеличению потерь на теплоотдачу. В результате удельный расход пара при варке мягкой целлюлозы примерно на 10% выше, чем при варке жесткой, считая по выходу из котла брутто (вместе с отходами), или приблизительно на 5% выше, считая по выходу целлюлозы первого сорта.

При изменении влажности щепы удельный расход пара практически не меняется, так как увеличение влажности щепы ведет к увеличению затрат тепла на ее нагрев, но одновременно увеличивается степень наполнения котла щепой, что ведет к уменьшению удельного расхода пара, так как возрастает выход целлюлозы из 1 м<sup>3</sup> котла и уменьшается количество закачиваемой в котел кислоты.

Что касается температуры щепы, то влияние этого фактора бесспорно, но не особенно значительно вследствие относительно небольшого расхода тепла на нагрев щепы и заключенной в ней влаги. По грубому подсчету, понижение температуры щепы на 10°С увеличивает расход пара приблизительно на 1%.

Несколько заметнее разница в расходе тепла при варке замерзшей щепы, так как для расплавления 1 кг льда в щепе нужно дополнительно затратить 335 кДж.

Степень наполнения котла щепой оказывает весьма существенное влияние на удельный расход пара. В результате уменьшения количества кислоты в котле и возрастания выхода целлюлозы на 1 м<sup>3</sup> котла при увеличении степени наполнения котла щепой удельный расход пара весьма заметно снижается. Можно принять, что увеличение объемной степени наполнения на 1% снижает удельный расход пара примерно на 1%.

Из табл. 61а видно, что больше всего тепла расходуется на нагрев кислоты. Отсюда ясно, что чем меньше количество кислоты в котле и чем выше ее начальная температура, тем меньше расход пара. Теоретические расчеты показывают, что повышение начальной температуры кислоты на 10°С сокращает расход пара на 7—8%. Поскольку горячая регенерация обеспечивает повышение температуры кислоты примерно на 30°С по сравнению с температурой кислоты при холодной регенерации, соответствующее сокращение расхода пара, которое дает полное использование тепла сдувок, составляет 25—30%. Еще более увеличивает экономию тепла и сокращает расход пара на варку применение оттяжек и перепусков горячего щелока. Можно считать, что оттяжка или перепуск 10% щелока из котла при температуре 110—115°С дает около 7—8% экономии в общем расходе тепла на варку.

Если тепло паров вскипания, выделяющихся при выдувке или отборе щелока, используется для подогрева кислоты, то это мероприятие также может способствовать сокращению расхода пара на варку. Например, при выдувке с 0,2 МПа (2 кгс/см<sup>2</sup>) избыточного давления при хорошем использовании тепла можно получить экономию в расходе пара примерно 15—20%.

Небольшое снижение расхода пара можно получить, уменьшив теплоотдачу наружными стенками котла за счет тепловой изоляции. Биметаллические котлы обязательно снабжаются наружной тепловой изоляцией, так как при ее отсутствии потери теплоотдачей могут достигать 8—10% от общего расхода тепла.

В приведенном выше примере для более или менее типичных условий варки с умеренным уплотнением щепы и горячей регенерации при конечной температуре варки 140°С расход пара оказался равным 1,75 т/т целлюлозы. Практически в зависимости от изменения перечисленных выше факторов удельный расход пара может колебаться примерно от 1,2 т при высоком уплотнении щепы, глубоких перепусках или оттяжках щелока, пониженной конечной температуре, горячей регенерации, до 2,2 т на 1 т целлюлозы при варках без уплотнения, на холодной кислоте, с повышенной конечной температурой.

Расход пара во время варки весьма неравномерен, в результате чего котельная испытывает значительные колебания нагрузки [1, с. 458]. В рассмотренном выше примере часовой расход пара во время заварки составил 13,9 т, а в период варки — только 6,9 т. Кроме того, во время стоянок при температуре 110 и 140° С пар вовсе не подавался в котел.

На практике, особенно при малом числе котлов, добиться равномерного суточного графика расхода пара часто не удается, и энергохозяйству приходится считаться с большими колебаниями часовой нагрузки. В связи с этим на теплоэлектрических станциях целлюлозных заводов устанавливают паровые аккумуляторы, назначением которых является выравнивание нагрузки за счет конденсации избытка пара в периоды уменьшенного его расхода и обратного превращения конденсата в пар в периоды пиковых расходов. Если расход пара на варку является относительно небольшой частью общей нагрузки котельной, обслуживающей большое число потребителей, тогда можно обойтись без установки паровых аккумуляторов.

## **6.8. ПРИЕМ МАССЫ ИЗ КОТЛА, ОТБОР ЩЕЛОКОВ И ПРОМЫВКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

### **6.8.1. Устройство сжеж**

Как упоминалось, по окончании варки целлюлозную массу из котла вымывают или выдувают в сжежи или специальные приемные вымывные или выдувные резервуары. Сжежи представляют собой более старое устройство и большинство действующих сульфитцеллюлозных заводов оборудованы сжежами.

Сжежа должна иметь объем, достаточный для вмещения всего содержимого котла; в нижней части сжежи устраивается ложное или фильтрующее дно, задерживающее целлюлозные волокна и пропускающее щелок и воду. Обычно на каждый котел имеется одна сжежа, так как рабочий оборот сжежи несколько меньше, чем оборот котла. Для того чтобы обеспечить возможность ремонта сжеж независимо от планово-предупредительного ремонта котлов, иногда устанавливают резервную сжежу и в таком случае предусматривают возможность опорожнения каждого котла в две соседние сжежи. Если на заводе вырабатывают целлюлозу одного качества, число сжеж может быть меньше, чем число котлов, но это сильно усложняет работу и такое решение не может быть рекомендовано.

Для котлов, опоражниваемых вымывкой, сжежи делаются закрытыми или открытыми (без верхнего днища) объемом от 1,25 до 1,5 объема котла. Для котлов, опоражниваемых выдувкой, сжежи должны быть обязательно закрытыми, так как при выдувке выделяются большие количества пара и сернистого газа из щелока. Объем сжеж для выдувки в 2—2,5 раза больше объема котла.

Весьма важно, чтобы сжежа имела достаточную поверхность ложного дна, так как от этого зависит скорость фильтрации воды и щелока сквозь образующийся массный слой. Обычной нормой считается 5—7 м<sup>2</sup> поверхности днища на 1 т целлюлозы, выгружаемой из котла. При этом условии отекающая масса

располагается в ссече слоем высотой 1—1,5 м и жидкость стекает и фильтруется с достаточной скоростью. При длительных оборотах котла, когда имеется возможность соответственно продлить и оборот ссечи, площадь фильтрующего дна иногда сокращают вплоть до 2—3 м<sup>2</sup> на 1 т целлюлозы.

Чаще всего ссечи имеют прямоугольную форму и строятся из железобетона. На старых заводах можно встретить ссечи из кирпича, а на американских предприятиях встречаются деревянные ссечи бондарной конструкции круглой или овальной формы. В последнее время появились ссечи из листовой биметаллической стали круглой формы.

На рис. 170 представлен разрез варочного корпуса с железобетонными ссечами для выдувки. Ссеча представляет собой вытянутую в длину прямоугольную камеру, стены, потолок и пол ко-

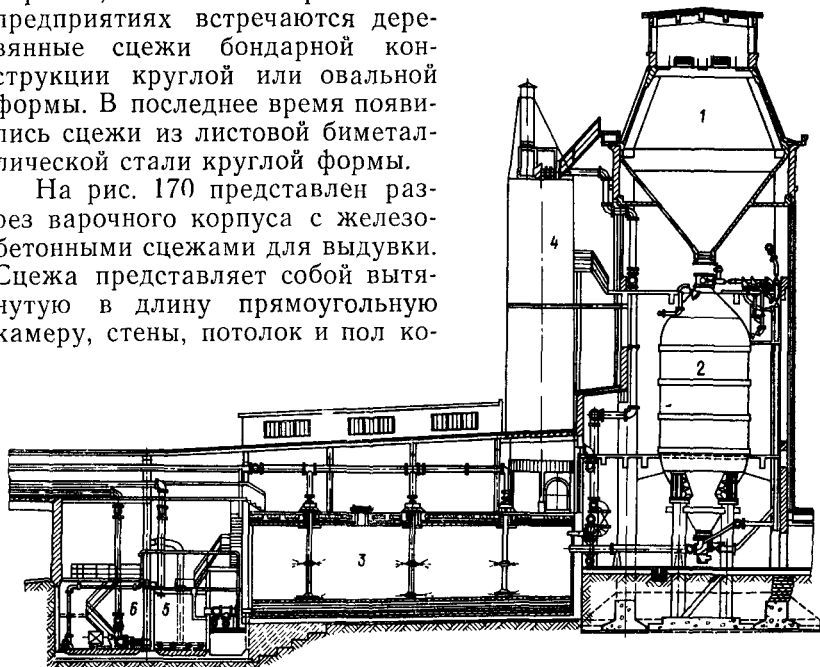


Рис. 170. Разрез варочного корпуса со ссечей для выдувки:

1 — бункер для щепы; 2 — варочный котел; 3 — ссеча; 4 — конденсационная башня для паров вскипания; 5 — массный бассейн; 6 — насос для массы

торой защищены от разъедающего действия щелока деревянной обшивкой, состоящей из шпунтового ряда брусьев сечением 150 × 150 мм и перпендикулярно ему расположенного ряда досок толщиной 50 или 75 мм. Обшивку пришивают деревянными нагелями к заделанным в бетон брусьям, прикрепленным к нему кислотоупорными болтами. Применяется также облицовка железобетонных ссеч кислотоупорными плитками в один или два ряда на андезитовой замазке. В последнее время начинают применять защиту стенок ссеч кислотоупорной листовой сталью толщиной 3 мм, что является наиболее надежным способом. В эксплуатации находятся железобетонные ссечи, стенки которых покрыты

полиизобутиленом с защитой их слоем кислотоупорного кирпича на силикатной замазке.

Фильтровальное или ложное днище ссечи располагается на высоте от 30 до 50 см от пола и поддерживается системой продольных и поперечных балок или деревянными стойками. В старых конструкциях выдувных ссеч фильтрующее днище делали из досок толщиной 50 мм с просверленными в них уширяющимися книзу отверстиями диаметром 3—5 мм вверху и 12—15 мм внизу. На некоторых заводах ложное дно изготовляли из досок толщиной 50 мм, поставленных на ребро и расположенных на расстоянии 3—5 мм одна от другой. Гораздо более надежной конструкцией является фильтрующий пол из перфорированных листов кислотоупорной стали толщиной 3—4 мм с отверстиями диаметром 3—5 мм, расположенными с шагом 14—16 мм. Ложный пол, как и основной, устраивают с уклоном порядка 1:100 в сторону фронтальной стенки, в которой располагаются отверстия для стока щелока и воды (под ложным дном) и для вымывки из ссечи промытой массы (выше ложного дна).

Выдувная труба, по которой в ссечу поступает масса из котла, вводится через заднюю стенку, обращенную к котлу, на расстоянии около 1 м от потолка. Чтобы ослабить удар струи массы о противоположную стенку, последнюю иногда защищают чугунной плитой или листом кислотоупорной стали. С этой же целью в момент выдувки на струю массы сверху перпендикулярно ей направляют струю воды или оборотного щелока из трубы, изогнутой в виде дуги; это устройство называется зонтом. Для защиты фильтрующего дна от удара массы перед выдувкой в ссечу заливают подушку из оборотного щелока с таким расчетом, чтобы поверх фильтрующего дна находился слой жидкости толщиной не менее 0,5 м. Для вывода образующихся при выдувке паров в верхнем перекрытии ссечи, у стены, обращенной к котлу, предусматривается отверстие достаточно большого сечения (1×1 или 1,2×1,2 м). В момент выдувки, в особенности при недостаточной подаче воды или щелока на зонт, нередко отмечается кратковременное повышение давления (до 5—7 кПа) в ссече, что необходимо принимать во внимание при расчете стен и перекрытия.

На рис. 170 показан отвод паров вскипания в конденсационную башню с насадкой с целью использования тепла для получения горячей воды. Если тепло паров вскипания не используется, пары отводят с помощью высокой, обычно деревянной шахты круглого или прямоугольного сечения непосредственно в атмосферу. Мощный поток водяных паров, уходящих в атмосферу или в конденсатор, увлекает с собой из ссечи значительное количество волокна и щелока. Для улавливания волокна и щелока у основания отводной трубы устанавливают ловушку, представляющую собой железобетонную или деревянную

камеру соответствующего объема, орошаемую внутри sprысками воды или щелока и снабженную перегородками.

Сцежу в зависимости от способа разгрузки промытой массы снабжают люками в торцевых стенках или в потолке, наглухо закрываемыми перед выдувкой щитами или дверками.

Деревянные сцежи бондарной конструкции непригодны для выдувки. Как показал неудачный опыт одного из советских за-

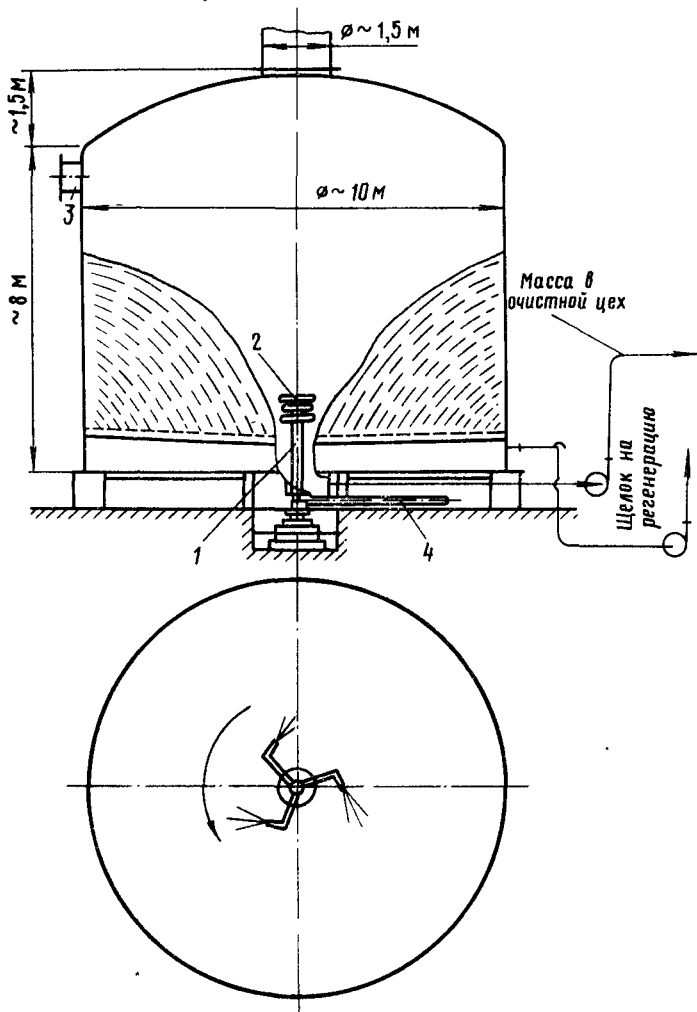


Рис. 171. Устройство круглой металлической сцежи для выдувки:

1 — размывочное устройство; 2 — насадка в виде колеса; 3 — выдувная труба; 4 — труба для подвода воды на вымывку

водов, повышение давления, которое создается во время выдувки, может повести к авариям и разрушению перекрытия деревянных сцеж.

На рис. 171 показано устройство круглой металлической сцежи вместимостью 400 м<sup>3</sup>, выполненной из листовой кислотоупорной стали толщиной 5 мм и предназначенной для приема массы из котлов объемом 225 м<sup>3</sup> [43, с. 86]. Во время выдувки, которая производится под давлением 0,15 МПа (1,5 кгс/см<sup>2</sup>), замечается довольно сильная вибрация стенок сцежи. Подобные сцежи могут применяться и для вымывки.

Открытые сцежи для вымывки целлюлозы делаются железобетонными. Стены и пол открытых сцеж покрываются керамическими плитками, иногда глазурованными, установленными в один слой на подмазке из кислотоупорного цемента, с промазкой швов андезитовой замазкой на жидком стекле. Фильтрующее дно в открытых сцежах для вымывки делают из гончарных фильтровальных плиток с расширяющимися книзу отверстиями диаметром 2—3 мм вверху и 6—8 мм внизу. Размеры плиток от 300×300 мм до 150×150 мм. Перед вымывкой массы из котлов для защиты фильтровального дна в сцежу заливается водяная подушка высотой 0,5—1 м. Хотя масса со слабым щелоком поступает из котла при относительно невысокой температуре (50—60°С) и слабый щелок содержит небольшие количества свободного SO<sub>2</sub>, загазованность в помещении сцеж в момент вымывки создается значительная и, по правилам техники безопасности, обслуживающему персоналу там находиться запрещается.

### 6.8.2. Вымывные и выдувные резервуары

В последние годы для приема сваренной массы из котлов вместо сцеж устанавливают вымывные или выдувные резервуары, выполненные из кислотоупорной стали или биметалла.

Один резервуар устанавливают на четыре-шесть котлов и в связи с этим вместимость резервуаров должна быть значительной — примерно от 600 до 1600 м<sup>3</sup>. По форме резервуары напоминают варочный котел: средняя часть цилиндрическая, верхняя и нижняя — конические, причем угол нижнего конуса острее верхнего. Резервуары устанавливают на 6—12 колоннах из двутавровых балок, на которые резервуар опирается башмаками, приваренными у основания нижнего конуса. В нижнем конусе устанавливается пропеллерная мешалка на коротком валу с приводом от электродвигателя через редуктор. Резервуары обязательно снабжаются указателями уровня массы и иногда регуляторами разбавления массы щелоком в нижнем конусе.

Выдувные резервуары рассчитываются на возможность создания избыточного давления при выдувке порядка 0,1 МПа (1 кгс/см<sup>2</sup>). Кроме того, принимается в расчет гидростатическое давление при полном заполнении резервуара массой и щелоком

со средней плотностью 1,1—1,15 г/см<sup>3</sup>. Вымывные резервуары рассчитывают только на гидростатическое давление. Толщина стенки получается в пределах от 15 до 25 мм (больше для крупных резервуаров).

Подробное описание конструкции и устройства в дувных резервуаров будет дано во втором томе «Технологии целлюлозы», поскольку наиболее широко выдувные резервуары применяются в сульфатцеллюлозном производстве.

В качестве примера вымывного резервуара можно упомянуть биметаллический сварной резервуар вместимостью 1600 м<sup>3</sup>, применяемый на одном из советских предприятий для приема массы из пяти варочных котлов объемом 320 м<sup>3</sup> [38, с. 317]. Общая высота корпуса составляет 23,5 м, диаметр цилиндрической части 12,5 м, масса корпуса 128 т, толщина биметаллической стенки 14—18 мм. Резервуар служит буферной емкостью перед промывкой массы на барабанных фильтрах; после отбора крепкого щелока из котла масса в котле разбавляется до концентрации 8—10% оборотным слабым щелоком и выкачивается мощным насосом (20 м<sup>3</sup>/мин) непосредственно в вымывной резервуар. В этом и заключается процесс вымывки. Вымывная труба, или, вернее, напорный трубопровод насоса, входит по касательной в верхний конус резервуара. В центре верхнего конуса имеется вытяжная труба диаметром 660 мм для удаления в атмосферу выделяющихся в небольшом количестве паров вскипания и SO<sub>2</sub>. Клапан на вытяжной трубе всегда должен быть открыт.

### 6.8.3. Отбор щелоков из котла и промывка целлюлозы в сцежах при опорожнении котла вымывкой

При варке целлюлозы нормального выхода в отработанный щелок переходит не менее половины органического вещества древесины. Спуск щелока в канализацию, ведущий к загрязнению водоемов, запрещается законодательством. Недопустима столь значительная потеря ценных органических веществ и с экономической точки зрения. Поэтому применяются различные способы переработки отработанного щелока, о которых подробнее будет сказано в главе 8. Понятно, что прежде всего необходимо с возможной полнотой отделить щелок от сваренной целлюлозной массы при минимальном его разбавлении промывной водой, в связи с чем операция промывки целлюлозы требует особых приемов.

При опорожнении котла вымывкой отбор щелока на использование производится из котла и операция промывки целлюлозы, следовательно, начинается в котле. По окончании варки количество щелока, оставшегося в котле, колеблется от 6 до 8 м<sup>3</sup>/т целлюлозы. Часть щелока может быть удалена без разбавления путем принудительного отекаания или, по существу, прессования под действием давления 0,2—0,3 МПа (2—3 кгс/см<sup>2</sup>), сохраняющегося в парогазовом пространстве котла после конечной сдувки. Остающийся в котле после этого щелок распределен частично в промежутках между сваренными щепочками, пучками и отдельными волокнами в виде «наружного» щелока и частично внутри волокон, в центральных полостях и в клеточных стенках. В стенках клеток содержится около 0,3—0,5 м<sup>3</sup> щелока на 1 т целлюлозы, в полостях — около 1,5—



с которыми уходят из котла избыток  $\text{SO}_2$  и летучие органические кислоты.

Снижение рН бисульфитной варочной кислоты до 3—3,5 способствует получению массы, легче разделяющейся на волокна без размола («сепарируемая масса» на рис. 186), и заметному ускорению варки. При снижении рН от 4 до 3 скорость бисульфитной варки возрастает вдвое, а при изменении рН от 5 до 3 — в 10 раз [32], при этом степень сульфонирования лигнина в твердом остатке уменьшается, что свидетельствует об

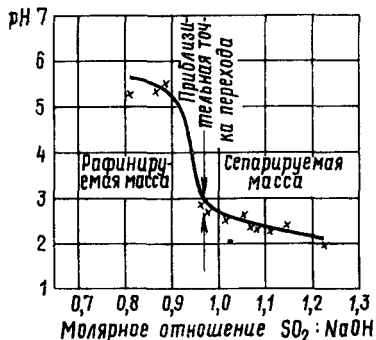


Рис. 186. Изменение рН 0,6 М раствора бисульфита натрия в зависимости от молярного соотношения  $\text{SO}_2 : \text{NaOH}$

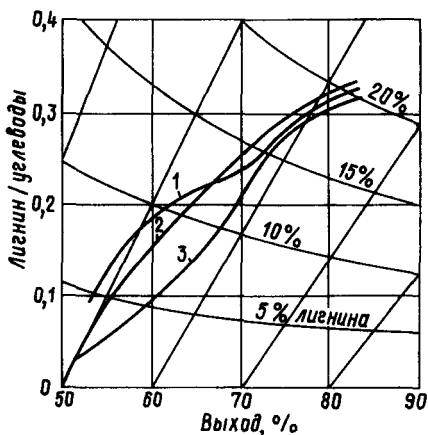


Рис. 187. Диаграмма Росса для варок еловой древесины с бисульфитом натрия различной концентрации при температуре  $170^\circ\text{C}$ :  
1 — 2% всего  $\text{SO}_2$  в растворе; 2 — 3%  $\text{SO}_2$ ;  
3 — 4%  $\text{SO}_2$

относительном ускорении реакции гидролиза лигносульфоновой кислоты вследствие повышения концентрации водородных ионов.

При варке с кислотой на магниевом основании практически можно повышать рН не более чем до 5, так как при переходе за этот предел возможно выпадение из раствора кристаллов моносульфита магния. При варке на натриевом основании представляет значительный интерес проведение процесса в области рН 5—6. При этих условиях можно получать бисульфитную целлюлозу высокого выхода и высокой прочности вследствие лучшего сохранения гемицеллюлоз, а для ускорения варки можно поднимать температуру до  $180^\circ\text{C}$  [36].

Увеличение концентрации  $\text{SO}_2$  в бисульфитных растворах увеличивает скорость варки лишь до определенного предела, который зависит от условий варки. В опытах Н. А. Розенбергера и З. С. Напханенко [32], которые вели варки при  $160^\circ\text{C}$ , рН 4 и гидромодуле 5:1, таким пределом явилась concentra-

ция всего  $\text{SO}_2$  около 40 г/л, или 4%. Джайме [37], который вел короткие варки полуцеллюлозы в парогазовой фазе (гидро модуль 1,5:1) при температуре 180°С, констатировал при увеличении концентрации всего  $\text{SO}_2$  от 4 до 10% уже не ускорение, а замедление варки; основной причиной, однако, было то, что при варке с малым гидромодулем при низких концентрациях бисульфита рН варочной жидкости падал до 2—3. Феллеги и Янчи [38] исследовали влияние концентрации бисульфита в небольших пределах — от 2 до 4% всего  $\text{SO}_2$  при получении целлюлоз высокого выхода и полуцеллюлоз. Максимальная температура варки составляла 170°С, гидромодуль 3,7:1. Полученная диаграмма Росса (рис. 187) свидетельствует, что при выходе 55—65% наблюдается значительная разница в химическом составе: целлюлозы, полученные при варках с низкой концентрацией бисульфита, содержат больше лигнина и меньше углеводов, чем целлюлозы, которые варились в бисульфитном растворе повышенной концентрации. При получении полуцеллюлоз с выходом 75—80% такой разницы не замечается.

Количественный расход бисульфита по отношению к древесине, очевидно, связан с его концентрацией в растворе через гидромодуль:

$$A = cV,$$

где  $c$  — концентрация бисульфита в кислоте, %;  $V$  — гидромодуль, л на 1 кг абс. сухой древесины.

Поэтому для серии варок с постоянным гидромодулем характер влияния расхода бисульфита на варку будет таким же, как и концентрации кислоты. Н. А. Розенбергер и З. С. Напханенко [32] в упоминавшихся выше условиях варки нашли, что увеличение расхода бисульфита в пределах до 18% всего  $\text{SO}_2$  к древесине существенно ускоряет процесс делигнификации еловой щепы, а дальнейшее возрастание количества задаваемого на варку бисульфита влияет незначительно. В другой работе [38] также отмечается ускоряющее влияние увеличения расхода бисульфита в пределах от 7,5 до 18% всего  $\text{SO}_2$  к древесине (температура 160°С, гидромодуль 4,5:1).

Теоретически минимальный расход бисульфита можно определить, исходя из расхода серы на химические реакции при бисульфитной варке. По данным Ю. Г. Бутко и Ю. А. Пелевина [39], при получении целлюлозы с выходом 63,5% из еловой древесины расход серы на химические реакции составил 3,58%, или 7,16% всего  $\text{SO}_2$  в виде бисульфита к древесине. Фактически же варка велась (при 160°С и гидромодуле 5:1) при расходе бисульфита 16,4% всего  $\text{SO}_2$ , т. е. кислота содержала в 2,3 раза больше бисульфита, чем это было минимально необходимо. Избыток бисульфита, присутствующий в варочном растворе, повышает его концентрацию, что способствует ускорению варки. Феллеги и Янчи [38] целлюлозу такого же выхода (64% от древесины) при расходе 13,5% всего  $\text{SO}_2$  получили за 5 ч варки при 160°С, а при расходе 18% всего  $\text{SO}_2$  — за 4 ч. Содержание лигнина в целлюлозах было одинаковым, но целлюлоза, полученная при большем расходе бисульфита, имела несколько более высокую разрывную длину и сопротивление продавливанию.

Замечено, что при бисульфитной варке на двухвалентном магниевом основании расход бисульфита при получении целлюлозы одного и того же выхода оказывается на 5—10% больше, чем при варке на одновалентных основаниях.

Влияние вида основания в бисульфитном варочном растворе изучалось во многих работах. Большинство исследователей сходится в том, что варка с бисульфитной кислотой на магниевом основании происходит несколько быстрее, чем на натриевом, но целлюлоза, полученная варкой на натриевом основании, имеет несколько лучшие механические свойства.

Дорланд, Лиск и Мак-Кинни [34] при сравнительных варках полуцеллюлозы из еловой древесины с бисульфитной кислотой на аммониевом, магниевом и натриевом основаниях пришли к выводу, что наиболее быстро варка происходит на аммониевом основании, по причине этого явилось относительно большее падение рН варочного раствора к концу варки в результате частичного разложения бисульфита аммония.

Скорость варки на магниевом и натриевом основаниях оказалась примерно одинаковой. Наиболее трудно размалывается полуцеллюлоза, полученная варкой на магниевом основании, наиболее легко — после варки на аммониевом основании, но в последнем случае масса содержит больше костры и цвет ее значительно темнее, а сопротивление раздиранию заметно ниже, чем полуцеллюлозы, полученной варкой на магниевом и натриевом основании.

В промышленной практике бисульфитную варку на аммониевом основании пока используют мало не столько из-за нестойкости бисульфита аммония, сколько из-за отсутствия надежного метода регенерации аммониевого основания из отработанных бисульфитных щелоков.

В некоторых работах исследовалось влияние качества щелы и древесины при бисульфитной варке. Йенсен с сотрудниками [40] получал в лабораторных условиях бисульфитную целлюлозу с выходом 50—60% из еловых и сосновых лесопильных отходов. По прочностным показателям полученная целлюлоза была близка к сульфатной целлюлозе нормального выхода из того же сырья. По сравнению с бисульфитной целлюлозой из балансовой древесины целлюлоза из лесопильных отходов имеет значительно более высокое сопротивление раздиранию, поскольку лесопильные отходы представляют собой заболонную древесину, содержащую больше длинных трахеид. Целлюлоза, полученная варкой на натриевом основании, имела лучшие механические показатели по сравнению с полученной при варке на магниевом основании, а еловая целлюлоза — лучшие, чем сосновая.

А. И. Бобров с сотрудниками [41] исследовал бисульфитную варку древесины березы и осины, пораженной гнилью ложного трутовика (*Fomes igniaria*) второй и третьей стадии. Выход и вязкость целлюлозы оказались заметно ниже, чем у целлюлозы из здоровой древесины. Целлюлоза из гнилой древесины очень легко размалывалась и имела низкие показатели по сопротивлению раздиранию и изгибу, но в то же время разрывная длина и сопротивление продавливанию у нее оказались почти такими же, как у целлюлозы из здоровой древесины. Делаются попытки использовать для бисульфитной варки опилки [42].

Бисульфитная варка, как упоминалось, позволяет перерабатывать любые древесные породы, и в этом отношении этот способ равноценен щелочным методам варки. Наиболее интересен вопрос о бисульфитной варке сосны и особенно лиственницы, которые практически не поддаются сульфитной варке.

А. И. Бобров и М. Г. Мутовина [43] убедительно показали, что из древесины лиственницы, содержащей до 25% водорастворимых веществ, можно получить бисульфитную целлюлозу с вполне удовлетворительными показателями по химическому составу и механической прочности (табл. 64). Нельзя, однако, сказать, что бисульфитная варка лиственницы с высоким содержанием водноэкстрактивных веществ протекает без затруднений. Водноэкстрактивные вещества, состоящие главным образом из арабиногалактана, переходя в раствор уже в начальном периоде варки, создают высокую концентрацию сахаров в варочном растворе, что ведет к усилению реакций разложения бисульфита [44]. В середине варки замечается интенсивное образование ионов тиосульфата, а к концу варки — ионов сульфата, что вызывает значительное падение рН. В результате происходит ухудшение цвета, падение выхода и механической прочности целлюлозы (см. вторую колонку цифр в табл. 64). Попытка повысить начальный рН кислоты до 4,9 (третья колонка) привела к улучшению выхода и свойств целлюлозы, но одновременно несколько замедлилась делигнификация.

Таблица 64

Условия варки и показатели целлюлозы	Лиственница		Ель
	образец 1	образец 2	
Содержание в древесине, %:			
водноэкстрактивных веществ . . . . .	12,6	25,3	—
смолы (по спиртобензолу) . . . . .	2,3	5,0	—
Состав бисульфитной кислоты, %:			
всего SO <sub>2</sub> . . . . .	4,35	4,33	4,32
связанного SO <sub>2</sub> . . . . .	2,17	2,11	2,33
рН . . . . .	4,1	4,0	4,9
рН конечного шелока . . . . .	3,1	2,7	3,4
Выход сортированной целлюлозы, % от абс. сухой древесины . . . . .	40,7	31,1	38,6
Непровар, % от древесины . . . . .	0,7	2,9	2,1
Содержание в целлюлозе, %:			
лигнина . . . . .	2,8	3,1	4,5
пентозанов . . . . .	5,8	5,0	6,0
Механические свойства при степени помола 60° ШР:			
разрывная длина, км . . . . .	7,50	5,71	7,44
число двойных перегибов . . . . .	3300	970	2255
			10 400

Бисульфитная целлюлоза и полуцеллюлоза из сосны, по опыту финского завода, применяющего кислоту на магниевом основании [35], имеет несколько более низкий выход, несколько

худшую белизну и пониженные прочностные свойства по сравнению с еловой бисульфитной целлюлозой (табл. 65). Смолистость бисульфитной целлюлозы из хвойных пород получается более высокой, чем сульфитных целлюлоз, вследствие меньшей эмульгирующей способности бисульфитной кислоты.

Таблица 65

Древесина	Степень провара целлюлозы по хлорному числу	Выход целлюлозы, % от древесины	Непровар, % от древесины	Белизна, % по Дж. Эд.	Коэффициент рассеивания света	Механические свойства при степени помола 15° ШР		
						разрывная длина, км	сопротивление продавливанию, кПа (кгс/см <sup>2</sup> )	сопротивление раздиранию Н(гс)
Еловая	8	55	0,1	59	230	5,6	421 (4,3)	1,18 (120)
»	20	68	0,3	54	200	5,6	412 (4,2)	0,98 (100)
Сосновая	8	52	0,5	55	280	5,2	382 (3,9)	1,13 (115)
»	20	62	1,2	50	240	4,8	362 (3,7)	0,98 (100)

Бисульфитная варка лиственных пород широко применяется в промышленности [45]. Осина и береза провариваются быстрее по бисульфитному способу, чем ель, а выход целлюлозы из лиственной древесины при одинаковой степени провара на 2—3% выше. При применении кислоты с рН около 4, по данным А. И. Боброва и А. Д. Турбановой [46], оптимальной температурой варки для лиственных пород является 155—165°С, при этом получается целлюлоза с высокими механическими свойствами. Повышение температуры сверх 165°С требует соответственного повышения рН варочного раствора, в противном случае прочность целлюлозы снижается. Оптимальный расход бисульфита для получения целлюлозы из березы с выходом 51% и из осины 55% составляет 15% всего SO<sub>2</sub> к древесине.

В лаборатории кафедры целлюлозно-бумажного производства ЛТА проведено исследование режимов бисульфитной варки осиновой целлюлозы, предназначенной для отбелики [35]. С повышением температуры варки от 145 до 165°С выход целлюлозы со степенью провара по перманганатному числу в пределах 85—105 снижался с 56 до 54%, а расход серы на химические реакции варки возрастал с 37 до 41 кг/т древесины. Изменение рН варочной кислоты от 3 до 5 при конечной температуре 165°С привело к повышению выхода и увеличению разрывной длины целлюлозы, но одновременно продолжительность варки возросла на 1 ч, увеличился непровар и расход серы на химические реакции возрос в 1,5 раза. Наилучшие прочностные свойства осиновой целлюлозы обеспечивались при варке с кислотой, имевшей рН 4.

### 7.3.4. Бисульфитная варка в парогазовой фазе

В целях уменьшения расхода пара и химикатов, а также ускорения процесса варки исследовалась возможность проведения бисульфитной варки при малом гидромодуле, вплоть до варки в парогазовой фазе. Харт, Стрепп и Росс [1] проводили быстрые бисульфитные варки черной ели в парогазовой фазе при температурах 175 и 185° С; предварительно щепу пропитывалась при давлении 0,55 МПа (5,5 кгс/см<sup>2</sup>) кислотой на натриевом основании, имевшей температуру 75° С, в течение 10 мин, затем кислота спускалась и щепу выдерживалась еще в течение 1 ч без давления до начала подачи пара в автоклав. Была получена полуцеллюлоза с высокими механическими свойствами (разрывная длина 10,7—13,2 км), однако нужно принять во внимание, что в этих опытах применялась кислота очень высокой крепости (9,5 и 19,5% всего SO<sub>2</sub>) и высокий расход бисульфита.

Джайме [37] исследовал быструю варку еловой щепы с бисульфитом магнезия при гидромодуле 1,65 : 1; предварительно щепу подвергалась вакуум-пропитке в течение 5 мин кислотой, имевшей температуру 50° С и концентрацию бисульфита, соответствующую от 4 до 10% всего SO<sub>2</sub>. Продолжительность нагрева до максимальной температуры варки составляла 40—45 мин, варка при температуре 180° С продолжалась от 8 до 20 мин. Выход целлюлозы составлял от 54 до 78% от древесины. Целлюлоза, полученная с кислотой крепостью 10% SO<sub>2</sub>, отличалась высокой механической прочностью: разрывная длина 10—12 км, число двойных перегибов 1800—3300, сопротивление продавливанию — 656 кПа (6,7 кгс/см<sup>2</sup>), сопротивление раздиранью 1,37 Н (140 гс).

Успех варки в паровой фазе, в особенности при высоких температурах, в значительной мере зависит от полноты предварительной пропитки щепы кислотой. При неудовлетворительной пропитке во внутренних частях щепы ощущается недостаток бисульфита для нормального прохождения реакции сульфонирования, и в результате частичной конденсации лигнина появляется темноокрашенный сор в целлюлозной массе. А. И. Бобров и А. Г. Спиридова [47] указывают, что минимальным необходимым расходом бисульфита при варке еловой щепы в паровой фазе является 12% всего SO<sub>2</sub> к массе древесины, что обеспечивает получение прочной полуцеллюлозы с выходом 65—70%. Если вести такую варку при гидромодуле 1,5 : 1, то концентрация кислоты должна, следовательно, составлять не менее 8% всего SO<sub>2</sub>. По сравнению с варкой в жидкой фазе это означает не уменьшение, а увеличение расхода бисульфита примерно на 20%. В одной из канадских работ [48] указывается, что варка в паровой фазе хотя и дает значительную экономию пара, но расход бисульфита при этом возрастает на 40—50%. Отсюда надо заключить, что сократить расход химикатов при варке в паровой фазе практически не удастся из-за заметного ухудшения механических свойств целлюлозы и падения выхода.

Применение оттяжек и перепуска щелока во время бисульфитной варки (по образцу применяемых на сульфитцеллюлозных заводах) вполне осуществимо и позволяет снизить расходы химикатов.

Попытки многократно использовать для бисульфитной варки отработанный «красный» щелок обычно кончаются неудачей, так как присутствие лигносульфонатов и сахаров отработанного щелока усиливает реакции разложения бисульфита при высоких температурах варки. Ю. Г. Бутко [28] указывает, что однократное использование отработанного бисульфитного щелока в количестве 50% от объема кислоты при варке целлюлозы высокого выхода не отражается на выходе и качестве целлюлозы, а при варке целлюлозы нормального выхода лишь незначительно снижает ее механическую прочность. Одновременно концентрация РВ в щелоке повышается в 2 раза, а выход РВ приближается к получаемому при варке сульфитной целлюлозы. Кратность использования отработанного щелока лимитируется накоплением в нем тиосульфата, содержание которого не должно превышать 0,25—0,40%.

Однократное использование отработанного бисульфитного щелока для сульфитной варки, которая проводится при более низких температурах и рН, чем бисульфитная, дает вполне удовлетворительные результаты. Это открывает путь комбинирования бисульфитного способа с сульфитным [49].

### 7.3.5. Техника и технология периодической бисульфитной варки целлюлозы

Для варки бисульфитной целлюлозы и полуцеллюлозы по периодическому методу используются такие же варочные котлы, что и для сульфитной варки. Многие старые сульфитные заводы перешли в последнее время на бисульфитный способ варки, и при этом никакого переоборудования варочных отделов не потребовалось.

Большой частью используются варочные котлы объемом 200—250 м<sup>3</sup>; в отдельных случаях устанавливаются котлы объемом более 300 м<sup>3</sup>. На старых заводах котлы, как правило, имеют керамическую футеровку. Вновь устанавливаемые котлы чаще всего биметаллические. На всех современных заводах варочные котлы для бисульфитной варки снабжены установками для принудительной циркуляции щелока, в большинстве случаев с непрерывным обогревом.

Хотя при бисульфитном способе используются значительно более высокие температуры варки, чем при сульфитном, рабочее давление в котле сохраняется примерно на одном уровне, так как в парогазовом пространстве котла практически отсутствует сернистый газ. Сульфитные варочные котлы, рассчитанные на избыточное давление 0,6—0,65 МПа (6—6,5 кгс/см<sup>2</sup>), позволяют проводить бисульфитную варку при температуре 155—160°C. При более высоких температурах варки рабочее давление повышается до 0,7—0,8 МПа (7—8 кгс/см<sup>2</sup>) и более. Устройство арматуры котлов для бисульфитной варки совершенно такое же, как у котлов для сульфитной варки. Опорожнение котлов производится либо вымывкой, либо выдувкой.

Варочная бисульфитная кислота закачивается в котел подогретой до температуры 60—70°C, а иногда и до 90°C за счет использования тепла сдувок и выдувки (при опорожнении вымывкой используется тепло самоиспарения отбираемого щелока). Для ускорения пропитки применяют различные принудительные средства, чаще всего пропарку щепы и гидравлическое давление, создаваемое насосом в течение 15—30 мин после заправки котла кислотой «под крышку». В зарубежной практике применяют также принудительную пропитку по методам Ва-Пардж, Виламо (метод «гидросбросов»), Памена (циркуляция кислоты между котлом и цистерной). Избыток жидкости из котла после принудительной пропитки сбрасывают обратно в цистерну варочной кислоты. При варке в паровой фазе в цистерну возвращается все количество свободно отекающей кислоты, а нагрев щепы, пропитанной кислотой, осуществляется прямым паром.

Период заварки включает в себя подъем температуры до максимального ее значения. Промежуточных стоянок во время этого подъема, как правило, не делается, так как при бисуль-

фитной варке отсутствует опасность создания кислой зоны в середине щепок. Однако если нет уверенности в том, что жидкостная пропитка под действием гидравлического давления или других приемов прошла полностью, промежуточную стоянку в области температур 110—130°С все же устраивают. Такая стоянка безусловно полезна при варке щепы высокой влажности, так как в этом случае жидкостная пропитка не может доставить нужного количества бисульфита к внутренним слоям щепы, и для этого необходимо достаточно полное прохождение диффузионной пропитки, требующей более длительного времени. Промежуточные стоянки делаются также в случае варки с перепуском щелока, с оттяжками или с «боковой отдувкой», когда после завершения температурной стоянки из котла спускают в цистерну варочной кислоты большое количество жидкости. «Сухие» сдувки из котла в период заварки, как правило, не проводятся, так как сернистый газ из бисульфитного раствора практически не выделяется.

К концу варки, поскольку в производственных условиях варочный раствор не забуферивается, pH его падает примерно на 0,8—1,2 за счет образующихся органических кислот, и из раствора выделяется небольшое количество газообразной SO<sub>2</sub>, которое уходит из котла с парами конечной сдувки. По примерным оценкам [50, с. 211] это количество может составлять 20—30 кг SO<sub>2</sub> на 1 т целлюлозы. Улавливают SO<sub>2</sub> либо в системе регенерации, либо направляют в абсорберы кислотного отдела.

Порядок операций при выдувке или вымывке котла такой же, как и при сульфитной варке. Отбор бисульфитных щелоков на использование и промывка целлюлозы ведутся совершенно так же, как и на заводах сульфитной целлюлозы.

Задача регенерационной установки на бисульфитных заводах состоит главным образом в использовании тепла сдувок и паров вскипания, выделяющихся из щелока при опорожнении котла. Для примера на рис. 188 показана схема подобной установки, оборудованной эдуктором для конденсации паров сдувок и конденсатором смешения для конденсации паров вскипания, образующихся при выдувке котла в сечежу. Горячий конденсат собирается в баке-аккумуляторе и используется для нагревания сырой бисульфитной кислоты в спиральном теплообменнике. Небольшое количество газообразной SO<sub>2</sub>, выделяющейся из конденсата в баке-аккумуляторе и из отбираемого из сечежи крепкого щелока, направляют в кислотный отдел для поглощения в абсорберах. Очевидно, что при работе по этой схеме состав сырой и варочной кислоты будет одинаков. Если же вести варку с оттяжками или с боковой отдувкой и направлять отбираемую из котла жидкость в цистерну варочной кислоты, последняя будет иметь крепость более низкую, чем сырая кислота, приготовляемая в кислотном отделе. Таким образом, соотношения составов сырой и варочной кислоты при бисульфитном про-



цессе может быть иное, чем в сульфитцеллюлозном производстве.

Поясним сказанное примером. Допустим, ведется бисульфитная варка еловой щепы до получения целлюлозы с выходом 55% с кислотой на магниевом основании, содержащей 4% всего  $\text{SO}_2$  и 2% связанного  $\text{SO}_2$ . Начальный жидкостный модуль составляет 4:1. Со сдвками в процессе варки из котла уходит 25 кг газообразной  $\text{SO}_2$  на 1 т воздушносухой целлюлозы, или  $\frac{25 \cdot 100}{88} \times$

$$\times \frac{100}{55} = 15,6 \text{ кг } \text{SO}_2 \text{ на 1 т абсолютно сухой древесины. Рассчитаем состав сы-}$$

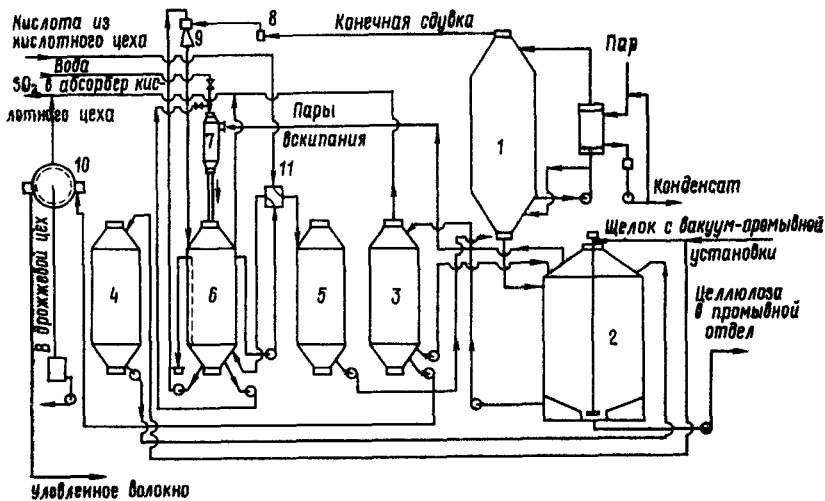


Рис. 188. Схема регенерационной установки для улавливания  $\text{SO}_2$  и тепла сдувок и выдувки при бисульфитной варке:

1 — варочный котел; 2 — вертикальная сжега для выдувки; 3 — бак крепкого щелока; 4 — бак оборотного щелока; 5 — бак варочной кислоты; 6 — бак-аккумулятор; 7 — конденсатор смешения; 8 — ловушка; 9 — эдуктор; 10 — барабанный фильтр для волокна; 11 — теплообменник

рой кислоты и расход серы и основания на варку для трех вариантов: 1) жидких сдувок из котла не производится, а  $\text{SO}_2$  сухих сдувок поглощается в кислотном отделе (как на рис. 188); 2) жидкие сдувки не производятся, а  $\text{SO}_2$  сухих сдувок поглощается варочной кислотой в системе регенерации; 3)  $\text{SO}_2$  сухих сдувок поглощается в кислотном отделе, а в систему регенерации из котла спускается во время варки на 1 т абсолютно сухой древесины 1 м<sup>3</sup> жидкости, содержащей 3% всего  $\text{SO}_2$  и 1,5% связанного  $\text{SO}_2$ . По правилам составления материальных балансов находим для этих случаев цифры, указанные в табл. 66.

Из таблицы видно, что в зависимости от условий поглощения сухих сдувок и от наличия жидких сдувок крепость сырой бисульфитной кислоты может быть меньше или больше крепости варочной кислоты. Очевидно также, что применение оттяжек или боковых жидких отдувок значительно снижает расход серы и основания на варку.

Вариант	Варочная кислота			Сырая кислота			Расход на 1 т в. с. целлюлозы	
	Расход, м <sup>3</sup> /т в. с. целлюлозы	Всего SO <sub>2</sub> , %	MgO, %	Расход, м <sup>3</sup> /т в. с. целлюлозы	Всего SO <sub>2</sub> , %	MgO, %	серы, кг	MgO, кг
Первый . . . . .	6,4	4	1,25	6,4	4,0	1,25	120,2	80
Второй . . . . .	6,4	4	1,25	6,4	3,37	1,25	120,2	80
Третий . . . . .	6,4	4	1,25	4,8	4,33	1,35	96,2	65

Приведем теперь несколько примерных режимов варки бисульфитной целлюлозы, главным образом из практики зарубежных предприятий.

На рис. 189 изображена типичная диаграмма варки бисульфитной целлюлозы высокого выхода с кислотой на магниевом основании на одном из канадских заводов [51]. Щепа загружается в котел с уплотнением. После заполнения щепой нижнего конуса начинается пропарка щепы снизу, которая продолжается до выхода пара в верхнюю горловину по окончании загрузки. После закрытия крышки в котел закачивают кислоту, содержащую 4% всего SO<sub>2</sub>, с рН около 4. Кислоту в течение нескольких минут прокачивают между котлом и цистерной, а затем с помощью насоса создают в котле гидравлическое давление в 0,35 МПа (3,5 кгс/см<sup>2</sup>) и выдерживают еще несколько минут. Далее насос выключают, дают пар и давление в котле быстро поднимают до 0,65 МПа (6,5 кгс/см<sup>2</sup>). Открыв сдвудку, давление удерживают на этом уровне в течение 30 мин для окончания пропитки, после чего сбрасывают жидкость из котла через боковые вентили, причем давление падает до 0,17 МПа (1,7 кгс/см<sup>2</sup>). В процессе дальнейшего подъема температуры давление снова поднимается до 0,65 МПа (6,5 кгс/см<sup>2</sup>) и поддерживается на этом уровне до конца варки. Подъем температуры от начальной 90°С до конечной 165°С занимает почти 3 ч, стоянка на конечной температуре продолжается 1 ч 45 мин. По окончании варки производят сдвудку до 0,25 МПа (2,5 кгс/см<sup>2</sup>) и выдвывают массу в сжегу. Общая продолжительность варки составляет 5,5 ч. В приведенном примере была получена жесткая целлюлоза с хлорным числом 7,8 и вязкостью 0,5%-ного медноэтилендиаминового раствора 3,6 сПа·с.

Заслуживают внимания кривые рН, всего и связанного SO<sub>2</sub> на рис. 189. В периоде заварки рН от начального значения 4 падает примерно до 3 за счет образования летучих кислот, а к концу варки снова поднимается до 3,8 за счет сдвудки некоторого количества свободного SO<sub>2</sub>. Содержание всего SO<sub>2</sub> в щелоче к концу варки снижается до 0,8%, а связанного — до 0,25%.

На другом канадском заводе, также применяющем бисульфитную варку по способу «Магнефит» [52], но для лиственных пород, предварительной пропитки щепы не производят. После загрузки щепы, занимающей около 1,5 ч, в котел закачивают кислоту, содержащую 4% всего SO<sub>2</sub> при рН 4,0—4,2, с температурой 100°С, дают пар и по достижении 120°С делают жидкостную сдвудку в кислотную цистерну, а затем продолжают нагрев до 166°С. Максимальное давление при варке достигает 0,63 МПа (6,3 кгс/см<sup>2</sup>). Продолжительность стоянки на конечной температуре составляет 3 ч, общее время варки 5—5,5 ч. Вырабатывается мягкая целлюлоза со степенью провара 15 ед. по ТАРР1 преимущественно из тополевой древесины, а также из клена, ясеня, вяза и желтой березы. Закачивается в котел кислоты 5 м<sup>3</sup> на 1 т древесины, выход воздушносухой целлюлозы из 1 м<sup>3</sup> котла составляет 107—108 кг, расход древесины 5,5—6 м<sup>3</sup> на 1 т воздушносухой целлюлозы.

На заводах, применяющих более низкие температуры варки, обороты котлов получаются, естественно, более продолжительными. Например, на одном шведском заводе, вырабатывающем целлюлозу высокого выхода для газетной бумаги варкой на бисульфите магния с максимальной температурой 145° С при опорожнении котлов вымывкой, оборот котла включает следующие операции (ч): загрузку щепы — 1, закачку кислоты — 0,5, заварку и варку — 7, спуск газа, отбор щелока — 2,5, вымывку целлюлозы из котла — 1, итого 12 ч.

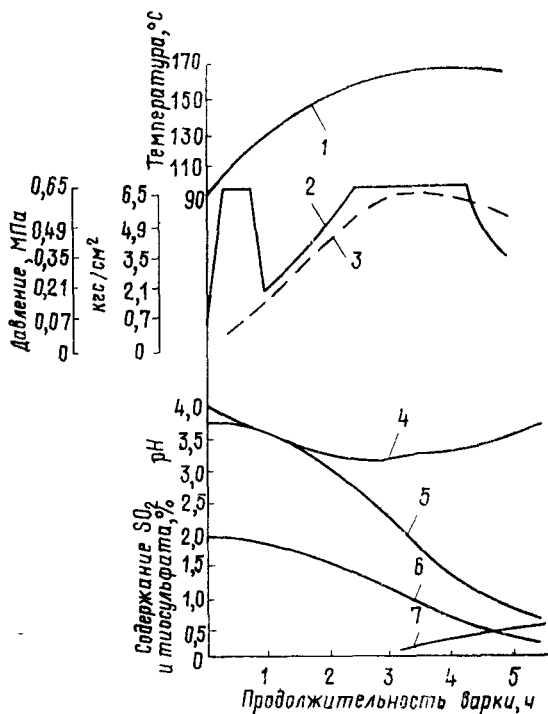


Рис. 189. График бисульфитной варки целлюлозы высокого выхода с кислотой на магниевом основании:

1 — температура; 2 — давление; 3 — парциальное давление водяного пара; 4 — pH; 5 — весь SO<sub>2</sub>; 6 — связанное SO<sub>2</sub>; 7 — тиосульфат

Варка на этом заводе ведется в биметаллических котлах объемом 250 м<sup>3</sup>, рассчитанных на рабочее давление около 1 МПа (10 кгс/см<sup>2</sup>), снабженных принудительной циркуляцией с непрямым обогревом. Кислота содержит 4,5% всего SO<sub>2</sub> и 2,1% связанного SO<sub>2</sub>, pH ее около 3. Удельный расход еловых балансов составляет 4,1 м<sup>3</sup>, серы 65 кг и окиси магния 76 кг на 1 т воздушнoсухой целлюлозы.

В качестве примера предприятия, применяющего варку с бисульфитом натрия, можно упомянуть финский завод, вырабаты-

вающий небеленую целлюлозу с выходом 60—63% из северной ели с содержанием 2—2,5% смолы [35]. Варка ведется в биметаллических котлах объемом 225 м<sup>3</sup>, с плакирующим слоем из кислотоупорной стали, содержащей 1,5% Мо, оборудованных принудительной циркуляцией с прямым обогревом. Щепка загружается с паровым уплотнением; в среднем в котел вмещается 63 т щепы влажностью 45% и 160 м<sup>3</sup> кислоты. Варочная кислота имеет pH 4,3—4,5 и содержит 5% всего SO<sub>2</sub> и 2,5% связанного SO<sub>2</sub>; начальная температура кислоты 80°C. Перед варкой щепка пропитывается кислотой по методу Виламо: производится подряд 10—15 гидросбросов с 1 до 0,6 МПа (с 10 до 6 кгс/см<sup>2</sup>). Температура при заварке поднимается до 105°C, затем следуют отжатка 60 м<sup>3</sup> кислоты из котла в регенерационную цистерну и подъем температуры до 155°C. На конечной температуре котел выдерживают 3—3,5 ч. Общая продолжительность заварки и варки 7 ч. По окончании варки производят конечную сдвuku, отбирают крепкий щелок и вымывают котел в открытую щежу, оборудованную баггером. Общий оборот котла составляет 12—13 ч. Выход воздушносухой целлюлозы из 1 м<sup>3</sup> котла 110—112 кг. Удельные расходы на 1 т воздушносухой целлюлозы составляют: балансов 4 м<sup>3</sup>, серы 110 кг и каустика 165 кг (без учета регенерации). Степень делигнификации по перманганатному числу небеленой бисульфитной целлюлозы 50—60; разрывная длина 10—11 км, число двойных перегибов 2800—3000, растяжимость 3—3,5%.

По сравнению с сульфитцеллюлозным производством основным преимуществом бисульфитного способа является способность целлюлозы разделяться на волокна при более высоком выходе из древесины. Благодаря этому для выработки одних и тех же фабрикатов можно применять бисульфитную целлюлозу с более высоким содержанием лигнина и соответственно с более высоким выходом из древесины. Например, для производства газетной бумаги можно применять хвойную бисульфитную целлюлозу с выходом 60% вместо сульфитной с выходом 50%, что дает 15% экономии в удельном расходе древесины. Соответственно повышаются выход целлюлозы из 1 м<sup>3</sup> котла и производительность варочных котлов.

### 7.3.6. Непрерывная бисульфитная варка

Благодаря отсутствию свободной сернистой кислоты в растворе и газообразного SO<sub>2</sub> в паровом пространстве котла бисульфитная варка сравнительно легче осуществляется в непрерывных варочных установках, чем сульфитная.

Первая промышленная установка типа Камюр (рис. 190) для непрерывной варки бисульфитной целлюлозы с кислотой на магниевом основании была пущена в работу в 1964 г. на канадском заводе «Спрус-Фолс». Подробно устройство непрерыв-

ных варочных установок типа Камюр рассматривается во втором томе «Технологии целлюлозы»; здесь укажем лишь, что варка в аппаратах этого типа ведется при избыточном гидравлическом давлении, превышающем давление насыщенного пара, отвечающее максимальной температуре варки. Парогазовое пространство в котле практически отсутствует, и в различных точках котла можно поддерживать различные температуры.

Перед поступлением в варочный котел щепы проходит через пропарочную цистерну, где подвергается короткой (3—4 мин) пропарке. Смешанная с варочной кислотой щепы через ротационный питатель высокого давления, снабженный циркуляционным насосом, подается к верхней горловине котла. Для варки применяется бисульфитная кислота с содержанием 6—7% всего  $\text{SO}_2$ , имеющая рН 3,7—4,0. В верхней части котла происходит пропитка щепы кислотой в течение 45 мин при температуре 110—115°C. Опускаясь к средней части котла, щепы попадает в зону нагрева, обслуживаемую двумя циркуляционными установками с трубчатыми подогревателями для щелока, где температура поднимается до 170°C. Зону варки при 170°C щепы проходит за 2 ч. В нижней части котла расположена зона противоточной двухступенчатой промывки, которую масса проходит за 1 ч. Из нижней горловины котла полупромываемая масса под гидравлическим давлением в 1,4—1,5 МПа (14—15 кгс/см<sup>2</sup>) и при температуре ниже 100°C выдувается в резервуар, вместимость которого составляет 70% от объема котла. Холодная выдувка способствует сохранению высоких прочностных свойств

Таблица 67

Состав варочной кислоты, режим варки и показатели качества получаемой целлюлозы	Варка в непрерывных установках с наклонным сепаратором		Состав варочной кислоты, режим варки и показатели качества получаемой целлюлозы	Варка в непрерывных установках с наклонным сепаратором	
	с пропиточным резервуаром	без пропиточного резервуара		с пропиточным резервуаром	без пропиточного резервуара
Продолжительность пропитки, мин . . . . .	84	12	продолжительность варки, мин . . . . .	120	120
Состав кислоты, %:			Целлюлоза:		
весь $\text{SO}_2$ . . . . .	5,3	5,5	выход, % от древесины . . . . .	76	75
связанный $\text{SO}_2$ . . . . .	2,65	2,75	хлорное число . . . . .	22,7	23,6
Начальный рН . . . . .	4,3	4,4	белизна, % белого . . . . .	65,7	62,4
Жидкостный модуль, м <sup>3</sup> кислоты/т абс. сухой древесины . . . . .	3,0	3,0	содержание смолы, % . . . . .	1,2	1,0
Режим варки:			разрывная длина, км (при степени помола 45° ШР) . . . . .	10,2	9,4
температура, °С . . . . .	156	160			
давление, кПа . . . . .	872	902			

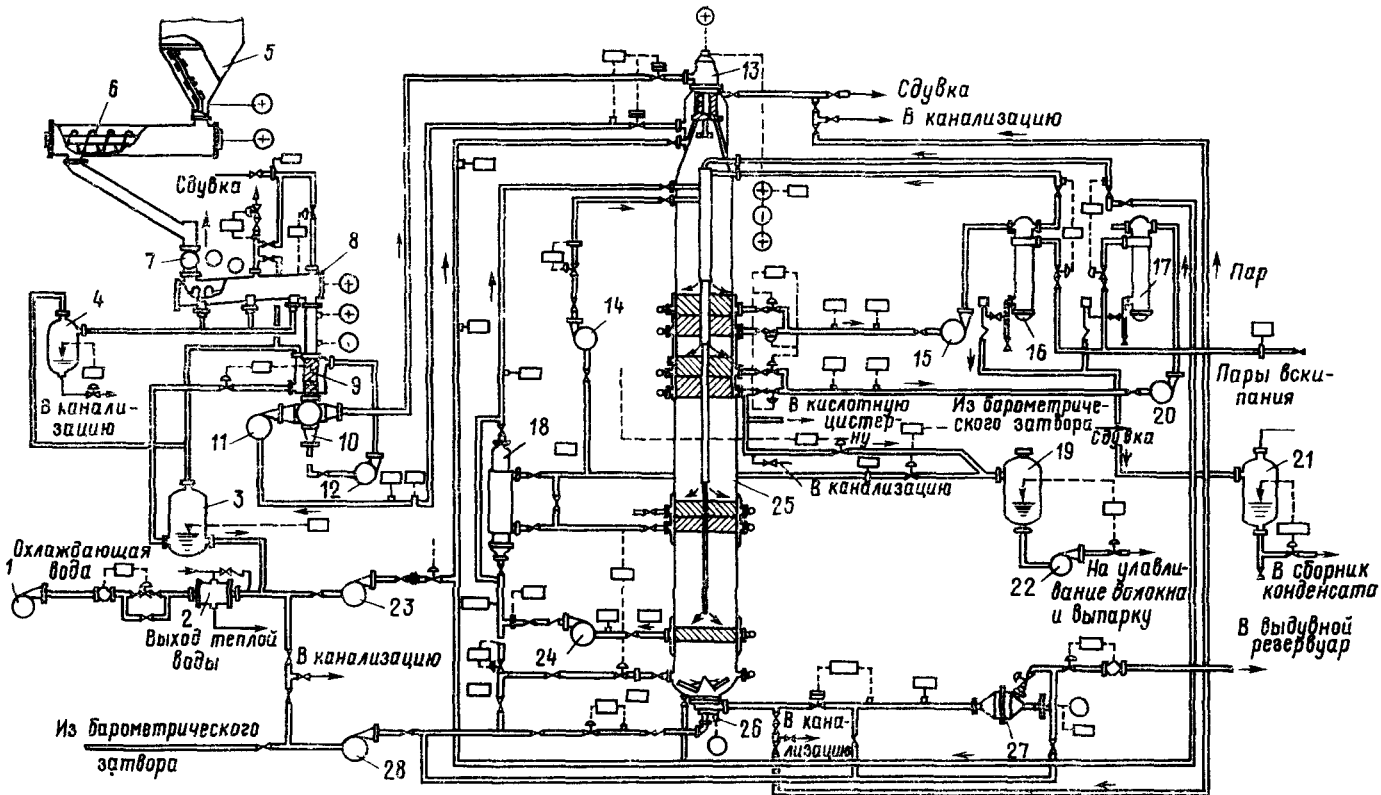


Рис 190 Непрерывная установка типа Камюр для варки бисульфитной целлюлозы

1 — насос варочной кислоты; 2 — охлаждающий бак; 3 — бак постоянного уровня; 4 — сепаратор; 5 — бункер для щелы; 6 — дозатор щелы; 7 — питатель высокого давления; 8 — пропарочная цистерна; 9 — питательная камера; 10 — питатель высокого давления; 11 — насос верхней циркуляции; 12 — насос для возврата кислоты; 13 — верхняя горловина; 14 — экстракционный насос; 15 — циркуляционный насос верхней варочной зоны; 16 и 17 — подогреватели варочных зон; 18 — подогреватель оборотного щелока; 19 — испаритель; 20 — циркуляционный насос нижней варочной зоны; 21 — приемник конденсата; 22 — насос крепкого щелока; 23 — насос высокого давления для варочной кислоты; 24 — насос нижней циркуляции; 25 — варочный котел; 26 — разгрузочное устройство; 27 — регулятор выдувки; 28 — насос высокого давления для слабого щелока

целлюлозы. Из выдувного резервуара масса подается на окончательную промывку на два последовательно работающих вакуум-фильтра; щелок от вакуум-фильтров подается в нижнюю зону котла. На заводе вырабатывается бисульфитная целлюлоза с выходом 60—64% из хвойных древесных по-

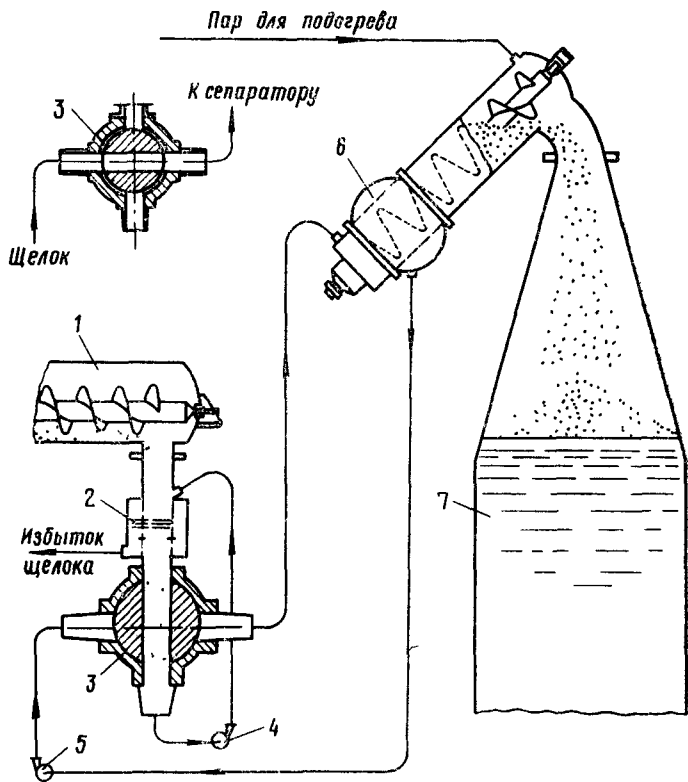


Рис. 191 Схема питания щелой непрерывного котла типа Камюр с наклонным пропиточным сепаратором:

1 — пропарочная цистерна; 2 — питательная камера; 3 — питатель высокого давления; 4 — циркуляционный насос; 5 — насос верхней циркуляции; 6 — наклонный сепаратор; 7 — варочный котел

род, используемая в композиции газетной и офсетной бумаги. Белизна целлюлозы на 6% выше, чем у жесткой сульфитной целлюлозы [53].

Жидкостный модуль в котле Камюр составляет 3,25:1. Если принять среднее содержание всего SO<sub>2</sub> в кислоте 6,5% и связанного 3,2%, нетрудно подсчитать, что при выходе целлюлозы 62% удельные расходы на 1 т воздушносухой целлюлозы составят: серы 150 кг и окиси магния 92 кг.

Фирма «Камюр» [54] провела опыты непрерывной варки бисульфитной целлюлозы из хвойных и лиственных пород в котле с наклонным пропиточным шнеком или сепаратором (рис. 191). В таком котле имеется паровое пространство и варка после пропитки ведется без заварки при обогреве прямым паром: из сепаратора пропитанная щепка сразу попадает в зону варки, нагретую до температуры 160—170° С. Испытания показали, что быстрый нагрев предварительно пропаренной и пропитанной щепы до температуры варки не влияет на качество целлюлозы, а белизна ее получается более высокой, чем при варке в обычных установках Камюр и в периодических котлах. Рюдхольм [55, с. 62] считает, что установки с наклонным сепаратором вполне пригодны для получения бисульфитной целлюлозы любого выхода. Особенно хорошие результаты достигаются в этих установках с применением предварительной пропитки щепы под высоким давлением в пропиточных резервуарах. В табл. 67 показан пример варки бисульфитной еловой полуцеллюлозы для газетной бумаги.

Ведутся также испытания различных других непрерывных установок для варки бисульфитной целлюлозы, в частности установок типа Эско и Эшер-Висс (см. параграф 7.4.6). Задачу непрерывной бисульфитной варки можно считать технически решенной.

Проектным институтом «Гипробум» в качестве типовой установки для непрерывной варки бисульфитной целлюлозы из лиственных пород принята установка типа Камюр с непрямым обогревом и диффузионной промывкой массы в котле, оборудованная наклонным пропиточным шнеком, производительностью 580 т целлюлозы в сутки. Соотношение березы и осины в щепе принято 1 : 1, выход целлюлозы из березы 52%, из осины 55%. Жидкостный модуль в варочном котле должен составлять 3,25 : 1, температура в зоне варки 160° С, общая продолжительность варки 3,5 ч, горячей диффузионной промывкой 1,5 ч.

На некоторых японских предприятиях для непрерывной варки бисульфитной полуцеллюлозы используются шнековые установки Пандия (см. параграф 7.4.7).

## 7.4. МОНОСУЛЬФИТНЫЙ СПОСОБ ВАРКИ

### 7.4.1. Развитие моносulfитного способа

Моносulfитный способ относится к группе нейтральных способов получения целлюлозы, поэтому в зарубежной литературе его часто называют нейтрально-сульфитным способом варки. Основным реагентом в этом способе до последнего времени служил сульфит натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , однако недавно начали применять также сульфит аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ .

Впервые получение целлюлозы способом варки растительных материалов с сульфитом натрия в 1880 г. запатентовал Кросс. Для варки древесины способ был практически использован лишь в 1925 г. в США Мак-Кифом и Брэдли под названием «Кибра». При варке смолистых пород к сульфиту добавляли едкий натр для омыления смолы, и в этой разновидности метод назывался «Полукибра». В практике эти способы не привились, так как в то время не существовало методов регенерации сульфита натрия, расход которого на варку был высок.

Моносulfитному способу в его современной модификации положили начало патенты Рю и Уэльса (1926 г.), которые предложили вести варку щепы лиственных пород при температурах до 170° С, применяя ограниченный расход  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (от 9 до 15% от древесины), с расчетом получения полуцеллюлозы. Для нейтрализации образующихся при нейтральной варке органических кислот к варочному щелоку добавляют карбонат или бикарбонат натрия в качестве буфера. Благодаря этому рН в конце варки не опускается ниже 7, что способствует стабилизации гемилцеллюлоз и повышению выхода полуцеллюлозы.



Быстрому развитию этого способа в годы после второй мировой войны способствовало широкое применение моносulфитной лиственной полуцеллюлозы с выходом 75—80% от древесины в качестве полуфабриката для выработки средних слоев гофрированного тарного картона, который стал вырабатываться в эти годы в очень больших количествах, особенно в США. Кроме того, моносulфитная целлюлоза в небеленом виде находит себе применение для производства оберточных бумаг, толевого, шумоизоляционного и некоторых других видов картона и в небольшом количестве употребляется в композиции газетной бумаги для замены белой древесной массы. В последнем случае выход доводят до 85—90% от древесины, и такой полуфабрикат называют химической древесной массой из щепы.

Некоторое количество лиственной моносulфитной полуцеллюлозы вырабатывается с выходом 60—70% для отбелки.

Кроме США, к числу передовых стран по выпуску моносulфитной полуцеллюлозы в настоящее время относятся Япония, Канада и Швеция. В Советском Союзе первые моносulфитные заводы по выработке лиственной полуцеллюлозы работают в составе Пермского и Балахнинского картонно-бумажных комбинатов.

#### 7.4.2. Химическая сторона моносulфитной варки

Основной реакцией, которая происходит с лигнином при нейтральной сульфитной варке, остается сульфонирование лигнина в твердой фазе с образованием лигносульфоновой кислоты. Как известно из теории сульфитной варки, природный лигнин древесины содержит реакционные А-группы, способные сульфонироваться в среде близкой к нейтральной — при рН от 5 до 9. Половина этих групп (так называемые х-группы) сульфонируется относительно быстро, а вторая половина (так называемые z-группы) сульфонируется гораздо труднее, что связано с наличием заместителей у  $\beta$ -углеродного атома боковой пропановой цепи. Как указывалось в главе 5, общая максимальная степень сульфонирования А-групп для лигнина еловой древесины составляет 0,3 атома серы на одну метоксильную группу, или примерно 1 атом серы на 40 атомов углерода. Половина этого количества серы должна связываться с х-группами, половина — с z-группами. Следует заметить, что сульфонирование z-групп в нейтральной среде протекает крайне медленно и для своего завершения при температуре 135°C требует около 24 ч. Для ускорения процесса при моносulфитной варке приходится применять особенно высокие температуры (170—190°C).

Как и при сульфитной и бисульфитной варке, при моносulфитной варке сульфонирование защищает лигнин от конденсации. При буферной моносulфитной варке, при практическом отсутствии в растворе водородных ионов, опасность конденсации лигнина значительно меньше, чем при кислой варке, но все же существует. Известно, что при обработке древесины при повышенных температурах буферными растворами фосфорнокислых солей с рН около 7 наблюдается эффект торможения сульфитной варки. Механизм конденсации лигнина при высоких температурах в условиях нейтральной среды не выяснен; он может быть

и коллоидным и химическим и даже радикальным: повышение температуры усиливает образование центров свободных радикалов в массе лигнина, которые способствуют возникновению дополнительных связей в его комплексе.

Очень интересно наблюдение, сделанное в лаборатории кафедры целлюлозно-бумажного производства Л. П. Майоровой [56] при моносльфитной варке березовой древесины при pH 7: предварительные кислые инактивирующие обработки буферными растворами с pH 1,8

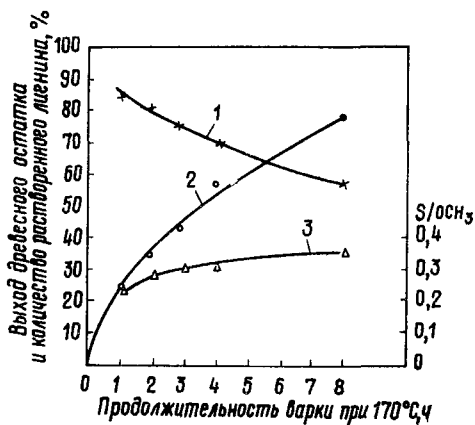


Рис. 192. Сульфирование и растворение лигнина еловой древесины в процессе моносльфитной варки при pH 7,8—8,0:

1 — выход древесного остатка, %; 2 — количество растворенного лигнина, % от содержащегося в древесине; 3 — степень сульфирования лигнина (отношение S/OCH<sub>3</sub> в древесине)

сульфоновых кислот в раствор. Другой возможностью является сульфитолиз лигнина, т. е. разрыв связей в его молекулах под действием бисульфитных и сульфитных ионов с одновременным продолжающимся сульфированием.

Поскольку степень сульфирования лигнина при моносльфитной варке ограничена, растворение его происходит медленно и достаточно глубокая делигнификация древесины требует очень длительного времени и большого расхода химикатов. Предельная степень сульфирования лигнина практически не зависит ни от продолжительности варки, ни от расхода моносульфита, как это было показано Н. А. Розенбергером с сотрудниками [57].

Рис. 192 показывает, что через 5—6 ч варки при 170°С сульфирование лигнина еловой древесины достигает соотношения, немного превышающего 0,3 атома серы на одну мето-

ными растворами с pH 1,8 и 4,1 не только не тормозят, а, наоборот, ускоряют делигнификацию; обработка березовых опилок буферным раствором при pH 7,2 практически не повлияла на ход делигнификации, и только при предварительной щелочной обработке обнаружилось явное торможение моносльфитной варки.

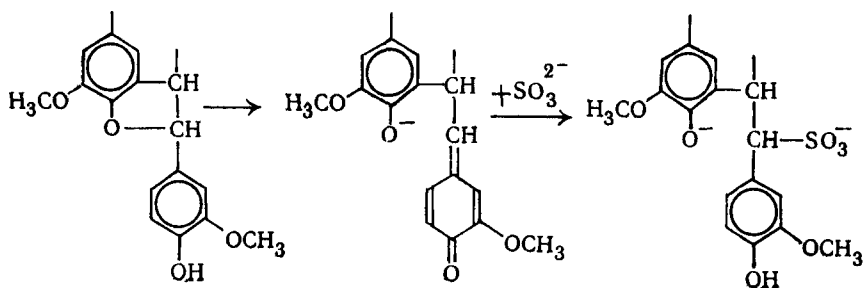
Растворение сульфированного лигнина при моносльфитной варке, в отсутствие ионов водорода, по-видимому, надо себе представлять как коллоидный процесс неограниченного набухания, сопровождающийся пептизацией и солилюбилизацией и заканчивающийся переходом молекул нейтрализованных лигно-

кисильную группу, и в дальнейшем не прогрессирует, несмотря на то, что в растворе содержится еще большее количество сульфита. Содержание 0,3 S/CH<sub>3</sub>O как раз отвечает сульфированию А-групп в еловом лигнине, способных сульфироваться в нейтральной среде. После завершения сульфирования лигнин продолжает растворяться, и в приведенном примере к исходу восьмого часа варки в раствор переходит 75% лигнина еловой древесины. В другом опыте Н. А. Розенбергера [58], проведенном при вдвое меньшем расходе моносulfита, через 26 ч варки растворенным оказалось 80% лигнина от его содержания в древесине. Полученный в этом случае продукт содержал около 11% лигнина и по своему характеру соответствовал полцеллюлозе: на волокна без размола не разделялся. Для того чтобы получить из еловой щепы целлюлозу со степенью провара по перманганатному числу 130—80, понадобилось применить расход моносulfита, соответствующий 20—30% SO<sub>2</sub> от массы древесины, и при конечной температуре 170°C продолжать варку в течение 18 ч. Выход целлюлозы при этом составлял от 50 до 41% от древесины. Несомненно, в общем механизме моносulfитной делигнификации растворение сульфированного лигнина является более медленным процессом, чем сульфирование, и именно растворение определяет общую продолжительность варки.

Очень интересно наблюдение Н. А. Розенбергера, что растворение сульфированного лигнина при моносulfитной варке замедляется в присутствии нейтральных солей (сульфата, хлорида натрия) и даже избытка самого сульфита натрия. Замедляющее действие, оказываемое присутствием в растворе нейтральных солей на процесс растворения лигнина, или так называемый «солевой эффект», является веским доводом в пользу коллоидной природы этого процесса.

Сульфонирующим агентом при моносulfитной варке остается, по-видимому, ион бисульфита, так как при pH 7 в виде бисульфита находится примерно половина всего SO<sub>2</sub>, присутствующего в растворе (см. рис. 177), но несомненно, что и ион сульфита SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, являющийся сильным нуклеофилом, принимает участие в этих реакциях [59, с. 371].

Гирер [60] на основании опытов с модельными веществами считает, что в условиях нейтральной моносulfитной варки сульфит участвует в расщеплении эфирных связей в лигнине, приводящем к образованию лигносульфоновых кислот и частичному их растворению. Реакция идет через промежуточную стадию образования хинонметидных структур. При этом α-арилэфирные (типа z-групп) и β-арилэфирные связи в единицах лигнина со свободным фенольным гидроксилом расщепляются сульфитом почти полностью. Точно так же расщепляются α-арилалкильные связи в фенольных фенилкумарановых единицах:



Напротив, нефенольные фенилкумарановые структуры, особенно  $\beta$ -арилэфирные связи в нефенольных единицах (типа В-групп), являются очень стойкими по отношению к действию сульфита в нейтральной среде. Отщепление метоксильов при моносультитной варке также происходит под действием сульфита в результате сульфитолиза, причем вместо метанола возникает в качестве побочного продукта метансульфоновая кислота.

Сульфирование лигнина лиственных пород древесины в нейтральной среде происходит в еще меньшей степени, чем хвойных: достигаемая степень сульфирования лигнина отвечает соотношению 0,08—0,15 S/CH<sub>3</sub>O. Например, в одной из работ [61] при проведении буферной моносультитной варки при pH 8,2 и конечной температуре 166° С было установлено, что вскоре после достижения максимальной температуры степень сульфирования лигнина хвойных пород (ель, сосна) достигла 0,3 S/CH<sub>3</sub>O, а лиственных (бук, береза) — 0,1 S/CH<sub>3</sub>O, и в обоих случаях при дальнейшем продолжении варки не увеличивалась. В опытах Н. А. Розенбергера [58] при моносультитной (незабуференной) варке березы предел сульфирования лигнина достигался на шестом часу стоянки при конечной температуре 170° С и соответствовал содержанию 3,5% серы, что при содержании метоксильов в березовом лигнине около 20% дает соотношение 0,17 S/CH<sub>3</sub>O.

Несмотря на меньшую степень сульфирования лиственного лигнина, растворение его происходит легче и быстрее, чем лигнина хвойных пород, что связано с особенностями химического строения и свойств лиственного лигнина, а главным образом с его локализацией в срединной пластинке и, возможно, менее прочными связями с общим древесным комплексом, чем это имеет место в хвойной древесине.

Пропитка щепы раствором моносультита происходит примерно так же медленно, как и бисульфитной кислотой, но присутствие щелочного буфера в моносультитном щелоке ускоряет процесс. Мак-Говерн [62] установил, что поглощение щепой моносультита при пропитке происходит по закону гиперболической кривой: в первые моменты пропитка идет быстро и за 15 мин впитывается 80% всего количества моносультита, поглощаемого за 4 ч пропитки. Повышение температуры и концентрации варочного раствора ускоряет пропитку. По мере увеличения продолжительности пропитки и роста температуры со-

отношение  $\text{Na}_2\text{SO}_3 : \text{NaHCO}_3$  в щелке снижается, что свидетельствует о более активном поглощении моносulfита. Для ускорения пропитки, как и в практике бисульфитной варки, применяют пропарку щепы, гидравлическое давление и т. п. методы.

На рис. 193 представлены результаты наблюдений Н. Н. Непенина и Н. А. Галеевой [63] за изменением содержания сернистых соединений в щелке и древесном остатке во время буферной моносulfитной варки березовой щепы. Максимальная температура была достигнута через 4 ч от начала

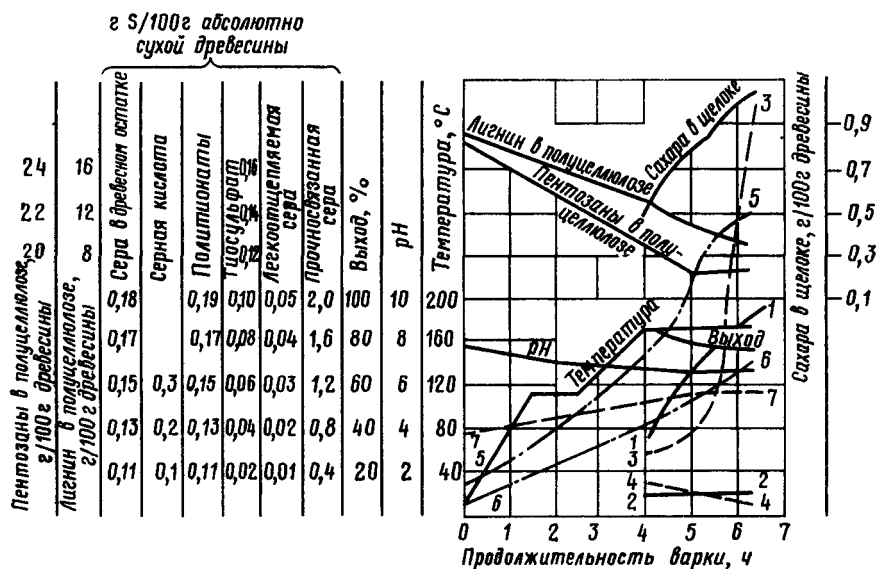


Рис. 193. Изменение содержания сернистых соединений в щелке и древесном остатке во время буферной моносulfитной варки (расход 14%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  к массе березовой щепы):

1 — прочносвязанная сера в щелке; 2 — прочносвязанная сера в древесном остатке; 3 — легкоотщепляемая сера в щелке; 4 — легкоотщепляемая сера в древесном остатке; 5 — тиосульфат в щелке; 6 — полиитионаты; 7 — серная кислота в щелке

варки и составляла  $170^\circ\text{C}$ . Расход моносulfита равнялся 7,1% в единицах  $\text{SO}_2$  по отношению к древесине. В результате варки была получена полуцеллюлоза с выходом 75%. Как видно из рисунка, во второй половине варки замечается быстрый рост содержания прочносвязанной и легкоотщепляемой серы в щелке, являющийся следствием не столько перехода в раствор сульфонированного лигнина, сколько дополнительного сульфонирования лигнина в растворе.

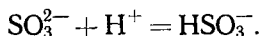
Полученный для этого примера баланс серы на конечный момент варки представлен в табл. 68 в сопоставлении с балансом серы для сульфитной варки еловой древесины с выходом целлюлозы 62%.

Общий химический расход серы, отнесенный к 1 т целлюлозы одинаковой степени делигнификации, оказался при моносulfитной варке березы в 2,2 раза меньше, чем при сульфитной варке ели. При расчете на 1 т древесины расход серы будет для моносulfитной варки в 1,8 раза меньше. Расход серы по сравнению с ее расходом при сульфитной варке сокращается в основном за счет уменьшения образования соединений с легкоотщепляемой

Расход серы	Моносulфитная варка березовой древесины		Сульфитная варка еловой древесины	
	кг серы/т целлюлозы	%	кг серы/т целлюлозы	%
Общий расход серы на варку . . . . .	33,9	100,0	73,6	100,0
В том числе:				
прочносвязанная сера . . . . .	24,0	70,8	34,5	47,0
легкоотщепляемая сера . . . . .	1,1	3,3	20,9	28,3
расход серы на побочные реакции (тиосульфатная и сульфатная сера) . . . . .	8,8	25,9	18,2	24,7
Выход целлюлозы, % от древесины	—	75,2	—	62,5
Содержание лигнина в целлюлозе, % . . . . .	—	7,95	—	12,8
Удалено лигнина, % от его содержания в древесине . . . . .	—	56,0	—	54,9

серой. Как установил Ю. Г. Бутко [28], в щелоке моносulфитной варки практически отсутствуют полигитонаты и элементарная сера, а в качестве продуктов разложения бисульфита обнаруживаются лишь тиосульфат и сульфат. Количество сульфата примерно такое же, как и при бисульфитной варке, а тиосульфата — в 3—8 раза меньше. В целом моносulфитный варочный раствор отличается гораздо лучшей стабильностью, чем бисульфитный.

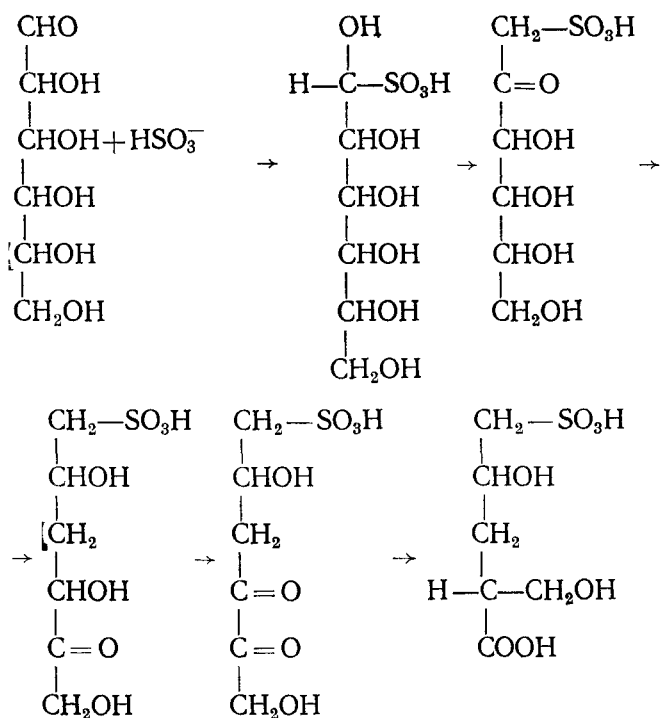
Разложение бисульфита в условиях нейтральной варки не представляет большой опасности, во-первых, потому, что бисульфит здесь не является буфером, а во-вторых, потому, что некоторое увеличение кислотности, которое может явиться результатом окисления сульфита в сульфат, приводит лишь к небольшому дополнительному расходу сульфита:



Поэтому и появление в варочном щелоке тиосульфата не грозит особенными неприятностями, хотя, например, по данным И. Иванова [64], присутствие больших количеств тиосульфата (20—40% от общего расхода химикатов) может вызвать снижение выхода и механической прочности моносulфитной лиственной целлюлозы, а также ухудшение ее цвета.

Реакции углеводной части при моносulфитной варке исследованы очень слабо. Несмотря на незначительную концентрацию водородных ионов в условиях нейтральной варки, основной реакцией углеводов остается гидролиз полисахаридных цепей по месту гликозидных связей, приводящий в конечном счете к образованию моносахаридов. Это доказывается наличием простых сахаров в конечных щелоках моносulфитной варки (см., напр., сахара в щелоке на рис. 193). Однако выход РВ в щелоке получается несравненно более низким, чем при сульфитной варке, и более низким, чем при бисульфитной. Заметная часть (до

50%) перешедших в раствор при моносультитной варке углеводов оказывается в виде не полностью инвертированных углеводов — олигосахаридов. Кислотной дегидратации полисахаридов с образованием фурфурола и оксиметилфурфурола при нейтральной варке практически не происходит, и выход фурфурола совершенно ничтожный. Несмотря на то, что концентрация ионов бисульфита при моносультитной варке достаточно велика, чтобы вызвать в заметных количествах образование альдегидбисульфитных соединений, эти реакции в нейтральной среде происходят в очень слабой степени, также как и разрушение сахаров с образованием альдоновых кислот. Образование углеводсульфоновых кислот, напротив, происходит при моносультитной варке в значительной степени, так как при pH 6—7 сахара присутствуют в растворе в открытой реакционноспособной форме и способны реагировать с сульфитом и бисульфитом по схеме:



Согласно этой схеме, предложенной Адлером [65], образующееся первоначально альдегид-бисульфитное соединение претерпевает внутримолекулярную окислительно-восстановительную перегруппировку, приводящую к возникновению сульфосахариновой кислоты с прочносвязанной  $\text{SO}_2$ . У. Шмидт [66] методом диализа с последующим осаждением в этаноле выделила

из щелоков после моносльфитной варки тополя фракцию углеводсульфоновых кислот, содержащую 8,3% прочной серы. Выход углеводсульфоновых кислот был примерно таким же, как и лигносульфоновых.

Среди продуктов разрушения углеводов в щелоках моносльфитной варки находят также молочную, гликолевую и муравьиную кислоты [8, с. 300], а если pH варки сдвигается в щелочную область, появляются в заметном количестве сахариновые кислоты.

Нейтральная среда весьма благоприятствует деацетилированию гемицеллюлоз, о чем уже говорилось выше. Ацетилы, содержащиеся в исходной древесине, отщепляются практически полностью, причем процесс этот происходит на ранней стадии варки. Если принять среднее содержание ацетиллов в лиственной древесине около 4%, то при выходе моносльфитной полуцеллюлозы 75% из древесины выход уксусной кислоты может составить около 50 кг на 1 т воздушносухой полуцеллюлозы. Деацетилирование ксилана лиственных пород и глюкоманнана хвойных приводит к их стабилизации в твердой фазе за счет кристаллизации или адсорбции на поверхности целлюлозных фибрилл.

### 7.4.3. Кинетика моносльфитной варки

Впервые кинетика моносльфитной варки была исследована Брээем и Иствудом [67], проводившими буферные варки опилок из древесины эвкалипта при температурах 140, 150, 160 и 170°С. Жидкостный модуль составлял 5:1, соотношение  $\text{Na}_2\text{SO}_3 : \text{NaHCO}_3$  4:1, общая концентрация химикатов в щелоке 50 г/л.

Для вычисления общего выхода целлюлозы было выведено уравнение

$$\lg x = \frac{1,164}{\tau^n - 1 \cdot 10^{1,393n}}$$

где  $x$  — выход древесного остатка, % от древесины;  $\tau$  — продолжительность варки, ч;  $n$  — отрицательный показатель степени, являющийся квадратичной функцией температуры  $t$  (в °С);  $n = -0,00006745 t^2 + 0,015603 t$ .

Для описания процесса делигнификации при буферной моносльфитной варке было использовано уравнение реакции второго порядка:

$$\frac{dy}{d\tau} = -ky^2,$$

где  $y$  — концентрация реагирующих веществ (лигнина в древесине и химикатов в варочном щелоке);  $k$  — константа скорости реакции второго порядка.

Математическая зависимость константы скорости от температуры подчиняется выражению

$$k = 0,285 \cdot 10^{0,0328t - 7,0}.$$

Для вычисления содержания лигнина было получено уравнение

$$y = \frac{1}{0,043 + k\tau}.$$

Зависимости, найденные Брээем и Иствудом, имеют ограниченный характер и по существу являются эмпирическими.



Уилдер и Хэн [68] для моносультитной варки осиновой древесины также составили эмпирические кинетические уравнения делигнификации и подсчитали, что энергия активации для процесса делигнификации равна 152 кДж/моль в начале варки и 122 кДж/моль в конце. Для реакции деструкции  $\alpha$ -целлюлозы при моносультитной варке энергия активации оказалась равной 175, а для расщепления пентозанов — 129 кДж/моль.

Мак-Говерн [69] при исследовании высокотемпературной (в интервале 170—200°С) моносультитной варки осиновой древесной муки подсчитал температурные коэффициенты делигнификации, оказавшиеся равными 3,1—3,4 при выходе древесного остатка 75% и 2,2—2,7 при выходе 85%.

Наиболее обстоятельно кинетика моносультитной варки исследована Н. А. Розенбергером [58]. В табл. 69 собраны результаты определения кинетических величин для моносультитной варки еловой и березовой древесины с расходом  $\text{SO}_2$  19% (ель) и 16% (береза) к древесине и при начальном рН варочного раствора 7,2—7,4. Константы скорости делигнификации для березы оказались значительно выше, чем для ели, и энергия активации также несколько выше. Таким образом, при повышении температуры разница в скорости моносультитной варки березы и ели будет возрастать.

Таблица 69

Условия варки и кинетические показатели	Еловая древесина	Березовая древесина
Жидкостный модуль . . . . .	5 : 1	5 : 1
Концентрация всего $\text{SO}_2$ , г/л . . . . .	31,6	32,0
Исследованный температурный диапазон, °С . . . . .	150—170	160—180
Температурный коэффициент делигнификации . . . . .	2,5	2,6
Энергия активации делигнификации, кДж/моль . . . . .	144,5	158,9
Константы скорости делигнификации, 1/ч:		
при 150°С . . . . .	0,011	—
» 160°С . . . . .	0,028	0,104
» 170°С . . . . .	0,071	0,274
» 180°С . . . . .	—	0,722

Н. А. Розенбергер пришел к совершенно правильному выводу, что скорость растворения сульфированного лигнина при моносультитной варке меньше, чем скорость сульфирования. Для гидролитического растворения сульфированного лигнина в воде в отсутствие  $\text{SO}_2$  была экспериментально определена энергия активации около 150 кДж/моль; для процесса сульфирования была принята энергия активации 119 кДж/моль (найдена для сульфитной варки с поправкой на ионный состав раствора). Пользуясь этими величинами, Н. А. Розенбергер по правилу консективных реакций нашел следующие часовые константы скорости сульфирования и растворения елового лигнина при моносультитной варке (1/ч):

	При температуре 150°С	При температуре 170°С
Для реакции сульфирования . . . . .	0,047	0,22
» процесса растворения . . . . .	0,020	0,14

Для процесса растворения углеводов была найдена энергия активации 134 кДж/моль, температурный коэффициент 2,35.

#### 7.4.4. Влияние основных факторов на скорость моносультитной варки, выход и качество целлюлозы

К числу факторов, оказывающих влияние на скорость процесса, выход и свойства моносультитной целлюлозы (полуцеллюлозы) надо отнести: температуру, расход моносультита, величину рН варочного раствора, род буфера, породу и качество древесины, соотношение между сультитом и буфером.

На рис. 194 показаны результаты варки эвкалипта при температурах от 140 до 170°C [67]. При получении целлюлозы одинакового выхода время варки на конечной температуре уменьшается в 2—3 раза на каждые 10°C повышения температуры.

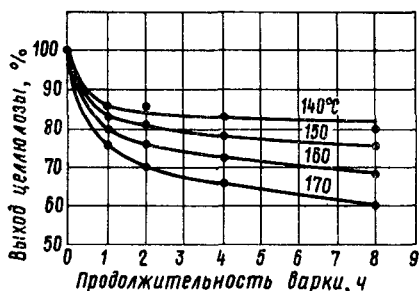


Рис. 194. Влияние температуры моносультитной варки на выход целлюлозы из древесины эвкалипта

Н. А. Розенбергер (см. табл. 69) при варке ели и березы наблюдал ускорение реакции делигнификации при моносультитной варке в 2,5—2,6 раза при повышении температуры на 10°C в области 150—180°C. Одновременно Н. А. Розенбергер показал, что избирательность процесса моносультитной варки еловой древесины улучшается с повышением температуры. Однако разница очень невелика, и правильнее говорить о том, что при одинаковой степени делигнификации выход при повышении температуры остается практически неизменным.

В опытах Брзя и Иствуда [67] относительная скорость растворения лигнина, пентозанов и нецеллюлозных компонентов древесины эвкалипта оставалась практически одинаковой в пределах температур 140—170°C, иными словами, одинаковым был химический состав полуцеллюлозы при варке до одинакового выхода, независимо от температуры. Мак-Говерн и Келлер [70], исследовавшие варку осиновой полуцеллюлозы с выходом от 62 до 89% при температурах 155—175°C, также указывают, что при получении продукта с одинаковым остаточным содержанием лигнина свойства его остаются неизменными независимо от температуры варки. К аналогичному выводу пришла и Н. А. Галева [29, с. 125], сравнивавшая полуцеллюлозы из березовой древесины при одинаковом выходе, полученные при температурах варки 160 и 170°C.

Таким образом, можно считать, что изменение конечной температуры в пределах от 140 до 180°C при варке хвойных и лиственных пород до одинаковой степени провара практически не влияет ни на выход, ни на свойства получаемых полуцеллюлоз и целлюлоз высокого выхода.

В производственной практике периодическую варку лиственной полуцеллюлозы для картона ведут обычно при температуре 170—175°C. В непрерывных варочных установках, как правило,

практикуются более высокие температуры — до 190°С, с целью сокращения продолжительности процесса. Уолтерс и Мэй [71] показали, что при высоких температурах (200—210°С) избирательность моносультитной варки ухудшается, и при одинаковом выходе целлюлоза, полученная при более высоких температурах варки, содержит несколько больше лигнина и меньше пентозанов. Однако физико-механические свойства целлюлозы почти не изменяются, а продолжительность процесса при 220°С сокращается до 7,5 мин.

Теоретический расход  $\text{SO}_2$  на химические реакции при моносультитной варке значительно меньше, чем при сультитной варке, поскольку меньше степень сультонирования лигнина и гораздо меньше расход  $\text{SO}_2$  на образование легкоотщепляемой  $\text{SO}_2$ . Теоретический расход  $\text{SO}_2$  при варке еловой древесины можно принять примерно равным 4—5% от древесины и при варке лиственных пород 3—4%. В пересчете на моносультит это составит соответственно 8—10% и 6—9%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Так как в конце варки в щелоче необходимо иметь хотя бы небольшой избыток реагента, практический расход сультита должен всегда превышать теоретический. Однако увеличение этого избытка не ускоряет варку и мало сказывается на выходе и свойствах целлюлозы.

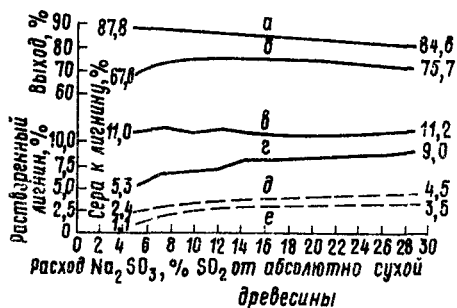


Рис. 195. Влияние расхода моносультита при варке еловой и березовой древесины на выход полуцеллюлозы и растворение лигнина:

*a* — выход полуцеллюлозы из ели; *б* — то же из березы; *в* — количество растворенного лигнина, % от еловой древесины; *г* — то же березовой; *д* — отношение серы к лигнину при варке еловой древесины; *е* — то же березовой

Н. А. Розенбергер, З. С. Напханенко и Е. В. Карпова [57] установили, что при непродолжительных варках при 170°С (подъем температуры — 2,5 ч, стоянка при 170°С — 2 ч) с жидкостным модулем 6:1 изменение расхода сультита в пределах от 4,8 до 29%  $\text{SO}_2$  к массе еловой и березовой древесины оказывает очень небольшое влияние на выход полуцеллюлозы и содержание в ней лигнина (рис. 195), хотя степень сультонирования последнего в твердой фазе несколько возрастает. Однако надо отметить разницу в поведении хвойной и лиственной древесины: если при варке ели повышение расхода сультита совершенно не влияло на растворение лигнина, а выход полуцеллюлозы даже несколько понижался, то при варке березы заметно некоторое ускорение делигнификации, а в пределах повышения расхода сультита до 10%  $\text{SO}_2$  — некоторое повышение выхода за счет увеличения содержания пентозанов. При варке с увеличенным расходом сультита разрывная длина лиственной полуцеллюлозы несколько возрастает, а сопротивление излому оказывается максимальным при некотором оптимальном расходе сультита (для березы — при 10%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ). Н. А. Галеева [29, с. 121] на основании своих опытов, в которых расход сультита варьировался от 7 до 25% к массе

березовой древесины, рекомендует расход 10—12%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  при получении полуцеллюлозы для картона с выходом 75—80% и не выше 16%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  при получении белимой целлюлозы с выходом 70%.

Повышение концентрации сульфита в варочном растворе за счет уменьшения гидромодуля имеет значение для ускорения пропитки. Повышенную концентрацию можно также применять, когда для пропитки используется избыток щелока, который затем сливается и используется вновь. При варке буквой древесины с повышенной концентрацией щелока и с малым гидромодулем (в паровой фазе) было замечено [72], что делигнификация несколько ускоряется, а выход полуцеллюлозы несколько возрастает за счет сохранения пентозанов. Белизна целлюлозы улучшается на 5—6% и несколько возрастает механическая прочность.

Весьма важно при моносльфитной нейтральной варке правильно дозировать буфер. При недостатке буфера pH к концу варки смещается в кислую область, что влечет за собой снижение выхода, ухудшение цвета и механических свойств полуцеллюлозы. Передозировка щелочного буфера сдвигает pH в сильно щелочную область и также ведет к снижению выхода и ухудшению цвета, но в то же время существенно ускоряет варку. При повышении pH конечного щелока с 7,2 до 8,9 продолжительность варки сокращается наполовину [70].

Ингрубер [73], проводивший моносльфитные варки еловой древесины со смесью  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{NaOH}$  при pH (измеренном в горячем растворе) от 8,0 до 9,5, констатировал, что в этих условиях варка по своему характеру приближается к сульфатной; выход целлюлозы нормального провара получается несколько ниже, чем при сульфатной варке, но прочностные свойства примерно одинаковы.

Изменение соотношения  $\text{Na}_2\text{SO}_3 : \text{Na}_2\text{CO}_3$  в пределах от 1 : 1 до 4 : 1 заметно сказывается на скорости варки, химических свойствах и цвете полуцеллюлозы [67]. Наиболее светлая масса получается при отношении сульфита к бикарбонату 3 : 1. Н. А. Галеева [29, с. 123], исследовавшая изменение соотношения  $\text{Na}_2\text{SO}_3 : \text{NaHCO}_3$  в пределах от 2 : 1 до 10 : 1 при получении березовой полуцеллюлозы, пришла к выводу, что оптимальным надо считать отношение 4 : 1, которое обеспечивает поддержание нейтральной среды до конца варки (конечный pH 7,1—7,2). Для варки полуцеллюлозы из лиственных пород с выходом 80%, предназначенной для производства картона, предпочитают иметь соотношение сульфита к бикарбонату (в эквивалентных единицах) равным 7 : 1. Вообще более высокое соотношение  $\text{Na}_2\text{SO}_3 : \text{NaHCO}_3$  можно применять при более высоких расходах сульфита.

Исследование различных буферных реагентов —  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  — показало [70], что род буфера не оказывает влияния на прочность целлюлозы, за исключением небольшого повышения сопротивления надрыву в случае варки

с NaOH и Na<sub>2</sub>S. Однако от буфера зависит цвет полуцеллюлозы: наиболее светлая масса получается при варке с карбонатом и бикарбонатом, тогда как добавка едкого натра и сульфида приводит к ухудшению цвета и даже побурению полуцеллюлозы.

#### 7.4.5. Технологические схемы и режимы периодической моносulфитной варки

Около половины общей мировой выработки моносulфитной полуцеллюлозы и целлюлозы высокого выхода производится в настоящее время по периодическому способу варки.

Варку по периодическому способу ведут в небольших стационарных и шаровых вращающихся котлах [74, с. 233]. Стационарные вертикальные котлы, опоражниваемые по способу выдувки, применяются объемом от 40 до 200 м<sup>3</sup>, с прямым и непрямым обогревом. На некоторых заводах для моносulфитной варки используются стационарные сульфитцеллюлозные котлы с керамической футеровкой. На новых американских предприятиях установлены преимущественно шаровые вращающиеся котлы объемом 40—60 м<sup>3</sup> (диаметром 4,2—4,9 м). Частота вращения котлов — один оборот за 5—6 мин. Шаровые котлы опоражниваются выдувкой в сжеги и могут иметь прямой или непрямоy обогрев.

На старых предприятиях используются котлы из обычной стали, не имеющие футеровки. В этом случае приходится считаться со значительной коррозией. Моносulфитный щелок при рН 10 корродирует мягкую сталь со скоростью 0,16 г/(м<sup>2</sup>·сутки), а при рН 9,5 0,2—0,28 г/(м<sup>2</sup>·сутки) [75]; присутствие в варочном щелоке тиосульфата сильно ускоряет коррозию. На более современных заводах внутренняя поверхность кожуха котла защищается наплавкой из кислотоупорной стали, нанесенной электросваркой. Биметаллические котлы для периодической моносulфитной варки не применяют из-за высокой стоимости.

Загрузка щепы в шаровые котлы ведется из бункеров без искусственного уплотнения, и объемная степень наполнения не превышает 0,35—0,38 м<sup>3</sup> плотной древесины на 1 м<sup>3</sup> котла. При загрузке щепы в стационарные котлы иногда пользуются пропаркой и поливкой щепы закачиваемым щелоком, что позволяет повысить степень наполнения до 0,4—0,45 м<sup>3</sup> плотной древесины на 1 м<sup>3</sup> котла.

В качестве сырья применяется исключительно древесина лиственных пород, как правило, окоренная. Лишь очень немногие заводы, перерабатывающие моносulфитную полуцеллюлозу на гофру у себя на предприятии, работают на неокоренном балансе.

Количество закачиваемого в котел щелока (жидкостный модуль) составляет 2,5—3 м<sup>3</sup>/т древесины для шаровых котлов и 3—4 м<sup>3</sup>/т для стационарных. При прочих равных условиях гидромодуль меньше при варке плотных лиственных пород.

Многие заводы практикуют метод варки с оттяжкой щелока после пропитки, и в подобных случаях начальный гидромодуль увеличивают (иногда до 5—5,5 м<sup>3</sup>/т), насколько это позволяет сделать объем котла и плотность загрузки щепы. Свежий варочный щелок, который готовится довольно крепким (120—200 г/л Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), при закачке в котел разбавляют водой или заливают в котел некоторое количество отработанного (так называемого коричневого) щелока.

Количество сульфита, содержащегося в свежем щелоке, по отношению к абсолютно сухой древесине колеблется в пределах 7—14% при варке полуцеллюлозы для гофры и в пределах 15—20% при варке белимой целлюлозы высокого выхода. Кроме того, варочный щелок содержит 2,5—4% карбоната или бикарбоната в качестве буфера. Соотношение между сульфитом и буфером обычно составляет от 4:1 до 7:1, но при больших расходах сульфита может быть и значительно больше. Иногда в качестве буфера используют зеленый щелок сульфатцеллюлозного производства, содержащий сульфид и карбонат.

Конечная температура варки на различных заводах колеблется от 160 до 185°С. Рабочее давление соответственно составляет от 0,65 до 1,25 МПа (от 6,5 до 12,5 кгс/см<sup>2</sup>). Тепло сдувок из котла используется для подогрева свежего варочного щелока. Некоторые заводы, оборудованные шаровыми котлами, применяют варку в паровой фазе. В этом случае устраивается стоянка при температуре 115—120°С для завершения пропитки, после чего весь избыточный щелок оттягивается из котла и смешивается со свежим щелоком в баках. Варка в паровой фазе дает возможность достигать значительной экономии тепла и химикатов, так как гидромодуль после спуска щелока уменьшается до 1,5÷1,8:1.

В табл. 70 приведены средние показатели, характеризующие режимы педрической варки на американских предприятиях при выработке небеленой лиственной полуцеллюлозы для картона и для бумаги [76, с. 297].

По окончании варки давление в котле снижают и массу выдувают в закрытую ссезу или выдувной резервуар. Для обеспечения чистой выдувки в нижний конус стационарного котла обычно подают щелок. Поскольку моносульфитная полуцеллюлоза сохраняет форму щепы, промывка ее возможна только после механической обработки. Поэтому в ссезе, оборудованной ложным дном, производится лишь отбор свободно стекающего крепкого щелока. При варке в жидкой фазе часть крепкого щелока обычно отбирают из котла перед выдувкой. Отработанный (коричневый) щелок частично возвращают в баки свежего щелока и повторно используют для варки с целью более полной утилизации остаточного сульфита и повышения конечной концентрации щелока после варки. Последнее имеет важное значение для сокращения расхода пара при выпарке щелока в системе регенерации. Основное количество коричне-

Показатели	Моносульфитная полуцеллюлоза	
	для картона	для бумаги
Выход полуцеллюлозы, % от древесины . . . . .	70—80	65—72
Расход химикатов на варку, % от абс. сухой древесины:		
сульфита . . . . .	8—14	17—20
карбоната . . . . .	2,5—4,0	3,5—4,5
Удельный расход химикатов (по варке) на 1 т воздушносухой полуцеллюлозы, кг:		
серы . . . . .	35	62,5
кальцинированной соды . . . . .	150	225
Максимальная температура варки, °С . . . . .	160—185	170—180
Продолжительность варки при максимальной температуре, ч . . . . .	0,2—4,0	0,8—6,0
Удельный расход энергии на размол, кВт·ч/т полуцеллюлозы . . . . .	215—320	180—270

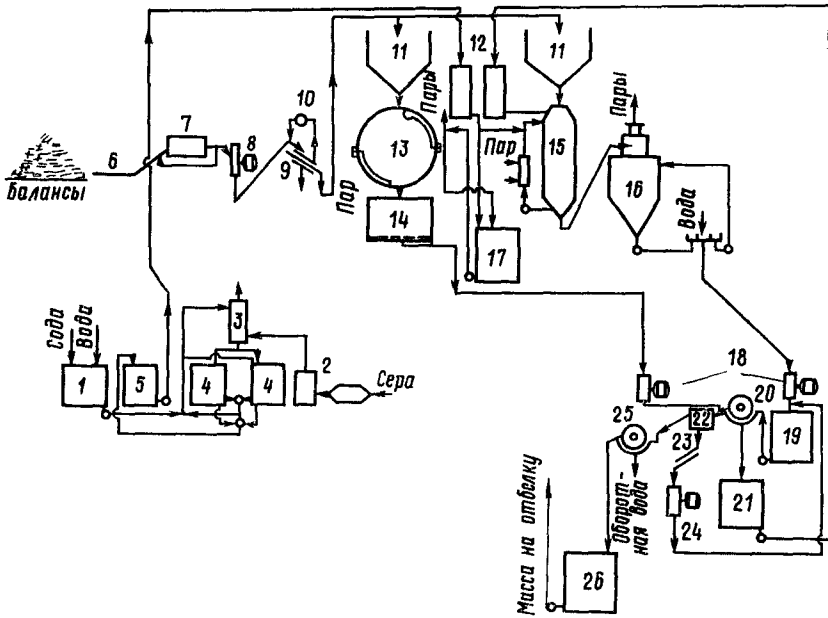


Рис. 196. Технологическая схема моносульфитного завода, оборудованного шаровыми и стационарными котлами:

1 — бак для разводки соды; 2 — серная печь; 3 — абсорбер; 4 — баки раствора моносulfита; 5 — бак варочного щелока; 6 — конвейер; 7 — корообдирочный барабан; 8 — рубильная машина; 9 — сортировка для щепы; 10 — дезинтегратор; 11 — бункера для щепы; 12 — мерники щелока; 13 — шаровой варочный котел; 14 — сledge; 15 — стационарный варочный котел; 16 — выдувной резервуар; 17 — бак оборотного щелока; 18 — рафинеры; 19 — бассейн непромытой массы; 20 — вакуум-фильтр; 21 — бак черного щелока; 22 — сортировка; 23 — плоская сортировка; 24 — рафинер для отходов; 25 — сгуститель; 26 — бассейн небеленой полуцеллюлозы

вого щелока на регенерацию отбирается при промывке полуцеллюлозы на барабанных фильтрах или в шнек-прессах.

На рис. 196 показана технологическая схема завода моносльфитной полуцеллюлозы, имеющего в установке шаровые и стационарные варочные котлы.

Формально к периодическим методам моносльфитной варки относится также варка в так называемом котле «с быстрым циклом» типа Бауэр. Котел с быстрым циклом представляет собой периодически действующий варочный котел небольшого объема (3,5—7 м<sup>3</sup>), диаметром 1—1,5 м, предназначенный для «сверхбыстрой» варки при высоких температурах (до 200° С) и высоком давлении. Котел оборудован автоматическими шаровыми клапанами для быстрой загрузки щепы и опорожнения; последнее иногда производится по способу «выстрела» с полного рабочего давления. Благодаря полной автоматизации всех операций по обслуживанию котла и короткому обороту достигаются многие из преимуществ, характерных для непрерывного процесса варки. Обычно два котла быстрого цикла присоединяются к одному выдувному резервуару, образуя общую установку.

Примером может служить установка из двух быстродействующих котлов емкостью 5,6 м<sup>3</sup> для выработки 60 т моносльфитной листованной полуцеллюлозы в сутки. Котлы изготовлены из кислотоупорной стали и рассчитаны на давление 2,1 МПа (21 кгс/см<sup>2</sup>). Варка проводится по ступенчатой кривой: первая фаза при 135—140° С, вторая при 190—195° С; общая продолжительность варки 16—20 мин. Из котлов масса выдувается в выдувной циклон с «живым» дном, образованным шнеками, откуда подается на отжим щелока и размол.

Расход сульфита натрия при этом режиме 12% от древесины, едкого натра (в качестве буфера) — 2%. Выход целлюлозы 70—73% от древесины.

На одном из японских предприятий щепу в котлах типа Бауэр пропитывают моносльфитным варочным раствором в течение 7 мин, спускают избыток щелока и варят в паровой фазе в течение 6 мин при давлении 1 МПа (10 кгс/см<sup>2</sup>). Выход полуцеллюлозы, используемой для газетной бумаги, составляет 86—87%.

#### 7.4.6. Варка моносльфитной полуцеллюлозы в непрерывно действующих варочных котлах

Для производства моносльфитной полуцеллюлозы из листованных пород на современных предприятиях широко применяют варочные установки непрерывного действия. В основном их можно разделить на две группы: установки с вертикальными варочными котлами и установки шнекового (или трубчатого) типа.

Из установок первой разновидности заслуживают упоминания аппараты типа Камюр, Дефибратор, Импко, Эшер-Висс.

На рис. 197 изображена схема варочной установки Камюр так называемой упрощенной конструкции для варки моносльфитной полуцеллюлозы с выходом 75—80% из листованных пород древесины. Производительность аппарата может составлять от 150 до 300 т полуцеллюлозы в сутки. Щепу из бункера через расходомер и ротационный питатель низкого давления попадает в оборудованную шнеком пропарочную цистерну, где подвергается короткой (3—4 мин) пропарке паром давлением 0,11—0,12 МПа (1,1—1,2 кгс/см<sup>2</sup>) для удаления воздуха и пред-



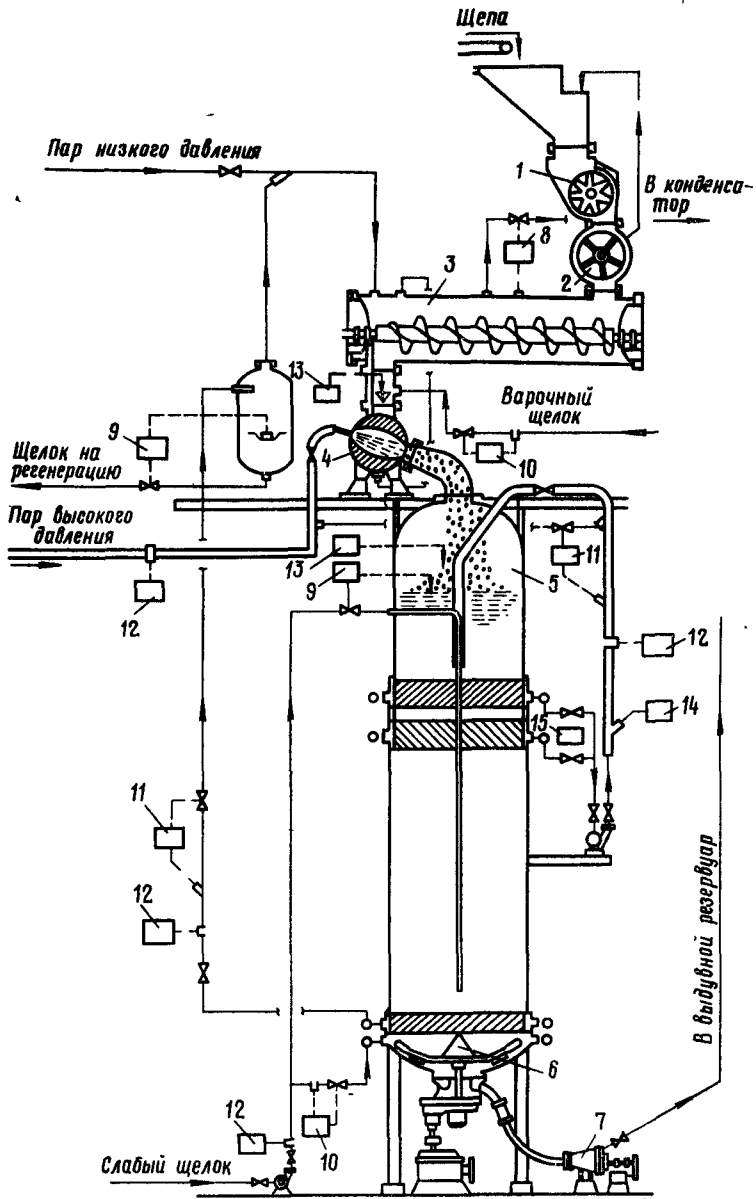


Рис. 197. Упрощенная конструкция непрерывного варочного котла типа Камюр:

1 — дозатор щепы; 2 — питатель низкого давления; 3 — пропарочная цистерна; 4 — питатель высокого давления; 5 — варочный котел; 6 — разгрузочное устройство; 7 — регулятор выдувки; 8 — регулятор давления; 9 — регуляторы уровня; 10 — регулятор расхода; 11 — регулятор температуры; 12 — расходомер; 13 — уровнемер; 14 — термометр; 15 — регулятор концентрации

варительного прогрева. Выйдя из пропарочной цистерны, щепы в питательном патрубке смешиваются с варочным щелоком и поступает в камеры ротационного питателя, откуда паром высокого давления выдувается в верхнюю часть варочного котла. В верхней части котла имеется паровое пространство, и во всем объеме котла поддерживается температура, соответствующая максимальной температуре варки. Все количество пара, потребное для варки, подается в виде прямого пара через питатель высокого давления. Посредине высоты котла имеется зона циркуляции, но без дополнительного обогрева. В нижней части котла через круговое сито отбирается направляемый на регенерацию крепкий щелок, который вытесняется слабым холодным щелоком, поступающим из промывного отдела. Масса, разбавленная и охлажденная этим щелоком, примерно до 80°C, разгрузочным устройством подается к нижней горловине, откуда выдувной трубопровод, снабженный регулирующим клапаном, отводит ее в выдувной резервуар.

Уровень щепы и жидкости в котле регулируется подачей холодного щелока в низ котла; чувствительный элемент прибора действует на принципе гамма-излучения. Крепкий щелок, отбираемый из котла, пропускается через испаритель, пар из которого направляют в пропарочную цистерну. Туда же отводят сдувочные газы и пары от верхней горловины котла.

Установка производительностью 250 т в сутки полуцеллюлозы из березы и тополя имеет котел средним диаметром 3 м и высотой 21 м, рассчитанный на рабочее давление 1,0 МПа (10 кгс/см<sup>2</sup>). Корпус котла изготовлен из биметалла, как и пропарочная цистерна; остальное оборудование — из нержавеющей стали. Цистерна имеет диаметр 1,5 м и длину 6,5 м; рассчитана на давление 0,2 МПа (2 кгс/см<sup>2</sup>). Частота вращения дозатора щепы можно изменять в пределах от 7 до 21 об/мин. Подача циркуляционного насоса средней циркуляции равна 6 м<sup>3</sup>/мин, нижней — 2,5 м<sup>3</sup>/мин. При работе с жидкостным модулем 3:1 продолжительность пребывания щепы в котле, соответствующая продолжительности варки при максимальной температуре 170°C, составляет 2,5 ч. Расход сульфита — 10—12% от древесины.

Кроме описанной для варки моносльфитной полуцеллюлозы используют установки Камюр с выносным наклонным пропиточным шнеком (см. рис. 191) производительностью до 600 т в сутки, снабженные зоной горячей диффузионной промывки в нижней части котла, рассчитанной на 3 ч. Эти установки, как и установки упрощенной конструкции, имеют парогазовое пространство в верхней части котла и позволяют производить сдувки, с которыми уходит углекислота, выделяющаяся при взаимодействии буфера с образующимися во время варки кислыми продуктами. Необходимость сдувок не позволяет использовать для моносльфитной варки обычные установки Камюр, работающие под избыточным гидравлическим давлением (см. рис. 190).

Выделяющиеся пузыри  $\text{CO}_2$  в этом случае нарушают распределение температур по высоте котла и вызывают гидравлические удары в системе питания высокого давления [55, с. 66].

В установке типа Дефибратор, применяемой для получения моносультитной полуцеллюлозы с выходом от 75 до 85% из древесины, варка производится в паровой фазе при температурах 175—185°C в небольшом вертикальном котле конической формы объемом 7—15 м<sup>3</sup>. Варке предшествует пропарка щепы в пропарочной колонке с ходом сверху вниз и пропитка щепы варочным щелок в пропиточной колонке, снабженной

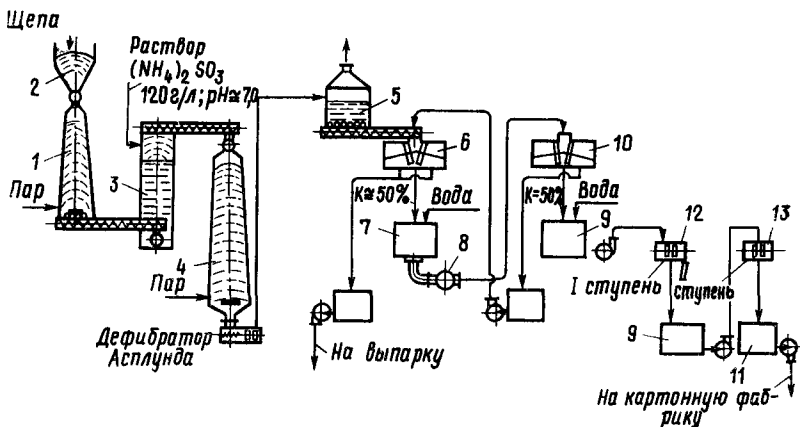


Рис. 198. Схема непрерывной варочной установки типа Дефибратор:

1 — пропарочная колонка; 2 — бункер для щепы; 3 — пропиточная колонка; 4 — варочный котел; 5 — выдувной резервуар; 6 — дисковый пресс; 7 — массный бассейн; 8 — насос высокой концентрации; 9 — массный бассейн; 10 — дисковый пресс; 11 — массный бассейн; 12 и 13 — дисковые мельницы

вертикальным шнеком для подъема щепы снизу вверх. Производительность установок Дефибратор составляет от 100 до 175 т полуцеллюлозы в сутки.

Для примера опишем установку производительностью 125 т в сутки (рис. 198), вырабатывающую полуцеллюлозу с выходом 75—80% из неокоренной березовой древесины при варке с моносультитом аммония [77, с. 124]. Для варки используется раствор концентрацией 120 г/л сульфита аммония, имеющий рН около 7. Березовая щепка с влажностью 30% из бункера с поддоном-побудителем и шнеком для выгрузки поступает в коническую пропарочную колонку, рассчитанную на 10 мин, а из нее — в шнековый питатель, где спрессовывается в виде пробки и откуда вводится в пропиточную колонку высотой 8 м. Последняя снабжена вертикальным сдвоенным шнеком и работает под давлением 0,2 МПа (2 кгс/см<sup>2</sup>), создаваемым воздушным компрессором. Сжатая в шнековом питателе щепка, разжимаясь, быстро впитывает варочный щелок; продолжительность пребывания

ния щепы в колонке — 15 мин. Пропитанная щепа без избытка щелока транспортируется шнеком в запасный бункер, откуда два роторных питателя направляют ее в варочный котел объемом 7 м<sup>3</sup> и высотой 7,5 м, в котором в течение 20 мин проводится варка в паровой фазе при температуре 180°C и давлении 0,9 МПа (9 кгс/см<sup>2</sup>). Средний расход сульфита составляет 8% SO<sub>2</sub> от древесины, жидкостный модуль около 1,5:1. Уровень щепы в варочном котле поддерживается постоянным с помощью автоматического регулятора, в чувствительном элементе которого использованы изотопы кобальта. На 1 т полуцеллюлозы расходуется 3,3 м<sup>3</sup> березовых балансов, 0,9 т пара, 30 кг аммиака и 30 кг серы.

Из нижней части котла масса направляется на горячий размолом непосредственно в дефибратор с электродвигателем мощностью 400 кВт. Из дефибратора масса выдувается в выдувной резервуар, снабженный шнеком для выгрузки. Далее масса отжимается от щелока, промывается в две ступени на дисковых прессах и подвергается окончательному размолу на рафинерах, также установленных в две ступени. Общий расход энергии на установку составляет 550 кВт·ч на 1 т полуцеллюлозы.

Полуцеллюлоза после размола имеет разрывную длину 3,5—4,5 км, сопротивление продавливанию 344 кПа (3,5 кгс/см<sup>2</sup>), надрыву 539—588 мН (55—60 гс). Полуцеллюлоза используется для выработки внутренних слоев гофры.

В усовершенствованной конструкции установки типа Дефибратор [29, с. 199] пропиточная камера встроена в варочный котел и пропитка протекает под тем же давлением, что и варка [0,9 МПа (9 кгс/см<sup>2</sup>)]. Во избежание обратных выбросов щепы из пропиточной камеры в пропарочную колонку установлен конусообразный плунжер с регуляторами давления. Общая высота варочного аппарата 12 м.

Варочный аппарат типа Импко (рис. 199) может иметь производительность от 100 до 350 т/сутки. Отличительной особенностью установок этого типа является движение щепы в котле по направлению снизу вверх. В нижней части котла расположено побудительное устройство в виде большого перфорированного поршня, периодически проталкивающего вверх весь столб щепы. Поршень, имеющий гидравлический привод, совершает 6 ходов в минуту, причем 90% времени хода затрачивается на медленный подъем и 10% на быстрый возврат поршня в нижнее положение. Длина хода поршня 300 мм. Верхняя часть поршня имеет форму винта и в конце каждого хода поршень поворачивается на четверть оборота, чтобы щепа в котле равномернее распределялась и уплотнялась. Степень уплотнения щепы в котле достигает 50% [78].

Щепа поступает по транспортеру в бункер с мешалкой, в низ которого вводится варочный щелок, смесь щепы и щелока направляется к питателю. Питатель, называемый сью-джектором, состоит из загрузочного шнека и двухступенчатого центробежного насоса с рабочими колесами винтового типа, насаженными на два самостоятельных вала, расположенных под углом друг к другу. Насос создает давление 1,75 МПа (17,5 кгс/см<sup>2</sup>), достаточное для подачи смеси щепы и щелока внутрь котла. Напорная труба от питателя проходит сквозь побудительный поршень и выводит щепу на его поверхность.

Обогрев содержимого котла осуществляется непрямым способом, для чего по высоте котла имеются две зоны циркуляции щелока через двухсекционные теплообменники. В первой секции нижнего теплообменника для подогрева используется тепло отработанного щелока, отбираемого из верхней части котла; в остальных секциях обогрев ведется паром давлением 1 и 1,4 МПа (10 и 14 кгс/см<sup>2</sup>), что обеспечивает возможность применения температур варки до 190° С. Подача прямого пара предусмотрена в верхнее паровое пространство котла для облегчения выгрузки массы. Из верхней части котла можно производить сдвиги. Высота котла около 30 м. Время пребывания щепы в котле 2,5 ч при выработке белой целлюлозы с выходом 65% из древесины.

Разгрузочное устройство в верхней части котла состоит из скрепера, вращающегося на коротком вертикальном валу, и шнека, конец которого выходит через отверстие в стенке котла в приемник для массы. В приемнике установлена разбивающая мешалка и устроен клапан с регулируемым отверстием, сообщающийся с трубопроводом, по которому масса выдувается в циклон. В результате отбора щелока из верхней части котла выгружаемая масса сгущается примерно до 25%. В последних конструкциях установок Импо для варки сульфатной целлюлозы в верхней части котла добавлена зона противоточной промывки, а выдувка производится по холодному способу, с разбавлением массы слабым щелоком из промывного отдела.

Установки типа Эшер — Висс (рис. 200), строящиеся в ФРГ, напоминают по своему устройству установки Дефибратор. Производительность непрерывных установок этого типа пока не превышает 50 т в сутки. Щепка подается шнековым питателем в резервуар, откуда поднимается в вакуум-камеру под действием разрежения около 13,3 кПа. Щепка быстро впитывает раствор и опускается на дно камеры, где имеется гребковое устройство, подающее щепу к дозирующему выгрузочному шнеку. Для завершения пропитки щепка направляется в пропиточную камеру, оборудованную двумя скребковыми транспортерами, в которой щепка находится 10—12 мин. Из пропиточной камеры щепка закрытым элеватором поднимается в бункер роторного питателя, загружающего ее в варочный котел. Избыток варочного щелока из пропиточной камеры возвращается насосом в приемник для щепы.

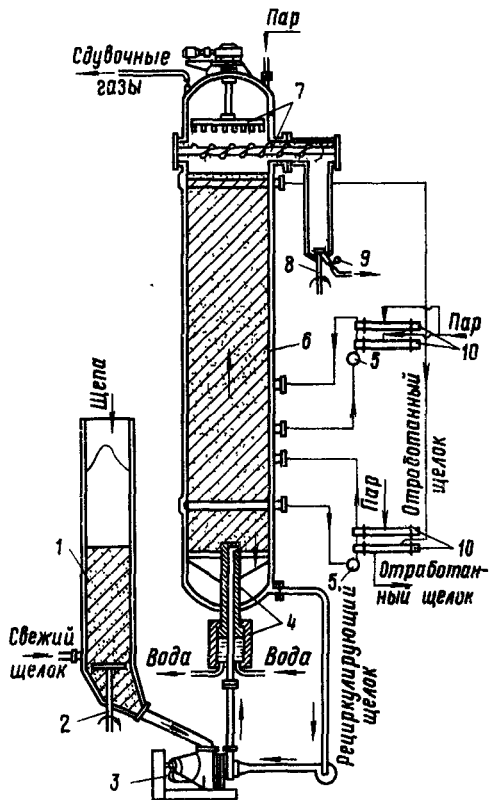


Рис. 199. Варочный котел непрерывного действия типа Импоко:

1 — бункер для щепы, 2 — мешалка; 3 — питатель («скью-джектор»); 4 — побудительный поршень; 5 — циркуляционные насосы; 6 — варочный котел; 7 — разгрузочное устройство, 8 — разбиватель; 9 — выдувной клапан; 10 — двухсекционные подогреватели

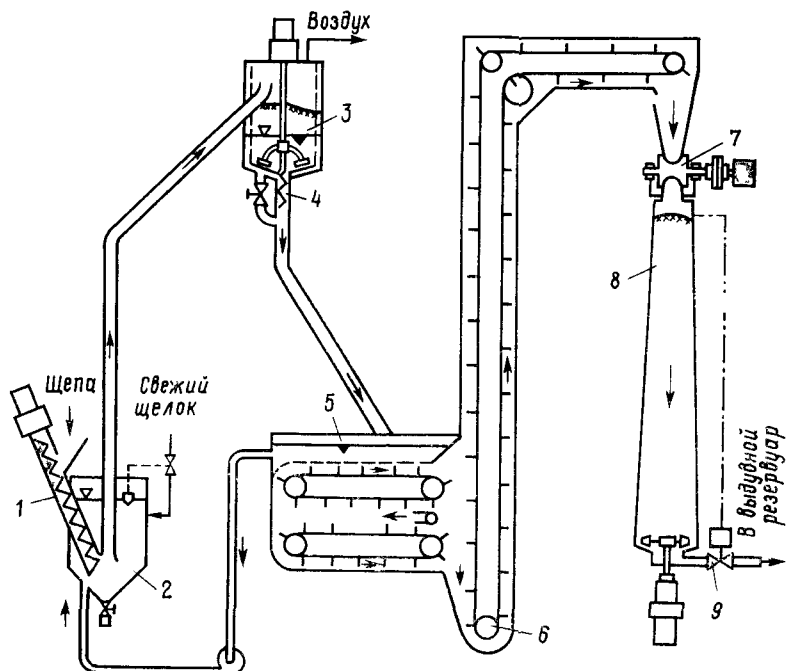


Рис. 200. Схема непрерывной варочной установки типа Эшер-Висс:  
 1 — шнековый питатель; 2 — приемный резервуар; 3 — вакуум-камера; 4 — дозирующий шнек; 5 — пропиточная камера; 6 — элеватор; 7 — роторный питатель; 8 — варочный аппарат; 9 — выдувной клапан

Таблица 71

Показатели работы установки	При варке древесины		
	ели	тополя	бука
Жидкостный модуль, м <sup>3</sup> щелока/т абсолютно сухой древесины . . . . .	1,7 : 1	2,0 : 1	1,0 : 1
Содержание в варочном щелоке, г/л:			
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> . . . . .	121,0	71,2	101,3
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	11,1	11,7	25,5
Продолжительность вакуумирования и пропитки, мин . . . . .	55	57	58
Продолжительность варки, мин . . . . .	65	47	69
Выход полуцеллюлозы из древесины, % . . . . .	83,5	78,8	73,2
Содержание лигнина в полуцеллюлозе, % . . . . .	18,1	14,5	12,9
Удельные расходы на 1 т воздушно-сухой полуцеллюлозы:			
абсолютно сухой древесины, кг . . . . .	1050	1120	1205
моносulfита, кг . . . . .	215	156	117
кальцинированной соды, кг . . . . .	19	26	30
пара, т . . . . .	1,20	0,96	1,06
энергии, кВт·ч . . . . .	92	64	71

Варочный котел представляет собой коническую колонку объемом 2,4 м<sup>3</sup> и высотой 6,7 м; котел обогревается острым паром и рассчитан на давление 0,9 МПа (9 кгс/см<sup>2</sup>), что позволяет вести варку при 180°С. Продолжительность варки от 30 до 90 мин. В нижней части котла имеется лопастной выгрузатель и выдувной клапан. Масса выдувается в выдувной резервуар, из которого выгружается гребковым транспортером.

В табл. 71 приведены показатели работы установки при выработке моносульфитной полуцеллюлозы из различных пород древесины [79].

### 7.4.7. Непрерывные варочные установки шнекового (трубчатого) типа

Среди варочных установок непрерывного действия шнекового типа наиболее распространенной конструкцией является установка Хемипальпер-Пандия, нашедшая себе широкое применение для получения полуцеллюлозы из древесины и недревесных растений моноссульфитным способом варки. Первая установка типа Хемипальпер была пущена в эксплуатацию в 1940 г. В настоящее время в различных странах работают более 300 установок такого типа производительностью от 30 до 300 т полуцеллюлозы в сутки. В Советском Союзе имеются установки производительностью от 80 до 150 т в сутки.

Первые шнековые установки строились комплексно с дефибратором для горячего размола (рис. 201, а). В последнее время варочный аппарат снабжают разгрузочным устройством (рис. 201, б), а размалывающую аппаратуру устанавливают после выдувного резервуара.

Варочный аппарат типа Хемипальпер-Пандия представляет собой батарею или змеевик из нескольких (от двух до восьми) расположенных друг под другом горизонтальных труб из кислотоупорной стали или биметалла, диаметром от 600 до 1500 мм и длиной от 6 до 12 м. Внутри каждой трубы несколько эксцентрично размещен шнековый транспортер для перемещения щепы. Вал шнека выходит через сальники в торцовых крышках труб и имеет привод через цепную передачу от одного общего или от отдельного электродвигателя. Частоту вращения шнеков можно изменять в пределах 2—5 об/мин, регулируя тем самым продолжительность варки. Обычно продолжительность пребывания щепы в аппарате составляет от 15 до 40 мин, температура варки от 170 до 190°С. Варка ведется с прямым обогревом и в шнековых трубах всегда имеется паровое пространство; степень заполнения труб составляет от 0,5 до 0,7. Коэффициент заполнения уменьшается по мере провара материала и частота вращения труб также. Отдельные трубы аппарата соединены между собой пересыпными патрубками. Для осмотров и ремонтов каждая труба снабжена люком в торцевой крышке; крышки крепятся к фланцам труб на болтах.

Питатель для загрузки щепы или сечки в верхнюю варочную трубу большей частью устраивается по типу шнек-пресса

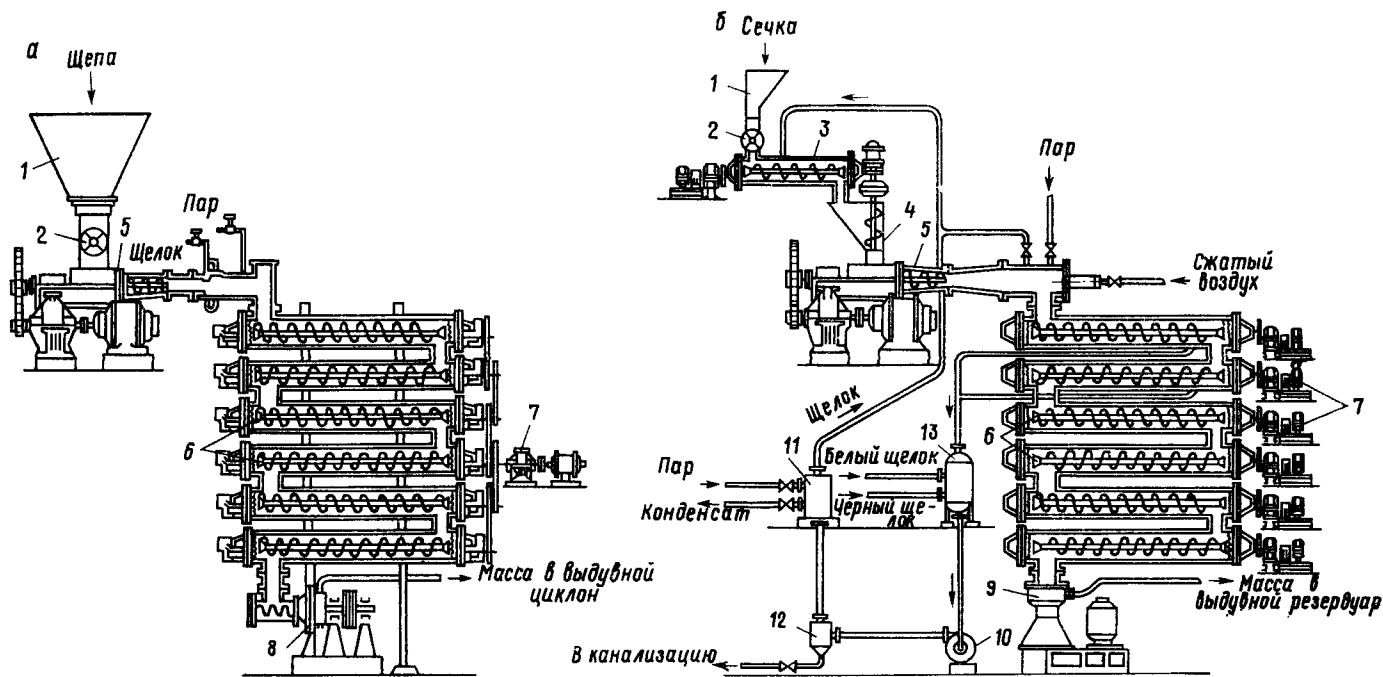


Рис. 201. Варочный аппарат шнекового типа Хемипальпер-Пандия:

*a* — с дефибратором (старый тип); *b* — с разгрузателем (новый тип); 1 — бункер для щепы или сечки; 2 — дозатор; 3 — пропихочный шнек; 4 — уплотнительный пресс; 5 — питательный шнек-пресс; 6 — варочные трубы; 7 — привод шнеков; 8 — дефибратор; 9 — разгрузатель; 10 — циркуляционный насос; 11 — подогреватель для щелока; 12 — фильтр; 13 — смешительный бак



(рис. 202). Щепы из бункера через лопастной расходомер попадают в приемную воронку и захватываются витками шнека. В шнеке в результате уменьшения его диаметра по мере продвижения материала происходит образование пробки из щепы плотностью 400—500 кг/м<sup>3</sup>. Через отверстия в рубашке шнек-пресса отжимается избыток влаги. Замечено, что чрезмерно сухая щепа сильно повышает трение в шнеке, что может повести

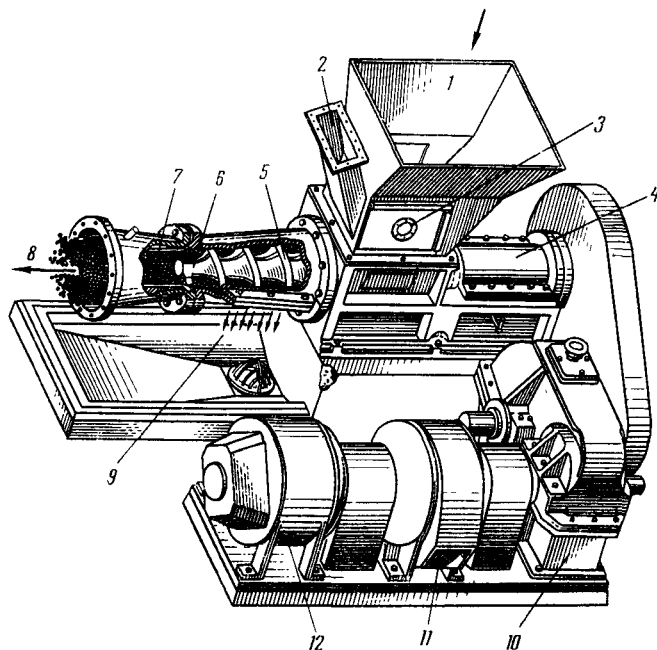


Рис. 202. Шнековый питатель: \*

1 — бункер; 2 — выхлоп пара; 3 — смотровое стекло; 4 — упорный подшипник; 5 — шнек; 6 — насадка; 7 — диффузор; 8 — выход пробки материала; 9 — слив отжатой жидкости; 10 — редуктор; 11 — вариатор скорости; 12 — электродвигатель

к авариям, а чрезмерно влажная скользит по виткам, что затрудняет образование пробки. Оптимальной является влажность около 50%. Из шнек-пресса пробка материала через насадку выходит в диффузор — полый, расширяющийся конус, в котором происходит разрыхление материала, и откуда щепа падает в верхнюю варочную трубу. При пересыпании материала из диффузора в соединительный патрубок установлен предохранительный клапан-захлопка с пневматическим приводом и автоматическим включением. Если по каким-либо причинам пробка в питателе образовалась недостаточно плотная и происходит прорыв пара из варочного аппарата через шнек (что представ-

ляет большую опасность для обслуживающего персонала), давление в диффузоре мгновенно падает и падение давления воспринимается преобразователем, приводящим в действие привод клапана [80, с. 908]. Клапан перемещается в крайнее положение, прикрывая отверстие диффузора, и прорыв пара через питатель прекращается. Диаметр отверстия диффузора составляет от 225 до 375 мм, частота вращения шнека питателя от 25 до 55 об/мин; его можно изменять с помощью вариатора, включенного между электродвигателем и редуктором, изменяя производительность питателя и варочного аппарата. Пропускная способность питателя диаметром 225 мм составляет около 2 кг щепы естественной влажности за один оборот.

В шнековых питателях происходит заметное механическое повреждение волокон вследствие раздавливания щепы, что, по опытам фирмы Камюр, на 10% снижает механические показатели получаемой целлюлозы. Поэтому в современных конструкциях установок Пандия вместо шнековых стали применять ротационные питатели.

Варочный щелок подается насосом высокого давления в варочный аппарат в момент выхода пробки из питателя. При варке однолетних растений часть щелока примешивают к сечке перед поступлением в питатель. Для лучшей пропитки сечки в этом случае перед питателем устанавливают отдельную пропиточную трубу со шнеком такого же устройства, как и варочные трубы, но работающую под атмосферным давлением, и иногда еще дополнительный вертикальный уплотнительный шнек-пресс (см. рис. 201, б), из которого сечка, удерживающая 50—60% щелока, поступает непосредственно в шнековый питатель. Избыток варочного щелока, отжимаемый в уплотнительном и питательном шнек-прессах, возвращается в бак.

В некоторых конструкциях установок Пандия первые две варочные трубы снабжены системой циркуляции и непрямого подогрева щелока (см. рис. 201, б). В этом случае часть щелока или даже весь щелок можно вводить в аппарат через циркуляционную систему. Подача циркуляционного насоса принимается в 2—4 раза больше расхода свежего щелока. Для забора циркулирующего щелока в варочных трубах устраиваются сита, для поступления — ряд распределительных сопел. Подача прямого пара в аппарат, однако, сохраняется и при наличии подогревателя щелока в системе циркуляции. Прямой пар подается всегда в первую и иногда во вторую и третью варочные трубы через несколько штуцеров, расположенных вдоль труб в верхней их части.

Если варочный аппарат соединен с дефибратором для горячего размола полуцеллюлозы (рис. 201, а), масса из последней варочной трубы падает непосредственно в приемный патрубок дефибратора, снабженный коротким питательным шнеком. Пройдя дефибратор, размолотая масса через клапан по выдувной трубе выбрасывается в циклон.

В современных конструкциях масса из варочного аппарата выводится с помощью разгрузочного устройства (рис. 203), состоящего из четырехлопастной мешалки на вертикальном валу, вращающемся со скоростью 350 об/мин от нижнего клиноременного привода, и двух клапанов с регулируемыми отверстиями,

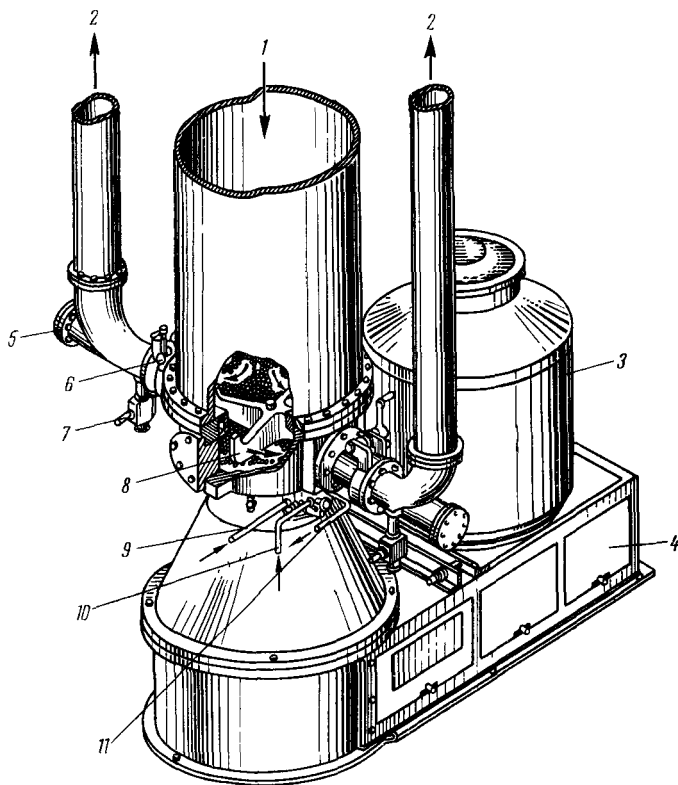


Рис. 203. Разгрузочное устройство:

1 — вход массы из варочного аппарата; 2 — выдувные трубы; 3 — электродвигатель; 4 — клиноременная передача; 5 — патрубок для чистки; 6 — разгрузочный клапан; 7 — штуцер для промывки; 8 — лопастная мешалка; 9 — подвод охлаждающей воды; 10 — подача смазки; 11 — отвод охлаждающей воды

соединенными с выдувными трубопроводами, ведущими к выдувному резервуару. Быстроходная мешалка разбивает массу и препятствует забиванию клапанов.

Выдувные резервуары к установкам типа Пандия чаще всего выполняются с «живым» дном, состоящим из ряда шнеков, облегчающих выгрузку массы при высокой концентрации [80, с. 840].

Начальный жидкостный модуль при варке в шнековых аппаратах обычно составляет  $2 \div 2,5 : 1$ , а концентрация выдуваемой массы 20—25%.

Шеститрубная установка типа Пандия с трубами диаметром 1050 мм и длиной 8 м достаточна для выработки 170 т в сутки моносультитной полуцеллюлозы из лиственных древесных пород при выходе 75%. Варка березовой щепы при температуре 180°С и давлении 0,9 МПа (9 кгс/см<sup>2</sup>) продолжается 30 мин, осиновой — 20 мин. Удельный расход пара на варку составляет 0,8—0,9 т и энергии 40—50 кВт·ч на 1 т полуцеллюлозы. Из общего расхода энергии примерно 35% приходится на шнековый питатель.

Кроме установок типа Пандия, для непрерывной варки моносультитной полуцеллюлозы используются механические установки типа МД-Бауэра, Спрут-Вальдрона и некоторые другие. Описание их будет дано во втором томе «Технологии целлюлозы».

## 7.5. СТУПЕНЧАТЫЕ СУЛЬФИТНЫЕ СПОСОБЫ ВАРКИ

### 7.5.1. Бисульфитно-сульфитная двухступенчатая варка

В 1931 г. был взят патент на способ двухступенчатой сульфитной варки сосновой древесины, в котором на первой ступени используется раствор бисульфита натрия с рН 5—6, а на второй — сульфитная варочная кислота на натриевом основании. Способ применялся в 1934 г. на норвежском заводе в Лиллестрёме.

В 1937—1939 гг. двухступенчатый бисульфитно-сульфитный способ варки сосновой древесины исследовался в лаборатории кафедры целлюлозно-бумажного производства ЛТА Н. Н. Непениным и Г. Н. Конопацким. Для первой ступени использовался варочный раствор, содержащий смесь бисульфита и моносультита натрия в разных соотношениях, для второй ступени — водный раствор сернистой кислоты. Перед варкой производилась пропарка щепы для улучшения пропитки. После успешных лабораторных опытов способ бисульфитно-сульфитной варки сосны был испытан в производственных условиях. Первую ступень вели с бисульфит-сульфитным раствором при температуре 125°С, вторую — с 3%-ным водным раствором SO<sub>2</sub> при 135—140°С. Количество непровара было небольшим, а смолистость небеленой целлюлозы не превышала 2,2%, несмотря на то, что в исходной сосновой древесине содержание смолы доходило до 8—9%. При переработке на бумагу смоляные затруднения не возникали. В 1947 г. эти исследования были продолжены, причем был разработан вариант двухступенчатого процесса с предварительной пропиткой сосновой щепы холодным раствором бисульфита натрия, содержащим 3% SO<sub>2</sub>; вторую ступень проводили с 5%-ным раствором SO<sub>2</sub> по обычному графику сульфитной варки.

Бисульфитно-сульфитный способ варки практически используется на нескольких шведских предприятиях под названием «способа Стура Коппарберг» [81]. По этому способу варят сосну и ель водного сплава, пропитанную танинами, которая плохо поддается обычной сульфитной варке.

Примером может служить завод, оборудованный котлами объемом 150 м<sup>3</sup>, облицованными угольными плитками на за-

мазке типа асплит, и биметаллическими котлами объемом 215 м<sup>3</sup>. После загрузки щепы производится эвакуация воздуха из котла с помощью вакуум-насоса с целью ускорения пропитки. Для первой ступени варки используется бисульфитная варочная кислота на натриевом основании с рН 5, содержащая 3—3,5% всего SO<sub>2</sub> и нагретая до 70 °С в системе регенерации; кислота на 50% состоит из отработанного щелока, оттягиваемого из котла после первой ступени варки. Заварка без промежуточной стоянки до конечной температуры 140 °С продолжается около 3 ч и варка в первой ступени — 2,5 ч. После этого из котла оттягивается 50% жидкости в бак обратного щелока и в котел выпускается около 60 кг/т целлюлозы жидкой SO<sub>2</sub>, полученной в системе регенерации по методу Сомера (см. главу 6). В котле образуется сульфитная кислота, содержащая 4,5—5% всего SO<sub>2</sub> и 1% связанного SO<sub>2</sub>. Температуру быстро поднимают до 135—137 °С и продолжают варку во второй ступени еще 2 ч. Далее производятся спуск давления до 0,2 МПа (2 кгс/см<sup>2</sup>) и выдувка массы в выдувной резервуар вместимостью 1700 м<sup>3</sup> (один на девять котлов).

На рис. 204 воспроизведен температурный график варки (кривая 1). Чистое время варки (без конечной сдувки) составляет 10 ч, общий оборот котла — 15 ч. Выход небеленой целлюлозы из древесины — около 50%. Расход соснового баланса составляет 4,5 м<sup>3</sup>, серы — 70 кг и кальцинированной соды — 120 кг (по варке) на 1 т воздушносухой целлюлозы.

Целлюлоза после промывки подвергается обессмоливанию обработкой едким натром; расход его составляет 10 кг NaOH на 1 т целлюлозы. Смолисть снижается с 4 до 0,5%, а белая целлюлоза содержит всего 0,05% смолы. Смоляных затруднений на заводе не наблюдается. Сосновая целлюлоза двухступенчатой варки размалывается значительно легче, чем еловая сульфитная, и легче отбеливается, но обладает несколько худшей способностью к водоотдаче [82].

Бисульфитно-сульфитная варка с успехом может быть осуществлена с кислотой на магниевом основании. На рис. 205, а показан график такой варки на одном из американских заводов [74, с. 318]. На первой ступени применяется раствор бисульфита с рН 5,5 и содержанием 4% SO<sub>2</sub>. Для поддержания

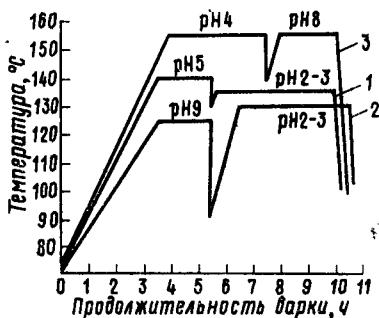


Рис. 204. Температурные графики двухступенчатых варок:

1 — бисульфитно-сульфитной с кислотой на натриевом основании (завод «Скутшер»); 2 — моносльфитно-сульфитной на натриево-кальциевом основании (завод «Крамфорс»); 3 — сульфитно-содовой (завод «Раума»)

постоянного рН предусмотрена возможность добавления небольших количеств гидроокиси магния непосредственно в котел через систему циркуляции. Последняя обладает большой мощностью, чтобы обеспечивать быстрое смешение с варочной жидкостью не только гидроокиси магния, но и водного раствора  $\text{SO}_2$ , вводимого на вторую ступень варки. Максимальная темпе-

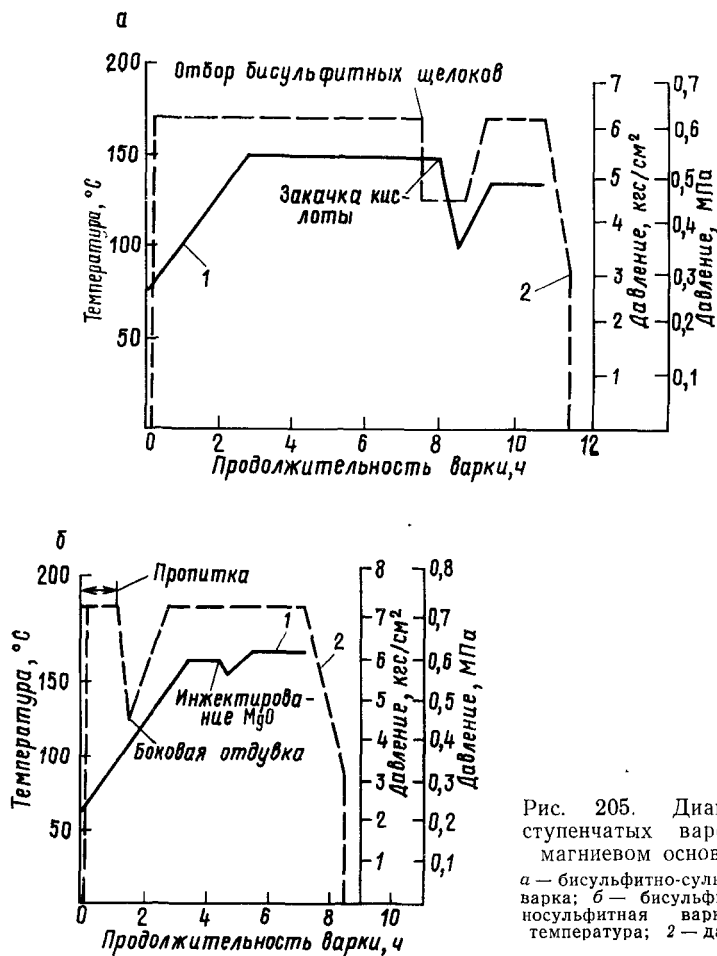


Рис. 205. Диаграммы ступенчатых варок на магниевом основании:  
 а — бисульфитно-сульфитная варка; б — бисульфитно-моносльфитная варка; 1 — температура; 2 — давление

ратура первой ступени  $150^{\circ}\text{C}$ , второй  $135^{\circ}\text{C}$ . Максимальное давление в обеих ступенях —  $590\text{ кПа}$  ( $6\text{ кгс/см}^2$ ). Продолжительность варки до начала конечной сдвух составляет  $10\text{ ч } 45\text{ мин}$ . Отработанный щелок первой ступени аккумулируется в отдельном баке и смешивается со свежей бисульфитной кислотой при следующей варке. Целлюлоза, получаемая этим способом из ели, очень легко размалывается и при размоле быстро

развивает высокую разрывную длину и сопротивление продавливанию; однако сопротивление раздиранию у нее хуже, чем у сульфитной или бисульфитной целлюлозы, полученной варкой на магниевом основании.

По двухступенчатому бисульфитно-сульфитному способу с кислотой на натриевом или магниевом основании успешно варится древесина лиственницы, как это было показано И. С. Хуторщиковым в лаборатории кафедры целлюлозно-бумажного производства ЛТА [83]. Первая ступень варки проводилась с бисульфитной кислотой, имевшей рН 4,2—4,7 и содержавшей 3,2% всего  $\text{SO}_2$ , при температуре 120°С. Для ускорения пропитки давление в парогазовом пространстве поддерживалось на уровне 0,6—0,8 МПа (6—8 кгс/см<sup>2</sup>) с помощью подачи азота из баллона. По окончании первой ступени варки половина щелока отбиралась и вместо него подавался водный раствор сернистой кислоты, содержащий 6—9%  $\text{SO}_2$ ; температура во второй ступени поднималась до 135—140°С. Общая продолжительность двухступенчатых варок лиственницы составляла 8,5—10,5 ч. Получаемая по этому методу лиственничная целлюлоза отличается легкой белимостью и может быть использована как для производства бумаги, так и для химической переработки.

Основная идея двухступенчатой бисульфитно-сульфитной варки состоит в том, чтобы, используя все преимущества, которые дает бисульфитная варка в области рН, благоприятствующей сульфонированию и препятствующей конденсации и фенолированию лигнина, в то же время избежать ее недостатка — замедления растворения лигнина во второй стадии процесса. Все же, как показывают приведенные примеры из практики, продолжительность двухступенчатой бисульфитно-сульфитной варки оказывается довольно значительной (10—11 ч).

В связи с этим представляет большой интерес разработанный И. С. Хуторщиковым [84] быстрый способ бисульфитно-сульфитной варки, с применением на первой ступени кислоты, предварительно подогретой до 120—125°С. Оказалось, что такой прием не вызывает ухудшения провара целлюлозы и дает возможность значительно сократить продолжительность варки. При содержании в кислоте первой ступени 4—5% всего  $\text{SO}_2$  и конечной температуре во второй ступени 135—140°С общая продолжительность варки составляет для лиственничной древесины 4,5—6 ч, еловой 3,5—4,5 ч, осиновой 2,5—3,5 ч.

Двухступенчатый бисульфитно-сульфитный способ варки, позволяющий успешно перерабатывать на целлюлозу любой степени провара любые древесные породы, может оказаться исключительно рациональным для древесины лиственницы, так как отработанный щелок второй ступени имеет высокую концентрацию сахаров (4—5%) за счет весьма полного гидролиза арабиногалактана.

Бисульфитно-сульфитный способ варки технически осуществим в установках непрерывного действия типа Камюр с наклонным шнековым сепаратором (см. рис. 154 в главе 6).

## 7.5.2. Моносульфитно-сульфитный способ

Моносульфитно-сульфитный способ варки был запатентован в 1882 г. англичанином Грэхемом, но практическое осуществление получил лишь недавно. Роль заключительной сульфитной стадии в этом случае чрезвычайно велика. Введение ее не только ускоряет делигнификацию, но позволяет более глубоко провести сульфонирование лигнина после того, как в предварительной моносульфитной ступени прореагирует основная масса А-групп и тем самым лигнин будет защищен от конденсации в условиях кислой варки. В связи с этим моносульфитно-сульфитный способ, как и бисульфитно-сульфитный, позволяет успешно перерабатывать на целлюлозу все хвойные породы, включая сосну и лиственницу. Моносульфитная стадия обеспечивает стабилизацию глюкоманнана, что в результате дает значительное повышение выхода целлюлозы по сравнению с выходом при сульфитном и бисульфитом способах. Благодаря высокому содержанию гемицеллюлоз моносульфитно-сульфитная целлюлоза легко размалывается, но механические свойства ее хуже, чем бисульфитной.

В табл. 72 сравниваются показатели еловых целлюлоз одинаковой степени провара, полученных различными сульфитными методами [85].

Таблица 72

Способ варки	Хлорное число	Выход целлюлозы из древесины, %		Содержание гемицеллюлоз, %		Механические свойства при степени помола 45°ШР			
		небеленой	беленой	глюкоманна	глюкуроноксилана	Продолжительность размола, мин	Разрывная длина, км	Факторы сопротивления	
								продви-ванию	раздиранию
Сульфитный	5	53	49	12	5	19	9,3	75	80
Бисульфитный	5	52	49	12	5	42	9,6	83	97
Моносульфитно-сульфитный	5	57	54	21	4	15	8,5	65	65
Моносульфитно-бисульфитный	5	57	54	21	4	24	9,2	73	77

Величина рН в моносульфитной ступени имеет важное значение, так как с увеличением щелочности начинает проявляться щелочная конденсация лигнина и, главное, щелочная деградация полисахаридов, что снижает выход. Верхним практически допустимым пределом рН в моносульфитной стадии является примерно 10—10,5. М. Г. Элиашберг и Р. Е. Смирнов [86] показали, что максимальный выход еловой целлюлозы получается



при поддержании рН раствора в первой ступени около 6,0; в этом случае повышение выхода по сравнению с выходом при сульфитной варке составляло 5,5%.

Наиболее предпочтительным буфером для моносльфитной ступени остается карбонат или бикарбонат; применение в качестве буфера едкого натра усиливает щелочную деградацию гемицеллюлоз. Повышение температуры до 140—150°С и понижение рН до 6—7 в первой стадии варки усиливает эффект предварительного сульфонирования и может быть рекомендовано при варке таких пород, как сосна и лиственница. Однако и при относительно низких температурах моносльфитной стадии (110—120°С) и даже при проведении холодной пропитки щепы моносльфитом защитный эффект этой обработки оказывается вполне достаточным.

Технология моносльфитно-сульфитной варки совершенно такая же, как и бисульфитно-сульфитной. Практически этот процесс используется пока на немногих предприятиях, но следует заметить, что любой завод, применяющий бисульфитно-сульфитный способ, без всякого труда может проводить варки и по моносльфитно-сульфитному способу. Например, шведские и канадские заводы, работающие по патенту «Стура Коппарберг», используют обе эти разновидности.

Заслуживает упоминания метод шведского завода «Крамфорс», который в первой ступени проводит варку при 125°С с раствором моносльфита натрия, имеющем рН около 9, а во второй ступени применяет обычную сульфитную варочную кислоту на кальциевом основании. Очевидно, фактически во второй ступени варка происходит с кислотой на смешанном основании (Ca+Na), что дает возможность в некоторой степени экономить на расходе моносльфита, достигая тех же результатов, что и при подаче на вторую ступень водного раствора SO<sub>2</sub>. На рис. 204 (кривая 2) изображена температурная кривая варки по способу Крамфорс: оборот котла тот же, что и при бисульфитно-сульфитном способе.

В Советском Союзе сотрудниками ВНИИБа проводились опытные заводские двухступенчатые варки по моносльфитно-сульфитному способу [87]. Первая ступень варки с моносльфитом натрия проводилась при температуре от 100 до 120°С. По окончании ее избыток раствора откачивался из котла и вместо него заливался водный раствор SO<sub>2</sub> концентрацией 6—6,5%, с которым велась вторая ступень варки при 135°С. Оборот котла в отдельных варках удалось получить равным 7 ч 40 мин, что соответствует нормальной работе на сульфитной кислоте.

По расчету, удельные расходы на 1 т воздушносухой целлюлозы высокого выхода должны составить: древесины 3,5 м<sup>3</sup>, кальцинированной соды 105 кг, серы 90 кг (по варке). При повторном использовании отработанных щелоков на первой ступени варки содержание РВ в конечном щелоке в среднем составляло 4,5%.

### 7.5.3. Другие разновидности ступенчатых сульфитных способов варки

Из других разновидностей ступенчатых способов представляют интерес прежде всего моносульфитно-бисульфитный и бисульфитно-моносульфитный способы.

Моносульфитно-бисульфитная варка представляет собой способ получения полуцеллюлоз и целлюлоз высокого выхода с хорошими бумагообразующими свойствами. Способ подробно исследовался Ю. Г. Бутко и Е. М. Макушиным [88]. Вторая ступень варки проводилась при постоянных условиях: концентрации всего  $\text{SO}_2$  4,5%, рН бисульфитного раствора 3,7—3,9, температуре 160°C, продолжительности 1 ч. В результате изучения условий варки в первой ступени было установлено, что наилучшие результаты получаются при рН 9,3, температуре 150°C, концентрации 2,1% всего  $\text{SO}_2$ . При выходе 75% достигается превышение в выходе углеводов на 4,5% по сравнению с одноступенчатой бисульфитной варкой и получаемая полуцеллюлоза имеет высокие прочностные свойства. разрывную длину 11,5 км, число двойных перегибов 1000, сопротивление продавливанию 640 кПа (6,5 кгс/см<sup>2</sup>), сопротивление раздиранию 558 мН (57 гс). При выходе 68% кривые моносульфитно-бисульфитной и одноступенчатой бисульфитной делигнификации на лигнин-углеводной диаграмме пересекаются, и, следовательно, получение целлюлоз с более низким выходом по двухступенчатому моносульфитному методу не имеет преимуществ, по сравнению с бисульфитным. В работе [88] показано также, что глюкоманнан еловой древесины в первой ступени варки стабилизируется недостаточно прочно по отношению к бисульфитной обработке во второй ступени: количество прочно стабилизированного глюкоманнана составляло от 0,5 до 2%, непрочно стабилизированного (удаляемого бисульфитом) — от 2 до 4%.

Способ моносульфитно-бисульфитной варки пока не получил практического применения, и широкого его распространения вряд ли можно ожидать.

Бисульфитно-моносульфитная варка на магниевом основании, напротив, уже давно используется в США для получения белимых целлюлоз. В сущности это вариант «магнефитной» варки (см. рис. 205, б). Первая ступень проводится с бисульфитной кислотой при рН 4—4,5 и конечной температуре 165°C; в период заварки делается жидкостная отдувка. Спустя 1—1,5 ч стоянки на конечной температуре, когда достигается выход примерно 60—65%, а рН варочной жидкости составляет около 3,5, в котел насосом высокого давления подают небольшое количество суспензии гидроокиси магния, содержащей 4—5%  $\text{MgO}$  к древесине. Котел должен быть оборудован мощной системой циркуляции для быстрого перемешивания гидроокиси с варочным щелоком. В результате рН щелока поднимается до 6—6,5, а температуру во второй стадии варки дополнительной подачей пара поднимают до 175°C и продолжают варку до желаемой степени провара. В приведенном примере (см. рис. 205, б) общая продолжительность варки при опорожнении котла выдувкой составляет 8,5 ч. Целлюлоза двухступенчатой бисульфитно-моносульфитной варки отличается легкой белимостью и высокими механическими свойствами, которые почти не снижаются в процессе отбелики.

Перспективу практического применения для получения вы-

сокосортных мягких целлюлоз, предназначенных для химической переработки, имеет двухступенчатый сульфитно-сульфитный способ варки. В этом случае в обеих ступенях процесса применяется сульфитная варочная кислота, но с различным содержанием основания и соответственно с несколько различным значением рН. Работниками ВНПОбумпрома разработан вариант сульфитно-сульфитной варки для получения ацетатной целлюлозы из еловой древесины [89]. В первой ступени применяется сульфитная кислота на натриевом основании, содержащая 6—7% всего  $\text{SO}_2$  и 0,9%  $\text{Na}_2\text{O}$ ; в течение 4 ч, с промежуточной 1,5-часовой стоянкой, температура поднимается до 140—145 °С и производится короткая (30—60 мин) стоянка на этой температуре. Затем щелок первой ступени из котла спускается и вместо него закачивается водный раствор сернистой кислоты с содержанием 10%  $\text{SO}_2$ ; температура поднимается до 148 °С и целлюлоза в котле выдерживается до заданной степени провара. Во второй ступени рН варочной жидкости близок к 1. При степени провара по перманганатному числу около 20 получаемая целлюлоза содержит 89—90%  $\alpha$ -целлюлозы и имеет вязкость 1%-ного медноаммиачного раствора 70—80 мПа·с. Этот режим двухступенчатой сульфитно-сульфитной варки оказался пригодным для получения ацетатных целлюлоз также из березовой и осиновой древесины [90].

Двухступенчатая сульфитно-сульфитная варка дает очень высокий выход РВ в отработанных щелоках.

## 7.6. КОМБИНИРОВАННЫЕ СУЛЬФИТНО-ЩЕЛОЧНЫЕ СПОСОБЫ ВАРКИ

### 7.6.1. Сульфитно-содовый и бисульфитно-сульфитно-содовый способы

В 1955 г. финский инженер Сивола взял патент на комбинированный сульфитно-щелочной способ варки, который вскоре был осуществлен на заводе «Раума», вырабатывающем облагороженные целлюлозы для химической переработки [91]. В качестве сырья используются еловые балансы и елово-сосновые лесопильные отходы, но принципиально по этому способу можно перерабатывать древесину любых пород. Варку ведут в биметаллических стационарных котлах объемом 225 м<sup>3</sup>, снабженных принудительной циркуляцией с непрямым обогревом. Для первой ступени варки используют сульфитную варочную кислоту на натриевом основании, содержащую 6—6,5% всего  $\text{SO}_2$  и 0,8—0,9%  $\text{Na}_2\text{O}$ . В течение 5 ч температура поднимается до 148—150 °С (давление 0,7 МПа, или 7 кгс/см<sup>2</sup>) и 2 ч содержимое котла выдерживают при этой температуре (см. рис. 204, кривая 3). Затем производят сдвукку избытка  $\text{SO}_2$  и отбирают из котла 25—30 м<sup>3</sup> сульфитного щелока, вместо которого закачи-

вают на вторую ступень варки карбонизированный щелок из системы регенерации, представляющий собой раствор соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Расход соды соответствует 14—15%  $\text{Na}_2\text{O}$  от исходной древесины; рН варочного раствора во второй ступени 9—10. За счет реакции  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с кислотами, содержащимися в сульфитном щелоке, образуется большое количество  $\text{CO}_2$ , который отводится из котла в особый газгольдер и используется затем для карбонизации зеленого щелока. В условиях щелочной среды иногда происходит частичная коагуляция лигносульфонатов на волокне, что вызывает потемнение целлю-

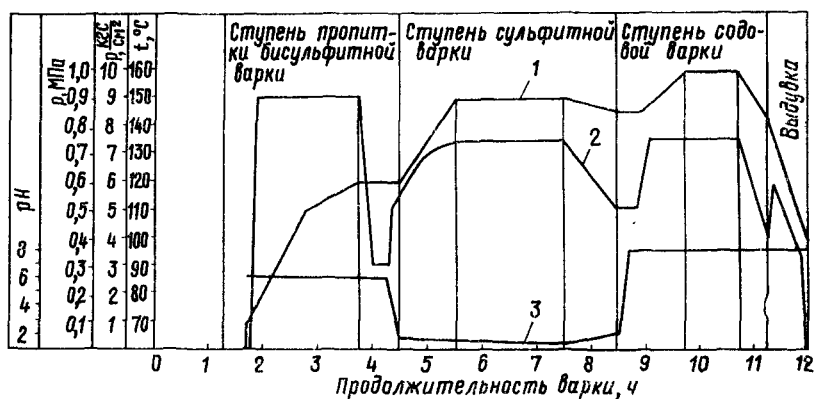


Рис. 206. График трехступенчатой варки ацетатной целлюлозы из сосновой древесины:

1 — температура; 2 — давление; 3 — рН

лозы; замечено, однако, что это потемнение не увеличивает расхода хлора на отбелку. Температуру во второй ступени быстро поднимают до  $170^\circ\text{C}$  и выдерживают ее в течение 1—1,5 ч. Далее спускают давление в котле до 0,4 МПа (4 кгс/см<sup>2</sup>) и массу выдувают в резервуар вместимостью 500 м<sup>3</sup>. Промывка целлюлозы проводится в три ступени на барабанных фильтрах давления, перед которыми установлены сучколовители. Щелок второй ступени направляют на регенерацию.

Процесс Сивола соединяет в одном котле сульфитную варку и щелочное облагораживание целлюлозы при умеренном значении рН. Во второй стадии варки делегнификация протекает в очень небольшой степени за счет растворения сульфонируемого лигнина в щелочной среде, но при этом одновременно происходит щелочная деградация и растворение гемицеллюлоз и низкомолекулярных фракций целлюлозы. В результате содержание  $\alpha$ -целлюлозы в получаемой после варки по существу облагороженной целлюлозе повышается до 93—96%.

При варке сосновой древесины сульфитную ступень заменяют двухступенчатой бисульфитно-сульфитной варкой, вводя на вторую ступень жидкую  $\text{SO}_2$ : получается трехступенчатый бисульфитно-сульфитно-содовый процесс (рис. 206).

В табл. 73 приведены показатели еловых и сосновых небеленых облагороженных целлюлоз, получаемых по двух- и трехступенчатому способам варки на заводе «Раума» [92].

Таблица 73

Показатели качества целлюлозы	№ варки				
	1	2	3		
	Число ступеней				
	три	три		две	
	Древесина				
	ели	ели	сосны	ели	сосны
Хлорное число . . . . .	3,3	3,4	3,5	4,0	6,0
Вязкость раствора целлюлозы, сПа·с . . . . .	30	6,4	6,8	4,1	3,8
Содержание $\alpha$ -целлюлозы, % . . . . .	94,6	94,5	94,5	94,5	95,0
Содержание пентозанов, % . . . . .	3,8	0,8	0,9	1,1	1,0
Растворимость в 5%-ном NaOH, % . . . . .	3,3	2,1	2,2	2,2	2,7
Растворимость в 10%-ном NaOH, % . . . . .	6,7	6,0	5,8	5,4	5,5
Растворимость в 18 %-ном NaOH, % . . . . .	5,4	3,6	3,6	2,9	2,7
Выход из древесины, % . . . . .	44,8	41,3	41,1	36,5	41,7
Непровар, % от древесины	0,8	0,4	0,2	0,4	5,6

Продолжительность трехступенчатой и двухступенчатой варок практически одинакова: в обоих случаях 8—9 ч, а полный оборот котла 11—12 ч.

### 7.6.2. Сульфитно-сульфатная варка

В лаборатории кафедры целлюлозно-бумажного производства ЛТА в 1958—1965 гг. разработан двухступенчатый сульфитно-сульфатный способ варки [93], при котором первая ступень проводится с сульфитной кислотой на натриевом основании, а вторая — с сульфатным зеленым (содержащим  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{S}$ ) или белым (содержащим NaOH и  $\text{Na}_2\text{S}$ ) щелоком. По этому способу могут перерабатываться любые древесные породы; из еловой древесины, например, получается облагороженная целлюлоза с выходом 37—39%, содержащая 95—97%  $\alpha$ -целлюлозы и не более 2,3—2,8% пентозанов. После отбелики такая целлюлоза может служить полуфабрикатом для производства вискозного кордного и ацетатного волокна.

Повышение содержания натриевого основания в кислоте первой ступени ведет к повышению выхода, вязкости и механической прочности целлюлозы, а также содержания в ней пентозанов. При получении вискозной облагороженной целлюлозы оптимальным содержанием основания в кислоте можно считать 0,8%  $\text{Na}_2\text{O}$  при крепости кислоты 8% всего  $\text{SO}_2$ . Расход щелочи зеленого щелока во второй ступени можно снизить до 15%  $\text{Na}_2\text{O}$ , если по

окончании первой ступени отбирать весь свободно стекающий сульфитный щелок (примерно  $\frac{2}{3}$  общего количества). При оставлении в котле большого количества сульфитного щелока (более 2,5 л на 1 кг исходной древесины) приходится увеличивать расход щелочи с зеленым щелоком на второй ступени до 25%  $\text{Na}_2\text{O}$  или заменять его белым щелоком, содержащим не менее 15%  $\text{Na}_2\text{O}$ , для того, чтобы поддерживать рН во время щелочной стадии варки не ниже 10,5. В противном случае замечается понижение степени провара и потемнение целлюлозы вследствие обратного осаждения на волокне лигно-сульфонатов, перешедших из сульфитного щелока [94]. При получении облагороженной целлюлозы, предназначенной для ацетилирования, наиболее предпочтительной температурой щелочной обработки во второй ступени является  $140^\circ\text{C}$ , при получении вискозной целлюлозы температура может быть выше — около  $160^\circ\text{C}$  [95]. Сульфитно-сульфатная целлюлоза поддается отбелке так же легко, как и сульфитная целлюлоза [96]. По своим показателям белая сульфит-сульфатная целлюлоза вполне пригодна для переработки на вискозный корд и ацетаты.

Г. С. Косая [97] разработала другой вариант сульфитно-сульфатного процесса, при котором в первой ступени используется сульфитная варочная кислота на сульфате натрия, а во второй — сульфатный белый щелок. В отличие от способов Раума и ЛТА, первая ступень варки проводится при относительно низкой температуре ( $120\text{--}125^\circ\text{C}$ ) и до неглубокой степени провара, а после второй ступени варки с расходом щелочи  $18\text{--}22\%$   $\text{Na}_2\text{O}$  от древесины получается мягкая облагороженная целлюлоза с содержанием  $95\text{--}97\%$   $\alpha$ -целлюлозы. Выход ее, однако, несколько ниже, чем в способе ЛТА.

Аналогичное предложение на способ сульфитно-сульфатной варки было сделано Рихтером (США).

### 7.6.3. Другие разновидности комбинированных способов

Кроме описанных сульфитно-щелочных способов варки, предназначенных в основном для получения облагороженных целлюлоз для химической переработки, надо упомянуть еще о бисульфитно-содовом способе, который дает возможность получать из хвойных пород прочную целлюлозу высокого выхода с относительно высоким содержанием гемицеллюлоз, предназначенную для бумажного производства.

Иоргенсен [98] при бисульфитно-содовой варке еловой древесины в первой ступени использовал раствор бисульфита натрия при рН 4,0, содержащий 4% всего  $\text{SO}_2$  (температура до  $155^\circ\text{C}$ ), а во второй ступени содовый раствор, содержащий 12,5%  $\text{Na}_2\text{O}$  к древесине (варка при  $170^\circ\text{C}$  в течение 1—3 ч). При увеличении степени провара удавалось получать целлюлозу с небольшим содержанием гемицеллюлоз, однако это связано со значительной потерей выхода. Практического применения бисульфитно-содовый способ пока не нашел.

Из других возможностей комбинированной варки стоит указать на способ натронно-сульфитной варки, в котором на первой ступени используется раствор едкого натра, а на второй — сульфитная кислота. При подборе соответствующих условий варки в обеих ступенях такой процесс может явиться одним из методов варки смолистых хвойных пород с целью получения целлюлоз с повышенным выходом для бумажного производства [99].

Наилучшие результаты достигаются при проведении в первой ступени варки горячей пропитки щепы под давлением и при температуре  $50\text{--}70^\circ\text{C}$  в течение  $30\text{--}60$  мин раствором едкого натра концентрацией  $10\text{--}30$  г/л, с последующим введением на вторую ступень концентрированного водного раствора  $\text{SO}_2$  с расчетом получения сульфитной кислоты нормального состава для варки по обычному графику. За счет деацетилирования и стабилизации глюкоманнана в результате щелочной обработки выход целлюлозы из еловой древесины возрастает на  $6\text{--}7\%$  по сравнению с сульфитной варкой [92].

Предложено также при предварительной щелочной пропитке добавлять формальдегид в количестве  $0,5\text{--}2\%$  от древесины (так называемый способ

АФС) с целью устранения затруднений, вызываемых присутствием фенолов в хвойной древесине. Получаемые после сульфитной варки целлюлозы отличаются в этом случае низкой смолистостью, повышенной белизной и хорошей размалываемостью; они особенно пригодны для производства жиронепроницаемых бумаг [100]. Выход разделяющейся на волокна натронно-сульфитной целлюлозы из еловой древесины повышается при этом до 64%, причем добавка 1% формальдегида при щелочной пропитке способствует повышению выхода на 2% [101].

## 7.7. СОПОСТАВЛЕНИЕ РАЗНОВИДНОСТЕЙ СУЛЬФИТНЫХ СПОСОБОВ ВАРКИ

### 7.7.1. Свойства целлюлоз

Рюдхольм [7, с. 1156] произвел сопоставление химического состава и химических свойств еловых целлюлоз разного выхода, полученных различными сульфитными способами варки —

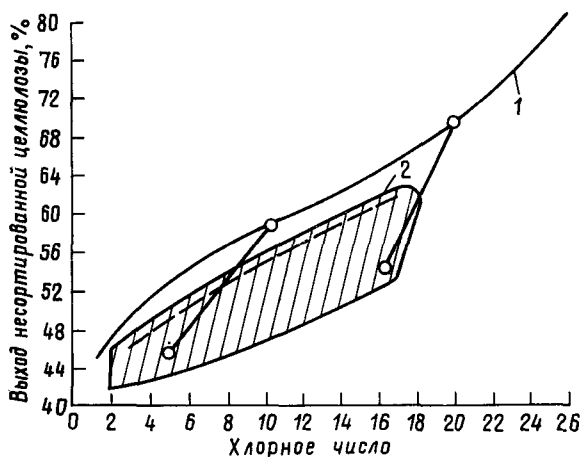


Рис. 207. Зависимость выхода еловой целлюлозы от степени ее провара (хлорного числа) при сульфитной и бисульфитной варке с последующей содовой обработкой:

1 — сульфитная и бисульфитная варка; 2 — сульфатная варка

одноступенчатыми и двухступенчатыми (табл. 74). Эти данные подтверждают, что при варке хвойных пород бисульфитный способ не дает преимуществ по выходу целлюлозы по сравнению с сульфитным и что углеводный состав бисульфитных и сульфитных целлюлоз практически одинаков, а способность к размолу бисульфитных целлюлоз даже несколько хуже, но механическая прочность значительно лучше, чем у сульфитных. Целлюлозы моносльфитной варки имеют при одинаковой степени

провара более высокий выход (или при одинаковом выходе содержат меньше лигнина), за счет стабилизации глюкоманнана, легко размалываются, но по прочностным свойствам значительно уступают бисульфитным и несколько уступают сульфитным целлюлозам. Моносульфитно-бисульфитные целлюлозы в области выходов 60—70% имеют тот же углеводный состав, что и моносульфитно-сульфитные целлюлозы, но механические свойства их заметно лучше, а по разрывной длине они приближаются к бисульфитным. Бисульфитно-содовый и, в особенности, сульфитно-содовый способы варки дают возможность получать целлюлозу при выходе 45% от древесины значительно более химически чистую и полнее освобожденную от глюкоманнана, чем при сульфитном способе варки.

Таблица 74

Способ варки	Выход целлюлозы, % от древесины	Химический состав еловой целлюлозы, %				Механические свойства целлюлозы при 45° ШР		
		Лигнин	Клетчатка	Глюкоманнан	Глюкуроноксилян	Продолжительность размола, мин	Разрывная длина, км	Фактор сопротивления раздиранию
Сульфитный	85	25	50	19	6	50	6,2	60
	75	22	56	16	6	35	7,5	60
	70	20	60	15	5	30	8,5	60
	65	17	65	13	5	25	9,3	60
	60	12	71	12	5	20	9,8	63
	55	6	77	11	6	20	9,5	70
	60	3	84	8	5	23	9,4	75
	45	1	90	6	3	40	6,0	50
Бисульфитный	90	28	47	18	8	36	2,8	43
	85	27	50	15	7	79	5,9	59
	80	25	54	15	6	65	7,9	62
	75	22	58	14	6	45	9,8	70
	70	20	61	14	5	40	10,0	70
	65	17	65	13	5	28	10,9	72
	60	12	71	12	5	25	11,0	75
	55	6	77	11	6	22	10,7	85
50	3	84	8	5	25	9,5	95	
Моносульфитно-сульфитный	70	16	60	19	5	20	8,0	55
	65	13	65	17	5	16	8,2	60
	60	8	71	16	5	15	8,5	65
Моносульфитно-бисульфитный	70	16	60	19	5	30	10,0	60
	65	13	65	17	5	25	9,9	60
	60	8	71	16	5	20	9,7	63
Сульфитно-содовый Бисульфитно-содовый	45	3	92	2	3	70	8,0	140
	55	10	81	5	4	47	10,3	96
	45	2	90	4	3	56	8,8	133



В отношении влияния, которое оказывает содовая обработка на выход и степень делигнификации сульфитных и бисульфитных целлюлоз, любопытную диаграмму приводит Йоргенсен (рис. 207) [98]: заштрихованная площадь указывает область, в которую спускаются со своей кривой выхода сульфитной и бисульфитной целлюлозы после содовой варки в зависимости от ее условий.

В той же работе [98] сопоставлены содержание лигнина и углеводный состав еловых целлюлоз одного и того же выхода, полученных различными модификациями сульфитных способов варки (табл. 75).

Как видно из данных табл. 75, между сульфитной и бисульфитной целлюлозами одинакового выхода практически нет разницы в химическом составе. Бисульфитно-содовый способ характеризуется заметно худшей избирательностью делигнификации за счет деградации углеводов во время щелочной стадии, но зато содержание чистой клетчатки в получаемой целлюлозе возрастает. В еще большей степени это относится к трехступенча-

Таблица 75

Способ варки	Выход целлюлозы из древесины, %	Хлорное число	Относительный углеводный состав целлюлозы, %			Потеря глюкозы по сравнению с клетчаткой
			Глюкоза	Манноза	Ксилоза	
Сульфитный . . . . .	73,7	22,5	79,5	14,0	6,5	+2,3
Бисульфитный . . . . .	74,9	24,0	81,1	13,3	5,6	+4,2
Сульфитный . . . . .	60,4	12,0	85,8	9,3	4,9	+1,8
Бисульфитный . . . . .	63,8	13,4	81,9	11,4	6,7	+0,8
Бисульфитно-содовый . . . . .	60,9	15,1	84,7	8,8	4,5	-4,2
Бисульфитно-сульфитно-содовый . . . . .	59,2	18,0	89,7	6,3	4,0	-6,3
Сульфитный . . . . .	52,1	2,3	85,2	9,8	5,0	-1,4
Бисульфитный . . . . .	54,9	6,2	87,4	7,8	4,8	+1,8
Бисульфитно-содовый . . . . .	51,9	11,9	88,0	7,4	4,6	-13,0
Бисульфитно-сульфитно-содовый . . . . .	49,6	2,2	90,6	5,8	3,3	+1,0
Сульфитный . . . . .	47,2	1,6	90,2	5,4	4,4	-2,8
Бисульфитно-содовый . . . . .	47,7	5,4	90,0	5,6	4,4	-8,9
Бисульфитно-сульфитно-содовый . . . . .	47,6	2,3	92,2	3,8	4,0	+0,6

тому бисульфитно-сульфитно-содовому методу. При варке до выходов ниже 50% разница в углеводном составе сульфитной и сульфитно-щелочной целлюлоз практически сглаживается, но избирательность сульфитной варки остается лучшей.

### 7.7.2. Область применения различных способов варки и технико-экономические показатели

В табл. 76 кратко подытожены производственные возможности различных сульфитных способов получения целлюлозы и полуцеллюлозы. В отношении получения целлюлозы любой степени провара наиболее широкие возможности сохраняют обычный сульфитный и бисульфитный способы. Однако по бисульфитному способу затруднено получение мягких целлюлоз глубокой степени провара и, в особенности, целлюлоз для химической переработки, а по сульфитному способу трудно получить полуцеллюлозу с выходом более 65%. В отношении применимости для варки любых древесных пород на первое место надлежит поставить бисульфитно-сульфитный способ, на второе — моноссульфитно-сульфитный и, возможно, наравне с ним одноступенчатый бисульфитный.

Сопоставление различных модификаций сульфитных способов варки по технико-экономическим показателям весьма затруднительно прежде всего потому, что они в большей степени зависят от условий проведения процесса, чем от типа процесса.

К числу важнейших технико-экономических показателей относятся удельные расходы древесины, серы, основания и пара на 1 т целлюлозы. Удельный расход древесины может быть определен по формуле, приведенной в главе 6. Расход серы и основания (кг/т в. с. целлюлозы) для случая одноступенчатой бисульфитной или моноссульфитной варки рассчитать довольно просто:

$$N = \frac{cV - c_1V_1 - N_1}{b} \cdot 88,$$

где  $V$  и  $V_1$  — объемы залитого варочного и оттянутого из котла щелоков соответственно, м<sup>3</sup>/т абсолютно сухой древесины;  $c$  и  $c_1$  — концентрация серы (основания) в этих щелоках, г/л;  $N_1$  — количество серы, уходящей из котла со сдвухами (только для бисульфитной варки), кг/т абсолютно сухой древесины;  $b$  — выход целлюлозы из древесины, %.

В случае двух- или трехступенчатой варки в это выражение нужно внести дополнительные члены, учитывающие расход серы и основания на вторую и третью ступени и возможный возврат химикалий в систему регенерации варочного отдела.

Очевидно, что проведение двух- и трехступенчатых варок связано с большим расходом химикатов; в особенности большой расход основания требуют сульфитно-щелочные варки.

Таблица 76

Способ варки	Вид основания	Выход полуфабриката из древесины, %	Используемые древесные породы	Вид и назначение полуфабриката	Основные преимущества	Основные недостатки
Сульфитный	Ca, Mg, Na, NH <sub>4</sub>	44—65	Ель, пихта, лиственные	Полуцеллюлоза, целлюлоза всех степеней провара для бумаг, мягкая целлюлоза для химической переработки	Светлый цвет полуфабриката	Невозможность варки сосны и лиственницы
Бисульфитный	Mg, Na	50—70	Практически все	Полуцеллюлоза, целлюлоза высокого выхода, жесткая и среднежесткая целлюлоза для бумаг	Разделение на волокна без размола при высоком выходе	Низкий выход РВ в отработанном щелоке
Моносульфитный	Na, NH <sub>4</sub>	60—80	Лиственные	Полуцеллюлоза для картона, целлюлоза высокого выхода для отбелки	Высокая прочность на плоскостное сжатие	Невозможность использования хвойных пород
Бисульфитно-сульфитный	Na, Mg	45—60	Все без исключения	Целлюлоза высокого выхода, целлюлоза всех степеней провара для бумаг, целлюлоза для химической переработки	Возможность успешной варки сосны и лиственницы	Усложнение технологии
Моносульфитно-сульфитный	Na, NH <sub>4</sub>	50—60	Практически все	Целлюлоза высокого выхода, целлюлоза всех степеней провара для бумаг	То же	То же
Бисульфитно-моносульфитный	Mg, Na	50—60	Практически все	Целлюлоза высокого выхода, жесткая и среднежесткая целлюлоза для бумаг	Повышенный выход	Низкий выход РВ в щелоке, повышенный расход основания

Способ варки	Вид основания	Выход полуфабриката из древесины, %	Используемые древесные породы	Вид и назначение полуфабриката	Основные преимущества	Основные недостатки
Моносulфитно-бисульфитный	Na, NH <sub>4</sub>	65—80	Практически все	Полуцеллюлоза, целлюлоза высокого выхода	Повышенный выход	Повышенный расход основания
Сульфитно-сульфитный	Na, NH <sub>4</sub>	30—40	Ель, лиственные	Целлюлоза для химической переработки	Высокий выход РВ в щелоке	Низкий выход целлюлозы
Сульфитно-содовый	Na	35—45	Хвойные (принципиально все породы)	Облагороженная целлюлоза для химической переработки	Высокое содержание α-целлюлозы	Сложность регенерации щелоков, невозможность использования РВ в щелоке
Бисульфитно-сульфитно-содовый	Na	35—40	Сосна (принципиально все породы)	То же	То же	То же
Бисульфитно-содовый	Na	40—50	Хвойные	Целлюлоза среднежесткая и мягкая для бумаги и для химической переработки	Повышенный выход	»
Сульфитно-сульфатный (метод ЛТА)	Na	35—40	Хвойные (принципиально все породы)	Облагороженная целлюлоза для химической переработки	Регенерация щелоков по обычному сульфатному методу	Высокий расход основания

Регенерация серы и основания из отработанных щелоков является совершенно обязательной при осуществлении всех современных модификаций сульфитных способов варки.

Что касается расхода пара, то для двух- и трехступенчатых способов он, разумеется, больше, чем для одноступенчатых, так как дополнительные тепловые затраты вызывают нагрев растворов второй ступени, а иногда и конечная температура варки во второй ступени бывает более высокой, чем в первой. Но вместе с тем возможны случаи, когда применение варки при невысоком жидкостном модуле, использование тепла оттяжек щелока и другие мероприятия могут существенно сократить расход тепла и сделать двухступенчатый процесс сопоставимым по этому показателю с одноступенчатым.

Таблица 77

Наименование показателей	Способы варки			
	сульфитный	бисульфитный	бисульфитно-сульфитный	бисульфитно-моносульфитный
Выход целлюлозы, % от древесины	48	54	54	55
Удельный расход балансов, м <sup>3</sup> на 1 т воздушносухой целлюлозы . . .	4,6	4,1	4,1	4,1
Расход варочной кислоты, м <sup>3</sup> /т абс. сухой древесины . . . . .	3,5	3,5	3,5	3,5
Объем оттягиваемой кислоты, м <sup>3</sup> /т абс. сухой древесины . . . . .	1,0	1,0	1,0	1,0
Концентрация в варочной кислоте, %:				
всего SO <sub>2</sub> . . . . .	6,0	4,0	4,0	4,0
MgO . . . . .	0,63	1,26	1,26	1,26
Концентрация в оттягиваемой жидкости, %:				
всего SO <sub>2</sub> . . . . .	3,0	3,0	3,0	3,0
MgO . . . . .	0,5	0,9	0,9	0,9
Количество SO <sub>2</sub> , уходящего из котла со сдвухами, кг/т абс. сухой древесины . . . . .	90	15	70	10
Количество химикатов, вводимых на вторую ступень варки, кг/т абс. сух. древесины:				
жидкая SO <sub>2</sub> . . . . .	—	—	60	—
MgO (в виде гидрата окиси) . . .	—	—	—	45
Удельный расход химикатов по варке, кг/т воздушносухой целлюлозы:				
серы . . . . .	83	78	82	80
окиси магния . . . . .	31	57	57	128
Расход пара, т/т целлюлозы . . . .	1,6	1,6	1,4	1,8
Выход целлюлозы из 1 м <sup>3</sup> котла, кг воздушносухой . . . . .	98	110	110	112
Оборот котла, ч. . . . .	9	8	12	10,5
Производительность 1 м <sup>3</sup> котла, кг/сутки . . . . .	262	330	220	256

Для примера в табл. 77 сопоставлены расчетные технико-экономические показатели при получении из еловой древесины белой целлюлозы для бумажного производства при варке на магниевом основании четырьмя способами в котлах периодического действия

#### Список литературы

1 Hart J. S., Strapp R. K., Ross J. H. High yield sulphite pulping with a soluble base — "Pulp and Paper Mag of Canada", 1954, v 55, No 10, p 114—123

2 Парфенова А. И., Элиашберг М. Г. Растворение твердых лигносульфоновых кислот и их солей — «Сборник трудов ВНИИБ», 1957, вып 53, с 25—44

3 Annergren G. E., Rydholm S. A. On the stabilization of glucomannan in the pulping process — "Svensk Papperstidning", 1960, v 63, No 18, p 591—601, 1959, v 62, No 20, p 737—747

4 Розенбергер А. Н., Непенин Ю. Н. Влияние pH при сульфитной делигнификации еловой и березовой древесины на выходы волокнистых полуфабрикатов — «Бумажная промышленность», 1971, т 46, № 4, с 3—4

5 Розенбергер Н. А. Исследование процессов сульфитной варки целлюлозы и полуцеллюлозы при различных значениях pH — «Труды ВНИИБ», 1950, вып 50, с 3—36

6 Майорова Л. П., Непенин Ю. Н., Жалина В. А. Делигнификация березовой древесины по бисульфитному, нейтрально-сульфитному и сульфитно-щелочному способам — «Бумажная промышленность», 1974, т 49, № 11, с 10—11

7 Rydholm S. A. Pulping processes Interscience Publishers N Y — London — Sydney, 1965, p 439—576

8 Lengyel P., Morvay S. Chemie und Technologie der Zellstoff — Herstellung Akademiai Kiado, Budapest, 1973, 579 s

9 Hall L., Stokman L. Sulfitkokning vid olika aciditet — "Svensk Papperstidning", 1958, v 61, No 20, p 871—880

10 Элиашберг М. Г., Парфенова А. И., Тихомирова Е. В. Новые данные по теории сульфитной варки целлюлозы и их значение для практики — «Бумажная промышленность», 1955, т 30, № 10, с 5—7

11 Stockman L. Fortschritte in der schwedischen Sulfitzellstoff — Forschung — "Das Papier", 1960, B 14, Heft 8, s 85—91

12 Полузаводские варки древесины с водными растворами SO<sub>2</sub> без применения оснований — «Бумажная промышленность», т 43, 1968, № 2, с 7—8  
Авт В М Никитин, А В Никитин, Э И Чупка, Л Л Митрофанова, А А Выродов, Н М Зотов

13 Никитин А. В., Хуторщиков И. С., Черномордик Р. Б. Выработка целлюлозы из древесины осины для производства вискозного волокна — «Рефинформ Целлюлоза, бумага и картон», 1971, № 14, с 6—7

14 Hartler N., Bonstrom P., Stokman L. Sulphite cooking with solutions of sulphur dioxide — "Svensk Papperstidning", 1961, v 64, No 19, p 699—712

15 Wells F. L., Herdle L. E., Walker A. Rapidsulphite pulping in concentrated sulphur dioxide solutions — "Pulp and Paper Mag of Canada", 1969, v 70, No 5, p 35—37

16 Schorning P. Untersuchungen über den basenlosen Sulfitaufschluss von Holzern — "Faserforschung und Textiltechnik", 1957, B 8, Nr 12, S 487—494

17 Элиашберг М. Г., Парфенова А. И., Примаков С. Ф. Делигнификация древесины растворами SO<sub>2</sub>, не содержащими бисульфита — «Научные труды ЛТА», 1960, вып 91 (часть 2), с 235—246

18 Примаков С. Ф. Делигнификация разных пород древесины водно-спиртовыми растворами SO<sub>2</sub>. — «Труды ВНИИБ», 1961, вып 47, с 69—75.

19 Непенин Ю. Н. Сульфитная варка с варочной кислотой, содержащей сульфат натрия — «Бумажная промышленность», 1951, с 26, № 2, с 6—11

20 **Eriksson I., Stokman L.** Sulphite cooking with sodium sulphate and sulphur dioxide — "Svensk Papperstidning", 1958, v 61, No 17, p 545—557

21 **Непенин Ю. Н.** Технологические особенности варки с сульфитной кислотой на сульфате натрия — «Бумажная промышленность», 1951, т 26, № 4, с 13—19

22 **Непенин Ю. Н.** Сравнительные варки с кислотой на сульфате натрия и на кальциевом основании — «Бумажная промышленность», 1957, т 32, № 7, с 5—8

23 **Richter G. A.** Acid pulping with sodium sulphite liquors — "Tappi", 1953, v 36, No 5, p 228—233

24 **Непенин Ю. Н., Буевская А. Д., Писаревская Н. А.** Сульфитная варка с кислотой, содержащей астраханит — «Лесной журнал», 1964, т 7, № 3, с 138—143

25 **Ross J. H., Hart J. S., Strapp R. K.** Discussion of a basic reaction in pulping — "Pulp and Paper Mag of Canada", 1958, v 52, No 10, p 116—123

26 **Hart J. S., Woods J. M.** The influence of yield on pulp qualities — "Pulp and Paper Mag of Canada", 1955, v 56, No 9, p 95—101

27 **Tomlinson G. H., Tomlinson G. H. II, Bryce J. R. G.** The Magnefite process — a new pulping method — "Pulp and Paper Mag of Canada", 1958, v 59, No 6, p 247—252

28 **Бутко Ю. Г.** Разложение варочных растворов в процессе получения целлюлозы сульфитными способами Автореферат диссертации на соиск ученой степени д-ра техн наук Л, 1974 (ЛТИ ЦБП)

29 **Галева Н. А.** Производство полуцеллюлозы и целлюлозы высокого выхода М, 1970 318 с

30 **Писаревская Е. А.** Поведение углеводов при бисульфитной варке целлюлозы Автореферат диссертации на соиск ученой степени канд техн наук Л, 1975 (ЛТА им С М Кирова)

31 **Yean W. Q., Ross J. H., Vroom K. E.** Sulphite pulping a fundamental investigation of the influence of liquor composition and temperature on the rate of solution of wood material — "Pulp and Paper Mag of Canada", 1957, v 58, No 7, p 197—209

32 **Розенбергер Н. А., Напханенко З. С.** О кинетике бисульфитной делигнификации еловой древесины — «Бумажная промышленность», 1967, т 42, № 6, с 3—5

33 **Розенбергер А. Н., Непенин Ю. Н.** Сравнительное изучение сульфитной делигнификации еловой и березовой древесины — В кн Материалы научно-технической конференции 1971 года ХТФ ЛТА Л, 1971, с 93—95

34 **Dorland B. M., Leask B. A. and Mc. Kinney J. W.** Pulp production with sodium bisulphite — "Pulp and Paper Mag of Canada", 1958, v 59, No 6, p 236—246

35 **Непенин Ю. Н.** Перспективы развития производства бисульфитной целлюлозы — «Бумажная промышленность», 1972, т 47, № 1, 6—8

36 **Giertz H. W.** Starke Sulfitzellstoffe in hoher Ausbeute — "Das Papier", 1959, B 13, Nr 9/10, S 185—190

37 **Jaume G., Broschinski L. and Matzke W.** Hochausbeute — Zellstoffe aus Fichtenholz durch Schnellaufschluss mit Magnesiumbisulfid — "Das Papier", 1964, B 18, S 308—314

38 **Fellegi J., Janči J.** Možnosti výroby natriumbisulfitovej polobuničiny a vysokovyt'azkovej buničiny z ihličnácov — "Papir a celuloza", 1960, S 15, No 3, s 50—53

39 **Пелевин Ю. А., Бутко Ю. Г.** Производство полуцеллюлозы М, 1966, 85 с

40 **Jensen W., Alm A., Virkola N. E.** Bisulphite pulping with saw — waste chips — "Papperi ja Puu", 1963, v 45, No 10, p 521—528

41 **Бобров А. И., Турбанова А. Д., Брежнева Р. Т.** Использование лиственной древесины, частично поврежденной гнилью, для производства целлюлозы по бисульфитному способу — «Сборник трудов ЦНИИБ», 1967, вып 2, с 154—176

- 42 Меншуткина А. И., Непенин Ю. Н. Кинетика бисульфитной варки сосновых опилок — «Химия древесины» (Рига), 1974, № 2, с 20—25
- 43 Бобров А. И., Мутовина М. Г. Исследование процесса бисульфитной варки древесины лиственницы — «Сборник трудов ЦНИИБ», 1968, вып 3, с 48—64
- 44 Мутовина М. Г., Бобров А. И. Исследование изменения состава бисульфитного раствора в процессе варки древесины лиственницы — «Сборник трудов ЦНИИБ», 1970, вып 5, с 55—85
- 45 Коссой А. С. Использование лиственной древесины в целлюлозно бумажной промышленности М., 1967, с 200—245
- 46 Бобров А. И., Турбанова А. Д. Получение целлюлозы из лиственной древесины бисульфитным способом — «Сборник трудов ЦНИИБ», 1966, вып 1, с 11—25
- 47 Бобров А. И., Спиридова А. Г. Варка древесины ели с бисульфитом магния в паровой фазе — «Научно-техническая информация» (ЦИНТИ бумдревпрома), 1961, № 6, с 37—42
- 48 Wilson J. W., O'Meara D. Magnetite "vapour phase" pulping — "Pulp and Paper Mag of Canada", 1960, v 61, No 4, p 259—262
- 49 Боярская Р. К., Аракин И. Е., Цыпкина М. Н. Теоретическое обоснование комбинирования производства бисульфитной и сульфитной целлюлозы — «Cellulose Chemistry and Technology», 1972, v 6, № 6, p 609—615
- 50 Бутко Ю. Г. и Пелевин Ю. А. Современные методы приготовления сульфитных варочных растворов М., 1970 302 с
- 51 Welch L. T., Scheridan T. G., Tomlinson II G. H. Mill run for new process — "Pulp and Paper International", 1959, v 1, No 5, p 43—48
- 52 Krueger W. W. Magnetite boosts yield in U S A Mill — "Pulp and Paper International", 1962, v 4, No 2, p 22—23
- 53 Eyken H. K. Continuous magnetite for newsprint — "Pulp and Paper Mag of Canada", 1964, v 65, No 9, p 103—117
- 54 Annergren G., Backlund A. Practical continuous sulphite cooking — "Pulp and Paper", 1966, v 40, No 6, p 37
- 55 Rydholm S. A. Continuous pulping processes (12 lectures) N—Y, TAPPI (Special technical association publication, stap No 7), 1970, 196 pp
- 56 Влияние инактивирующих обработок на бисульфитную и нейтрально-сульфитную варку древесины березы — «Бумажная промышленность», 1975, т 50, № 4, с 8—9 Авт Л П Майорова, Ю Н Непенин, Т А Кузнецова, В А Жалина
- 57 Розенбергер Н. А., Налханенко З. С., Карпова Е. В. О некоторых особенностях химического процесса моносльфитной варки древесины — «Научные труды ВНИИБ», 1957, вып 42, с 15—28
- 58 Розенбергер Н. А. Исследование процессов сульфитной варки целлюлозы и полцеллюлозы при различных рН Диссертация на соиск ученой степени д-ра техн наук Л., 1965 (ЛТА им С М Кирова)
- 59 Богомолов Б. Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений М., 1973 356 с
- 60 Gierer I. The reactions of lignin during pulping — "Svensk Papperstidning", 1970, v 73, No 18, p 571—596
- 61 Галеева Н. А., Непенин Н. Н. К вопросу о теории нейтральной сульфитной варки лиственной древесины — «Труды Ленинградского технологического института», 1958, вып 5, с 48—53
- 62 Mc-Govern J. N., Evert J. N., Chidester G. H. Absorption of chemicals from Neutral sodium sulphite liquor by sweetgum chips — "Paper Trade Journal", 1941, v 113, No 23, p 27—30
- 63 Галеева Н. А., Непенин Н. Н. Делигнификация древесины и образование различных соединений серы в процессе нейтральной сульфитной варки — «Труды Ленинградского технологического института», 1959, вып 7, с 32—40
- 64 Iwanow I. Das Halbzellstoffablaugenproblem unter besonderen Berücksichtigung der Aufschlusschemikalienwiedergewinnung nach dem Karbonisierungs verfahren — "Zellstoff und Papier", 1956, B 5, Nr 9, S 193—200



- 65 **Adler E.** Formation and structure of sulphocarbonic acids — "Svensk Papperstidning", 1946, v 49, No 15, p 339—350
- 66 **Schmidt U.** Kohlenhydratsulfonsauren aus Neutralsulfitablauge — "Holzforschung", 1961, B 15, Nr 3, S 79—90
- 67 **Bray M. W.** and **Eastwood P. R.** The Neutral Sulphite Pulping Process — "Paper Trade Journal", 1930, v 90, No 25, p 57—77
- 68 **Wilder H., Han S. A.** Comparison of the kinetics of the neutral sulphite and kraft pulping process — "Tappi", 1962, v 45 No 1, p 1—9
- 69 **Mc-Govern J. N.** Developments in rapid continuous pulping — "The Paper Industry", 1955, v 37, No 6, p 536—537
- 70 **Keller E., Mc-Govern J. N.** Neutral sulphite semi chemical pulping of aspen — "Tappi", 1949, v 32, No 9, p 400—405
- 71 **Walters W. Z., May M. N.** Effect of elevated temperatures on the neutral sulphite pulping process — "Tappi", 1960, v 43, No 11, p 881—887
- 72 **Jayme G., Schwartzkopff U., Kleppe P.** Einfluss der Vorumprägung mit Dampfphasenkochung auf die Eigenschaften nach dem NSSC — Verfahren hergestellter Halbzeilstoffe — "Das Papier", 1960, B 14, Nr 5 S 186—190
- 73 **Ingruber O.** Alkalische Sulfitaufschlüsse — "Das Papier", 1970, B 24, Nr 10A, S 711—727
- 74 **Macdonald B. G., Franklin J. N.** Pulp and Paper Manufacture (2nd edit.) Volume I The pulping of wood Mc Graw Hill, New York, 1969, p 226—276
- 75 **Kesler R. B.** Corrosion of mild steel in alkaline pulping liguors II Neutral sulphite cooking liguor — "Tappi", 1958, v 41, No 3, p 102—109
- 76 **Libby C. E.** Pulp and Paper Science and Technology Volume I Pulp Mc Graw Hill, New York, 1962, p 240—316
- 77 **Орлов Г. М., Цветков И. Д.** Новости техники целлюлозно бумажного производства М., 1966 294 с
- 78 **Башмаков И. К.** Установка для непрерывной варки полуцеллюлозы — «Бумажная промышленность», 1961, т 36, № 10, с 27—28
- 79 **Brecht W., Merckens G., Tengler K.** Untersuchung der Escher Wyss-Halbzellstoffanlage — "Wochenblatt für Papierfabrikation" 1960, B 88, Nr 11/12, s 451—460
- 80 **Непенин Ю. Н.** Технология целлюлозы Т 2 Производство сульфатной целлюлозы М., 1963 936 с
- 81 **Lagergren S.** The Stora pulping process and its implications for European paper makers — "Svensk Papperstidning", 1964, B 67 No 6, p 238—243
- 82 **Soderquist R.** Tallsulfitmassa — "Paperi ja Puu", 1955, v 37, No 8 (Kongressnummer), p 301—312
- 83 **Хуторщиков И. С.** Бисульфит сульфитная варка древесины лиственницы — «Научные труды ЛТА им С М Кирова», 1971, № 143 с 32—37
- 84 **Хуторщиков И. С.** Бисульфит сульфитная варка смеси древесных пород Сибири — «Бумажная промышленность», 1970, т 45 № 12 с 10—11
- 85 **Annergren G. E., Rydholm S. A., Vardheim S.** Influence of raw material and pulping process on the chemical composition and physical properties of paper pulps — "Svensk Papperstidning", 1963, v 66, No 6, p 196—210
- 86 **Смирнов Р. Е., Элиашберг М. Г.** Влияние условий первой ступени двухступенчатой сульфитной варки на выход и качество целлюлозы — «Реф информ Целлюлоза, бумага, картон», 1973, № 9, с 9—11
- 87 **Ефремов Ю. Н., Смирнов Р. Е., Никитин Я. В.** Ступенчатые варки сульфитной целлюлозы высокого выхода — «Бумажная промышленность», 1971, т 46, № 11, с 10—12
- 88 **Бутко Ю. Г., Макушин Е. М.** Двухступенчатая варка еловой древесины — «Реф информ Целлюлоза, бумага и картон», 1970, № 4, с 5—6
- 89 **Иоффе Л. О., Копанцева И. М.** Сульфитная варка целлюлозы для ацетилирования — «Cellulose Chemistry and Technology», 1971 v 5, № 5, p 505—509
- 90 **Хажова В. В., Элиашберг М. Г.** Изучение физико химических свойств осинового ацетатной целлюлозы, полученной различными способами сульфитной варки — «Сборник трудов ВНИИБ», 1971 вып 58, с 38—48

91. Räsänen R. H., Luotonen L. I. Das Sulfit-Soda-Mehrstufen-Kochverfahren.— "Zellstoff und Papier", 1959, B. 8, Nr. 9, S. 340—345.
92. Бутко Ю. Г., Макушин Е. М. Ступенчатые варки целлюлозы. М., 1968. 80 с.
93. Непенин Ю. Н., Демченков П. А., Пазухина Г. А. Получение высокооблагороженных целлюлоз сульфитно-сульфатным методом варки.— «Труды ВНИИБ», 1961, вып. 47, с. 38—49.
94. Непенин Ю. Н., Пазухина Г. А. Некоторые особенности сульфитно-сульфатной варки.— «Бумажная промышленность», 1970, т. 45, № 1, с. 6—7.
95. Непенин Ю. Н., Пазухина Г. А. Получение высокооблагороженной целлюлозы для ацетилирования методом сульфитно-сульфатной варки.— «Cellulose Chemistry and Technology», 1971, v. 5, № 4, p. 387—400.
96. Непенин Ю. Н., Бирбровер Н. М. Отбелка сульфит-сульфатной целлюлозы.— «Научные труды ВНИИБ», 1962, вып. 48, с. 71—81.
97. Косая Г. С. Производство сульфатной вискозной целлюлозы. М., 1966, с. 117—129.
98. Jorgensen L. The chemistry of pulp fibres.— In: Fundamental aspects of fibres and their treatment for papermaking. Cambridge, September, 1957.
99. Groon I. Soft wood sulphite pulps in increased yield by the alkali-sulphite (A-S) method — "Svensk Papperstidning", 1963, v. 66, No. 1, p. 1—5.
100. Kaitsch J. H. Alkali-formaldehyde pretreatment of coniferous woods in sulphite pulping.— "Pulp and Paper Mag. of Canada", 1969, v. 70, No. 22, p. 55—68.
101. Wandelt P., Surewicz W. Proces AFS-efektywna metoda wytwarzania mas celulozowych.— "Przegląd Papierniczy", 1973, v. 29, No. 1, p. 5—11.

## **Глава 8. ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННЫХ ЩЕЛОКОВ И РЕГЕНЕРАЦИЯ ХИМИКАТОВ \***

### **8.1. СОСТАВ И СВОЙСТВА ОТРАБОТАННЫХ ЩЕЛОКОВ**

#### **8.1.1. Состав щелоков от сульфитных способов варки**

Растворяющиеся при сульфитном способе варки гемицеллюлозы и лигнин древесины переходят в сульфитный щелок в виде продуктов, пригодных для дальнейшей переработки. В результате гидролиза гемицеллюлоз образуются моносахариды и органические кислоты, доступные для биохимической утилизации, а сульфонированный лигнин щелока представляет собой высокомолекулярное поверхностно-активное вещество и, кроме того, является источником получения ароматических мономеров [1, с. 462]. Комплексная переработка органических веществ сульфитного щелока позволяет наиболее квалифицированно использовать нецеллюлозные компоненты древесины с получением важных для народного хозяйства продуктов: белковых кормовых дрожжей, пекарских дрожжей, этилового спирта, жидкой и твердой углекислоты, растворителей и органических кислот, ванилина и сиреневого альдегида, дубителей, клеящих веществ, диспергаторов, органических удобрений и т. д.

\* Разделы 8.1—8.5 главы 8 написаны д-ром техн. наук С. А. Сапотницким.

Сульфитные щелоки даже при большом разбавлении (например, в сточных водах) можно характеризовать с помощью следующих качественных реакций [2, с. 30]:

1) при сжигании следов сухого остатка возникает характерный запах меркаптана;

2) под кварцевой лампой с фильтром наблюдается интенсивное голубое свечение щелока от варки хвойной древесины и зелено-голубое — щелока от варки лиственной древесины;

3) водные растворы солянокислого анилина или солянокислого  $\beta$ -нафтиламина образуют со щелоком желтый хлопьевидный осадок;

4) при введении в щелок желатина и поваренной соли в концентрации соответственно 1 и 10% образуется белый осадок.

В ультрафиолетовой области спектра разбавленные растворы сульфитных щелоков проявляют два максимума, отвечающие длинам волн 203—205 и 278—280 нм. Первый из этих максимумов специфичен для лигносульфоновых кислот.

Концентрация сухих веществ в сульфитном щелоке зависит от многих факторов: способа варки, выхода целлюлозы, степени уплотнения щепы в котле, жидкостного модуля варки, степени оттяжки перепускного щелока и разбавления при отборе. При сульфитной варке целлюлозы нормального выхода концентрация сухих веществ в используемом щелоке обычно лежит в пределах 9—13%. Зольность сухого остатка щелока также непостоянна: возрастает с повышенным выходом целлюлозы и изменяется в зависимости от природы основания варочной кислоты. В щелоках сульфитной варки целлюлозы нормального выхода при применении кальциевого основания зольность сухого остатка в среднем близка к 15%, при натриевом основании — к 20%, при магниевом — около 10%, а при аммониевом — всего 2—3%.

При сульфитной варке целлюлозы нормального выхода из древесины ели в щелоке присутствуют пять моносахаридов в следующем примерном соотношении: гексозы — манноза 50%, галактоза 15%, глюкоза 5%; пентозы — ксилоза 25%, арабиноза 5%. Гексозные сахара называют сбраживаемыми сахарами, поскольку при их биохимической переработке может быть получен этиловый спирт. Пентозные сахара не образуют этилового спирта и поэтому получили название несбраживаемых. Концентрация РВ в сульфитном щелоке от варки еловой древесины лежит в пределах 2,5—3%, концентрация уксусной кислоты 0,3—0,4%. С повышением выхода целлюлозы количество сбраживаемых сахаров в щелоке снижается.

При использовании лиственной древесины основным моносахаридом сульфитного щелока является ксилоза, содержание которой достигает 80—85% от общего количества сахаров. Содержание РВ в этом щелоке при нормальном выходе целлюлозы составляет 3,5—4%, а концентрация уксусной кислоты 1,2—1,5% [3, с. 78].

Лигносульфоновые кислоты сульфитного щелока представляют собой лиофильные коллоидные частицы различной степени дисперсности, которые легко полимеризуются в более крупные агрегаты, особенно в кислой среде и при повышенных температуре и концентрации. Полярные группы ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ), распределенные на неполярных цепочках лигносульфовых кислот, придают им свойства поверхностно-активных веществ, способных создавать стойкие эмульсии и суспензии.

Состав соединений  $\text{SO}_2$  сульфитного щелока определяется способом варки. При сульфитной варке в щелоке находятся свободная сернистая кислота, неиспользованный бисульфит и легкоотщепляемая  $\text{SO}_2$ , связанная с органическими соединениями, содержащими карбонильные группы. Концентрация свободной  $\text{SO}_2$  в щелоке определяется главным образом глубиной газовой сдувки из котла. Содержание бисульфита в щелоке зависит от природы катиона варочной кислоты и от выхода целлюлозы: чем выше выход, тем больше остается неиспользованного бисульфита. Концентрация легкоотщепляемой  $\text{SO}_2$  в значительной мере зависит от величины рН щелока. Несахарные карбонильные соединения, вступающие в реакцию в первую очередь, могут связываться как со свободной  $\text{SO}_2$ , так и с ионами  $\text{HSO}_3^-$ , в то время как сахара связываются в сахаробисульфитные соединения только с ионами бисульфита. Для щелока сульфитной варки целлюлозы нормального выхода из еловой древесины можно принять, что при концентрации легкоотщепляемой  $\text{SO}_2$  ниже 0,2% сахара не связаны в сахаробисульфитные соединения; в зоне концентраций 0,2—0,3% связаны пентозы, а при более высокой концентрации легкоотщепляемой  $\text{SO}_2$  — также гексозы. Сахара, связанные в карбонилбисульфитные соединения, не поддаются биохимической переработке.

### 8.1.2. Влияние условий варки на состав щелоков

В условиях производства в сульфитном щелоке определяют не моносахариды, а всю сумму органических соединений, содержащих карбонильные группы (редуцирующие вещества РВ), выражая их в эквиваленте глюкозы. Помимо моносахаридов, карбонильные группы имеют лигносульфоновые кислоты и образующиеся из сахаров гетероциклические соединения: фурфурол и оксиметилфурфурол, а также продукты неполного гидролиза гемицеллюлоз — олигосахариды. Количество неуглеводных РВ (исключая олигосахариды) в среднем составляет 10—15% от всех РВ щелока.

Содержание легкогидролизуемых гемицеллюлоз близко к 20% в древесине ели и к 25% в древесине березы. При гидролизе гемицеллюлоз к каждой молекуле сахарного остатка присоединяется молекула воды и, таким образом, теоретический выход моносахаридов превышает количество гемицеллюлоз

в среднем на 10% и составляет 22% от древесины ели и 28% от древесины березы.

Реальный выход моносахаридов значительно ниже. Как видно из рис. 208, при сульфитной варке (варочная кислота на натриевом основании с 7% всего  $\text{SO}_2$  и 1% связанного  $\text{SO}_2$ ; рН около 1,5, конечная температура варки  $130^\circ\text{C}$ ) при выходе целлюлозы 50% выход РВ в конечном щелоке на 1 т древесины ели не превышает 160 кг, а при использовании древесины лиственных пород — 180 кг, т. е. находится на уровне двух третей от теоретически достижимого.

При повышении выхода целлюлозы в результате сохранения гемицеллюлоз в волокне выход РВ в щелоке понижается. При использовании ели имеет место плавное снижение кривой выхода РВ, а при использовании березы кривая выхода РВ падает резко (см. рис. 208). Это объясняется тем, что при варке ели растворение гемицеллюлоз и лигнина протекает с почти одинаковой скоростью и отношение РВ к органическим веществам в сульфитном щелоке в диапазоне выходов целлюлозы 50—70% почти постоянно (около 30%). При варке древесины лиственных пород лигнин растворяется быстрее, и лишь после того как основная масса лигнина переходит в раствор, начинается интенсивное растворение гемицеллюлоз. Это сказывается на отношении РВ к органическим веществам щелока: при выходе целлюлозы 50% оно составляет около 36%, а при повышении выхода целлюлозы до 60% снижается при варке березы до 32%, а при варке осины даже до 25%.

Одновременно со снижением выхода РВ при варке целлюлозы высокого выхода в щелоке накапливаются в нарастающем количестве олигосахариды. Из рис. 208 видно, что при получении целлюлозы высокого выхода из древесины лиственных пород в щелоке содержится больше олигосахаридов, чем при варке древесины хвойных пород: прирост РВ после дополнительного гидролиза олигосахаридов (инверсии щелока) для выхода целлюлозы 60% в первом случае достигает 20%, а во втором — лишь 10%.

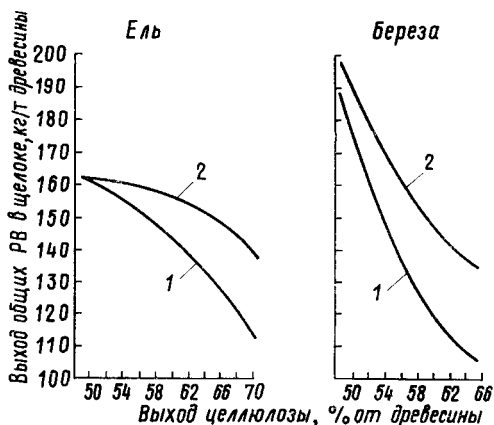


Рис. 208. Зависимость выхода РВ от выхода целлюлозы при сульфитной варке: 1 — исходный щелок; 2 — щелок после инверсии

Как указывалось в главе 5, пониженный выход сахаров в значительной мере обусловлен окислением их в процессе сульфитной варки в альдоновые кислоты под действием ионов бисульфита. В среднем повышение концентрации в варочном растворе связанного  $\text{SO}_2$  на 0,1% приводит к распаду 5% образовавшегося сахара. Этот процесс превалирует в бисульфитном или близком к нему по составу варочном растворе. По мере повышения активной кислотности раствора развивается реакция кислотного распада сахаров с образованием фурфурола, оксиметилфурфурола, муравьиной и левулиновой кислот. Однако из-за относительно мягких условий сульфитной варки этот распад относительно невелик и поэтому даже при отсутствии в варочной кислоте основания выход сахаров всего лишь на 10% ниже расчетного.

На реакции окисления и распада сахаров оказывает влияние природа катиона варочной кислоты. При прочих равных условиях это влияние усиливается в порядке:  $\text{NH}_4 > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{Na}$ . Положение трех последних катионов в этом ряду обусловлено различной стабильностью образующихся сахаробисульфитных соединений: сахаробисульфитное соединение, включающее ион аммония, наименее стабильно. Кроме того, в процессе сульфитной варки аммоний образует с углеводами органические соединения азота и поэтому реальный выход РВ на 10—15% ниже, чем при варке с кислотой на кальциевом основании. В то же время переход с кальциевого основания на натриевое увеличивает выход РВ примерно на 5% при одновременном повышении выхода целлюлозы на 3—5%.

При бисульфитной варке целлюлозы высокого выхода (варочная кислота с 4% всего  $\text{SO}_2$  и 2% связанного  $\text{SO}_2$ , рН 4,5, температура варки 160°С), как следует из табл. 78, выход РВ значительно ниже, чем при сульфитной варке целлюлозы того же выхода (см. рис. 208). Такое снижение выхода РВ обусловлено двумя причинами. С одной стороны, высокий уровень рН варочного раствора приводит к неполноте гидролиза гемицеллюлоз, и поэтому в щелоках в основном присутствуют олигосахариды; после инверсии количество РВ возрастает не менее, чем в 2 раза. Чем выше выход целлюлозы, тем в более полимерной форме переходят в раствор гемицеллюлозы, особенно при варке лиственных пород древесины. Лишь при выходе целлюлозы 55% из древесины березы, в результате накопления в щелоке уксусной кислоты, в процессе бисульфитной варки протекает относительно полный гидролиз гемицеллюлоз до моносахаридов. С другой стороны, увеличенная концентрация ионов  $\text{HSO}_3^-$  в бисульфитном растворе по сравнению с концентрацией в сульфитной варочной кислоте приводит к соответствующему увеличению степени сульфонирования и окисления моносахаридов в альдоновые кислоты, чему также способствует повышенная температура бисульфитной варки.

При моносультитной варке полуцеллюлозы с выходом 75—80% из древесины лиственных пород, при рН 7—9, растворяется незначительное количество гемицеллюлоз. Выход РВ, в зависимости от состава варочного раствора и параметров варки, находится в пределах 7—15 кг/т древесины. В моносультитном щелоке присутствуют в основном олигосахариды, но даже после проведения инверсии выход моносахаридов достигает всего лишь 20—35 кг/т древесины. Поэтому моносультитный щелок непригоден для биохимической переработки.

Образование сахаров при ступенчатых варках определяется условиями их проведения. В том случае, когда варку в первой ступени проводят при значениях рН, соответствующих бисульфитной или моносультитной варке (рН 4, 6, 8), гидролиз гемицеллюлоз протекает

Таблица 78

Выход целлюлозы при бисульфитной варке, %	Выход РВ до инверсии щелока, кг/т древесины		Прирост выхода РВ после инверсии, %	
	Ель	Береза	Ель	Береза
55	55	80	100	35
60	52	45	105	100
65	40	35	125	215

лишь на второй сульфитной ступени. Щелоки первой ступени, независимо от условий варки, практически не содержат моносахаридов. Повышение рН варочного раствора на первой ступени приводит к стабилизации части гемицеллюлоз в волокне, а при рН первой ступени выше 6 — и к более глубокому распаду моносахаридов на второй ступени варки. Например, при двухступенчатой варке древесины ели, проводимой при значениях рН на первой ступени 4, 6 и 8 (температура 110° С), выход целлюлозы после второй сульфитной ступени (температура 135° С) составил соответственно 55, 56 и 59%. при выходе РВ соответственно 150, 145 и 70 кг/т древесины. При этом в щелоке второй ступени содержались моносахариды, а олигосахариды почти нацело отсутствовали.

При варке древесины березы повышение величины рН на первой ступени свыше 6 в значительно меньшей степени сказывается на распаде сахаров при проведении второй ступени варки. В условиях аналогичных условиям варки древесины ели при выходе целлюлозы 54, 56 и 57% выход РВ после второй ступени составил соответственно 155, 140 и 130 кг/т древесины, причем присутствовали почти целиком моносахариды. Причина этого лежит в интенсивном накоплении уксусной кислоты в щелоке от варки лиственных пород.

Количество органических летучих кислот в отработанных щелоках определяется породой древесины и выходом целлюлозы. При сульфитной варке эти кислоты присутствуют в щелоке в свободном состоянии, при бисульфитной варке целлю-

лозы высокого выхода они в основном находятся в виде солей, а при выходе бисульфитной целлюлозы ниже 55% — накапливаются в свободном виде. В щелоках моносульфитной варки летучие органические кислоты присутствуют только в солевой форме.

Независимо от породы древесины и способа варки состав летучих органических кислот в щелоках довольно стабилен:

около 10% составляет муравьиная кислота и 90% уксусная кислота. В связи с этим принято выражать все летучие органические кислоты сульфитных щелоков в эквиваленте уксусной кислоты.

Как видно из рис. 209, а, при сульфитной варке получаемой целлюлозы выход летучих органических кислот в щелоках не превышает 5—7 кг/т древесины. По мере понижения выхода целлюлозы все в большей степени проявляется влияние породы древесины. При нормальном выходе целлюлозы из древесины ели выход уксусной кислоты находится на уровне 10 кг/т древесины, а при том же выходе целлюлозы из древесины лиственных пород он достигает 60 кг/т древесины. При выходе целлюлозы 55% наблюдается

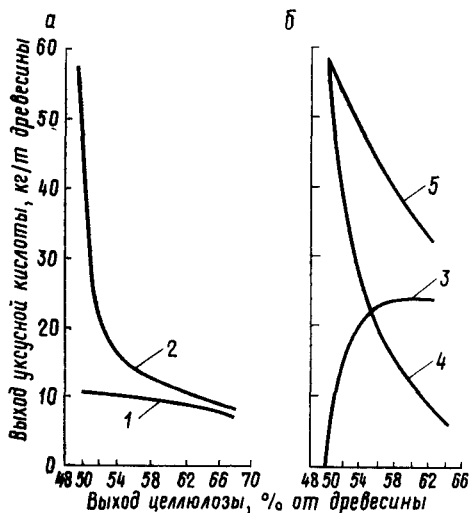


Рис. 209. Зависимость выхода органических кислот (в пересчете на уксусную) от выхода целлюлозы:

а — при сульфитной варке: 1 — ель; 2 — береза; б — при бисульфитной варке древесины березы: 3 — связанная уксусная кислота; 4 — свободная уксусная кислота; 5 — суммарный выход уксусной кислоты

резкий перелом кривой образования уксусной кислоты при варке древесины лиственных пород.

Различие в выходе уксусной кислоты обусловлено природой гемицеллюлоз древесины хвойных и лиственных пород. В лиственной древесине основным представителем гемицеллюлоз является ксилан, в состав которого в значительном количестве входят ацетильные группы. При бисульфитной варке древесины хвойных пород выход уксусной кислоты практически не отличается от достигаемого при сульфитной варке. При бисульфитной варке целлюлозы высокого выхода из древесины березы (рис. 209, б) уксусная кислота накапливается более интенсивно, чем при сульфитной варке, а при достижении нормального выхода целлюлозы общее содержание летучих органических кислот в щелоках в обоих случаях находится на одинаковом уровне.



При бисульфитной варке древесины березы, как и при сульфитной варке, наблюдается резкий перелом кривой образования уксусной кислоты в зоне выхода целлюлозы 55%.

В щелоках моносульфитной варки полуцеллюлозы из древесины лиственных пород накопление летучих органических кислот протекает еще более интенсивно. При выходе полуцеллюлозы 75—80% выход уксусной кислоты достигает 30—40 кг/т древесины.

### 8.1.3. Действие щелоков на водоемы

Организация переработки сульфитного щелока на целлюлозно-бумажном комбинате не только повышает рентабельность производства в целом, но и одновременно в значительной степени решает проблему обезвреживания сточных вод. Вредность сульфитного щелока как сточной воды характеризуется количеством кислорода, затрачиваемым на окисление растворенных в щелоке органических веществ. При обработке щелока сильным окислителем (например, хромпиком) все содержащиеся в нем органические вещества будут полностью окислены до углекислого газа и воды. Расход хромпика на это окисление, выраженный в эквиваленте кислорода (в миллиграммах  $O_2$  на 1 л щелока), называют химическим потреблением кислорода (ХПК).

Органические вещества сульфитного щелока состоят из трудно- и легкоокисляемых веществ. Последние могут быть окислены в относительно мягких условиях различными развивающимися в водоеме микроорганизмами, потребляющими для своей жизнедеятельности растворенный в воде молекулярный кислород. Такой расход кислорода получил название биохимического потребления кислорода (БПК), которое также выражается в миллиграммах  $O_2$  на 1 л щелока.

Величина химического и биохимического потребления кислорода сульфитным щелоком зависит от выхода целлюлозы при сульфитной варке. При нормальном выходе целлюлозы ХПК щелока в среднем равно 100 000 мг  $O_2$ /л. БПК составляет меньшую величину. Для щелока от варки целлюлозы нормального выхода из древесины ели БПК составляет около 40 000 мг  $O_2$ /л.

К трудноокисляемым веществам относятся лигносульфонаты, для полного биохимического окисления которых требуется 150 суток, к легкоокисляемым — сахара и летучие органические кислоты: уже за первые 5 суток окисляется  $\frac{2}{3}$  этих веществ. Биологическое потребление кислорода, соответствующее этому отрезку времени, обозначают индексом БПК<sub>5</sub>. В среднем для щелока от варки целлюлозы нормального выхода из древесины ели БПК<sub>5</sub> численно равно концентрации сухих веществ, умноженной на 3000. Например, при концентрации сухих веществ в щелоке 8,5% БПК<sub>5</sub> составит  $8,5 \cdot 3000 = 25\,000$  мг  $O_2$ /л, или 25 кг  $O_2$ /м<sup>3</sup>. БПК щелока от варки целлюлозы нормального выхода из древесины лиственных пород в 1,5 и более раза выше. Это объясняется более высокой концентрацией в этом щелоке сахаров и существенно повышенным содержанием уксусной кислоты.

Обычно сульфитный щелок, как сточную воду, характеризуют по ХПК, БПК<sub>5</sub>, БПК<sub>20</sub> (через 20 суток) и по соотношению двух последних величин. Количество кислорода, соответствующее БПК<sub>5</sub> сульфитного щелока при по-

лучении 1 т целлюлозы из древесины ели (8 м<sup>3</sup> щелока на 1 т целлюлозы), будет равно 25·8=200 кг O<sub>2</sub> на 1 т целлюлозы.

Для того чтобы представить, какую опасность для водоема составляет эта величина, достаточно указать, что в воде растворено кислорода не более 10 г/м<sup>3</sup>, и, следовательно, нужно 20 000 м<sup>3</sup> воды на 1 т целлюлозы, чтобы окислить растворенные вещества щелока. Даже частичный сброс сульфитного щелока может привести к полному исчезновению кислорода в водоеме и заражению его развивающимися микроорганизмами. Поэтому единственным путем сохранения водоема от заражения является полный отбор сульфитного щелока при промывке целлюлозы с направлением его на переработку или сжигание.

#### 8.1.4. Физические свойства щелоков

Плотность сульфитного щелока, поступающего на переработку, колеблется обычно в пределах 1,035—1,055 г/см<sup>3</sup> (при 20°С). При приближенных расчетах плотность (г/см<sup>3</sup>) сульфитного щелока от варки на кальциевом основании можно вычислять по формуле [4]

$$\gamma = 1 + 0,44P \text{ (при } 20^{\circ}\text{C),}$$

где  $P$  — содержание сухого остатка, кг/л.

Формула дает удовлетворительные результаты, если плотность щелока не превышает 1,15 г/см<sup>3</sup> [2, с. 42]. При более точных расчетах можно пользоваться кривыми, приведенными на рис. 210, а [5, с. 17], полученными при обработке данных многих авторов. Вид основания варочной кислоты практически не влияет на плотность щелоков. При одном и том же содержании сухих веществ плотность щелоков от варки лиственной древесины несколько выше, чем от варки хвойных пород. Существенным оказывается влияние степени провара [6]: щелок от варки мягкой целлюлозы показывает при одной и той же плотности более высокое содержание сухого остатка, чем щелок от варки жесткой целлюлозы (табл. 79).

Таблица 79

Плотность щелока, г/см <sup>3</sup> (при 15°С)	Содержание сухого остатка в щелоке от варки				Плотность щелока, г/см <sup>3</sup> (при 15°С)	Содержание сухого остатка в щелоке от варки			
	жесткой целлюлозы		мягкой целлюлозы			жесткой целлюлозы		мягкой целлюлозы	
	г/кг	г/кг	г/кг	г/кг		г/кг	г/кг	г/кг	г/кг
1,037	77,1	74,3	85,6	82,5	1,162	374,0	321,9	392,1	337,4
1,052	113,2	107,6	120,8	114,8	1,210	490,1	405,0	573,4	424,3
1,075	162,3	151,0	178,2	165,8	1,263	631,5	500,0	658,0	521,0
1,116	260,7	233,6	282,4	253,0	1,320	800,5	606,4	834,2	632,0

Плотность сульфитной барды и последрожжевой бражки при одном и том же содержании сухих веществ меньше, чем сырого сульфитного щелока, причем разница возрастает в области высоких концентраций.

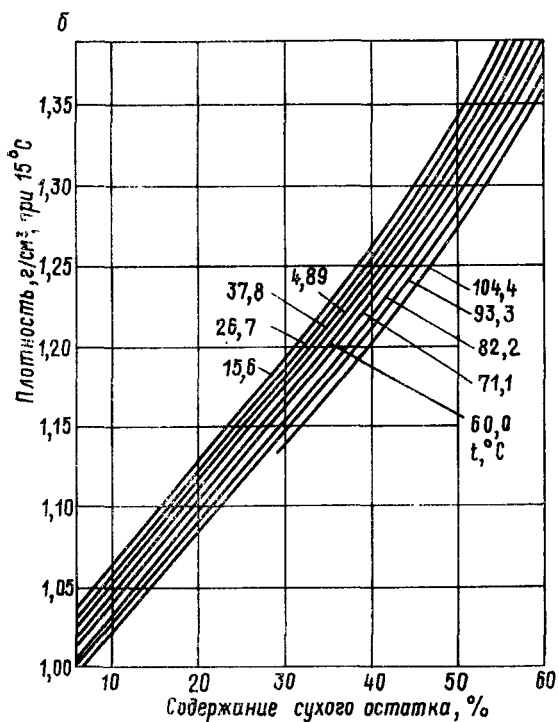
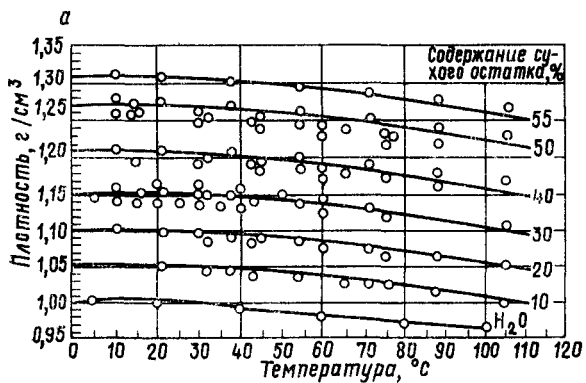


Рис. 210. Зависимость плотности щелоков от содержания сухого остатка и температуры.  
*а* — сульфитных; *б* — моносульфитных

Моносльфитный «коричневый» щелок от варки лиственной полуцеллюлозы показывает меньшую плотность, чем сульфитный, при одинаковой концентрации сухого остатка. По кривым рис. 210, б можно найти плотность моносльфитного щелока при различных температурах и концентрациях [7].

Теплоемкость [кДж/(кг·°C)] сульфитного щелока с достаточной точностью может быть определена по формуле [2, с. 44]:

$$c = (1 - 0,0062b) \cdot 4,19,$$

где  $b$  — содержание сухого остатка, %.

Теплоемкость показывает однозначную зависимость от плотности:

$$c = \left( \frac{1,443}{\gamma} - 0,443 \right) 4,19,$$

где  $\gamma$  — плотность щелока при 20° С, г/см<sup>3</sup>.

Присутствие в сульфитном щелоке солей приводит к понижению температуры замерзания и повышению температуры кипения щелока. Понижение температуры замерзания (°С) зависит от плотности щелока [2, с. 45]:

$$\Delta t = -150(\gamma - 1)^2,$$

где  $\gamma$  — плотность щелока при 20° С, г/см<sup>3</sup>.

Повышение точки кипения щелока относительно невелико и зависит от его концентрации и вида основания. Для сульфитного щелока на кальциевом основании эта величина равна 0,8° С при содержании сухого остатка 15% и 1,9° С при содержании сухого остатка 50%. Для щелока, содержащего ион натрия, проявляется несколько больший эффект: 1,1° С при содержании сухого остатка 11,5% и 4,7° С при содержании сухого остатка 38,2% [8]. Моносльфитный щелок показывает примерно такую же температурную депрессию, как сульфитный на натриевом основании.

Температура воспламенения сухого остатка сульфитного щелока приблизительно равна 250° С и повышается при увеличении содержания сульфатов в сухом остатке.

Поверхностное натяжение сульфитных щелоков в области концентраций выше 3—4% сухого вещества уменьшается прямо пропорционально концентрации. Для сульфитно-спиртовой барды зависимость имеет примерно такой вид:

$$\sigma = (53 - 0,03b) 10^{-3} \text{ [Н/м]},$$

где  $b$  — содержание сухого вещества, %.

На величину вязкости сульфитного щелока, барды и бражки оказывает значительное влияние их концентрация и температура. Из рис. 211, а видно, что повышение концентрации сухих веществ сверх 30—35% приводит к непропорционально резкому росту вязкости. Коллоидные частицы лигносульфонатов мало гидратированы: на 1 г сухих веществ приходится немногим более 2 г коллоидносвязанной воды. При сгущении щелока до содержания сухих веществ 30—35% из раствора удаляется свободная вода, резуль-

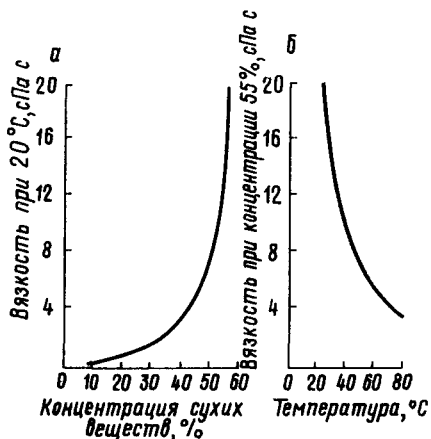


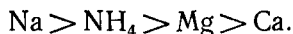
Рис. 211. Влияние на вязкость последрождевой сульфитной бражки (еловая древесина):

а — концентрации сухих веществ (при 20° С); б — температуры (при концентрации 55% сухого вещества)

татом чего является относительно небольшое линейное возрастание вязкости раствора. При дальнейшем концентрировании удаляется коллоидносвязанная вода, и лишённые гидратной оболочки коллоидные частицы образуют ассоциаты, а при благоприятных условиях — и полимеризаты. Следствием этого является резкое возрастание вязкости [2, с. 61]. При повышении температуры (рис. 211, б) вязкость даже высококонцентрированного щелока, содержащего 55% сухих веществ, существенно снижается, особенно в диапазоне температур 20—40° С.

Вязкость щелоков от варок лиственной древесины ниже вязкости щелоков от варок еловой древесины, причем с повышением содержания сухих веществ этот разрыв возрастает. На величину вязкости влияет также природа катиона, входящего в лигносульфонный комплекс: чем ниже валентность катиона, тем меньше вязкость щелока. Вязкость моносльфитных полуцеллюлозных щелоков выше, чем вязкость сульфитных [5, с. 58].

Поверхностно-активные вещества обуславливают пенообразующую способность щелока. Максимальный объем пены наблюдается в зоне концентраций 8—12% и при переходе в щелочную область. Устойчивость пены минимальна при pH 7. Щелок от варки лиственной древесины обладает повышенной пенообразующей способностью. Пенообразующая способность щелоков зависит от природы присутствующего в них катиона и возрастает в соответствии со следующим рядом:



### 8.1.5. Способы переработки и использования щелоков

Из способов переработки сульфитных щелоков наибольшее народнохозяйственное значение в настоящее время имеет биохимическая переработка, позволяющая получать белковые кормовые дрожжи и этиловый спирт. Источником получения этих продуктов являются моносахариды (гексозы и пентозы), а при выращивании дрожжей также и уксусная кислота. Поскольку при спиртовом брожении утилизируются только гексозы, остаток после отгонки спирта, так называемая сульфитно-спиртовая барда, содержащая пентозные сахара, может быть использована для выращивания дрожжей наряду со свежим сульфитным щелоком. Остаток от выращивания дрожжей, последрожжевая сульфитная бражка, содержит только лигносульфонаты и минеральную часть щелока.

Из барды и последрожжевой бражки способом выпарки до 50—55% сухого вещества получают концентраты, находящие себе применение в качестве дубильных веществ, литейных крепителей, добавок к цементу и т. п. Производство этилового спирта, кормовых дрожжей и лигносульфонных концентратов в основном решает задачу использования органических веществ сульфитных щелоков. Минеральные вещества, содержащие израсходованную на варку серу и основание, при этом не регенерируются, оставаясь главным образом в золе лигносульфонатов.

Использование органических веществ бисульфитных щелоков возможно теми же путями, что и сульфитных, но перед биохимической переработкой необходимо подвергать их дополнительной инверсии с целью перевода содержащихся в них в большом количестве олигосахаридов в моносахариды.

Для использования органических веществ моносльфитных щелоков от варки лиственной полуцеллюлозы целесообразных промышленных методов пока не найдено, и единственным методом переработки является их сжигание в топках паровых котлов с целью получения пара и регенерации содержащихся в них химикатов — серы и натриевого основания.

На многих зарубежных предприятиях сульфитные и бисульфитные щелоки также сжигаются без предварительной утилизации углеводной части для получения дрожжей или спирта. Сжигание сульфитных или бисульфитных щелоков или барды (или последрожжевой бражки) от варки на растворимых основаниях дает возможность регенерировать натриево или магниевое основание и значительную часть затраченной на варку серы. Что касается аммониевого основания, то для его регенерации из щелоков промышленных методов еще не найдено; лигносульфонаты, содержащие аммониевое основание, могут служить удобрением в сельском хозяйстве.

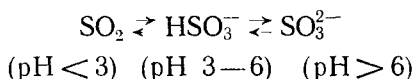
## 8.2. ПОДГОТОВКА ЩЕЛОКА К БИОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ

### 8.2.1. Удаление избытка двуокиси серы из щелока

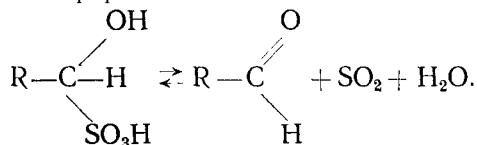
Общая схема подготовки щелока к биохимической переработке показана на рис. 212.

Одной из основных операций подготовки щелока к биохимической переработке является удаление из него избыточного количества двуокиси серы, связанной с сахарами и оказывающей токсическое действие на дрожжевые клетки [2, с. 106].

Соединения  $\text{SO}_2$  в щелоке находятся в равновесном состоянии, определяемом величиной pH:



Учитывая, что при нейтрализации щелока с повышением величины pH > 6 двуокись серы переходит в нелетучий сульфит, извлечение из щелока свободной  $\text{SO}_2$  должно предшествовать нейтрализации. По мере удаления двуокиси серы сдвигается равновесие между растворенной и легкоотщепляемой  $\text{SO}_2$  и разрушаются карбонилбисульфитные соединения, освобождая сахара из связанной формы:



При переработке щелока сульфитной варки для удаления  $\text{SO}_2$  применяют ряд способов: продувку воздухом, самоиспаре-

ние щелока, продувку паром. Для продувки щелока воздух вводится через барботер непосредственно в сборник. Расход воздуха составляет  $5 \text{ м}^3/\text{м}^3$  щелока, продолжительность продувки 1—3 ч, минимальная температура щелока  $80^\circ \text{C}$ . Этот способ малоэффективен: из щелока удаётся отдуть не более 15% всех соединений  $\text{SO}_2$ , и получается сернистый газ, разбавленный воздухом, который уходит в атмосферу.

Удаление  $\text{SO}_2$  при самоиспарении щелока эффективно при варке мягкой целлюлозы, когда кислотность щелока в конце варки резко возрастает в связи с израсходованием основания и накоплением ионов  $\text{SO}_4^-$ . С парами самоиспарения может быть

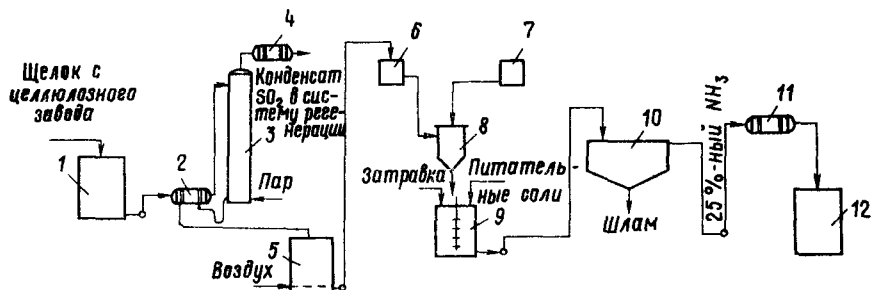


Рис. 212 Схема подготовки щелока к биохимической переработке:

1 — сборник сырого щелока; 2 — теплообменник; 3 — колонка для продувки щелока паром; 4 — конденсатор; 5 — окислитель сульфита; 6 — напорный бачок для щелока; 7 — напорный бачок для известкового молока; 8 — нейтрализатор; 9 — выдерживатель; 10 — отстойник; 11 — теплообменник; 12 — сборник сусла (или субстрата)

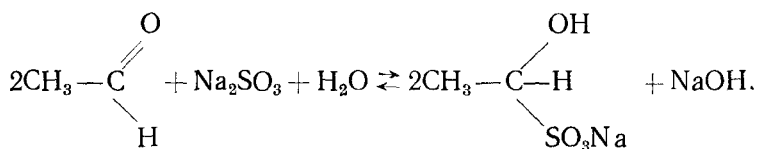
извлечено и направлено в систему регенерации более 35% всех соединений  $\text{SO}_2$  из сульфитного щелока. Для достижения такого эффекта температура щелока, поступающего в испаритель, должна превышать  $80^\circ \text{C}$ .

Обработкой щелока паром в тарельчатой или насадочной колонне можно достичь очень высокой степени извлечения, до 50% от общего содержания всех соединений  $\text{SO}_2$  в щелоке, получая после охлаждения водный конденсат концентрацией 7—8%  $\text{SO}_2$  и регенерируя таким образом до 8—10 кг серы на 1 т целлюлозы. Одновременно происходит облагораживание щелока за счет удаления из него летучих органических соединений (в частности, фурфурола), ингибирующих биохимические процессы. Благодаря этому возрастает степень утилизации РВ и на 5—10% повышается выход продуктов биохимической переработки щелока.

Колонна должна работать в строго определенных режимных условиях (см. рис. 212). Подаваемый на верхнюю тарелку колонны щелок нагревают до температуры, близкой к кипению ( $95\text{—}97^\circ \text{C}$ ). Температура в нижней части колонны не должна превышать  $105\text{—}110^\circ \text{C}$ : при более высокой температуре, особенно превышающей  $130^\circ \text{C}$ , возникает опасность гипсаци ко-

лонны в результате перехода сульфата кальция в наименее растворимую безводную модификацию — ангидрит. Этим условием лимитируются параметры пара: он должен быть насыщенным с давлением 0,2—0,25 МПа (2—2,5 кгс/см<sup>2</sup>). Расход пара составляет 40—50 кг/м<sup>3</sup> щелока. Кислотность выходящего из колонны щелока должна соответствовать значению рН не более 3. Эффективность отгонки SO<sub>2</sub> из щелока зависит от соотношения концентраций свободной и связанной SO<sub>2</sub>. Чем больше относительное содержание свободной SO<sub>2</sub>, тем при прочих равных условиях выше степень извлечения.

Концентрация сульфита в щелоке после обработки паром остается неизменной. Сульфит в процессе биохимической переработки может связываться с промежуточными продуктами биосинтеза, например с уксусным альдегидом, в не утилизируемые карбонилсульфитные соединения:



С целью избежать этого влияния при переработке сульфитных щелоков, содержащих растворимые основания, избыток сульфита окисляют молекулярным кислородом в растворимые сульфаты, продувая выходящий из колонны щелок воздухом в окислителе (см. рис. 212). Полнота реакции окисления сульфита зависит от температуры и величины рН. При температуре ниже 70°С реакция замедляется, а в зоне рН 4—5 растворимые сульфиты Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> не окисляются, а окисление MgSO<sub>3</sub> происходит в минимальной степени. Этим и вызвано условие, чтобы величина рН щелока после продувки паром не превышала 3.

### 8.2.2. Нейтрализация щелоков

Нейтрализацию щелоков до оптимальных для биохимической переработки значений рН 4—5 проводят в две ступени. На первой ступени щелок, как правило, нейтрализуют известковым молоком (концентрацией около 100 г/л СаО) до величины рН 3,5, отвечающей минимальной растворимости сульфата кальция. При непрерывном осуществлении процесса нейтрализация завершается практически мгновенно, но размеры образующихся микрокристаллов сульфата кальция недостаточны для преодоления вязкости среды при осаждении шлама. Чтобы кристаллы укрупнились, нейтрализат первой ступени направляют в специальные емкости-выдерживатели, перемешивая в них щелок в течение 1 ч (см. рис. 212). Для ускорения роста кристаллов в выдерживатель вводят в качестве инициатора процесса кри-



сталлизации свежеприготовленную водную суспензию сульфата кальция (150—200 г  $\text{CaSO}_4$  на 1 м<sup>3</sup>). В выдерживатель загружают также необходимые для жизнедеятельности дрожжей минеральные питательные вещества: раствор хлористого калия и вытяжку суперфосфата.

Осветление нейтрализата первой ступени осуществляют в отстойниках или гидроциклонах. В отстойниках осаждаются частицы шлама, имеющие величину более 10 мкм. Скорость осаждения частиц зависит от вязкости щелока, определяемой концентрацией в нем сухих веществ. При концентрации 10% скорость осаждения шлама равна 0,25—0,3 мм/с, при повышении концентрации до 16% скорость осаждения составляет 0,17—0,2 мм/с. В гидроциклоне при перепаде давлений на входе и выходе около 0,2 МПа (2 кгс/см<sup>2</sup>) наиболее эффективно отделяются частицы крупнее 20 мкм. При таком способе осветления особенно важно обеспечить быстрый рост частиц шлама в выдерживателе.

Осветленный нейтрализат первой ступени направляют на охлаждение в теплообменниках или градирнях до температуры 35—37°С, благоприятной для биохимических процессов; через дозатор во всасывающую линию насоса вводят 25%-ный раствор аммиака, проводя таким образом вторую ступень нейтрализации до рН 4,0—5,5 при одновременном обогащении щелока азотным питанием (см. рис. 212). При переработке щелоков от варки на аммониевом основании, уже содержащих избыточное количество азота, нейтрализацию на второй ступени предпочтительно проводить известковым молоком, что не приводит на этой стадии к образованию шлама.

### 8.2.3. Инверсия бисульфитного щелока

Первой операцией подготовки к биохимической переработке щелоков бисульфитных варок является инверсия, имеющая целью гидролиз олигосахаридов до моносахаридов. Наиболее простой способ инверсии — выдерживание щелока, в который введена серная кислота, в течение 8—12 ч при температуре близкой к кипению. Однако в связи с содержанием в щелоке бисульфитной варки значительного количества неиспользованного сульфита возрастает расход серной кислоты, затрачиваемой в первую очередь на вытеснение  $\text{SO}_2$  из сульфита, а не на создание высокой активной кислотности щелока. Поэтому целесообразно использовать для инверсии не серную кислоту, а сернистый газ и проводить инверсию под давлением около 0,3 МПа (3 кгс/см<sup>2</sup>), предварительно насытив щелок газом.

Другой возможностью является частичное декатионирование щелока (с целью перевода лигносульфонатов в Н-форму) путем пропускания его через ионообменники с последующей выдержкой в закрытой емкости под атмосферным давлением при температуре около 100°С. В обоих случаях достаточно 2—3 ч для полной инверсии олигосахаридов, после чего щелок пропускают через колонну для отгонки  $\text{SO}_2$  паром. Дальнейшие операции подготовки щелоков бисульфитных варок проводят по описанной выше схеме, представленной на рис 212.

## 8.3. ПРОИЗВОДСТВО КОРМОВЫХ ДРОЖЖЕЙ

### 8.3.1. Строение дрожжевой клетки

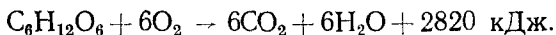
Дрожжи, или дрожжеподобные грибы, относятся к одноклеточным микроорганизмам. Клетки, как правило, имеют овальную или удлинненную форму размером 5—8 мкм в поперечнике. Дрожжевая клетка ограничена оболочкой, состоящей из грибковой клетчатки. Внутренность клетки замолнена протоплазмой (цитоплазмой), представляющей собой коллоидный раствор белковых соединений, синтезированных из аминокислот. В центре клетки расположено ядро, отделенное тонкой оболочкой и содержащее ядерный сок. В нем находятся хромосомы, в которых сосредоточены дезоксирибонуклеиновые кислоты, образующие гены (цистрыны). На матрицах генов синтезируются молекулы рибонуклеиновых кислот.

В протоплазме содержатся различные органеллы, обеспечивающие энергетические и химические реакции обмена веществ. Источником энергии является аденозинтрифосфат, вырабатываемый хондриосомами (митохондриями), имеющими сферическую или палочкообразную форму. В них же сосредоточены ферменты, катализирующие реакции окисления и окислительного фосфорилирования. По всей протоплазме распределены субмикроскопические включения — микросомы (рибосомы), содержащие ферменты, катализирующие реакции синтеза белка.

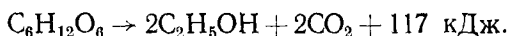
В зрелой клетке образуются вакуоли — овальные полости, отделенные тонкой оболочкой и заполненные клеточным соком, в котором растворены электролиты и органические кислоты. Клетка содержит также запасные питательные вещества: волютин — азотистое соединение, гликоген — углеводное соединение и липиды, в состав которых входят жиры и масла.

Применяемые в промышленности переработки сульфитных щелоков дрожжи размножаются почкованием. Период времени, в течение которого число клеток удваивается, называют периодом генерации. В производственных условиях такое удвоение биомассы происходит за 3—5 ч. Для обеспечения жизнедеятельности дрожжевых клеток водная среда должна содержать углеводное, азотное, фосфорное питание и ряд электролитов, в том числе ионы калия.

Различают процессы дыхания и брожения дрожжей. При дыхании, осуществляемом в аэробных условиях, ферменты дрожжей полностью окисляют углеводы питательной среды с освобождением всей связанной энергии:



В анаэробных условиях ферменты дрожжевых клеток расщепляют углеводы до стадии образования этилового спирта:



### 8.3.2. Выращивание дрожжей

Для организации промышленного производства и сохранения культуры дрожжей в дрожжевом цехе имеется отделение чистой засевной культуры. Это отделение, как правило, работает только в предпусковой период или после останова на ремонт. Сначала выращивание проводят в колбах на специальной синтетической

среде, затем накопленные дрожжи переносят в полузаводские установки, где для дальнейшего их размножения в синтетическую среду добавляют в возрастающем количестве щелок и, наконец, в промышленном аппарате, дрожжанке, продолжают выращивание на одном щелоке. В качестве субстрата для выращивания дрожжей используют не только цельный сульфитный щелок, но и сульфитно-спиртовую барду, прошедшую спиртовое брожение, в процессе которого были утилизированы гексозные сахара.

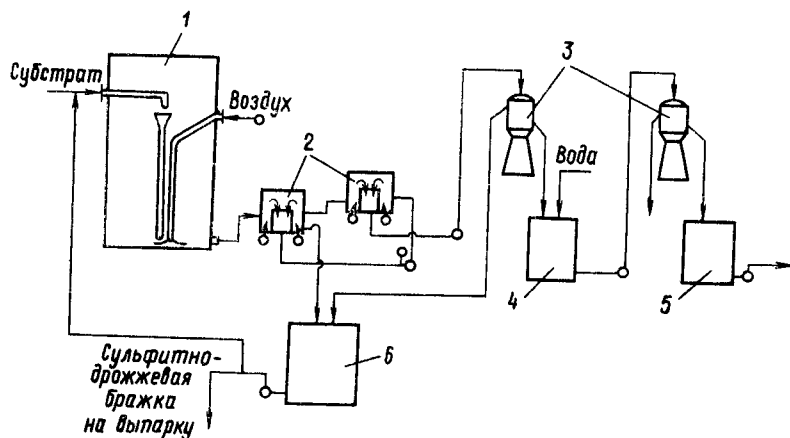


Рис. 213. Схема выращивания и выделения дрожжей:

1 — дрожжерастильный аппарат (инокулятор); 2 — двухступенчатый флотатор;  
3 — сепараторы (центрифуги); 4 — сборник для промывки дрожжей; 5 — сборник дрожжевой суспензии; 6 — сборник сульфитно-дрожжевой бражки

Схема процесса выращивания дрожжей показана на рис. 213. Выращивание дрожжей проводят при температуре процесса 32—36° С. При более высокой температуре, особенно выше 40° С, в дрожжевой клетке происходят необратимые изменения. Кислотность среды лежит в пределах значений рН 4—5,5. При переработке щелоков от варок еловой древесины рН приближается к нижнему пределу, а при использовании щелоков после варок лиственной древесины — к верхнему, поскольку в этих щелоках содержится в значительном количестве уксусная кислота, усваиваемая дрожжами в солевой форме.

Скорость процесса биосинтеза и его качественные показатели зависят от концентрации биохимически утилизируемого дрожжами органического сырья — сахаров и уксусной кислоты. При переработке щелоков от варок еловой древесины, в которых уксусная кислота присутствует в незначительном количестве, содержание этих веществ лимитируется концентрацией сахаров, которая должна составлять не более 1,7—2% (по РВ). При переработке щелоков от варок лиственной древесины

содержание органического сырья лимитируется концентрацией уксусной кислоты, которая должна быть менее 0,4%.

Таким образом, возникает необходимость разбавления субстрата. Для этой цели в щелок вводят часть сульфитно-дрожжевой бражки — раствора, остающегося после выращивания и выделения дрожжей и содержащего в основном лигносульфонаты, не препятствующие в обычных концентрациях (6—9%) процессу биосинтеза. В сульфитно-дрожжевой бражке присутствуют также недоиспользованные минеральные питательные и органические вещества, промежуточные продукты биосинтеза, в частности аминокислоты, и дрожжевые клетки. Поэтому возврат части бражки в цикл способствует более полной утилизации этих веществ и, как следствие, приводит к повышению выхода дрожжей по сравнению с их выходом при разбавлении щелока водой.

Ионы аммония, связанные с кислотами щелока, в процессе выращивания дрожжей расходуются на реакции синтеза белка. В субстрате появляются свободные сильные кислоты — лигносульфоновая и серная. Свободная лигносульфоновая кислота в кислой среде легко полимеризуется, сорбируясь на дрожжевых клетках. Это приводит к потемнению дрожжей и нарушению обмена веществ между клеткой и средой, в результате чего снижается выход дрожжей и содержание в них белка. Поэтому при выращивании дрожжей поддерживают заданную величину рН субстрата, вводя в него раствор аммиака. При использовании щелока, содержащего аммониевое основание, дополнительную нейтрализацию предпочтительнее проводить известковым молоком, так как избыток азота приводит к замедлению выращивания дрожжей и снижению их качественных показателей.

Дрожжи в процессе жизнедеятельности ассимилируют растворенный кислород. Различные конструкции дрожжерастильных аппаратов, или инокуляторов, отличаются друг от друга прежде всего системой воздухораспределения. Наибольшее распространение на отечественных предприятиях получил дрожжерастильный аппарат с эрлифтной системой воздухораспределения. Аппарат (емкостью 300 и 600 м<sup>3</sup>) представляет собой (см. рис. 213) открытый сверху цилиндрический чан высотой 13—15 м. По оси чана проходит подающая воздух труба, заканчивающаяся кюветой. Между кюветой и дном чана образуется кольцевой зазор высотой 25 мм, через который воздух вводится в чан со скоростью 20—25 м/с. По трубе параллельной воздухопроводу в чан непрерывно поступает субстрат. Переливаясь через края кюветы, субстрат захватывается воздухом и вспенивается. В этой среде происходит выращивание дрожжей. Для придания пене направления над кюветой установлен диффузор. Содержащая дрожжи пена на высоте 12—13 м под действием собственного веса опускается по периферии чана и погашается. Часть жидкости вновь вовлекается в систему циркуляции вместе со свежим субстратом, а часть выводится из чана.

Выход абсолютно сухих дрожжей с 1 м<sup>3</sup> аппарата зависит от концентрации РВ в субстрате. При использовании щелока выход достигает 0,6—0,7 кг/(м<sup>3</sup>·ч), при выращивании на сульфитно-спиртовой барде—0,3—0,35 кг/(м<sup>3</sup>·ч). Расход воздуха составляет 20—25 м<sup>3</sup> на 1 кг дрожжей.

Концентрация дрожжей в отбираемой из чана жидкости при выращивании их на щелоке составляет 0,7—0,8%. В практике дрожжевого производства этот показатель выражают в концентрации прессованных дрожжей, содержащих 75% коллоидносвязанной воды; концентрация дрожжей, таким образом, в среднем будет равна 30 г/л. При получении 1 кг дрожжей выделяется 16,8—18,9 кДж тепла. Для отвода этого тепла диффузор снабжен змеевиком, а на наружную поверхность чана непрерывно подается в виде тонкой пленки охлаждающая вода.

### 8.3.3. Выделение и сушка дрожжей

На большинстве предприятий для выделения дрожжей используют их способность концентрироваться в пене. Этот способ получил название флотационного. Применяют различные схемы и конструкции флотаторов, одна из которых, предусматривающая двухступенчатую флотацию, показана на рис. 213. Флотаторы обеих ступеней состоят из двух коаксиальных цилиндров. Жидкость из дрожжерастильного аппарата поступает в наружный цилиндр флотатора первой ступени, в кольцевой зазор которого через барботер нагнетается воздух. Содержащая дрожжи пена переливается во внутренний цилиндр, а из него суспензия с концентрацией дрожжей 60 г/л перекачивается в наружный цилиндр флотатора второй ступени, в кольцевой зазор которого и во всасывающую линию насоса также нагнетается воздух. На этой ступени происходит дальнейшее концентрирование дрожжевой суспензии до 120 г/л. Для снижения потерь дрожжей сульфитно-дрожжевую бражку из флотатора второй ступени возвращают во флотатор первой ступени, а из него собирают в сборник при остаточном содержании дрожжей до 0,5 г/л. Дальнейшее концентрирование дрожжевой суспензии осуществляют в сепараторах (центрифугах). Для этого необходимо полное ожижение пены, достигаемое с помощью химических пеногасителей (олеиновая кислота, рыбий жир, несульфированные соединения) или механическим способом.

Сепарируют дрожжи также в две ступени с промежуточной промывкой дрожжевой суспензии водой (см. рис. 213). Сульфитно-дрожжевая бражка после сепараторов первой ступени поступает в общий сборник, а промывную воду сепаратора второй ступени направляют на очистные сооружения. Производительность отечественных сепараторов типа ДСГ составляет 35 и 50 м<sup>3</sup>/ч. Концентрация дрожжей после первой ступени сепарации составляет 300 г/л, при промывке водой снижается до 150 г/л, а на второй ступени сепарации достигает 600 г/л (что отвечает концентрации сухих дрожжей 15%).

Сушку дрожжей осуществляют на вальцовых или в распылительных сушилках. В первом случае оптимальная концентра-

ция дрожжей в суспензии составляет около 600 г/л, и, таким образом, сгущенные на сепараторе дрожжи не требуют дополнительного концентрирования. При использовании распылительной сушилки оптимальная концентрация дрожжей в суспензии возрастает до 800—900 г/л. В этом случае суспензию упаривают под вакуумом (рис. 214).

Перед этими операциями дрожжевую суспензию подвергают плазмолизу — выдерживанию при температуре 80°С, при котором разрушается оболочка дрожжевых клеток и образуется однородный текучий раствор. Это облегчает течение процессов упаривания и сушки и, кроме того, исключает возможность сохра-

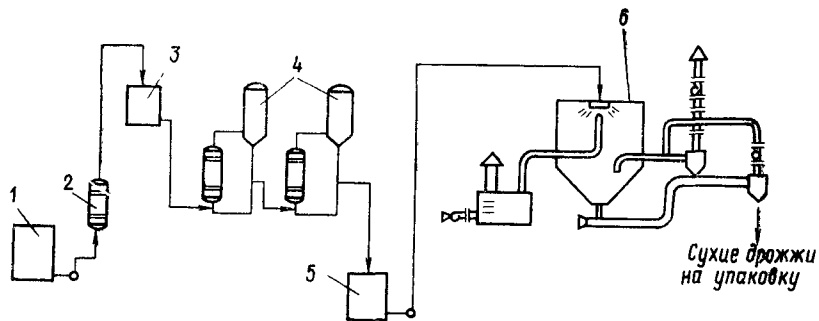


Рис. 214 Схема упаривания и сушки дрожжей:

- 1 — сборник дрожжевой суспензии, 2 — плазмоллизатор, 3 — сборник плазмолизата, 4 — двухкорпусная вакуум-выпарная установка, 5 — сборник упаренной дрожжевой суспензии, 6 — распылительная сушилка

нения живых клеток, способных развиваться в организме животных.

Выпускаемые отечественной промышленностью двухвальцовые сушилки (площадь поверхности одного вальца 15 м<sup>2</sup>) вращаются со скоростью 4—6 об/мин. Температура на наружной поверхности вальца 140°С, испарительная способность 30 кг влаги на 1 м<sup>2</sup> в час.

Упаривание проводят, как правило, в двухкорпусной вакуум-выпарной установке (см. рис. 214) при невысоких температурах для сохранения витаминов: в первом корпусе 80°С, во втором 60°С.

Распылительные сушилки по способу питания разделяются на дисковые и форсуночные. На рис. 214 показана первая конструкция. Воздух нагревают в калориферах до температуры 350°С дымовыми газами, получаемыми в топке сушилки. В верхней части сушильной камеры установлен питатель с дисковым распылителем, имеющим прорези, и вращающимся со скоростью 12 000—13 000 об/мин. Выбрасываемая из прорезей дрожжевая

суспензия диспергируется до капельно-туманного состояния и практически мгновенно высушивается. Высушенные дрожжи фасуют в бумажные мешки. Производительность сушилок, выпускаемых в СССР, от 2 до 6 т/ч испаряемой влаги.

### 8.3.4. Характеристика товарных дрожжей

В промышленности переработки сульфитных щелоков выращивают дрожжи рода *Candida* (виды — *Utilis* и *Tropicalis*). На каждом комбинате в рамках этих видов селекционируются свои штаммы дрожжей, что находит отражение в наименовании культуры, например: *Candida utilis*-Соликамская-1, *Candida tropicalis*-Сясь-1 и т. д.

Состав товарных белковых кормовых дрожжей примерно следующий: влага 8—10%, зола 8—11%, общий белок 47—52%, углеводы 23—20%, жиры 2—7%. Дрожжи следует рассматривать как высококонцентрированный белковый корм; они содержат также витамины группы В (от В<sub>1</sub> до В<sub>9</sub> включительно), Н<sub>2</sub>, провитамин D<sub>2</sub> — эргостерин. Кроме того, в них присутствуют аминокислоты и большое количество микроэлементов. Все это повышает кормовую ценность содержащегося в дрожжах белка. Введение белковых дрожжей в кормовой рацион животных существенно повышает эффективность животноводства.

Выход товарных дрожжей при выращивании их на сульфитном щелоке от варки целлюлозы нормального выхода из древесины ели в среднем равен 45% от общих РВ. Следовательно, выработка дрожжей на 1 т целлюлозы может достичь 100—110 кг.

## 8.4. ПРОИЗВОДСТВО ЭТИЛОВОГО СПИРТА

### 8.4.1. Спиртовое брожение

Этиловый спирт может быть получен только при переработке щелока от варок древесины хвойных пород, содержащих в основном гекозные сахара. По реакции спиртового брожения (см. параграф 8.3.1) теоретический выход спирта из 100 кг сбраживаемых сахаров равен 51,1 кг, или при плотности абсолютного спирта 0,789 г/см<sup>3</sup> (при 20°С) 64,7 л. Так как 5—7% сахаров расходуется на жизнедеятельность дрожжей и образование побочных продуктов, действительный выход спирта не превышает 60 л из 100 кг сбраживаемых сахаров. При сульфитной варке целлюлозы нормального выхода из древесины ели сбраживаемые сахара составляют 62—67% от общего количества РВ. Реальный выход спирта по сливу колеблется от 75 до 96 л на 1 т целлюлозы. С повышением выхода и уменьшением степени провара целлюлозы удельный выход спирта, естественно, снижается.

Для брожения применяют спиртообразующие дрожжи рода *Saccharomyces cerevisiae*, причем на каждом целлюлозном комбинате селекционируются свои штаммы этого рода дрожжей.

Поступающий на брожение щелок в сульфитно-спиртовом производстве носит название сусла. Брожение проводят непрерывным методом при температуре 32—35°С в бродильной батарее, обычно состоящей из двух параллельно работающих голов-

ных чанов и одного дображивающего (хвостового) чана. Вместимость каждого чана в среднем равна 300 м<sup>3</sup>. Для улавливания образующегося углекислого газа головные чаны закрывают.

Применяют два способа брожения: сепарационный и с плавающей насадкой. При сепарационном брожении (рис. 215, а) сусло непрерывно подается сверху в головные чаны и смешивается в них с непрерывно поступающей дрожжевой суспензией. Концентрация дрожжей в этих чанах 15—20 г/л (в пересчете на прессованные). Бродящую жидкость из головных чанов непрерывно подают в дображивающий чан, в котором завершается

процесс брожения, и далее на сепараторах отделяют дрожжи от сульфитно-спиртовой бражки, содержащей спирт в концентрации 1—1,3%. Отделенную на сепараторах дрожжевую суспензию возвращают в головные чаны, а сульфитно-спиртовую бражку направляют в брагоректификационное отделение. Продолжительность брожения 6—8 ч.

Брожение с плавающей насадкой (рис. 215, б) основано на свойстве дрожжей сорбироваться на целлюлозных волокнах, всегда присутствующих в щелоче.

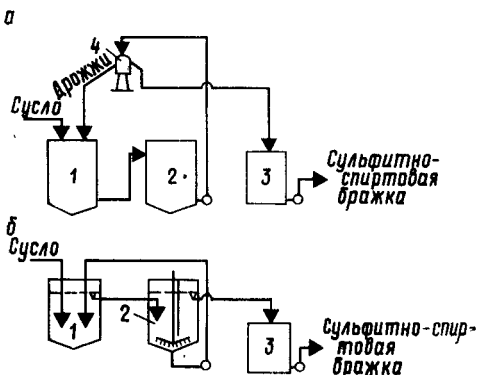


Рис. 215. Схема спиртового брожения: а — сепарационное; б — с плавающей насадкой; 1 — головной чан; 2 — хвостовой чан; 3 — сборник бражки; 4 — сепаратор (центрифуга)

Образующаяся в результате такой сорбции биомасса содержит в примерно равных количествах целлюлозу и дрожжи. Выделяющиеся при брожении пузырьки углекислого газа также сорбируются на биомассе, делая ее весьма подвижной. Во избежание осаждения биомассы бродящая жидкость в головных чанах циркулирует с помощью насоса. В хвостовом чане, разделенном не доходящей до дна перегородкой, создана зона отстоя для полного отделения биомассы, выводимой из чана мешальным механизмом. Концентрация дрожжей в биомассе головных чанов составляет 30—50 г/л, продолжительность брожения 8—10 ч.

#### 8.4.2. Отгонка и очистка спирта

Как видно из рис. 216, обычная схема брагоректификационного отделения включает четыре перегонные и ректификационные колонны. В первой, бражной, колонне, обычно имеющей 22 исчерпывающих и 6 укрепляющих тарелок, происходит полное исчерпывание спирта из сульфитно-спиртовой бражки, предварительно нагретой перед поступлением в колонну до темпера-



туры 70—75°С в дефлегматоре той же колонны. Выходящая из кубовой части колонны сульфитно-спиртовая барда поступает в дрожжевой цех.

25—30%-ный спиртовой конденсат, отбираемый из бражной колонны, содержит значительное количество различных летучих примесей. В нем, в частности, присутствуют эфиры и альдегиды, для отделения которых спиртовой конденсат направляют в элюционную колонну. Отобранную из флегмы эфирно-альдегидную

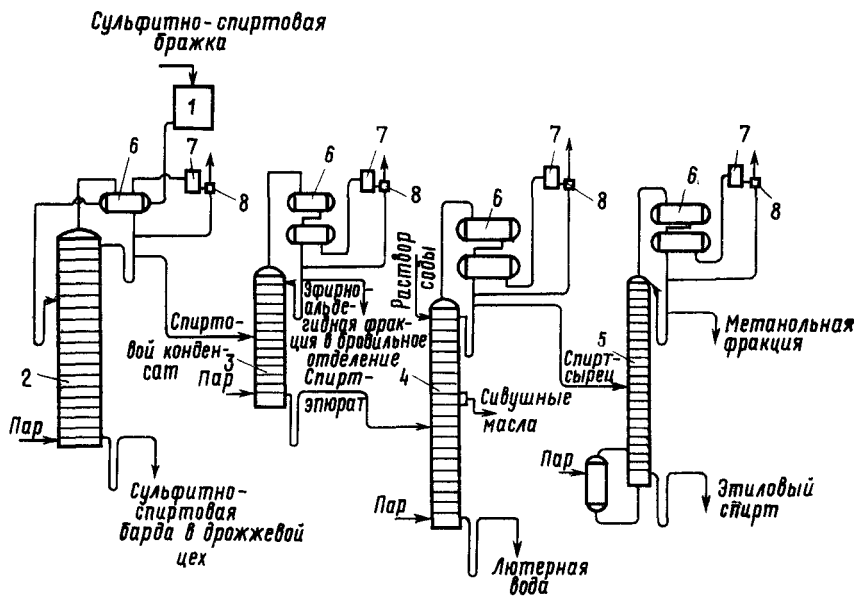


Рис. 216. Схема брагоректификационного отделения:

1 — сборник сульфитно-спиртовой бражки; 2 — бражная колонна; 3 — элюционная колонна; 4 — спиртовая колонна; 5 — метанольная колонна; 6 — дефлегматоры; 7 — вытяжные конденсаторы; 8 — делительные бутылки

фракцию возвращают в бродильные чаны, а из нижней части колонны отбирают спиртовой конденсат без изменения концентрации в нем спирта. Элюционная колонна имеет 15 тарелок в исчерпывающей части и столько же в укрепляющей.

Спирт-элюрат поступает в спиртовую (ректификационную) колонну, имеющую от 40 до 60 тарелок ( $\frac{2}{3}$  в исчерпывающей части и  $\frac{1}{3}$  — в укрепляющей). Здесь происходит концентрирование спирта до 96% (объемных). На пятой-седьмой тарелках укрепляющей части накапливаются сивушные масла, представляющие собой высшие спирты, главным образом амиловый и изобутиловый, находящие применение в молочной и химической промышленности. Для нейтрализации летучих кислот в верхнюю часть спиртовой колонны вводят раствор соды. Из

нижней части колонны отбирают обесспиртованную лютерную воду (лютер), направляемую после использования тепла на очистные сооружения.

Последнюю ступень очистки спирта проводят в метанольной колонне, имеющей 60—70 тарелок (поровну в исчерпывающей и укрепляющей частях). В отличие от предшествующих колонн метанольная колонна во избежание разбавления спирта имеет непрямой обогрев. Количество метанола составляет 3—7% от этилового спирта. Метанол является головной фракцией и отбирают его из верхней части колонны, а очищенный этиловый спирт получают из нижней части.

### 8.4.3. Получение жидкой углекислоты

Из суммарной реакции спиртового брожения следует, что на 1 моль этилового спирта образуется 1 моль углекислого газа, или 49 кг  $\text{CO}_2$  из 100 кг сбраживаемых сахаров. Практическая степень улавливания  $\text{CO}_2$  достигает 50—60%.

Выходящий из бродильных чанов газ собирают в газгольдере. Технология получения жидкой углекислоты включает операции очистки, компримирования и конденсации газа. Для очистки газа его последовательно пропускают через ряд колонок, в которых окисляют разбавленным раствором  $\text{KMnO}_4$  содержащиеся в углекислоте летучие органические вещества, промывают газ водой, обезжоживают его в слое древесного угля и освобождают от пахнущих примесей, сорбирующихся на активном угле.

Очищенный газ сжимают в компрессоре в три ступени, последовательно увеличивая давление до 490, 1770 и 7000 кПа (5, 18 и 72 кгс/см<sup>2</sup>), охлаждая в холодильнике и дополнительно очищая его после каждой ступени сжатия. Сухой углекислый газ, сжатый до 7000 кПа (72 кгс/см<sup>2</sup>), охлаждают водой и при критической температуре (+27,8°С) конденсируют в жидкость, которой заполняют баллоны.

### 8.4.4. Выход спирта

Выход спирта из 100 кг сбраживаемых РВ зависит от полноты сбраживания сахаров и от потерь спирта при брагоперегонке и ректификации. Выход спирта из 100 кг общих РВ характеризует работу завода в целом и зависит от доброкачественности щелока, в частности от содержания в нем сбраживаемых сахаров.

Показатель выхода спирта по сливу, отнесенный к 1 т целлюлозы, отражает работу целлюлозного и сульфитно-спиртового заводов и является суммирующим промышленным показателем. Выход спирта (л) по сливу на 1 т целлюлозы может быть вычислен по формуле А. В. Буевского [1, с 478]:

$$Z = \frac{CVB}{1,553 \cdot 100} K,$$

где  $C$  — количество сахара в щелоке, принятом спиртозаводом, кг на 1 м<sup>3</sup>;  $V$  — объем щелока, переданного спиртозаводу, м<sup>3</sup>/т целлюлозы;  $B$  — содержание сбраживаемых сахаров, % от общих РВ; 1,553 — теоретический расход сбраживаемого сахара, кг/л абсолютного спирта;  $K$  — производственный коэффициент спиртозавода, учитывающий потери по всем стадиям технологического процесса.

Производственный коэффициент спиртозавода может быть определен по формуле

$$K = \frac{100 - a_1}{100} \cdot \frac{100 - a_2}{100} \cdot \frac{100 - a_3}{100},$$

где  $a_1$  — потери общих РВ на стадии подготовки щелока к брожению (5—8%);  $a_2$  — потери сбраживаемых РВ в бродильном отделении (4—9%);  $a_3$  — потери спирта в брагоректификационном отделении (6—8%).

Обычно производственный коэффициент спиртозавода составляет 0,77—0,85. Выход спирта из 100 кг общих РВ в большинстве случаев равен 35—40, а из 100 кг сбраживаемых РВ — от 55 до 62 л.

## 8.5. ВЫПАРКА ЩЕЛОКОВ И ПРОИЗВОДСТВО КОНЦЕНТРАТОВ

### 8.5.1. Подготовка к упариванию сульфитно-дрожжевой бражки

Сухой остаток сульфитно-дрожжевой бражки (7—9%) почти нацело состоит из солей лигносульфоновых кислот. При получении товарного продукта — концентрата сульфитно-дрожжевой бражки — раствор упаривают примерно до 50% сухих веществ, а при использовании его в качестве топлива — до 55%.

В отличие от сульфитного щелока и сульфитно-спиртовой барды, прошедших обработку паром соответственно в отдувочной и бражной колоннах, сульфитно-дрожжевая бражка насыщена неконденсируемыми газами, содержащими главным образом азот и углекислый газ. При выпаривании эти газы попадают с соковым паром в греющие камеры выпарных корпусов, что приводит к снижению коэффициента теплопередачи. Предварительное удаление неконденсируемых газов из сульфитно-дрожжевой бражки достигается путем обработки ее паром в скруббере, снабженном насадкой, или пропусканием раствора через газоотделительные устройства.

Наряду с неконденсируемыми газами в сульфитно-дрожжевой бражке содержатся летучие продукты биосинтеза — альдегиды и кислоты, которые, полимеризуясь, откладываются в виде органической накипи на поверхности трубок, что также снижает коэффициент теплопередачи. Эти летучие соединения в основной массе могут быть удалены вместе с неконденсируемыми газами при паровой обработке сульфитно-дрожжевой бражки в скруббере.

В сульфитно-дрожжевой бражке содержатся, кроме того, взвешенные вещества: целлюлозные волокна и дрожжевые клетки. Для отделения волокна пригодны любые фильтрующие устройства: наклонные сетки, вибросита, барабанные фильтры. Дрожжевые клетки в процессе упаривания раствора в результате плазмолиза превращаются в коллоиднорастворимые полимеры, которые могут отлагаться на внутренней поверхности трубок. Достаточно полно удалить дрожжи можно при пропускании сульфитно-дрожжевой бражки через дополнительный сепаратор исчерпывания.

## 8.5.2. Конструкция выпарных аппаратов

Упаривание сульфитного щелока, бражки или барды проводят в выпарных аппаратах с естественной или принудительной циркуляцией. Как правило, выпарной аппарат имеет выносной калоризатор, что делает его доступным для осмотра, замены трубок и чистки; в отдельных конструкциях калоризатор и сепаратор объединены в общую кожухе.

В аппарате с естественной циркуляцией упариваемая жидкость снизу поступает в калоризатор. Поднимаясь по трубкам, жидкость нагревается и примерно на уровне  $\frac{2}{3}$  высоты трубки закипает. Парожидкостная смесь выбрасывается в сепаратор, в котором происходит дополнительное вскипание и отделение сокового пара. Часть упаренного раствора возвращают в калоризатор на доупаривание в смеси со свежим раствором, часть выводят из выпарного аппарата. Скорость циркуляции жидкости в аппарате 0,3—0,5 м/с при длине трубок калоризатора 4 м. Существенным недостатком такой конструкции является наличие в трубках зоны вскипания, в которой наиболее интенсивно отлагается накипь.

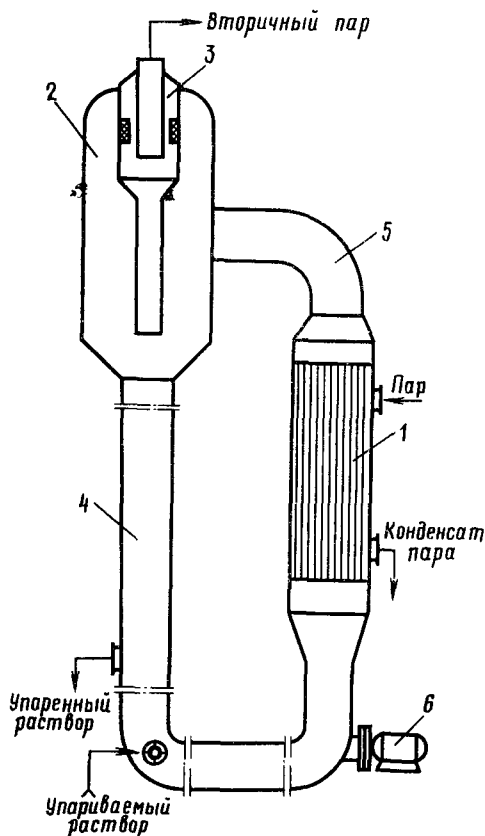


Рис. 217. Устройство выпарного аппарата системы УкрНИИхиммаша:

1 — калоризатор; 2 — сепаратор; 3 — каплеотделитель; 4 — циркуляционная труба; 5 — соединительный патрубок; 6 — двигатель циркуляционного насоса

Во избежание вскипания в современных конструкциях выпарных аппаратов (рис. 217) в нижней части сепаратора создают постоянный запас жидкости; в результате в трубках возникает дополнительное гидростатическое давление и жидкость в трубках перегревается, но не вскипает. Вскипание же перегретой жидкости происходит после выброса ее в сепаратор. В этом

случае необходима принудительная циркуляция жидкости в аппарате, осуществляемая с помощью центробежного насоса. Скорость движения жидкости в трубках возрастает до 1,5—3 м/с; трубки удлиняют до 7 м. Выпарные аппараты выполняются из кислотоупорной стали. Толщина стенок трубок 2 мм. Площадь поверхности нагрева выпускаемых отечественной промышленностью аппаратов составляет от 500 до 1000 м<sup>2</sup>.

Примером конструкции выпарного аппарата, в которой трубчатый калоризатор и сепаратор объединены в общем кожухе,

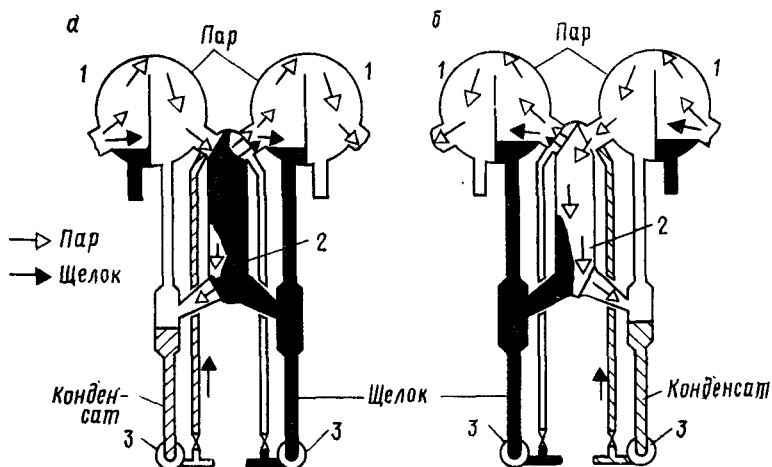


Рис. 218 Схема переключения каналов выпарного аппарата типа Розенблада:

*а* — до переключения; *б* — после переключения; 1 — сепараторы с внутренней перегородкой; 2 — пластинчатые теплообменники (подогреватели); 3 — циркуляционные насосы

является выпарной аппарат типа Лурги (см. далее рис. 220). Перегретый щелок, выбрасываемый из калоризатора, попадает в испаритель, над верхним конусом которого тангенциально установлены лопатки для отделения пара от жидкости. Пройдя зону лопаток, пар окончательно отделяется от щелока в циклонном сепараторе. Циркуляция щелока в этом аппарате принудительная: циркуляционный насос на вертикальном валу установлен в нижней камере калоризатора [2, с. 190].

В шведских конструкциях выпарных аппаратов для сульфитных щелоков вместо трубчатых используются пластинчатые подогреватели. В аппарате типа Розенблада (рис. 218) использован цельносварной пластинчатый теплообменник с размерами пластин 4×1 м и шириной каналов 8 мм, соединенный с двумя сепараторами, имеющими внутреннюю перегородку. Щелок поступает в один из сепараторов и из него по циркуляционной

трубе — в подогреватель; нагретый щелок через верхний соединительный патрубок возвращается в сепаратор, где пар отделяется от жидкости. В промежуточные каналы теплообменника в это время поступает греющий пар, и в те же каналы насосом подается кислый конденсат. Через определенные промежутки времени каналы переключают путем поворота теплообменника: в каналы, по которым циркулировал щелок, поступает пар, а в паровые каналы — щелок из второго сепаратора. Переключе-

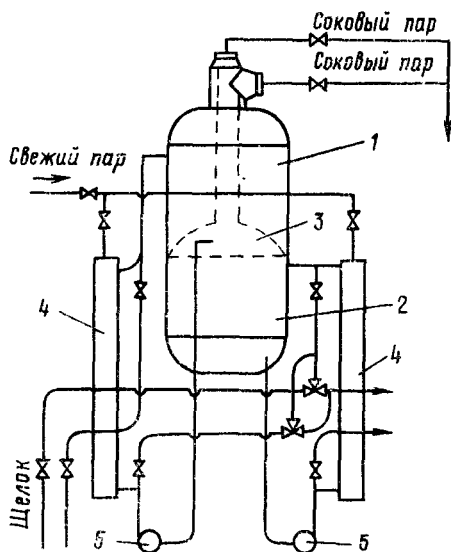


Рис. 219. Схема устройства выпарного аппарата типа Рамена:

1 — верхняя зона сепаратора; 2 — нижняя зона сепаратора; 3 — внутренний зонт; 4 — пластинчатые подогреватели; 5 — циркуляционные насосы

ние каналов должно обеспечивать самоочистку каналов от накипи за счет промывки кислым конденсатом. Для более эффективной очистки в верхней части подогревателя устроены вращающиеся spryski, через которые конденсат подается насосом под давлением [2, с. 191].

Выпарной аппарат типа Рамена (рис. 219) состоит из одного сепаратора и двух пластинчатых подогревателей. Сепаратор разделен на два этажа, каждый из которых соединен циркуляционной трубой со своим подогревателем. Обе эти системы работают параллельно; каждая снабжена циркуляционным насосом с кратностью циркуляции 10—12 раз в час. Соковый пар выводится из каждого этажа сепаратора отдельно, а щелок передается в следующий

корпус. Для очистки от накипи отключается нужный этаж сепаратора со своим подогревателем и производится циркуляция кислого конденсата.

### 8.5.3. Схемы выпарных станций

Обычно выпарная батарея состоит из пяти-шести рабочих и одного резервного корпуса. Первые два-три корпуса работают под избыточным давлением, а последние три — под вакуумом. Применяют три схемы питания: прямоточное (схема 1—2—3—4—5); противоточное с промежуточным подогревом раствора в теплообменниках (схема 5—4—3—2—1); смешанное (схема 3—4—5—1—2). Первую схему питания обычно применяют при

упаривании сырого щелока или сульфитно-спиртовой барды, т. е. растворов, имеющих достаточно высокую температуру, а вторую схему — при упаривании сульфитно-дрожжевой бражки, начальная температура которой не превышает  $40^{\circ}\text{C}$ . Третья схема используется при переработке очень больших количеств щелока (например,  $5000\text{ м}^3$  в сутки). В этом случае на предварительное упаривание под вакуумом поступает исходный щелок. Это позволяет сократить потребность в аппаратуре на стадиях биохимической переработки. На доупаривание направляют барду или сульфитно-дрожжевую бражку.

Удельный расход пара для пятикорпусной батареи составляет  $0,23\text{—}0,28$  т/т испаряемой воды; расход электроэнергии  $8\text{—}10$  кВт·ч/т испаряемой воды. Общий перепад температур по батарее обычно составляет  $80\text{—}95^{\circ}\text{C}$ . Для обогрева первого корпуса применяют насыщенный пар давлением  $250\text{—}350$  кПа ( $2,5\text{—}3,5$  кгс/см<sup>2</sup>).

В качестве примера выпарной станции упомянем 6-корпусную установку для выпарки магниевых сульфитных щелоков, работающую по противоточной системе питания [9]. Сульфитный щелок с концентрацией 13,5% сухого вещества при температуре  $75^{\circ}\text{C}$  подается в шестой корпус выпарной станции. При суточной производительности завода 300 т целлюлозы в сутки выпарная установка рассчитана на выпаривание 110 т/ч воды; сгущенного щелока концентрацией 57% получается 35 т/ч при температуре  $129^{\circ}\text{C}$ . Для выпарки расходуется 25,5 т/ч пара давлением 255 кПа ( $2,6$  кгс/см<sup>2</sup>), т. е. 1 кг пара выпаривает 4,4 кг воды. Вторичный пар из последнего корпуса конденсируется в поверхностном конденсаторе. Сернистый газ и другие неконденсируемые газы через эжектор отводятся в абсорбер. Кислый конденсат используют для промывки корпусов.

Для выпарки натриевых сульфитных и бисульфитных щелоков используют чаще всего 5—7-корпусные вакуум-выпарные станции. Делались попытки нейтрализовать щелок каустиком или сульфатным зеленым щелоком перед выпаркой, чтобы можно было использовать аппаратуру из обычной стали. Однако присутствие в щелоках кислых сернистых соединений, которые выделяются с соковым паром при выпарке, неизбежно вызывает коррозию и поэтому нейтрализация мало помогает. Выпарка моносульфитных щелоков, имеющих нейтральный рН, также требует применения аппаратов из хромоникелевых сталей, так как рН соковых конденсатов составляет  $2\text{—}2,5$ .

Примером современной выпарной станции для выпарки моносульфитных щелоков может служить схема, изображенная на рис. 220 [10, с. 291]. Станция состоит из восьми корпусов типа Лурги, работающих по 6-ступенчатой системе испарения; питание щелоком происходит противотоком по отношению к ходу пара. Установка выпаривает из щелока 30 т/ч воды и расходует 6,55 т/ч свежего пара давлением 250 кПа ( $2,5$  кгс/см<sup>2</sup>); экономичность выпарки, следовательно, составляет 4,6 кг испаряемой воды на 1 кг пара. Щелок выпаривается до концентрации 55% сухого вещества.

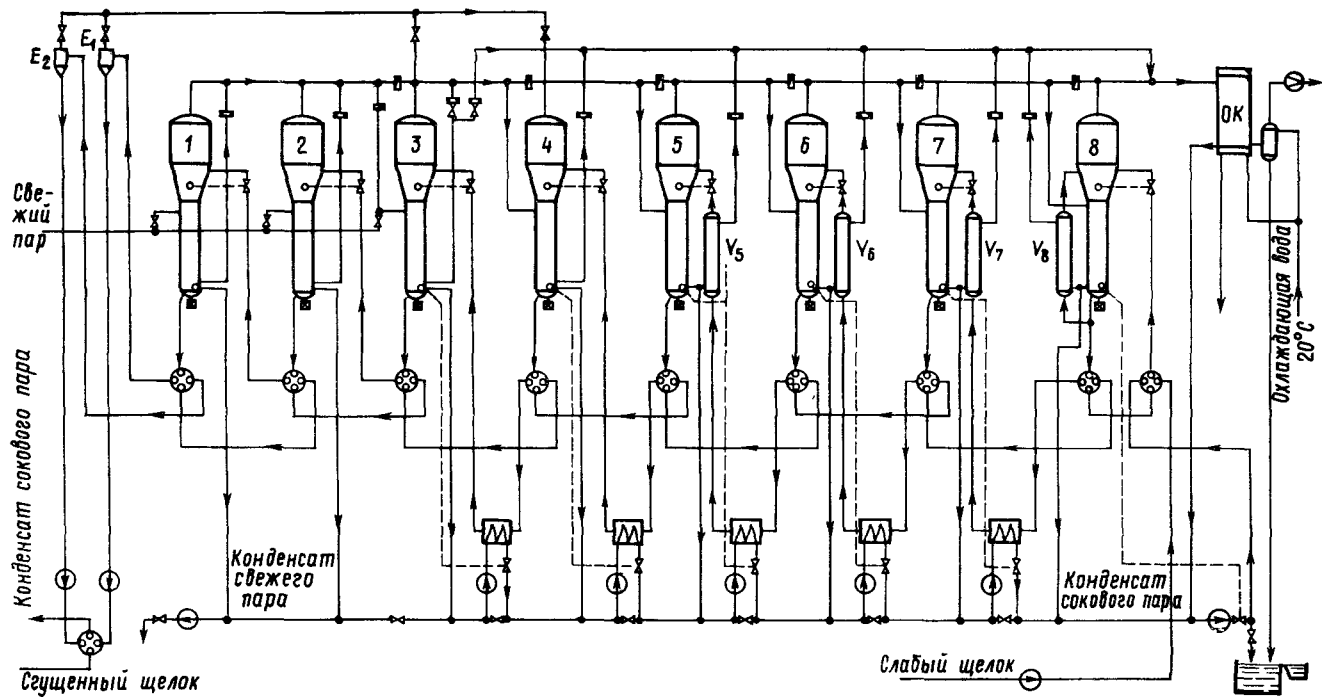


Рис. 220. Схема 8-корпусной выпарной станции типа Лурги для моносльфитных щелоков:

1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 — работающие корпуса; 5 — резервный корпус. ОК — конденсатор сокового пара последнего корпуса;  $V_5, V_6, V_7, V_8$  — подогреватели;  $E_1, E_2$  — испарители сгущенного щелока



В случае выпарки послеспиртовой барды соковые конденсаты при выпарке содержат спирт, и их возвращают в спиртозавод на ректификацию. Возможно совмещение выпарки бражки с отгонкой спирта; тогда конденсаты выпарки могут содержать до 2,5—3% спирта и их обязательно направляют на ректификацию.

Совместная выпарка сульфитных и бисульфитных щелоков на натриевом основании со щелоками сульфатцеллюлозного производства практически возможна, если рН щелоков после смешения составляет не ниже 9 [11]. В случае, если рН смеси получается более низким, из раствора выпадают обильные органические осадки (15—20% от суммы сухих веществ щелоков). При нейтрализации сульфитного щелока сульфатным белым или зеленым щелоком до рН 11 последующая выпарка вместе с черным щелоком происходит без осложнений.

#### 8.5.4. Образование накипи при упаривании

В процессе упаривания сульфитно-дрожжевой бражки и сульфитного щелока, а также сульфитно-спиртовой барды возможно образование минеральной и органической накипи, отлагающейся на стенках кипятильных трубок или каналов и циркуляционных труб выпарного аппарата.

Независимо от природы основания варочной кислоты в сульфитном щелоке всегда присутствует сульфат кальция, так как в древесной золе в среднем содержится 0,15% СаО от массы древесины. При гидромодуле варки 5:1 только в результате связывания этого количества ионов кальция с образующейся при варке серной кислотой концентрация сульфата кальция в щелоке достигнет 0,7 г/л. Растворимость сульфата кальция понижается с повышением температуры, причем при температуре свыше 130°С относительно растворимая модификация — полугидрат  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  переходит в практически нерастворимую при этой температуре модификацию — ангидрит  $\text{CaSO}_4$ .

Наиболее действенным приемом предотвращения отложения минеральной накипи является введение в сульфитно-дрожжевую бражку или барду в виде водной суспензии свежеприготовленных кристаллов сульфата кальция в дозировке 150—200 г/м<sup>3</sup>. В этом случае выделяющиеся при упаривании раствора кристаллы гипса или ангидрита осаждаются не на стенках трубок, а на затравочных кристаллах и выводятся в виде взвеси.

Для очистки от минеральной накипи выпарные аппараты необходимо периодически промывать конденсатом соковых паров. Чем выше температура кипения в аппарате, тем чаще проводится эта операция. Эффективность такой промывки определяется величиной рН конденсата, которая должна быть не выше 2.

Основным источником образования органической накипи являются лигносульфонаты, легко полимеризующиеся в кислой среде, особенно при повышенной температуре. Учитывая это, ограничивают температуру кипения в выпарной батарее при проточном питании 130°С, а при противоточном питании, когда в корпусе с наибольшей температурой находится наиболее концентрированный раствор, целесообразно снизить предельную температуру кипения до 120—125°С. Греющий пар увлажняют, допуская перегрев не более 20—30°С сверх температуры насыщения при данном давлении.

При упаривании аммониевой сульфитно-дрожжевой бражки в связи с летучестью аммиака создаются наиболее благоприятные условия для термополимеризации лигносульфонатов. Поэтому предельную температуру кипения в этом случае снижают до 115—105°С.

Для удаления органической накипи, отложившейся за длительный период эксплуатации выпарного аппарата в трубках и особенно в межтрубном пространстве, периодически, раз в квартал или полугодие, проводят промывку аппарата дымящейся азотной кислотой.

При выпарке щелоков от бисульфитно-моносльфитной варки с рН 6—6,5 существует опасность выпадения осадков моносльфита магния. Чаще, однако, при выпарке магниево-бисульфитных щелоков на трубках выпарных аппаратов осаждаются не магниевые, а кальциевые соли (гипс), источником которых являются соли жесткости воды и, как говорилось, зола древесины. На одном американском заводе, работающем на магниевом основании, подобные осадки были обнаружены в первых трех корпусах выпарки; первый корпус приходилось останавливать на чистку каждые 8 ч, второй — через 2 суток и третий — 1 раз в 3—4 суток. Кроме того, раз в сутки производилась промывка всех корпусов кислым конденсатом в течение 1 ч. Силикатная накипь обнаруживается гораздо реже, и для ее удаления достаточно проводить периодическое кипячение с каустиком [9, с. 82].

При выпарке натриевых щелоков, в частности моносльфитных, на поверхности кипятильных трубок могут образовываться осадки трех типов: органические, состоящие главным образом из лигносульфонатов; кристаллические минеральные осадки натриевых солей — сульфата, карбоната, моносльфита; и плотные осадки кальциевых солей — гипса, моносльфита, карбоната, оксалата (последний — в случае моносльфитных щелоков). Первые два типа осадков легко удаляются при кипячении с водой, кальциевые же соли можно удалить только при промывке кислотой.

Предварительная нейтрализация сульфитного щелока зеленым сульфатным щелоком до рН 10,5 и выше, как было установлено в лаборатории кафедры целлюлозно-бумажного производства ЛТА, гарантирует от образования как кальциевых, так и органических осадков при выпарке до 50%-ной концентрации.

### **8.5.5. Области использования лигносульфонатов**

Лигносульфонаты в виде товарного продукта — концентрата сульфитно-дрожжевой бражки или сульфитно-бардяных концентратов — находят широкое применение в самых различных отраслях народного хозяйства.

Являясь поверхностно-активными веществами, лигносульфонаты способны в водной суспензии создавать ориентированные сорбционные пленки на частицах цементного клинкера, поступающего на обжиг для получения цемента, или на частицах готового цемента при производстве цементных или бетонных сооружений и изделий. В первом случае при добавке лигносульфонатов в количестве около 0,5% от массы клинкера повышается текучесть минеральных частиц, что позволяет сократить расход воды на перекачку пульпы в цементобжигательную печь. Следствием этого является повышение производительности печи на 7—10% при соответствующей экономии топлива. Во втором случае при добавке около 0,2% лигносульфонатов от массы цемента ориентированная сорбционная пленка предотвращает преждевременную флокуляцию цементных зерен и обеспечивает полноту реакций гидролиза и гидратации этих частиц. В результате на 10—20% возрастает прочность сооружений, улучшается укладываемость цементных и бетонных растворов, повышается морозостойкость и водостойкость изделий.

Введение лигносульфонатов в глинистые суспензии, защищающие скважину от обвалов в процессе бурения, стабилизирует эти суспензии, повышая степень дисперсности частиц глины и снижая водоотдачу. В настоящее время для этой цели используют также модифицированные лигносульфонаты, в частности хлоропроизводные.

Нитевидное строение полимерных частиц лигносульфонатов обуславливает их клеящие свойства. Это позволяет использовать лигносульфонаты для связывания зерен песка в прочный фасонный стержень при изготовлении литейных форм. Из лигносульфонатов, содержащих натриевый и аммониевый катионы, получают наиболее прочные литейные стержни.

Лигносульфонаты образуют с рядом комплексообразователей, в частности с соединениями шестивалентного хрома, практически нерастворимые гели, самотвердеющие без дополнительной сушки. При смешении этих гелей в момент их образования с частицами грунта получают прочное морозостойкое тонкозернистое покрытие дорог.

Лигносульфонаты по своему строению близки к натуральным таннидам. При конденсации с различными органическими соединениями образуются синтетические дубители с большой молекулярной массой и обогащенные фенольными гидроксильными группами.

Большое практическое значение имеет щелочная деструкция лигносульфонатов. При такой обработке в среде едкого натра (щелочной оксигидролиз), проводимой при температуре  $160^{\circ}\text{C}$  в присутствии кислорода воздуха, вводимого под давлением  $0,5\text{--}1\text{ МПа}$  ( $5\text{--}10\text{ кгс/см}^2$ ), деструкция доходит до образования ароматических мономеров: ванилина (при переработке лигносульфонатов хвойных пород) и сиреневого альдегида (при использовании лигносульфонатов лиственных пород). Реакции сопутствует процесс конденсации частично деструктированного и десульфонируемого лигнина. Поэтому выход товарного ванилина составляет лишь  $2\text{--}3\%$  от сухих веществ лигносульфонатов. Несмотря на это, производство ванилина из лигносульфонатов является высокорентабельным. Технология процесса состоит в следующем [2, с. 233].

В специальном баке концентрат смешивают с едким натром и сульфатом натрия. Щелочную смесь вводят в реактор-автоклав, снабженный мешалкой, барботером для воздуха и паровой рубашкой. В результате оксигидролиза получается ванилат натрия, десульфонируемый лигнин и минеральные соли. Массу из реактора нейтрализуют серной кислотой при температуре ниже  $70^{\circ}\text{C}$  и полученный ванилин экстрагируют из смеси бензолом (или толуолом) при температуре  $50\text{--}55^{\circ}\text{C}$ . Бензол отгоняют в испарителе, где получается полупродукт, содержащий  $45\text{--}50\%$  ванилина и  $50\text{--}55\%$  лигниновых смол. Для очистки ванилина полупродукт обрабатывают бисульфитом натрия: образуется ванилинбисульфитное соединение, хорошо растворимое в воде. Отделенный от смол раствор обрабатывают серной кислотой при продувке воздухом. Выпадающий в осадок ванилин-сырец отделяют на центрифуге и подвергают вакуумной разгонке при остаточном давлении  $0,13\text{--}0,26\text{ кПа}$  ( $1\text{--}2\text{ мм рт. ст.}$ ).

Последней стадией очистки является перекристаллизация ванилина из воды. Готовый продукт сушат теплым воздухом и фасуют. Расход едкого натра при работе по этой схеме составляет около 11 кг на 1 кг ванилина [2, с. 240].

При обработке лигносульфонатов в среде аммиака при температуре 120°С в присутствии кислорода воздуха, вводимого под давлением 2 МПа (20 кгс/см<sup>2</sup>), — так называемом оксимомонолизе — происходит частичная деструкция молекул лигносульфонатов при их одновременном деметоксилировании и десульфонировании. Содержание органически связанного азота в получаемом удобрении достигает 20% от массы лигносульфонатов. Удобрение относится к группе медленно усваиваемых азотных органических удобрений; производят его в сухом или гранулированном виде.

## 8.6. СЖИГАНИЕ ОТРАБОТАННЫХ ЩЕЛОКОВ

### 8.6.1. Сжигание сульфитных щелоков на кальциевом основании

В связи с запретом сброса сульфитных щелоков и барды в водоемы и ограниченными возможностями использования в народном хозяйстве лигносульфонатов, во многих странах, в том числе и в Советском Союзе, возник вопрос о необходимости уничтожения щелоков и барды сжиганием в топках паровых котлов. Сжигание щелоков или барды требует такой же предварительной их выпарки до концентрации 50—55% сухого вещества, как и при производстве товарных жидких концентратов. В табл. 80 приведен для примера элементарный анализ концентрата сульфитного щелока и теплота сгорания сухого и органического остатка.

Таблица 80

Характеристика продукта	Элементарный состав, %							Теплота сгорания (высшая), кДж/кг	
	С	Н	О	S	N	Зола	Влага	из опыта	по формуле Менделеева
Натуральный концентрат . . .	36,2	4,4	29,3	3,3	0,4	15,0	11,3	13 500	—
Безводный концентрат (сухой остаток) . . . . .	40,9	5,0	33,0	3,7	0,5	16,9	—	16 500	15 800
Беззольный остаток . . . . .	49,2	6,0	39,7	4,5	0,6	—	—	18 400	19 100

Теплота сгорания сухого вещества щелока является обратной функцией его зольности, а теплота сгорания беззольного (органического) вещества представляет собой довольно постоянную величину, практически не зависящую от выхода целлюлозы. У различных авторов встречаются цифры от 18 500 до 23 000 кДж/кг.

Если принять теплоту сгорания органического остатка щелока равной 21000 кДж/кг [2, с. 255], то, исходя из зольности 15% по отношению к сухому веществу, получим  $21000 \cdot 0,85 = 17850$  кДж/кг. Для щелока концентрацией 55% сухого вещества количество свободного тепла, за вычетом тепла испарения воды, определится  $17850 \cdot 0,55 = 9817,5$  кДж/кг. На 1 кг сухого вещества свободного тепла получим  $9817,5 : 0,55 = 17850$  кДж. Таким образом, по отношению к теплоте сгорания щелока максимально может быть использовано для производства пара  $\frac{15\ 800}{17\ 850} \cdot 100 = 88,5\%$  тепла. Реальный

КПД процесса будет меньше вследствие потерь тепла на неполноту сгорания, с дымовыми газами, на теплоотдачу и т. п. Эти потери учитываются КПД котельной установки. Возможность утилизации тепла на технологические нужды после использования тепла на выпарку щелока оценивается общим коэффициентом использования тепла [12]

$$\eta = \left( \eta_k - \frac{Wq}{Q_{св}} \right) \cdot \frac{Q_{св}}{Q_b}$$

где  $\eta$  — общий коэффициент технологического использования тепла;  $\eta_k$  — КПД котельной установки;  $W$  — количество воды в щелоке, поступающем на выпарку, на 1 кг сухого вещества, кг;  $q$  — реальная затрата тепла на выпарку 1 кг воды из щелока, кДж;  $Q_b$  — теплота сгорания сухого вещества щелока, кДж/кг;  $Q_{св}$  — количество свободного тепла, кДж/кг сухого вещества.

С. А. Сапожников [2, с. 255] приводит два примера: 1) выпарка сульфитно-спиртовой барды от варки жесткой целлюлозы в установке устаревшей конструкции; 2) выпарка сульфитного щелока от варки вискозной целлюлозы в современной установке (табл. 81). В обоих случаях выпарка перед сжиганием проводится до 50% сухого вещества. Как видно из табл. 81, в первом случае для технологических нужд свободного тепла не остается вовсе, во втором 63% теплоты сгорания щелока в виде тепла используется для технологических нужд (для варки, отбелики целлюлозы, ректификации спирта и т. п.).

Таблица 81

Показатели	Пример 1	Пример 2
Зольность сухого остатка щелока, % . . . . .	20	10
Теплота сгорания сухого остатка, кДж/кг . . . . .	16 750	18 850
Количество свободного тепла, кДж на 1 кг сухого остатка . . . . .	14 240	15 100
КПД котельной установки . . . . .	0,70	0,85
Количество воды в щелоке перед выпаркой, кг/кг сухого вещества . . . . .	10,0	4,66
Реальная затрата тепла на выпарку 1 кг воды, кДж	1000	590
Общий коэффициент технологического использования тепла . . . . .	0,0	0,63

Если принять во внимание, что при варке, например, вискозной целлюлозы в щелоке содержится около 1500 кг сухого вещества на 1 т целлюлозы, то при средней затрате 2720 кДж на получение 1 кг пара во втором случае для технологических нужд можно получить

$$\frac{18\ 850 \cdot 1500 \cdot 0,63}{2720 \cdot 1000} = 6,5 \text{ т пара на 1 т целлюлозы.}$$

Большие затруднения вызывает при сжигании щелоков с кальциевым основанием образование тугоплавкой известковой золы (температура плавления  $1600^{\circ}\text{C}$ ). Предлагалось, чтобы сделать золу легкоплавкой, добавлять к сжигаемому щелоку угольную пыль. Угольная зола вместе с золой щелока образует эвтектическую смесь с относительно низкой температурой плавления, и в этом случае можно применить жидкое шлакоудаление.

Для сжигания упаренного щелока и барды применяют особые топки, оборудованные форсунками для мелкого разбрызгивания щелока. Топка типа Лоддби (рис. 221), пристраиваемая

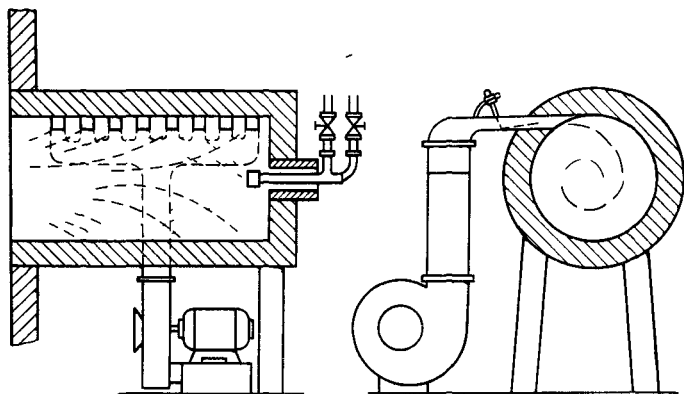


Рис 221 Циклонная топка типа Лоддби для сжигания щелока

к паровому котлу, представляет собой горизонтальной цилиндрической формы муфель с тангенциальным подводом воздуха по всей его длине. Выходящий из каналов воздушный поток приобретает вращательное движение и перемещается вдоль оси топки по спирали. С торца топки установлена форсунка, к которой под давлением  $590\text{ кПа}$  ( $6\text{ кгс/см}^2$ ) подается щелок, распыливаемый паром. Капли щелока, выбрасываемые из форсунки, образуют конус, пересекающий поток воздуха. Капли быстро высыхают и воспламеняются. Дымовые газы выбрасываются под паровой котел.

Топка типа Лурги (рис. 222) представляет собой вертикальный цилиндр высотой  $10\text{ м}$  и диаметром  $4,5\text{ м}$ . Внутри топки вставлена вторая цилиндрическая камера диаметром  $3\text{ м}$  и высотой  $7\text{ м}$ , вниз которой через ряд тангенциальных сопел подводится подогретый до  $150^{\circ}\text{C}$  воздух. Щелок, упаренный до  $55\%$ , разбрызгивается с помощью четырех-восьми паровых форсунок, установленных в верхнем своде топки; к форсункам подведен вторичный воздух, обеспечивающий полноту сгорания газов, выходящих из камеры горения. Газы из топки по кольце-

вому зазору через нижний коллектор отводятся под паровой котел. Установка сжигает 14 т сгущенного щелока и 4—5 т бурого угля в час; паровой котел вырабатывает 40 т/ч пара давлением 8,7 МПа (87 кгс/см<sup>2</sup>) с температурой перегрева 450°С. Зола удаляется из бункера в нижней части топки.

На некоторых заводах сжигают щелока в виде сухих порошкообразных концентратов в смеси с другими видами топлива. В этом случае значительно повышается КПД котла и температура горения в топке, что позволяет удалять золу в виде расплавленного шлака.

Регенерация извести и серы при сжигании щелоков на кальциевом основании не производится, так как известь — очень дешевый продукт, а при улавливании SO<sub>2</sub> из дымовых газов получаемые растворы оказываются сильно загрязненными золой, и процесс получается сложным и неэкономичным. Однако в последние годы этот вопрос приходится решать из-за повышения санитарных требований к очистке дымовых газов, выбрасываемых в атмосферу. На одном из шведских предприятий [13] для

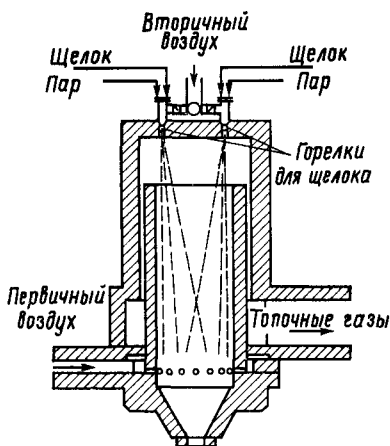


Рис 222 Схема вертикальной цилиндрической топки типа Лурги

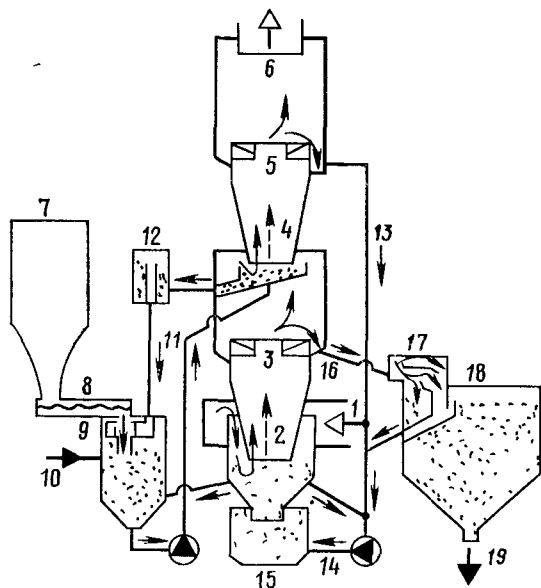


Рис. 223 Схема скруббера для улавливания известковой пыли и SO<sub>2</sub> из дымовых газов

1 — вход газов, 2 — первая ступень улавливания, 3 — направляющие лопатки, 4 — вторая ступень улавливания, 5 — направляющие лопатки, 6 — выход газов, 7 — бункер для извести, 8 — шнек 9 — гаситель; 10 — подвод воды, 11, 13, 14, 16 — трубопроводы, 12 — уравнильный бак, 15 — мельница для размала шлака, 17 — регулятор концентрации, 18 — осадитель, 19 — вывод шлака

очистки дымовых газов котлоагрегата, сжигающего сульфитный щелок, установлен двухступенчатый скруббер, орошаемый известковой суспензией (рис. 223). В скруббере улавливается 70%  $\text{SO}_2$  и 99% пыли от их содержания в газах. В составе пыли найдено 55%  $\text{CaSO}_4$ , 20%  $\text{CaO}$  и 24%  $\text{CaCO}_3$ . Одновременно газы охлаждаются от 190 до 70°С.

### 8.6.2. Мокрое обугливание и мокрое сжигание сульфитных щелоков

В ряде патентов и предложений высказывались мысли о превращении органических веществ сульфитного щелока в углистый остаток, пригодный для использования в качестве топлива или как сырье для пиролиза. К числу подобных предложений относится патент Стреленерта [см. 1, с. 497], согласно которому щелок подвергается нагреванию в автоклаве до 160—200°С с воздухом под давлением 1,8 МПа (18 кгс/см<sup>2</sup>). Находящаяся в щелоке  $\text{SO}_2$  при этом окисляется до серной кислоты, в присутствии которой процесс мокрого обугливания приводит к выпадению углистого органического осадка, обладающего высокой теплотой сгорания (25—30 тыс. кДж/кг); выход его соответствует 74% от массы органических веществ.

Н. И. Никитин и Н. П. Немцова [14] проводили мокрое обугливание щелока при нагревании до 180°С в присутствии 30%-ного раствора  $\text{MgCl}_2$  в качестве дегидратирующей добавки. В результате был получен мелкозернистый углистый остаток с выходом 66% от сухих веществ щелока и побочные продукты — небольшое количество уксусной кислоты и метанола.

Процесс мокрого обугливания не получил практического применения из-за относительной малоценности получаемых продуктов.

Более перспективным оказался метод мокрого сжигания щелока, проводимого также без предварительного упаривания щелоков в присутствии кислорода воздуха при давлении 15,0 МПа (150 кгс/см<sup>2</sup>) и температуре 200—300°С с получением в качестве основного продукта парогазовой смеси, энергия которой используется в паровых и газовых турбинах.

При кислородном окислении сульфитных щелоков процесс разложения органических веществ начинается при 170°С. По мере увеличения расхода кислорода происходит переход от мокрого обугливания к мокрому сжиганию: выход газов как продуктов полного сгорания растет, и при расходе кислорода 830 л/кг сухого вещества реализуется уже 80% теплоты сгорания щелока [15].

На рис. 224 изображена схема промышленной установки для мокрого сжигания. Сульфитная барда со спиртозавода с концентрацией около 10% сухого вещества из приемника-нейтрализатора 1 насосом высокого давления 2, на всасывающей трубе которого установлен паровой подогреватель, подается в реактор 3, куда одновременно компрессором 4 нагнетается воздух, нагретый до температуры 250°С, под давлением 15 МПа (150 кгс/см<sup>2</sup>). В реакторе за счет теплоты сгорания органических веществ температура повышается до 300°С и происходит мгновенное превращение в пар всей воды, содержащейся в ще-



локе. Парогазовая смесь попадает в циклон 5, где отделяются зола и небольшое количество жидкости, и пропускается через ряд паропреобразователей-теплообменников 6, в которых происходит охлаждение смеси и конденсация содержащихся в ней водяных паров. Смесь конденсата и неконденсируемых газов разделяется в сепараторе 7, откуда осушенный газ поступает в газовую турбину 8, а конденсат — в паропреобразователи 6, где он вновь превращается в пар, имеющий различное давление. Основная часть пара вырабатывается в первом преобразователе с давлением 4,5 МПа (46 кгс/см<sup>2</sup>) и используется в па-

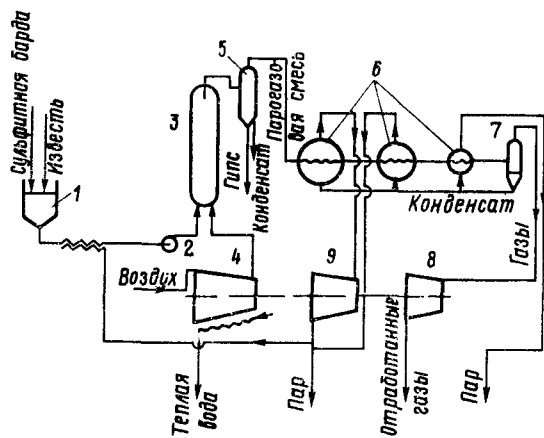


Рис. 224. Схема производственной установки для мокрого сжигания сульфитной барды

ровой турбине 9 для получения энергии, расходуемой, как и энергия газовой турбины 8, для приведения в действие воздушного компрессора 4. Паровая турбина 9 работает с противодавлением 0,8 МПа (8 кгс/см<sup>2</sup>), причем к пару противодавления присоединяется пар такого же давления, выработанный во втором преобразователе. Небольшая часть пара давлением 0,8 МПа (8 кгс/см<sup>2</sup>) используется для подогрева барды с 80 до 150° С, остальное его количество вместе с паром давлением 1,3 МПа (13 кгс/см<sup>2</sup>), полученным в третьем преобразователе, используется на технологические нужды.

Как видно, установка для мокрого сжигания не только обеспечивает выпарку воды из щелока, но и вырабатывает значительное количество технологического пара. Общий тепловой КПД процесса составляет около 90% по отношению к высшей теплоте сгорания щелока [16]. Однако, если учесть расход пара на производство энергии для компримирования воздуха, составляющий весьма значительную величину, общий КПД процесса мокрого сжигания снизится до 60%, т. е. до такого же

уровня, как и при обычной схеме многокорпусной выпарки и сжигания сгущенных щелоков.

В 1960—1964 гг. в Норвегии на заводе Сарпсборг производительностью 380 т целлюлозы в сутки эксплуатировалась крупная установка для мокрого сжигания сульфитной барды, работавшая по описанной схеме.

### 8.6.3. Сжигание сульфитных и бисульфитных щелоков на магниевом основании

На большинстве зарубежных предприятий, применяющих варку на магниевом основании, сульфитные и бисульфитные щелока не подвергаются биохимической переработке, но выпарка и сжигание их производятся с регенерацией основания и серы.

На некоторых предприятиях щелок, упаренный в выпарной станции, перед поступлением в топку парового котла дополнительно упаривается в циклонных или каскадных испарителях за счет тепла дымовых газов. Однако имеются сведения, что при такой системе в контактных испарителях наблюдается сильное пенообразование. Поэтому иногда меняют порядок: сначала жидкий щелок направляют в каскадные испарители, а затем окончательно упаривают его в выпарной станции.

Как топливо магниевый сульфитный щелок равноценен кальциевому. Примерный состав сухого вещества следующий [17]: углерод 45%, водород 4,5%, сера 4%, зола 13%, кислород и азот (по разности) 33,5%; теплота сгорания 17 700 кДж/кг. Зольность щелока зависит от содержания связанного  $\text{SO}_2$  в варочной кислоте и от расхода основания на варку: наибольшую зольность имеет щелок от двухступенчатой бисульфитно-моносльфитной варки (30—35%), а щелок от бисульфитной варки типа «Магнефит» имеет более высокую зольность (17—22%), чем щелок сульфитной варки (9—15%).

Общее количество пара, получаемое от утилизации тепла сжигания щелоков, настолько значительно, что оно полностью покрывает потребности варки и сушки целлюлозы, а иногда и отбелки. В табл. 82 приведены примерные цифры для целлюлозы различного выхода. Потери органических веществ в процессе промывки целлюлозы и выпарки щелоков приняты равными 10%, тепловой КПД котла 0,75, теплота сгорания органических веществ щелока 21 000 кДж/кг, затрата тепла на получение 1 кг при 2720 кДж.

По данным ЦКТИ, сжигание магниевых щелоков происходит без затруднений в диапазоне концентраций сухого остатка 45—60%. Выход летучих продуктов составляет 53—60% от горючей массы щелока, что указывает на его высокую реакционную способность. Магниевый щелок дает тугоплавкую однородную золу, на 80—90% состоящую из окиси магния и представляющую собой пушистую пыль с размерами частиц 5—25 мкм.

Горение в топке парового котла обычно осуществляют при температурах 1350—1400°С. Процесс сжигания стремятся вести при минимальном избытке воздуха (1,02—1,05) во избежание

образования серного ангидрида. Если соблюдать правильный режим горения, дымовые газы будут содержать только продукты полного сгорания —  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , минимальное количество  $\text{O}_2$ , а также  $\text{N}_2$  и водяные пары. Например, в одном из опытов [17] при избытке воздуха 1,02—1,16 в газах было обнаружено 17,7%  $\text{CO}_2$ , 0,6%  $\text{SO}_2$  и 2,4%  $\text{O}_2$ .

Таблица 82

Вид целлюлозы	Выход целлюлозы из древесины, %	На 1 т воздушносухой целлюлозы		
		количество органических веществ в стуженном щелоке, кг	количество полезно используемого тепла, тыс. кДж	съем пара с котла-утилизатора, т
Полуцеллюлоза . . . . .	65	426	6 700	2,46
Целлюлоза высокого выхода . . . . .	55	648	10 350	3,74
Целлюлоза нормального выхода . . . . .	48	860	13 500	4,96
Вискозная целлюлоза . . . . .	44	1010	15 800	5,90

Магниевые щелоки можно сжигать в топках типа Лоддби и Лурги, описанных в параграфе 8.6.1. Специалисты ЦКТИ считают, что сжигание щелоков на магниевом основании может быть организовано в топке любого энергетического котла или в неэкранированной циклонной предтопке [18, с. 234]. По последнему типу устроены первые советские котлоагрегаты типа МФ-300 и МР-200 для сжигания магниевых щелоков, установленные на Красноярском и Светлогорском комбинатах [19].

Однако на американских заводах предпочитают устанавливать для сжигания щелоков на магниевом основании специальные котельные агрегаты типа БВ (Бабкок-Вилькокк). Агрегат БВ (рис. 225) представляет собой экранированный двухбарабанный паровой котел, к которому пристроена неэкранированная выносная топка с 12—14 форсунками для щелока, расположенными друг против друга на боковых стенках. Щелок предварительно подогретый до 130° С, разбрызгивается паром под давлением 0,4 МПа (4 кгс/см<sup>2</sup>); паровое распыление предотвращает спекание щелока. Форсунки имеют цепной привод и поворачиваются на угол около 90° вокруг вертикальной и горизонтальной осей, разбрызгивая щелок по стенкам и поду топки. Капли щелока подсушиваются в полете, а на стенках топки быстро обугливаются; обугленный огарок падает на наклонный под и сгорает, оставляя легкую золу, уносимую газами.

Воздух для горения, подогретый в воздушном экономайзере до 350—400° С, делится на две части: 60—80% от общего коли-

чества составляет первичный воздух, который вдувается через ряд сопел в боковой и задней стенках топки: 20—40% воздуха образуют вторичный воздух, который вводится выше уровня огарка на стенках. Это дает возможность создавать две зоны горения: первичную, восстановительную, зону с температурой 1300—1400°С и вторичную, окислительную, с температурой около 1000°С на выходе из топки. Вторичная зона охлаждается экранами.

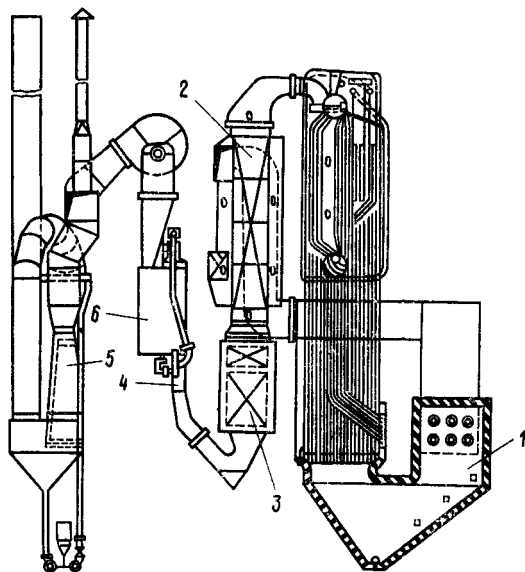


Рис. 225. Котельный агрегат типа БВ для сжигания шлаков на магниевом основании:

1 — топка; 2 — воздухоподогреватель, 3 — экономайзер; 4 — фильтр; 5 — скруббер Вентури; 6 — золоуловитель

Запыленные газы из топки поступают под паровой котел, омывают кипяточные трубы и трубы пароперегревателя и через воздушный и водяной экономайзеры попадают в хвостовую часть агрегата. Котел вырабатывает пар давлением 6—6,5 МПа (60—65 кгс/см<sup>2</sup>) с температурой перегрева 450°С, используемый в паровых турбинах; отборный пар или пар противодавления от турбин направляется на технологические цели. Температура газов перед воздухоподогревателем составляет около 500°С, перед водяным экономайзером 400°С, после него 150°С.

Зола имеет насыпную плотность от 50 до 150 кг/м<sup>3</sup>; содержание угля в золе не превышает 5%. Для очистки от налипающей золы трубки котла и пароперегревателя раз в смену обдуваются паром с помощью выдвижных автоматических сажеобду-

вателей. Воздухоподогреватель и экономайзер промываются водой или очищаются с помощью металлической дробы.

Фирма «Альстрем» предложила сжигать магнезные шелока в печи с кипящим слоем типа Копеланд [18, с. 238]. Печь (см. ниже рис. 229) имеет форму расширяющегося кверху цилиндра, футерованного шамотным кирпичом. Под распределительную решетку вдвухается воздух, а шелок разбрызгивается сжатым воздухом с помощью форсунки, отнесено установленной в центре верхнего свода. Над решеткой образуется кипящий слой горящего огарка, высота которого регулируется давлением воздуха, создаваемым воздухоподогревателем. Дымовые газы через циклон, в котором улавливается часть магнезиальной пыли, отводятся под паровой котел.

В кипящем слое реакции идут очень интенсивно при малом избытке воздуха. Горение происходит без пламени, частицы огарка лишь тлеют. Концентрация подаваемого в печь шелока может составлять от 30 до 40%, что дает возможность уменьшить мощность выпарки, но при этом, конечно, снижается удельная паропроизводительность котла.

#### 8.6.4. Регенерация окиси магния и серы из дымовых газов

Основным продуктом, который содержится в золе от сжигания магнезных шелоков, является окись магния; это означает, что почти вся сера уходит с газами в виде  $SO_2$ . Расчет изобарно-изотермических потенциалов в интервале температур 600—1400°С, выполненный А. Д. Волковым [20], показывает, что образование сульфата магния как промежуточного продукта термодинамически маловероятно. Сульфид магния, взаимодействуя с парами воды, будет переходить в окись магния. При температуре 1000°С будет преобладать восстановление сульфата магния через газовую фазу, по реакции с  $CO$ . Равновесие реакций при 1000°С сильно смещено в сторону образования  $MgO$  и  $SO_2$ . Дальнейшее повышение температуры и переход в окислительную среду усиливает разложение сульфата магния и способствует получению чистой окиси магния. В газовой фазе исчезают  $CO$ ,  $H_2S$  и  $S_2$  и увеличивается концентрация  $CO_2$ ,  $SO_2$  и  $O_2$ . Окисление серы до серного ангидрида незначительно, так как в окислительной зоне газы находятся в течение очень короткого времени.

Термодинамические расчеты подтверждает фазовая диаграмма (рис. 226) [9, с. 78].

Из рисунка видно, что если вести сжигание шелока в окислительной среде при температуре 800°С и ниже, будет получаться только сульфат магния. При температуре выше 900°С сульфат магния разлагается на окись магния и  $SO_2$ . При сжигании в восстановительной среде в присутствии избытка углерода образуется сульфид магния, который, однако, взаимодействуя с парами воды, превращается в окись магния и сероводород. В обла-

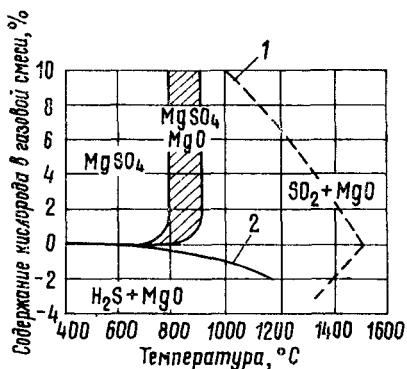


Рис. 226. Фазовая диаграмма процесса сжигания сульфитного шелока на магнезовом основании:

1 — адиабатическое сжигание при полном сгорании; 2 — линия раздела между окислительной и восстановительной средами

сти температур выше  $1000^{\circ}\text{C}$  сульфит и карбонат магния также практически полностью разлагаются до окиси магния и двуокиси серы. Однако надо иметь в виду, что при чрезмерном повышении температуры — до  $1500^{\circ}\text{C}$  и выше — окись магния обжигается. Частицы ее покрываются оплавленной коркой, и такая магnezия очень трудно гасится водой и плохо реагирует с кислотами.

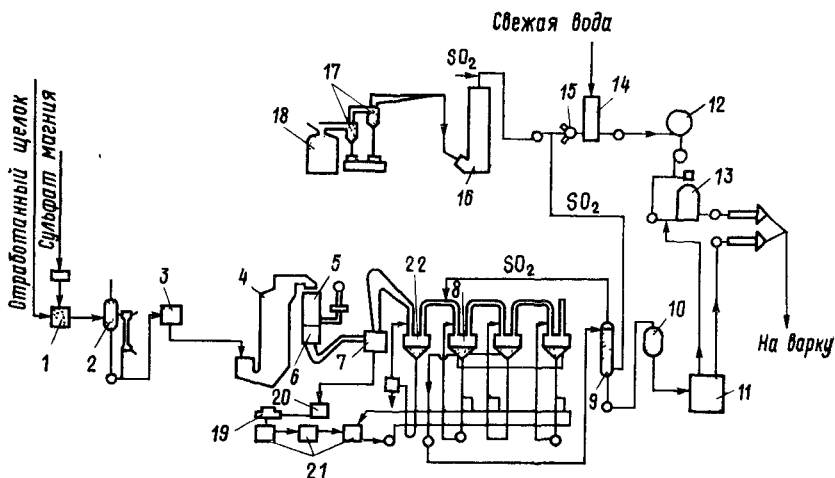


Рис. 227. Схема регенерации окиси магния и серы по способу БВ:

1 — сборник отработанного щелока; 2 — выпарная станция; 3 — бак упаренного щелока; 4 — регенерационный агрегат БВ; 5 — воздухоподогреватель; 6 — экономайзер; 7 — мультициклон; 8 — скрубберы Вентури; 9 — абсорбер; 10 — фильтр; 11 — сборник раствора бисульфита; 12 — сборник водного раствора  $\text{SO}_2$ ; 13 — сборник моносульфитного раствора; 14 — абсорбер; 15 — компрессор; 16 — скруббер; 17 — циклоны; 18 — кольчатая печь с кипящим слоем; 19 — фильтр для промывки  $\text{MgO}$ ; 20 — сборник  $\text{MgO}$ ; 21 — мешалки-гасители; 22 — охлаждающий скруббер Вентури

Полнота превращения сульфата магния в окись магния оценивается степенью восстановления, определяемой из соотношения

$$\frac{\text{MgO}}{\text{MgO} + \text{MgSO}_4},$$

в котором количества соединений выражены в эквивалентных единицах. При сжигании щелоков в агрегатах типа БВ степень восстановления составляет 93—95%. В виде  $\text{SO}_2$  с газами уходит 90—95% серы от ее содержания в щелоке.

Для улавливания  $\text{MgO}$  и  $\text{SO}_2$  из дымовых газов применяются различные устройства в хвостовой части регенерационных котельных агрегатов: мультициклоны, насадочные башни, сухие и мокрые электрофильтры, скрубберы Вентури. Трудность абсорбции  $\text{SO}_2$  в поглочительных аппаратах состоит в том, что концентрация его в газах не превышает 1—1,5%.

Для примера на рис. 227 изображена схема регенерации окиси магния и серы на заводе, где щелоки сжигаются в агрегате типа БВ [21, с. 90]. Дымовые газы после экономайзера с температурой  $160^{\circ}\text{C}$ , содержащие около 1%  $\text{SO}_2$ , поступают в мультициклон. Уловленная зола вместе с золой из зольников парового котла гасится водой и полученная суспензия  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  фильтруется через суконный фильтр для отделения балластных растворимых солей (сульфатов, хлоридов и др.). Осадок гидроокиси магния передается для завершения гашения в мешалки, где поддерживается температура около  $90^{\circ}\text{C}$ . Готовая суспензия используется для улавливания  $\text{SO}_2$  в батарее из четырех скрубберов Вентури, снабженных циркуляционными насосами. Первый скруббер служит для охлаждения газов водой; часть полученной кислой воды подается в третий скруббер для регулирования рН сульфит-бисульфитного раствора. Суспензия гидроокиси магния поступает в четвертый и частично третий скруббер; таким образом, соблюдается противоток суспензии и газов. Газы, охлажденные в поглотительной системе до  $60^{\circ}\text{C}$ , из последнего скруббера выпускаются в дымовую трубу. Сульфит-бисульфитный раствор, приготовленный из регенерированных химикатов, отбирается из второго скруббера, укрепляется в насадочном абсорбере свежим  $\text{SO}_2$  из кислотного отдела; готовый бисульфитный раствор направляют на варку целлюлозы.

Потери магния в системе регенерации возмещаются добавкой свежего сульфата магния в щелок перед выпаркой. Сульфат магния достаточно хорошо растворяется в щелоке и не вызывает накипеобразования. На других заводах для возмещения потерь добавляют свежую окись магния в мешалки для гашения. Потери серы можно возмещать не только сжиганием серы или колчедана в кислотном отделе, но и добавлением свежей расплавленной серы в топку регенерационного агрегата вместе со сгущенным щелоком.

Степень улавливания серы в описанной поглотительной системе составляет 90—95% от ее содержания в газах. Отработанные газы уносят в атмосферу всего 0,05—0,1%  $\text{SO}_2$ . Степень регенерации окиси магния, по отношению к ее количеству в варочной кислоте, может составлять 80—85%, серы — 75—80%. Расходы свежих химикатов на потоке бисульфитной целлюлозы составляют: 15—18 кг 90%-ной окиси магния и 25—30 кг серы на 1 т целлюлозы. На потоке сульфитной вискозной целлюлозы удельные расходы, естественно, меньше: 10—12 кг окиси магния и 20—24 кг серы на 1 т целлюлозы.

По американским данным [22], расходы окиси магния на заводах, работающих по системе регенерации БВ, колеблются от 15 до 25 кг на 1 т целлюлозы (нормального выхода), а серы — от 27 до 52 кг.

Основным затруднением в работе установок типа БВ является образование осадков в абсорберах Вентури. Осадок, накапливающийся во втором скруббере, состоит из чистого моносульфита магния, в третьем и четвертом — из смеси моносульфитов магния и кальция [23]. Трудность заключается в том,

что низкая температура и повышенный pH, благоприятствующие более полному улавливанию  $\text{SO}_2$  из газов в скрубберах, в то же время благоприятствуют кристаллизации моносульфита. Поэтому требуется точное регулирование pH и содержания  $\text{MgSO}_3$  в скрубберном растворе.

На заводах, расположенных на Тихоокеанском побережье США и пользующихся морской водой, большое внимание обращается на отделение хлоридов, вызывающих заметную коррозию оборудования. С этой целью кислая вода из первого скруббера Вентури, содержащая некоторое количество бисульфита магния и основное количество хлоридов, уловленных в виде хлористого водорода из дымовых газов, смешивается с гидроксидом магния в так

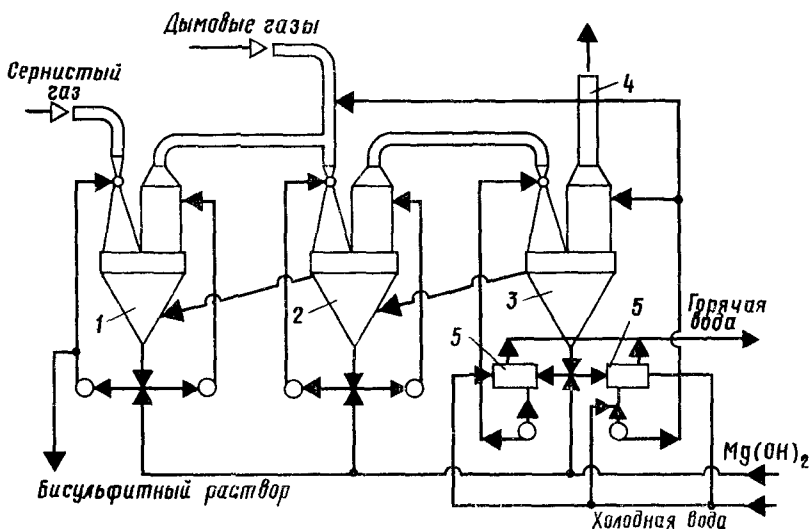


Рис. 228. Схема регенерации окиси магния и серы на заводе «Вейтсилуото»:

1 — укрепляющий скруббер; 2 — скруббер первой ступени; 3 — скруббер второй ступени; 4 — вытяжная труба; 5 — теплообменники

называемом осадительном реакторе, и полученная суспензия моносульфита магния разделяется на фильтре. Фильтрат, содержащий хлориды, спускается в море, а осадок моносульфита снова превращается в суспензию, направляемую в скрубберы Вентури для улавливания  $\text{SO}_2$  [24].

На финском заводе «Вейтсилуото» [21, с. 57] для улавливания окиси магния и  $\text{SO}_2$  из дымовых газов применена более простая установка (рис. 228), состоящая из двух скрубберов Вентури. Предварительное улавливание золы в мультициклоне или электрофильтре здесь отсутствует. Дымовые газы с температурой  $260^\circ\text{C}$  после экономайзера поступают непосредственно в первый скруббер, где одновременно происходят охлаждение газов до температуры  $70^\circ\text{C}$  и улавливание окиси магния циркулирующим раствором, ее гашение и поглощение  $\text{SO}_2$  из газов. Скрубберы имеют по два циркуляционных насоса: один подает раствор в трубу Вентури, другой — на орошение каплеотдели-



теля. В скруббере первой ступени поглощается около 75% SO<sub>2</sub>, содержащегося в газах, в скруббере второй ступени — еще 75% от оставшегося количества SO<sub>2</sub>; общий коэффициент поглощения, таким образом, составляет 93%. Суспензия, циркулирующая в скруббере второй ступени, охлаждается холодной водой в теплообменниках, что улучшает поглощение SO<sub>2</sub>. Сульфит-бисульфитный раствор из первого скруббера передается на укрепление в дополнительный скруббер Вентури меньших размеров, куда поступает свежий SO<sub>2</sub> из кислотного отдела. Свежая гидроокись магния (содержащая минимальное количество хлоридов) добавляется в циркуляционные системы всех скрубберов в зависимости от pH. Нормальной величиной pH считается: во втором скруббере 5,7, в первом 5,0 и в дополнительном 4,5. В сборнике первой ступени раствор содержит 4,2% всего SO<sub>2</sub>, из них 3,2% связанный; в сборнике второй ступени — 2,2% всего SO<sub>2</sub>, из них 1,6% связанный.

В табл. 83 показаны общие балансы окиси магния и серы с распределением потерь по заводу.

Таблица 83

Распределение прихода и расхода	Окись магния, %	Серя, %
В варочной кислоте . . . . .	100	100
Потери: при варке целлюлозы . . . . .	1	1
при промывке целлюлозы . . . . .	11	11
при выпарке щелоков . . . . .	2	2
при регенерации химикатов . . . . .	6	8
Итого потерь . . . . .	20	22
Общая степень регенерации . . . . .	80	78

На рис. 229 представлена общая схема регенерации магния и серы при сжигании щелоков в печи с кипящим слоем типа Копеланд [18, с. 246]. Из печи дымовые газы проходят под котел-утилизатор и после экономайзера поступают в два циклона для улавливания магниезальной пыли. Обеспыленные газы отводятся в скруббер Вентури, где охлаждаются до 70° С циркулирующей кислой водой. Вода, отделяемая в каплеотделителе, с температурой 90° С охлаждается в теплообменнике холодной водой и вновь поступает в скруббер Вентури. Непосредственно над каплеотделителем расположен абсорбер, орошаемый магниезальным молоком; абсорбер имеет три-четыре дырчатых тарелки, на которых в качестве насадки уложены подвижные стеклянные шары. Суспензия окиси магния из бака под циклонами откачивается на вакуум-фильтры, где осадок MgO промывается от посторонних растворимых солей, а промывтая окись магния затем гасится в гасителе, и полученное молоко подается на верхнюю тарелку абсорбера. На остальные тарелки поступает раствор бисульфита, циркулирующий в системе.

Степень улавливания MgO в установке типа Копеланд может составить 93%, серы — около 90% [18].

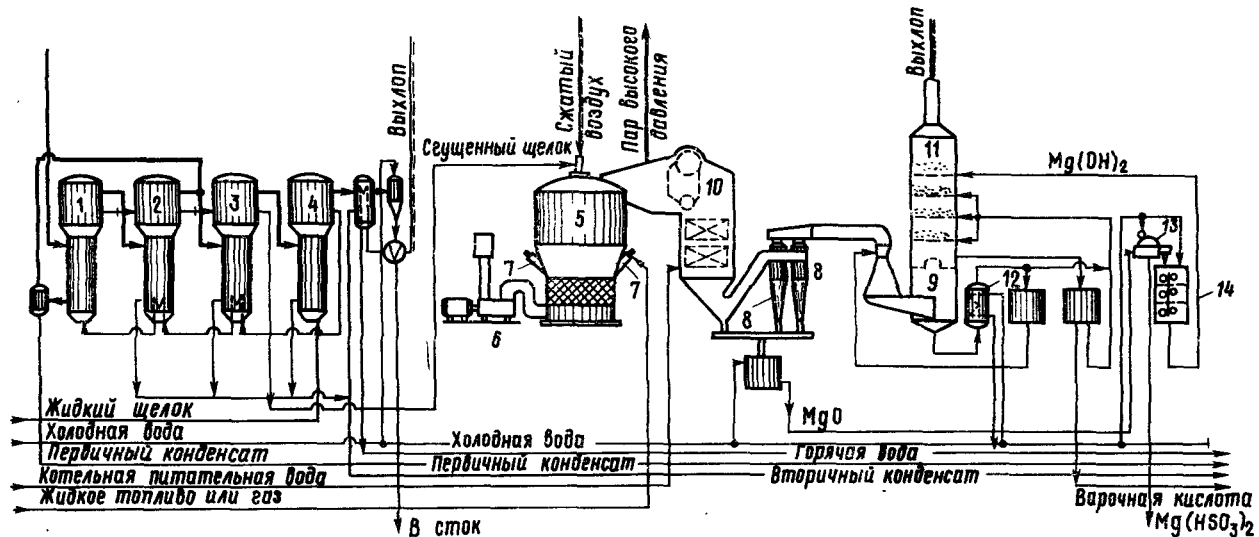


Рис. 229. Схема регенерации окиси магния и серы по методу Копеланд:

1, 2, 3 и 4 — корпуса выпарной батареи; 5 — печь с кипящим слоем; 6 — вентилятор; 7 — нефтяные форсунки; 8 — циклоны; 9 — скруббер Вентури; 10 — паровой котел-утилизатор; 11 — абсорбер; 12 — теплообменник; 13 — вакуум-фильтр; 14 — гаситель MgO

## 8.6.5. Сжигание щелоков на натриевом основании

Сжигание упаренных сульфитных, бисульфитных и моносульфитных щелоков на натриевом основании происходит в регенерационных котлоагрегатах такого же устройства, как и агрегаты для сжигания щелоков сульфатцеллюлозного производства (см. второй том «Технологии целлюлозы»). Раствор вытекающего из топки плава по аналогии с сульфатным производством называется зеленым щелоком.

Теплота сгорания органического вещества натриевых сульфитных и бисульфитных щелоков от варки целлюлозы такая же, как магниевых и кальциевых (около 21 000 кДж/кг), а моносульфитных и бисульфитных от варки полуцеллюлозы — несколько меньше (17 000—19 000 кДж/кг) вследствие относительно меньшего содержания лигнина. В табл. 84 приведены данные, полученные в лаборатории кафедры целлюлозно-бумажного производства ЛТА.

Таблица 84

Щелок	Состав сухого остатка щелока, %						Теплота сгорания, кДж/кг	
	Зола	Органический остаток	Общая $\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	С	Н	сухого остатка	органического вещества
Сульфитный . . . . .	25,0	75,0	14,2	1,9	39,7	5,3	15 550	20 750
Бисульфитный (полуцеллюлоза) . . . . .	38,7	61,3	4,6	3,7	33,7	3,5	10 550	17 200
Моносульфитный (полуцеллюлоза) . . . . .	51,3	48,7	2,1	7,1	27,9	3,7	9 400	19 300

Термографический анализ сухого вещества щелоков (рис. 230) показывает последовательность стадий при их сжигании. Понижение тепловыделения (эндоэффект) в начальный период сжигания связано с испарением остатков воды из порошков; одновременно начинается термическое разложение и окисление органических веществ. Максимум экзoeffекта (выделения тепла) соответствует интенсивному окислению и воспламенению летучих и приходится на температуру 220—270° С. По мере повышения температуры затраты тепла на газовыделение начинают преобладать над окислительными процессами, в результате чего появляется второй эндоэффект на термограмме, максимум которого соответствует температурам от 570 (сульфитный щелок) до 760° С (моносульфитный щелок). Затем начинается выгорание кокса и появляется резко выраженный экзoeffект при температурах от 730 (бисульфитный щелок) до 880° С (сульфитный щелок). После этого наблюдается спад кривых вследствие плавления карбонатной и сульфатной золы и частичного восстановления сульфата в сульфид, так как это — эндотермическая реакция. Вторичный экзoeffект на термограмме бисульфитного щелока при температуре 980° С (рис. 230) можно объяснить остаточным догоранием кокса. Далее процесс затухает.

В составе жидкого щелочного плава, получаемого в результате сжигания натриевых щелоков в восстановительной среде, обнаруживаются главным образом карбонат и сульфид натрия. Содержание сульфида ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) обычно колеблется в пределах от 50 до 70%, что значительно выше, чем в сульфатцеллюлозном производстве.

По сравнению с сжиганием сульфатных щелоков сжигание сульфитных, бисульфитных и моносльфитных щелоков в регенерационных агрегатах имеет некоторые особенности [21, с. 102]. Например, зола, уловленная в скрубберах или электрофильтрах, плохо смешивается со сгущенным щелоком, если кон-

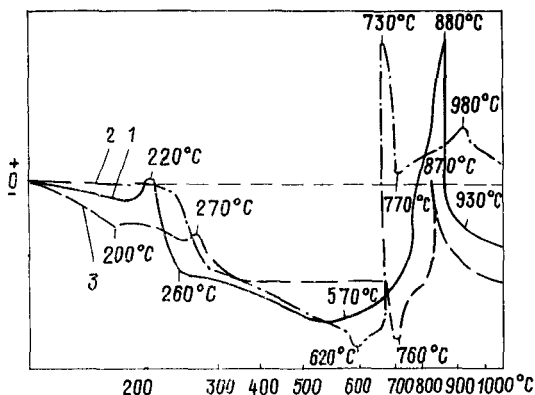


Рис. 230. Термограмма процесса сжигания щелоков на натриевом основании:

1 — сульфитный щелок; 2 — бисульфитный щелок; 3 — моносльфитный щелок

центрация его превышает 55%. Поэтому смесительные бачки необходимо оборудовать устройством для интенсивного перемешивания. Трубопроводы для сгущения щелока довольно быстро забиваются осадками и требуют периодической промывки кислым конденсатом. Подачу первичного воздуха нужно регулировать очень тщательно. Нормальным условиям горения в восстановительной зоне соответствует коэффициент избытка воздуха 0,7—0,8. При большом избытке воздуха возрастает содержание в плаве сульфата и тиосульфата. Содержание  $\text{SO}_2$  в газах, как и при сжигании магниевых щелоков, достигает 1,5%.

Если  $\text{SO}_2$  из дымовых газов улавливается и используется в системе регенерации химикатов, перед абсорбером устанавливают скруббер для промывки газов от хлоридов. Каскадные и циклонные испарители для дополнительного упаривания сгущенного щелока могут устанавливаться без ограничений, так

как выделения сероводорода в них (как при выпарке сульфатного щелока) не происходит.

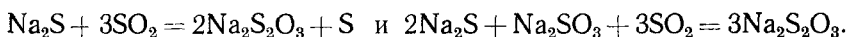
Сульфитные и моносульфитные щелоки часто сжигают совместно с сульфатными щелоками (если предприятия расположены на одной площадке). При этом процесс сжигания происходит без осложнений при любом соотношении количеств сжигаемых щелоков, но для подачи щелоков в топку устраивают отдельные линии и отдельные форсунки, так как при предварительном смешении сульфитных и сульфатных сгущенных щелоков могут возникать осадки в мешалках и трубопроводах.

Тепловой КПД регенерационных котлоагрегатов для сжигания натриевых щелоков на 5—10% ниже, чем магнийрегенерационных, за счет дополнительных затрат тепла на плавление плава и восстановление сульфата.

## 8.7. РЕГЕНЕРАЦИЯ НАТРИЯ И СЕРЫ ИЗ ЩЕЛОКОВ НА НАТРИЕВОМ ОСНОВАНИИ

### 8.7.1. Прямая сульфитация зеленого щелока и окисление плава

На первый взгляд, кажется, что наиболее простой способ получения сульфитных варочных растворов из регенерированного при сжигании щелоков плава состоит в том, чтобы подвергать сульфитации зеленый щелок (раствор плава) путем поглощения им  $\text{SO}_2$  в абсорбционном аппарате. Однако оказывается, что если карбонат при такой обработке вполне успешно сульфитируется, то значительная часть  $\text{Na}_2\text{S}$  превращается не в сульфит, а в тиосульфат по реакциям:



Кубелка [25], изучавший условия возникновения тиосульфата при сульфитации зеленого щелока, пришел к выводу, что этой реакции благоприятствуют низкая температура, низкая концентрация раствора и высокая концентрация сернистого газа, способствующая образованию в растворе очагов «местного перекисления». Однако и при сульфитации зеленого щелока сернистым газом невысокой крепости (7%  $\text{SO}_2$ ) при  $90^\circ\text{C}$  эквивалентное отношение  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{SO}_3$  составляет 0,5—0,6, что не может считаться допустимым.

Более детальное исследование условий сульфитации зеленого щелока, проведенное в Институте химии бумаги в США, показало, что образование тиосульфата можно в значительной степени уменьшить, если мелко распылять  $\text{SO}_2$  в щелоке, чтобы исключить местное понижение рН. Была разработана технология сульфитации зеленого щелока при температуре около  $100^\circ\text{C}$  в прямоточном скруббере с насадкой, с током жидкости сверху вниз. Сернистый газ подводится с помощью специальных паровых сопел, обеспечивающих мелкое распыление газа, в несколь-

ких местах по высоте скруббера, разделенного решетками на отдельные секции [26]. В этих условиях концентрация тиосульфата в варочном щелоке не превышает 5% по отношению к количеству сульфита, что для варки моносульфитной полуцеллюлозы вполне допустимо. Этот способ получил практическое применение на нескольких моносульфитных заводах в США. Однако при таком методе регенерации теряется сера, заключенная в удаляемом сероводороде, так как последний имеет низкую концентрацию и сжигание его не оправдывается.

Другим методом «прямой регенерации» является окисление заключенного в плаве  $\text{Na}_2\text{S}$  кислородом воздуха с расчетом получения  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Трудность состоит в том, чтобы ограничить окисление  $\text{Na}_2\text{S}$  получением сульфита без образования значительных количеств тиосульфата и сульфата. В свое время предлагался способ «Сульфокс», согласно которому зеленый щелок подвергается при атмосферном давлении продувке воздухом, нагретым до температуры 135—150° С, причем утверждалось, что продукт получается в виде сухого порошка, содержащего всего 11%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и 1%  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . На практике способ осуществлен не был. В работе Хойноша [27] предложен способ окисления жидкого плава, распыленного в виде очень мелких капель (диаметром 0,1—1 мм) в токе воздуха, нагретого до 250° С, по принципу кипящего слоя. Практического осуществления этот способ также не получил.

### 8.7.2. Карбонизация зеленого щелока

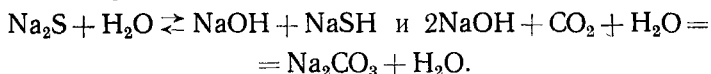
Во избежание образования тиосульфата при сульфитации зеленого щелока в большинстве предложенных и осуществленных схем регенерации натриевого основания зеленый щелок предварительно подвергается карбонизации, т. е. обрабатывается углекислотой для вытеснения сероводорода.

Кубелка и Хойнош [28] показали, что процесс карбонизации весьма сложен; существенную роль играют, по крайней мере, следующие реакции:

- 1)  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHCO}_3$ ;
- 2)  $\text{NaSH} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{S}$ ;
- 3)  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{S} = \text{NaHCO}_3 + \text{NaSH}$ ;
- 4)  $\text{NaSH} + \text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{S}$ ;
- 5)  $2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;
- 6)  $2\text{NaSH} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{S}$ .

Константы равновесия этих реакций ( $K_1, K_2, \dots, K_6$ ), в зависимости от температуры и концентрации раствора, приведены в табл. 85.

В процессе карбонизации относительно быстро реагирует с углекислотой половина сульфида, гидролизованная в растворе до едкого натра.



Значительно медленнее вступает в реакцию вторая половина сульфида, заключенная в гидросульфиде (см. выше реакцию 6).

Концентрация раствора	Температура °С	Константы равновесия					
		$K_1$	$K_2$	$K_3$	$K_4$	$K_5$	$K_6$
0,1 н.	20	0,263	1,69	0,155	6,42	3,8	10,84
	35	0,171	1,19	0,144	6,96	5,85	8,28
	50	0,123	0,846	0,145	6,88	8,13	5,82
	65	0,082	0,621	0,132	7,57	12,2	4,7
0,5 н.	20	0,207	2,03	1,019	9,81	4,83	19,19
	35	0,145	1,43	1,014	9,86	6,9	14,1
	50	0,098	1,06	0,924	10,81	9,8	11,46
	65	0,069	0,697	0,990	—	14,5	—
1,0 н.	20	0,19	2,25	0,844	11,85	5,26	25,56
	35	0,119	1,65	0,721	13,87	8,4	22,88
	50	0,084	1,17	0,718	13,93	11,9	16,3
	65	0,051	0,788	0,647	15,42	19,6	12,15

Одновременно происходит образование бикарбоната из содержащегося в зеленом щелоке карбоната, что вызывает бесполезный расход углекислоты. При повышенной температуре образование бикарбоната уменьшается, так как ухудшается растворимость  $\text{CO}_2$ , а сероводород полнее и быстрее выделяется из раствора. Поэтому процесс карбонизации рекомендуется вести при температуре не ниже  $90^\circ\text{C}$ . Повышение температуры необходимо также для предупреждения выпадения из раствора кристаллов бикарбоната, что обычно ведет к серьезным техническим затруднениям: забиванию насосов, трубопроводов и т. п.

Процесс карбонизации требует больших избытков  $\text{CO}_2$ . И. Иванов (ГДР) указывает [29], что для полной карбонизации 30 г  $\text{Na}_2\text{S}$  в смеси с 70 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  требуется 105 л чистого  $\text{CO}_2$ , что отвечает молярному соотношению 12:1. В отсутствие карбоната это соотношение уменьшается до 7:1. Особенно трудно карбонизируются остаточные количества  $\text{NaSH}$ . Применение вакуума помогает довести карбонизацию до конца, так как способствует извлечению сероводорода.

На первом этапе карбонизации общая скорость процесса определяется скоростью абсорбции  $\text{CO}_2$  и гидратации его в растворе, на втором — скоростью десорбции  $\text{H}_2\text{S}$  из раствора.

Удаление сероводорода происходит не только вследствие карбонизации  $\text{NaSH}$ , но и как результат взаимодействия его с бикарбонатом (см. выше реакцию 4).

Эта реакция не требует непосредственной затраты  $\text{CO}_2$  и дает наиболее концентрированный газ по содержанию  $\text{H}_2\text{S}$ . Однако для того, чтобы эта реакция играла существенную роль, необходимо провести карбонизацию в первом периоде таким образом, чтобы образовалось большое количество бикарбоната, т. е. при невысокой температуре.

Кубелка и Хойнош [28] предложили вести процесс в две ступени: в первой ступени зеленый щелок карбонизируется в башне с насадкой при температуре 35—40° С дымовыми газами, содержащими около 10% CO<sub>2</sub>; во второй ступени при температуре 50—60° С из карбонизированного щелока при кипячении под вакуумом отгоняется сероводород, направляемый в печь на сжигание в SO<sub>2</sub>. В этих условиях за 30 мин достигается остаточное содержание H<sub>2</sub>S в растворе 0,8—1,2 г/л.

Одна из наиболее простых схем карбонизации получила осуществление в способе регенерации моносulfитных щелоков

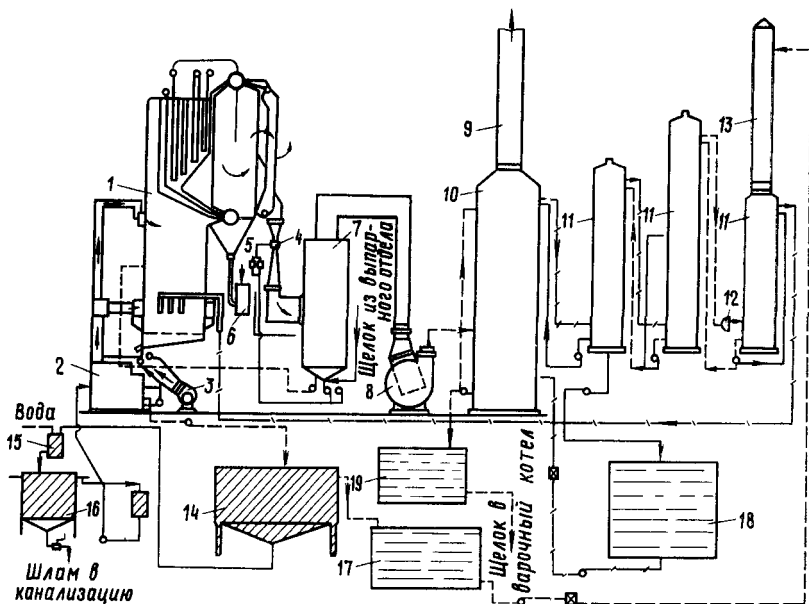


Рис. 231. Схема карбонизации и сульфитации зеленого щелока по способу «Мид Корпорейшн»:

1 — регенерационный котлоагрегат; 2 — растворитель плава; 3 — вентилятор. 4 — скруббер Вентури; 5 — фильтр; 6 — растворитель золы; 7 — циклонный испаритель; 8 — дымосос; 9 — дымовая труба; 10 — башня для сульфитации; 11 — башни для карбонизации; 12 — вентилятор; 13 — башня предварительной карбонизации; 14 — осветлитель зеленого щелока; 15 — смеситель; 16 — промыватель зеленого шлама; 17 — бак зеленого щелока; 18 — бак карбонизированного щелока; 19 — бак варочного моносulfитного щелока

(рис. 231), разработанном фирмой «Мид Корпорейшн» и осуществленном на нескольких заводах США [30]. Для карбонизации используются дымовые газы, образующиеся при сжигании моносulfитных щелоков в регенерационном котлоагрегате. Газы после очистки от щелочной пыли в скруббере Вентури сначала пропускают через абсорбер с насадкой, орошаемой уже карбонизированным щелоком. В абсорбере за счет поглощения SO<sub>2</sub> из газов образуется раствор сульфита, используемый для варки полуцеллюлозы. Большая часть газов, освобожденных от



SO<sub>2</sub>, выпускается в дымовую трубу, а меньшая часть (25—35%) направляется в батарею скрубберов с насадкой для карбонизации зеленого щелока за счет содержащейся в газах углекислоты. Карбонизация ведется по принципу противотока. Отработанный газ, содержащий сероводород, из предпоследнего скруббера возвращается в топку котлоагрегата, а остатки сероводорода поглощаются в последнем скруббере, являющемся башней для предварительной карбонизации. В этой башне Na<sub>2</sub>S за счет поглощения сероводорода превращается в NaSH, а Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> — в NaHCO<sub>3</sub> за счет поглощения CO<sub>2</sub>; поэтому pH раствора значительно понижается и парциальное давление H<sub>2</sub>S в жидкой фазе возрастает. Концентрация сероводорода, отбираемого в этой точке на сжигание, составляет около 5%.

Таблица 86

Компоненты щелока	Состав щелоков в эквивалентных %		
	зеленого	карбонизируемого	варочного
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	38	70	20
NaHCO <sub>3</sub>	0	15	0
Na <sub>2</sub> S	54	0	0
NaSH	1	2	0
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	0	0	60
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	6	11
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4	7	9
	100	100	100

В табл. 86. приводится относительный состав щелоков.

Свежие химикаты можно добавлять в топку котлоагрегата в виде серы и сульфата натрия, либо в виде соды в бак варочного щелока и SO<sub>2</sub> из кислотного отдела в башню бисульфитации. По имеющимся сведениям, система «Мид Корпорейшн» обеспечивает общий процент регенерации серы от 75 до 85% и натрия — от 80 до 90%. Для бисульфитных и сульфитных щелоков эта схема непригодна ввиду высокого содержания тиосульфата в варочном растворе.

Остроумно осуществлен процесс карбонизации зеленого щелока в шведском способе «Стура Коппарберг» на одном заводе (рис. 232), применяющем бисульфитно-сульфитный способ варки [21, с. 102]. Сульфитный щелок или барда после выпарки в выпарной станции до 55% сухого вещества сжигается в двух котлоагрегатах производительностью по 100 т/ч пара давлением 390 кПа (40 кгс/см<sup>2</sup>). Плав, содержащий 60—65% Na<sub>2</sub>S, растворяют в растворителе и образовавшийся зеленый щелок осветляют в непрерывном отстойнике. Карбонизация проводится в многозонном колонном аппарате (рис. 233).

В верхней части реакционной колонны происходит карбонизация сульфида и образование бикарбоната за счет 100%-ного CO<sub>2</sub>, поднимающегося из нижней части колонны. Раствор бикарбоната перетекает в низ колонны, куда подается свежий раствор бисульфита из кислотного отдела и пар, под действием которого при температуре около 90°С образуется моносульфит:

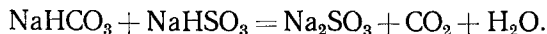
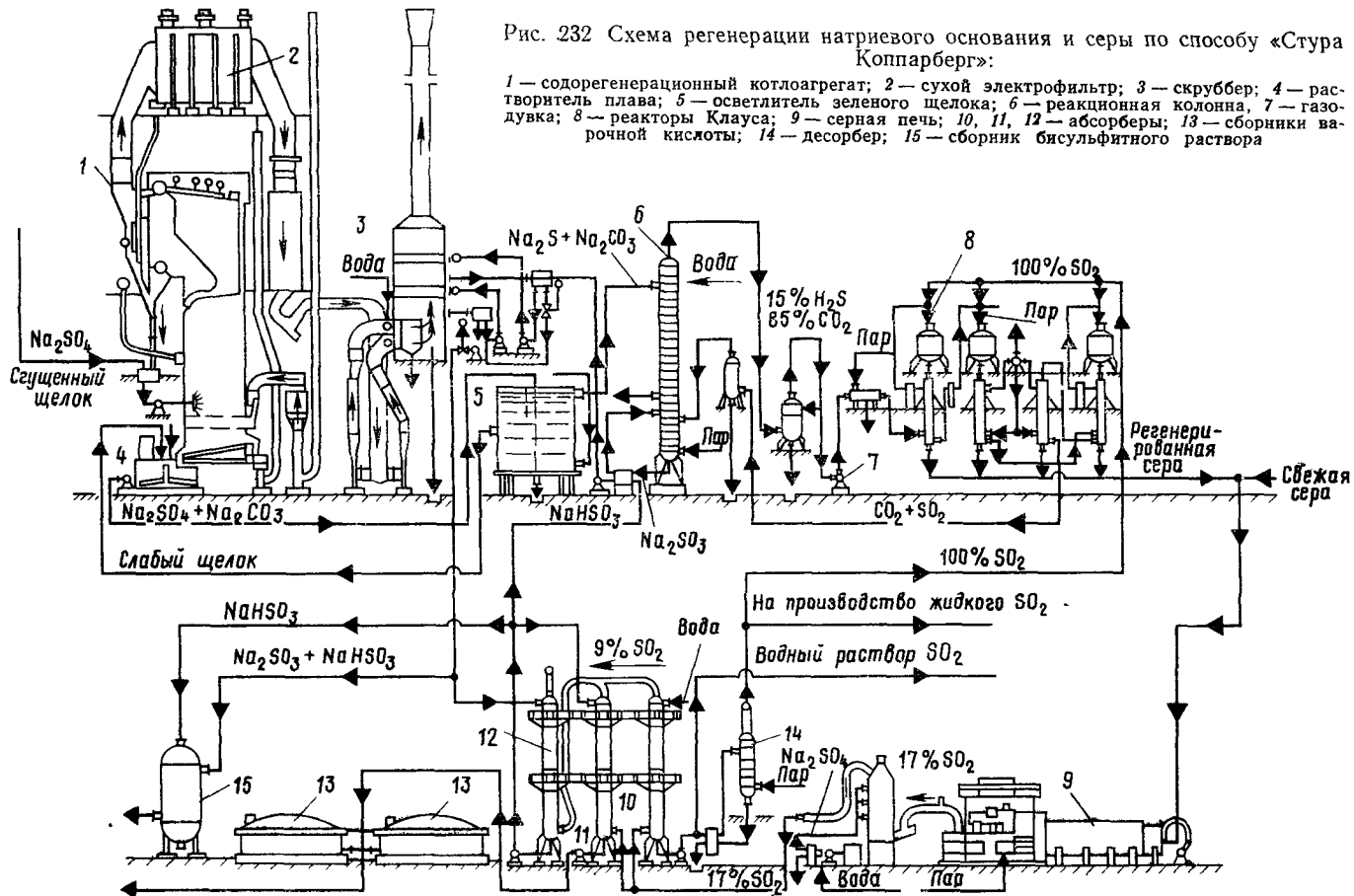


Рис. 232 Схема регенерации натриевого основания и серы по способу «Стура Коппарберг»:



Если при этом выделяется некоторое количество  $\text{SO}_2$ , то оно поглощается карбонизированным щелоком в промежуточной зоне абсорбции и в зону карбонизации не попадает. В зону карбонизации уходит лишь  $\text{CO}_2$  в сопровождении некоторого количества паров воды. Смесь сероводорода и неиспользованного  $\text{CO}_2$  после промывки водой в верхней части башни направ-

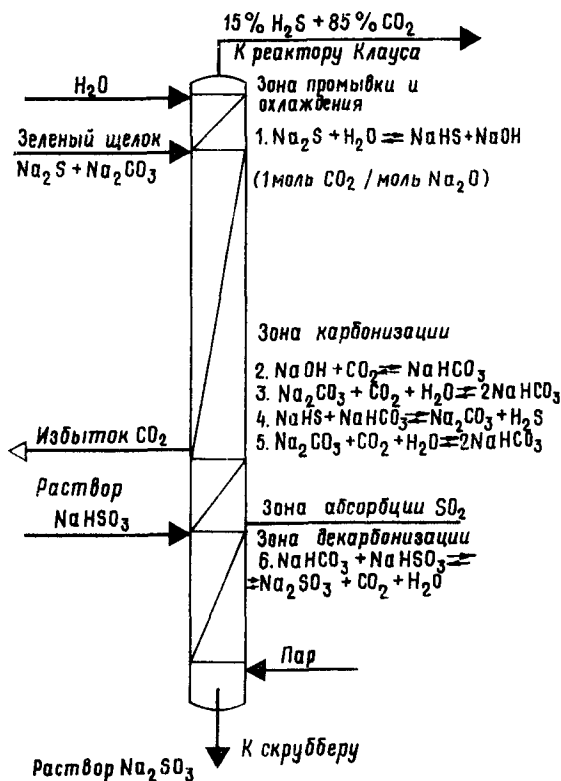


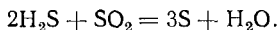
Рис. 233. Многозонный колонный аппарат для карбонизации и сульфитации зеленого щелока

ляется в реакторы Клауса, где сероводород превращается в серу.

Таким образом, карбонизация сульфида осуществляется в конечном счете в реакционной башне за счет  $\text{CO}_2$ , который приносит с собой карбонат зеленого щелока, освобождаемый действием свежего бисульфита, количество которого должно быть эквивалентно количеству  $\text{Na}_2\text{O}$ , содержащемуся в зеленом щелоке в виде  $\text{Na}_2\text{S}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Получение серы из сероводорода показано на рис. 234. Газы из верхней части реакционной колонны, содержащие около  $15\% \text{H}_2\text{S}$  и  $85\% \text{CO}_2$ , ком-

прессором под давлением 147 кПа (1,5 кгс/см<sup>2</sup>) подаются в теплообменники, где нагреваются за счет паров серы, выходящих из реакторов Клауса, а затем их температура доводится до 150—200° С в электрических подогревателях. В реакторах, имеющих диаметр и высоту около 4 м, сероводород в присутствии окиси алюминия в качестве катализатора реагирует со 100%-ной двуокисью серы:



Образовавшаяся пары серы конденсируют в теплообменниках и конденсаторах, и полученную жидкую серу вместе со свежей серой сжигают в печах кислотного отдела до SO<sub>2</sub>. Сернистый газ направляют в батарею абсорберов (см. выше рис. 232). В первом абсорбере готовят водный раствор SO<sub>2</sub> для второй ступени бисульфит-сульфитной варки; часть этого раствора про-

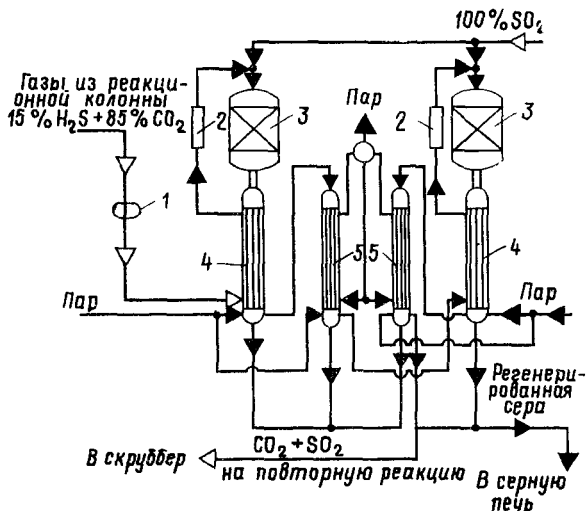


Рис. 234. Схема разложения сероводорода в реакторах Клауса:

1 — компрессор; 2 — подогреватели; 3 — реакторы Клауса; 4 — теплообменники; 5 — конденсаторы

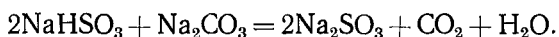
пускают через обогреваемый десорбер, в котором получается 100%-ная SO<sub>2</sub> для реакторов Клауса. В двух других абсорберах готовится раствор бисульфита, часть которого направляется в колонный аппарат для использования в цикле карбонизации и сульфитации зеленого щелока, часть идет на первую ступень варки, а часть используется для улавливания SO<sub>2</sub> из дымовых газов регенерационного котлоагрегата.

Потери серы и щелока восполняются добавкой свежего сульфата натрия в топку котлоагрегата. Расход сульфата составляет около 70 кг на 1 т целлюлозы.

Процесс карбонизации зеленого щелока использован также в схеме регенерации натриевого основания и серы по способу Сивола — Лурги (рис. 235). Карбонизация производится в две ступени [10, с. 292]. Первая, предварительная, ступень, для которой используются дымовые газы котлоагрегата после погло-

щения из них  $\text{SO}_2$  свежим содовым раствором, проводится при температуре  $40^\circ\text{C}$  в башне с кольцевой насадкой с получением суспензии бикарбоната. Осветленный зеленый щелок перед поступлением в башню охлаждается водой в теплообменнике. Дымовые газы из башни, содержащие сероводород, возвращаются в топку котлоагрегата. Как видно, первая ступень карбонизации аналогична схеме «Мид Корпорейшн». Из башни предварительной карбонизации щелок, содержащий  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{NaHS}$ , направляется в тарельчатые барботирующие башни второй ступени карбонизации, где обработка ведется 100%-ным  $\text{CO}_2$  из газгольдера также при температуре  $40^\circ\text{C}$ . Для отвода избыточного тепла эти башни снабжены змеевиками, охлаждаемыми водой. В башнях происходит кристаллизация бикарбоната, и полученная суспензия в виде кашеобразной массы выгружается в бак, снабженный мешалкой. В работе находится постоянно одна башня, вторая в это время чистится и промывается. Отработанный газ из башен второй ступени карбонизации, содержащий сероводород, отводится на сжигание в серные печи кислотного отдела.

Суспензия кристаллов бикарбоната, содержащая остатки  $\text{NaHS}$ , подается в декарбонизатор, в низ которого подается пар (на схеме не показан). При температуре  $95\text{--}100^\circ\text{C}$  бикарбонат разлагается на карбонат и  $\text{CO}_2$ , который в виде 100%-ного газа аккумулируется в газгольдере и используется для второй ступени карбонизации. Раствор карбоната натрия из декарбонизатора стекает в бак, откуда подается в реактор, в котором происходит реакция между карбонатом и эквивалентным количеством свежего бисульфита, поступающим из кислотного отдела:



Углекислый газ уходит в газгольдер, а раствор моносульфита направляется на варку целлюлозы и частично — в абсорберы кислотного отдела для приготовления бисульфита. Сульфитно-бисульфитный раствор, полученный в скруббере для улавливания  $\text{SO}_2$  из дымовых газов, присоединяется к варочному раствору. Свежие химикаты добавляются в цикл регенерации в виде серы, сжигаемой в кислотном отделе, и в виде соды, добавляемой к варочному щелоку и в скруббер для улавливания  $\text{SO}_2$ .

Описанная схема довольно сложна; эксплуатационные трудности связаны главным образом с забиванием трубопроводов и насосов кристаллами бикарбоната и с повышенной опасностью для персонала при работе с сероводородом. Сероводород — ядовитый газ, вдыхание которого приводит к остановке дыхания и смерти. Санитарными нормами не допускается присутствие сероводорода в воздухе производственных помещений в концентрации свыше  $10\text{ мг на } 1\text{ м}^3$ .



### 8.7.3. Сухая карбонизация плава

Помимо карбонизации зеленого щелока, для регенерации натриевого основания может быть использована карбонизация получаемого из печей плава в сухом виде, без его растворения. Впервые этот метод был предложен в 1935 г., но практического применения в те годы не получили.

В промышленных условиях способ осуществлен японской фирмой «Мицубиси» [10, с. 302] на двух небольших предприятиях. Плава, вытекающий из топки, попадает на наружную поверхность вращающегося барабана, охлаждаемого изнутри водой, и под действием струй газа (обычно воздуха или лучше азота) твердеет, приобретая форму лент шириной 30—100 мм и толщиной 6—10 мм. Под холодильным барабаном установлен барабан-разрыватель, превращающий застывший кристаллический плава в хлопья толщиной 0,5—1 мм.

Отвердевший и охлажденный до 40—50°С плава дробится в дробилках до величины частиц 50—100 меш и подается в карбонизатор, где плава обрабатывается газообразной углекислотой и паром. Оптимальная температура карбонизации плава составляет 160—180°С. Заканчивается процесс карбонизации при 250°С; при более высоких температурах плава гранулируется, что уменьшает поверхность и скорость реакции. Карбонизатор имеет форму горизонтальной трубы с мешалкой. Выходящий из него карбонизированный плава растворяют в растворителе, раствор осветляют в отстойнике и вместе со свежей содой используют для приготовления варочной кислоты или варочного моносulfитного щелока. Газ из карбонизатора, содержащий около 15% сероводорода, сжигается в серных печах вместе со свежей серой. Полученный SO<sub>2</sub> используется для sulfитации содового раствора.

Насколько полно происходит карбонизация в подобных установках, к сожалению, неизвестно.

### 8.7.4. Кристаллизация карбоната из зеленого щелока

Во избежание наличия сульфида натрия при приготовлении варочной кислоты или варочного раствора, можно выделить карбонат из зеленого щелока способом кристаллизации. При совместном нахождении в растворе растворимость карбоната меньше, чем сульфида, и при выпаривании или охлаждении зеленого щелока карбонат первым выпадает из раствора в виде довольно чистых кристаллов Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 7H<sub>2</sub>O [31].

Растворение плава ведут таким образом, чтобы получить пересыщенный раствор зеленого щелока, который после охлаждения в кристаллизаторе дает кристаллы карбоната. Часть маточного раствора, содержащего весь сульфид и остаток карбоната, возвращают в растворитель, а часть направляют для нейтрализации сульфитного щелока или барды перед выпаркой. Кристаллы карбоната промывают на барабанном фильтре, растворяют, и полученный

1 — солорегенерационный агрегат, 2 — электрофильтр; 3 — каскадный испаритель; 4 — осветлитель зеленого щелока и промыватель плава; 5 — смесительный бак; 6 — бак зеленого щелока; 7 — газоледер; 8 — бак варочного щелока; 9 — бак варочного щелока; 10 — плавынник серы; 11 — серная печь; 12 — бак промежуточного щелока; 13 — бак слобого щелока; 14 — бак упаренного щелока; 15 — холодильники; 16 — компрессор; 17 — выварная установка (I—VI); 18 — башни для промывки и охлаждения газа; 19 — абсорберы; 20 — скруббер для улавливания SO<sub>2</sub>; 21 — башня предварительной карбонизации; 22 — башни второй ступени карбонизации; 23 — деканализатор

содовый раствор используют для приготовления варочной кислоты.

Процесс кристаллизации карбоната для регенерации натриевого основания использован в комбинации с карбонизацией в способе финской фирмы «Тампелла» (рис. 236).

Зеленый щелок подвергается предварительной карбонизации очищенными от  $\text{SO}_2$  и промытыми дымовыми газами, после чего раствор, содержащий  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{NaSH}$ , выпаривается до концентрации около 30% в выпарном аппарате с кристаллизатором.

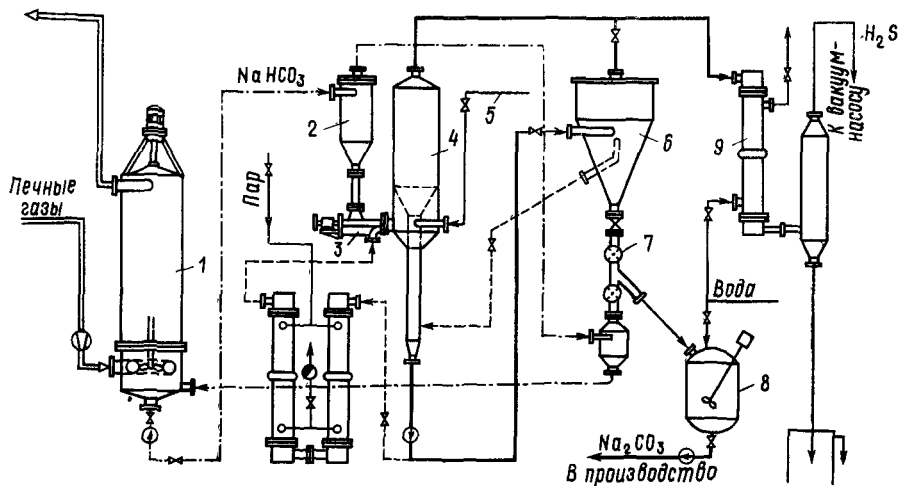


Рис. 236. Схема регенерации натриевого основания методом кристаллизации карбоната и карбонизации сульфида (способ Тампелла):

1 — карбонизатор; 2 — separator кристаллов бикарбоната (отстойник); 3 — шнековый питатель; 4 — реактор (выпарной аппарат-кристаллизатор); 5 — предкарбонизированный зеленый щелок; 6 — separator кристаллов карбоната; 7 — шаровой затвор; 8 — растворитель; 9 — конденсатор

ром [10, с. 295]. Происходит реакция  $\text{NaHCO}_3 + \text{NaSH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{S}$ . Сероводород через конденсатор отводят на сжигание в серную печь, а суспензию кристаллов карбоната направляют для разделения на центрифугу. Маточный раствор возвращают на выпарку, а кристаллы растворяют в мешалке, и полученный содовый раствор используют для приготовления бисульфитной кислоты в кислотном отделе. Одновременно часть содового раствора выделяют из общего потока и подвергают дополнительной карбонизации промытыми дымовыми газами в карбонизаторе с целью получения дополнительного количества бикарбоната, используемого как добавка к карбонизированному зеленому щелоку при его выпарке и кристаллизации. Схема фирмы «Тампелла» представляется довольно простой: по отзывам финских специалистов, в эксплуатации она надежнее, чем схема Сивола — Лурги.



На комбинате [32], где осуществлена эта схема, имеются на одной площадке бисульфитный и сульфатный заводы, и маточный щелок направляют на сульфатный завод. Потери щелочи в цикле регенерации пополняются добавкой свежего сульфата натрия к сгущенному щелоку перед подачей в топку котлоагрегата, в котором совместно сжигается 20% бисульфитного и 80% сульфатного щелока. Концентрация зеленого щелока составляет 180 г  $\text{Na}_2\text{O}/\text{л}$ , сульфидность его 45—50%. Для карбонизации используются дымовые газы, содержащие 12%  $\text{CO}_2$  после охлаждения их в скруббере до 40°С. Температура предварительной карбонизации 45—50°С; рН исходного зеленого щелока 12. После предварительной карбонизации щелок направляют в вакуум-десорбер, где при температуре 90°С и абсолютном давлении 70 кПа (0,7 кгс/см<sup>2</sup>) из щелока извлекают сероводород с концентрацией 80—85%. В сероводород превращается 65% серы, содержащейся в зеленом щелоке в виде  $\text{Na}_2\text{S}$ . Выпарка перед кристаллизацией ведется при 72°С, а кристаллизация при 55°С. Маточный щелок содержит 200—220 г  $\text{Na}_2\text{O}/\text{л}$ .

### 8.7.5. Пиролиз щелока в распыленном состоянии и «ударный» пиролиз

Чтобы избежать образования  $\text{Na}_2\text{S}$  в процессе сжигания щелоков, сжигание можно проводить, как пиролиз, без доступа воздуха и при относительно низкой температуре. Подобный процесс пиролиза щелока в мелко распыленном состоянии, получивший наименование «атомизационного сжигания», был разработан в 1958 г. в Канадском институте химии бумаги [33].

По предлагаемой схеме исходный сульфитный или моносульфитный щелок на натриевом основании упаривается на выпарной станции до 48% сухого вещества и через подогреватели, повышающие температуру щелока до 135°С, поступает в реактор, в котором происходит процесс сухой перегонки без доступа воздуха. Реактор представляет собой полую вертикальную трубу, в верхней части которой установлены атомизационные паровые сопла для очень мелкого распыления щелока; в реакторе поддерживается давление 200 кПа (2 кгс/см<sup>2</sup>) и температура 750°С за счет наружного обогрева газовой горелками. Продолжительность процесса в реакторе составляет всего несколько секунд. Продуктами пиролиза являются парогазовая смесь и золюгольный остаток в виде мелкой пыли, 90% которой улавливается в циклоне, установленном за реактором. Пыль, уловленная в циклоне, растворяется в скрубберном растворе, и полученный щелок, содержащий всю щелочь в виде карбоната, можно непосредственно подвергать насыщению сернистым газом для получения сульфитной кислоты или моносульфитного раствора. Кроме карбоната в зольном остатке обнаруживается небольшое количество сульфата, сульфид же при пиролизе не образуется. Практически почти вся сера уходит из реактора в виде сероводорода.

После очистки в мокром скруббере парогазовую смесь направляют на обогрев первого корпуса выпарной батареи, откуда затем неконденсируемые газы, содержащие  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и другие горючие компоненты, через подогреватель для подогрева исходного щелока поступают в смеси с воздухом к горелкам, обогревающим реактор. Температура горения газов составляет около 1500°С; из обогревательной рубашки реактора газы с температурой 900°С поступают под котел-утилизатор для получения пара низкого давления, идущего на выпарку щелоков. Затем газы пропускаются еще через подогреватель сгущенного щелока и, с температурой 150°С уходят в дымовую трубу. При полузаводских опытах пиролиза сульфитного щелока [33] выход сероводорода составлял от 60 до 80% от количества серы в щелоке; в виде сульфата в золе содержалось около 10% серы от общего количества.

Практического применения способ атомизационного пиролиза не получил.

Шведская фирма «Биллеруд», используя идею пиролиза щелока в распыленном состоянии, построила установку для так называемого «ударного» пиролиза [18, с. 259], в которой

процесс ведется с подачей мазута в качестве дополнительного топлива в присутствии некоторого количества воздуха (рис. 237). В основной камере реактора сульфитный щелок, распыливаемый паровыми форсунками, смешивается с дымовыми газами и быстро обугливается. В реакторе поддерживается восстановительная среда, поэтому все органические сернистые соединения превращаются в сероводород. Температура пиролиза составляет 700—750° С. Продукты пиролиза — парогазовая смесь, зола и уголь — уносятся дымовыми газами под паровой котел-утилизатор. Ти-

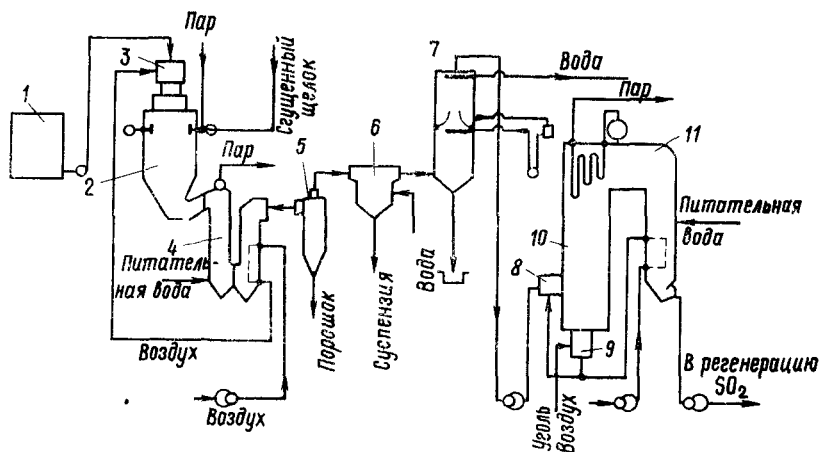


Рис. 237. Схема регенерации натриевого основания методом «ударного» пиролиза:

1 — бак для мазута; 2 — реактор; 3 — камера сгорания; 4 — паровой котел-утилизатор; 5 — циклонный сепаратор; 6 — скруббер Вентури; 7 — скруббер для охлаждения; 8 — газовая печь; 9 — топка для сжигания угля; 10 — паровой энергетический котел; 11 — воздушный экономайзер

пичный состав твердого остатка, содержащегося в газах в виде огарковой пыли (%):  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  — 62,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  — 7, угля — 28, серы — 1, золы — 2. Состав дымовых газов (об. %):  $\text{CO}_2$  — 11,2,  $\text{CO}$  — 1,5,  $\text{H}_2$  — 7,2,  $\text{H}_2\text{S}$  — 1,8,  $\text{H}_2\text{O}$  — 44,6,  $\text{N}_2$  — 33,7.

Для сжигания горючих газов в топку парового котла подается вторичный воздух. Пройдя воздушный экономайзер, служащий для подогрева воздуха, поступающего в реактор, дымовые газы попадают в циклон для улавливания огарковой пыли, затем в скруббер Вентури и промывной скруббер, где газы охлаждаются, а содержащиеся в них водяные пары конденсируются. Сухие газы, содержащие сероводород, направляются в топку угольного парового котла. В результате сгорания сероводорода образуется сернистый газ, который при концентрации 1,5% в смеси с дымовыми газами направляют в скруббер, где  $\text{SO}_2$  улавливается раствором соды.

Содовый раствор из растворителя огарковой пыли поступает на двухзонный вакуум-фильтр для отделения угля. Первый фильтрат используется в кругообороте для смыва огарковой пыли, второй фильтрат стекает в бак крепкого содового раствора. Отфильтрованная угольная лепешка разбивается в мешалке, смешивается с подкисленной  $\text{SO}_2$  водой и суспензия подается на второй фильтр, также двухзонный, для окончательной промывки. Первый слабый фильтрат используется в качестве спрысковой жидкости для первого вакуум-фильтра, а второй фильтрат в смеси с крепким щелоком направляют в кислотный отдел на приготовление кислоты и улавливание  $\text{SO}_2$  из дымовых газов угольного котла.

Первая установка для регенерации натриевого основания методом «ударного» пиролиза вступила в эксплуатацию в 1968 г. на шведском заводе в Ортвикене. По имеющимся сведениям [34], описанная система проста в обслуживании и надежно работает. Потеря натрия в системе практически нет; полнота поглощения  $\text{SO}_2$  в башне сульфитирования составляет 97%, а общая степень регенерации серы достигает 99%. Съем пара близок к 4 кг на 1 кг сухого остатка щелока. Наибольшие заботы причиняет футеровка реактора; в последнее время стали применять для футеровки литейной огнеупорный состав, который позволяет легко накладывать заплаты. Для надежности работы был установлен резервный насос высокого давления для подачи щелока в реактор. Башня сульфитирования, изготовленная из нержавеющей хромоникелевой стали, проработала 5 лет без ремонта.

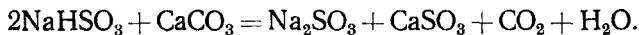
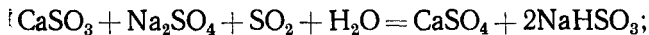
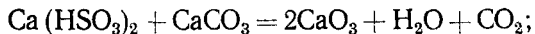
### 8.7.6. Окислительное сжигание щелоков, содержащих натриевое основание

Избежать образования сульфида при сжигании натриевых щелоков удается также, если сжигать их в окислительной среде с избытком кислорода.

Практически осуществить окислительное сжигание можно по принципу мокрого сжигания или в установках типа Копеланд для сжигания в кипящем слое. В последнем случае рекомендуется вести сжигание щелоков, содержащих натриевое основание, при температуре  $730^\circ\text{C}$ .

Остатком от окислительного сжигания натриевых щелоков является зола, почти нацело состоящая из сульфата натрия. При сульфитной варке с кислотой, содержащей сульфат натрия в качестве основания, такая зола может быть непосредственно использована для приготовления варочной кислоты. При обычных же способах варки — сульфитном, бисульфитном, моносульфитном — необходимо предварительное превращение сульфата в сульфит или бисульфит.

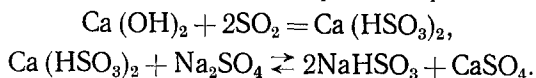
Автор процесса мокрого сжигания Циммерман [см. 17, с. 256] при регенерации моносульфитных щелоков предлагал использовать следующие реакции:



Этот процесс был осуществлен в полужаводском масштабе на американском заводе «Хаммермилл», но промышленного применения не получил.

П. Н. Джаларидзе в лаборатории кафедры целлюлозно-бумажного производства ЛТА [35] использовал более простой метод превращения сульфата

натрия в бисульфит — обработку раствора известковым молоком с одновременным пропусканием газообразной  $\text{SO}_2$ ; при этом происходят реакции:



Оказалось, что при температуре  $15^\circ\text{C}$  до 95% сульфата натрия может быть переведено в результате обменной реакции в бисульфит, но для завершения реакции требуется 36 ч. Необходимость отстаивания и отделения осадка гипса и трудность его рационального использования дополнительно осложняют процесс. Эти обстоятельства затрудняют осуществление способа на практике.

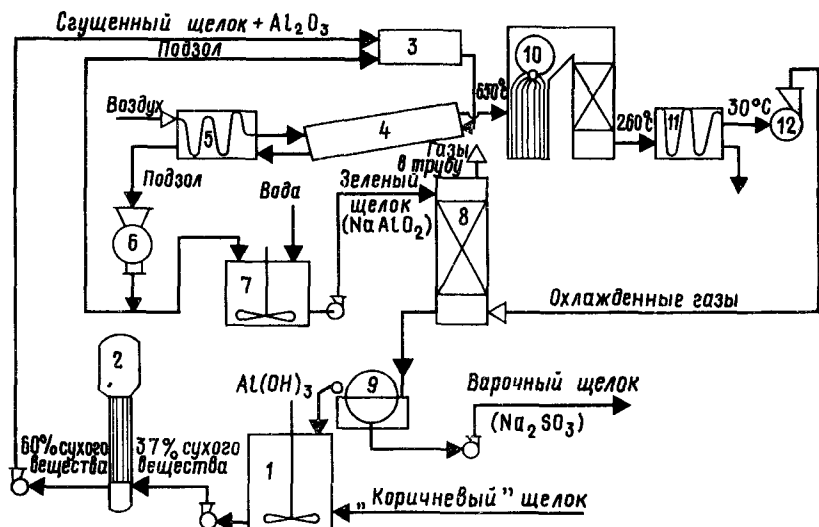


Рис. 238. Схема регенерации натриевого основания из моносulfитных щелоков по методу фирмы «Соноко»:

1 — смеситель щелока с  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; 2 — выпарная станция; 3 — гранулятор; 4 — револьверная печь; 5 — холодильник для подзола; 6 — молотковая мельница; 7 — растворитель; 8 — абсорбер; 9 — барабанный фильтр; 10 — паровой котел; 11 — холодильник для газов; 12 — дымосос

Недавно фирма «Соноко» в США разработала новый способ регенерации натриевого основания из щелоков моносulfитной варки [36], схема которого включает окислительное сжигание сгущенного до 60% и превращенного в гранулы (размером 3—12 мм) «коричневого» щелока в револьверной печи в присутствии окиси алюминия (рис. 238). Подзол, выходящий из печи, содержит небольшое количество сульфата и карбоната и главным образом алюминат натрия, а газы, уходящие под паровой котел с температурой  $650^\circ\text{C}$ , уносят серу в виде  $\text{SO}_2$ . Часть подзола направляется в гранулятор для смешения со сгущенным щелоком, а часть растворяется, образуя зеленый щелок, который используется в скруббере для улавливания  $\text{SO}_2$  из охлажденных газов после парового котла. По реакции  $2\text{NaAlO}_2 + \text{SO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{Al}(\text{OH})_3$  образуется моносulfит и выпадает в осадок гидроксид алюминия. Ее отделяют на фильтре и направляют снова для смешения с «коричневым» щелоком перед выпаркой, а фильтрат, содержащий моносulfит и некоторое количество сульфата и представляющий собой регене-

рированный щелок, используют для варки целлюлозы. Окись алюминия, таким образом, находится в системе в постоянной циркуляции. По имеющимся сведениям, процесс проверен в промышленном масштабе, но технико-экономические показатели его пока не сообщаются. Следует опасаться, что выварка щелока до концентрации 60% в присутствии гидроокиси алюминия вызовет очень большие трудности (повышение вязкости, образование стойкой накипи и т. п.).

## 8.8. ИОНООБМЕННЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ РЕГЕНЕРАЦИИ НАТРИЯ И АММОНИЯ

### 8.8.1. Катионообменный способ регенерации одновалентных оснований

С той же целью удаления сероводорода из зеленого щелока при регенерации натриевого основания было предложено пропускать зеленый щелок через катионообменник [37]. По этой схеме зеленый щелок после осветления в отстойнике пропускается через один из двух работающих поочередно ионообменников, в котором находящаяся в Н-форме ионообменная смола поглощает ионы натрия. Выделяющуюся при этом смесь газов  $H_2S$  и  $CO_2$  направляют с целью сжигания сероводорода до  $SO_2$  в серную печь. После насыщения смолы ионами натрия их элюируют крепким раствором сернистой кислоты, в результате получается варочная кислота для сульфитной варки. Проверочные опыты в лаборатории кафедры целлюлозно-бумажного производства ЛТА подтвердили возможность осуществления подобной схемы, но технологического оформления метод не получил, так как не удалось найти ионообменный материал, хорошо противостоящий сильнощелочной среде и легко отдающий ионы натрия в кислой среде.

Перспективнее непосредственная регенерация ионов натрия и аммония методом ионообмена из сырого сульфитного и бисульфитного щелоков или сульфитной барды. В этом случае легче подобрать ионообменную смолу, так как среда все время остается кислой. Для аммониевого основания в настоящее время это практически единственный путь регенерации.

Л. О. Иоффе и И. А. Христюк [38] для регенерации аммониевого основания из сульфитных щелоков использовали катионообменную смолу марки КУ-1. Опыты сорбции велись при  $15^\circ C$  до полного исчерпывания обменной емкости смолы; для вымывания основания применяли сернистую кислоту крепостью 10%  $SO_2$  при температуре  $5-7^\circ C$ . Первая стадия процесса — зарядка смолы ионами аммония из щелока — происходит без затруднений. Значительно труднее осуществить вторую стадию — извлечение ионов аммония сернистой кислотой. Улучшало регенерацию уменьшение скорости пропускания раствора сернистой кислоты и повышение крепости раствора до 15—20%  $SO_2$ . Однако полное извлечение аммиака даже такими растворами осуществить невозможно.

Была разработана следующая последовательность операций в работе ионообменных фильтров: поглощение ионов аммония из сульфитного щелока, промывка смолы горячей водой, насыщение оставшейся воды 100%-ным  $\text{SO}_2$ , извлечение аммиака из смолы водным раствором  $\text{SO}_2$ , оттяжка эфлюента из смолы и десорбция  $\text{SO}_2$  под вакуумом. Водный раствор  $\text{SO}_2$  согласно предложению Л. О. Иоффе [39] готовится из печных газов в кислотном отделе, а 100%-ная  $\text{SO}_2$  — ожигением сернистого газа в системе регенерации  $\text{SO}_2$  в варочном отделе. В 1965 г. была построена полужаводская установка, на которой были проведены успешные опыты. Однако из-за различных технических и организационных трудностей в промышленном масштабе способ не был реализован.

Аналогичные исследования катионообменного метода регенерации проводились в Канаде. В способе «Эбиперм» [40] для регенерации натриевого основания из сульфитных и бисульфитных щелоков используется смола «Пермутит Q», способная поглощать 28—32 кг  $\text{Na}_2\text{O}$  на 1 м<sup>3</sup>. Опыты, проведенные на полужаводской установке, подтвердили, что способ обеспечивает возможность регенерации 80% основания из сульфитных и до 95% из бисульфитных щелоков, при концентрации связанной  $\text{SO}_2$  в регенерированной кислоте около 1%. Освобожденный от металлических катионов сульфитный или бисульфитный щелок может употребляться как топливо.

Для предотвращения накопления в системе многовалентных ионов предложено использовать двухслойный ионообменный фильтр [41]: первый слой удерживает в основном многовалентные ионы, а второй — ионы аммония; при этом для удаления многовалентных ионов из первого слоя используется эфлюент из второго слоя, содержащий свободную лигносульфовую кислоту.

Канадская фирма «Притчард» построила опытную установку [18, с. 292] для регенерации аммониевого основания из сульфитного щелока методом двухступенчатого ионообмена (рис. 239). Для набивки ионообменных колонок была использована сильноокислая смола «Дауэкс 50W-xS». Вначале щелок пропускается через колонки А, загруженные смолой в аммониевой форме, в которых задерживаются многовалентные ионы. Далее щелок проходит через колонки В, загруженные смолой в Н-форме, которая поглощает ионы аммония. Выходящий из колонок раствор лигносульфоновой кислоты на полужаводской установке не использовался. Регенерация смолы в колонках А производится промывкой их крепким раствором бисульфита аммония; при этом многовалентные ионы вытесняются в виде бисульфитов, а смола переходит в аммониевую форму. Многовалентные ионы из бисульфитного раствора выделяют отгонкой с паром избытка  $\text{SO}_2$  с последующей фильтрацией осадка моносульфитов, а фильтрат снова укрепляют  $\text{SO}_2$  и аммиаком для повторного использования. Ионы аммония из колонок В регенерируют 14%-ным водным раствором  $\text{SO}_2$  при температуре 6°С; для охлаждения колонок пользуются змеевиками с холодной водой. Смола при этом превращается в Н-форму, а сырая регенерированная кислота содержит около 10% всего  $\text{SO}_2$  и 0,7—0,75% связанного  $\text{SO}_2$ . Путем отгонки избытка  $\text{SO}_2$  и укрепления

аммиаком можно получить кислоту для варки целлюлозы состава 6% всего и 1,1% связанного SO<sub>2</sub>.

Дальнейшим развитием двухступенчатого метода ионообмена явился способ Притчард-Фрексон [42], при котором для улучшения извлечения одновалентных оснований к элюирующему раствору сернистой кислоты, содержащему 10—14% SO<sub>2</sub>, добавляют 8—12% ацетона. Элюирование сначала ведется рециркулирующей кислотой, содержащей 8—12% SO<sub>2</sub> и 6—10%

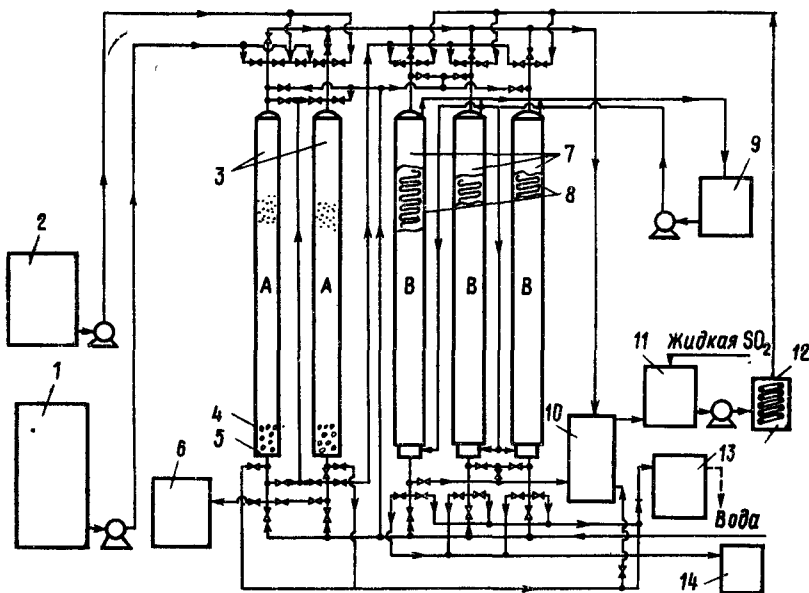


Рис. 239. Схема опытной ионообменной установки для регенерации аммониевого основания:

1 — бак отработанного сульфитного щелока; 2 — бак для раствора бисульфита аммония; 3 — ионообменные колонки системы А; 4 — стеклянные шарики; 5 — стеклянная вата; 6 — бак для отработанного раствора из колонок А; 7 — ионообменные колонки системы В; 8 — охлаждающие змеевики; 9 — бак для воды; 10 — уравнивательный бак для промывной воды; 11 — резервуар для жидкой SO<sub>2</sub>; 12 — холодильник; 13 — приемник декатионированного щелока (лигносульфоновой кислоты) после колонок В; 14 — приемник для регенерированной сульфитной кислоты

ацетона, а затем свежей. Степень регенерации аммониевого или натриевого основания из сульфитных щелоков составляет 92—93%.

Однако и канадские способы ионообменной регенерации одновалентных оснований до сих пор не осуществлены в промышленном масштабе; экономически они остаются пока нерентабельными, а технически трудно осуществимыми.

### 8.8.2. Электродиализ щелоков с применением ионоселективных мембран

Недавно появились работы, посвященные исследованию нового метода регенерации оснований из отработанных щелоков — электродиализа через полупроницаемые ионоселективные

мембраны. Селективно проницаемые мембраны, будучи погружены в раствор электролита, при приложении к ним разности потенциалов пропускают сквозь себя только один вид ионов — катионы или анионы. Применение таких мембран позволяет резко снизить расход энергии при электродиализе, так как выход по току возрастает до 90% и более. Процесс электродиализа проводится в многокамерных ячейках, что позволяет один и тот же эквивалент электричества использовать многократно и, соответствующим образом комбинируя катионоселективные, анионоселективные и нейтральные мембраны в общем пакете, получать в различных камерах различных эффект: обессоливание или концентрирование раствора, фракционирование или электролиз и т. п.

Регенерацию натриевого основания методом электродиализа из промышленной последрождевой сульфитной бражки изучал в лаборатории кафедры целлюлозно-бумажного производства ЛТА Б. Н. Филатов [43], который установил, что наибольший выход по току и наибольшая интенсивность переноса наблюдаются при концентрации сухих веществ 30%. Однако степень регенерации ионов натрия падает с повышением концентрации, и поэтому процесс следует строить как многоступенчатый. При пятиступенчатом электролизе удалось достичь степени регенерации натрия 99% при удельном расходе электроэнергии 25 кВт·ч на 1 кг регенерированного натрия. Многоступенчатая схема выгодна еще и потому, что она дает возможность поддерживать минимальный градиент концентрации и тем уменьшать явление обратной диффузии.

Повышение температуры от 20 до 80°С оказалось полезным: повышаются электропроводность растворов и выход по току, сокращается удельный расход энергии и увеличивается степень регенерации натрия. Оптимальной плотностью тока в лабораторных условиях электролиза оказалось 50 мА/см<sup>2</sup>; этой плотности тока отвечал минимальный расход энергии и максимальный выход по току.

Было установлено, что весьма полезно включать в общий пакет барьерные камеры с серной кислотой: это повышает выход по току при глубоком декатионировании барды. Регенерация натрия при многокамерном электродиализе происходит в виде сульфата натрия, который может быть непосредственно использован для приготовления варочной кислоты. Что касается серы, то, кроме сульфата, значительная часть ее, отщепляющаяся от лигносульфоновых кислот, окисляется до серной кислоты; следовательно, полная регенерация серы при электродиализе не достигается.

Лигносульфоновые кислоты в результате электродиализа фракционируются на две группы: в рассол уходят относительно низкомолекулярные фракции, а высокомолекулярные остаются в диализате.

#### Список литературы

1. Буевской А. В. Использование сульфитного щелока. Глава VII в книге Н. Н. Непенина «Технология целлюлозы». Т. 1. Производство сульфитной целлюлозы». М., 1956, с. 461—498.
2. Сапонников С. А. Использование сульфитных щелоков. Изд. 2-е. М., 1965. 284 с.
3. Melms F., Schwenzon K. Verwertungsgebiete für Sulfitablauge. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig, 1967. 544 s.
4. Непенин Ю. Н. Об удельном весе отработанных щелоков.— «Бумажная промышленность», 1940, т. 18, № 3, с. 4—10.
5. Волков А. Д., Григорьев Г. П. Физические свойства щелоков целлюлозного производства. М., 1970. 120 с.



6. **Noll A.** Physikalische Konstanten der Suifitablauge.—“Papier-Fabrikant”, 1942, B. 40, Nr. 5, S. 17—20.
7. **Han S. T.** Physical properties of neutral sulphite spent liquors.—“Tappi”, 1957, v. 40, No. 11, p. 921—926.
8. **Непенин Ю. Н., Соколова В. Н.** Характеристика физических свойств сульфитных щелоков от варки с кислотой на натриевом основании.—«Лесной журнал», 1962, т. 5, № 2, с. 127—130.
9. **Бобров А. И.** Производство сульфитной целлюлозы на магниевом основании. М., 1964. 102 с.
10. **Галеева Н. А.** Производство полуцеллюлозы и целлюлозы высокого выхода. М., 1970. 318 с.
11. **Непенин Ю. Н.** Варка сульфитной целлюлозы с кислотой на натриевом основании при совместной регенерации сульфитных и сульфатных щелоков.—В кн.: Новая техника в производстве сульфитной целлюлозы. М., 1956. 65—89 с.
12. **Rossmayer V.** Neue Losungen des Problems der Eindampfung und Verbrennung von Sulfitaablauge.—“Das Papier”, 1956, B. 10, Heft 21/22, S. 505—511.
13. **Smith L.** Sulphur dioxide removal from flue gases at Grycksbo sulphite mill.—“Paper Trade Journal”, 1974, v. 158, No. 1, p. 24—25.
14. **Никитин Н. И., Немцова Н. П.** О мокром обугливанні древесных отбросов и отработавших сульфитных целлюлозных щелоков.—«Журнал прикладной химии», 1932, т. 5, № 8, с. 981—990.
15. **Cederquist K. N.** Some remarks on wet combustion of cellulosic waste liquors.—“Svensk Papperstidning”, 1958, v. 61, Nr. 2, s. 38—40.
16. **Blikstad F.** Zimmermanprocessen for cellulosaindustrien.—“Norsk Skogindustri”, 1956, v. 40, Nr. 5, s. 172—180.
17. **The Magnesite process** — a new pulping method.—“Pulp and Paper Mag. of Canada”, 1958, v. 59, N C, p. 247—252. Aut.: Tomlinson G. H., Tomlinson G. H. II, Bryce J. R. G., Tuck N. G. M.
18. **Бутко Ю. Г., Пелевин Ю. А.** Современные методы приготовления сульфитных варочных растворов. М., 1970. 304 с.
19. **Белоус В. Д., Борисов Н. Л., Репрев Н. В.** Отечественные магниерегенерационные котлоагрегаты.—«Бумажная промышленность», 1975, т. 50, № 8, с. 20—21.
20. **Волков А. Д.** Термодинамика и механизм высокотемпературных процессов регенерации магниевого основания.—«Труды ЛТИ ЦБП», 1965, вып. 17, с. 89—95.
21. **Орлов Г. М., Цветков И. Д.** Новости техники целлюлозно-бумажного производства за рубежом. М., 1966. 294 с.
22. **Limerick J. M. K.** A study of Mg-base sulphite recovery processes and their effects on the ecology.—“Pulp and Paper Mag. of Canada”, 1973, v. 74, N. 9, p. 121—125.
23. **Walther J. E., Hamby H., Amber H. R.** Conversion of calcium base pulping to magnesium base pulping with recovery.—“Tappi”, 1973, v. 56, No. 4, p. 144—147.
24. **McIlroy R. A.** The control of chloride ions in the MgO-recovery system.—“Tappi”, 1973, v. 56, No. 9, p. 79—82.
25. **Kubelka V.** Priebeh sulfitácie alkalických roztokov sirníka sodného.—“Chemické Zvesti”, 1958, sv. 12, No. 6, p. 370—375.
26. **Schmidt H., Weigt G.** Der gegenwärtige Stand der NSSC-Ablaugen-Regenerierung.—“Zellstoff und Papier”, 1959, B. 8, Nr. 2, S. 49—56.
27. **Hojnoš J.** Fluido-dynamické vlastnosti práškovej taveniny z redukčného spaľovania Na-výluhov.—“Sborník výskumných prác z odboru celulozy a papiera”. VUPC, 1965, zv. 10, S. 105—121.
28. **Kubelka V., Hojnoš J.** Chemismus karbonatizácie a odsírenia roztoku sirníka a uhličitanu sodného.—“Bulletin Výskumného ústavu priemyslu celulózy”. Bratislava, 1958, Nr. 1, 36 s.
29. **Iwanow I.** Das Halbzellstoffablaugenproblem unter besonderer Berücksichtigung der Aufschlusschemikalienwidergewinnung nach dem Karbonisierungsverfahren.—“Zellstoff und Papier”, 1956, B. 5, Nr. 9, S. 193—200.

30. **Campbell J., Shick P. E.** The Mead recovery process.—“Paper Trade Journal”, 1956, v. 110, No. 52, p. 22—24.

31. **Nugent R. A., Boyer R. Q.** Novel smelt jetting method and smelt component separation at Nekoosa.—“Paper Trade Journal”, 1956, v. 140, No. 19, p. 30—32.

32. **Ahava J., Kokkonen O. A.** Comparison of sodium bisulphite and calcium sulphite pulps based on mill experience. Finnish-soviet wood chemistry symposium. Helsinki, 24—26 th February, 1970.

33. **Lee G., Themelis N. J., Gauvin W. H.** Chemical recovery from sodium — base spent sulphite liquors by the atomized suspension technique.—“Pulp and Paper Mag. of Canada”, 1958, v. 59, No. 3, p. 140—147.

34. **Horntvedt E.** Use of SCA — Billerud recovery process for sodium base liquors.—“Paper Trade Journal”, 1974, v. 158, No. 16, p. 32—34.

35. **Джапаридзе П. Н.** Регенерация варочных жидкостей, приготовленных на натриевом основании.—«Бумажная промышленность», 1948, т. 23, № 1, с. 16—23.

36. **Sonoco** offers new approach to sulphite chemical recovery.—“Paper Trade Journal”, 1974, v. 158, No. 14, p. 22—23.

37. **Bickell L. K., Trethwey G. D.** A recovery method for sodium base sulphite liquor.—“Pulp and Paper Mag. of Canada”, 1953, v. 54, No. 13, p. 110—116.

38. **Христюк И. А., Иоффе Л. О.** Регенерация аммониевого основания из отработанного щелока.—В кн.: Варка сульфитной целлюлозы с растворимыми основаниями. М., 1961, с. 32—40.

39. **Иоффе Л. О.** Исследование основных закономерностей катионообменного способа регенерации аммиака из отработанного сульфитного щелока.—«Труды ВНИИБ», 1965, вып. 50, с. 110—130.

40. **Manchester D. E., Termini J. P.** Base recovery from spent sulphite liquors by a new ion-exchange process.—“Pulp and Paper Mag. of Canada”, 1961, v. 62, No. 9, p. 415—423.

41. **Effer W. R., Hopper E. W., Marshall H. B.** The recovery of ammonia from ammonium base spent sulphite liquor by ion exchange.—“Pulp and Paper Mag. of Canada”, 1961, v. 62 (11), No. 10, p. T 447—454.

42. **Ali S. F., Wilson G. G., Whitney W. H.** Base recovery by the Pritchard — Fraxon process.—“Tappi”, 1968, v. 51, No. 7, p. 69A—81A.

43. **Филатов Б. Н., Неленин Ю. Н., Журавлева Г. Н.** Электролитический способ регенерации натриевого основания из сульфитных щелоков.—«Бумажная промышленность», 1971, т. 46, № 2, с. 4—6.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсорбер 206, 213, 214, 215  
 Абсорбционно-десорбционный способ 226, 227  
 Автоматизация варки 460  
 Альдегид-бисульфитные соединения 269 272, 548  
 Альдоновые кислоты 269, 270, 469, 550  
 Альфа-целлюлоза 11, 271, 315  
 Аммиачная вода 148, 215, 217  
 Аммониевое основание 212, 215 216, 316, 317  
 Аппарат для размывки массы 459  
 Арабиноза 266, 270  
 Арматура котла 356, 364, 487  
 Аррениуса закон 296, 478  
 Асплит 525
- Баггер 457  
 Бак регенерационный 400, 401  
 Баки кислотные 235  
 Баланс абсорбера материальный 219, 220  
 — — тепловой 221 222  
 — варки материальный 422  
 — колчеданной печи материальный 177, 178  
 — — тепловой 178, 179  
 — регенерации материальный 430  
 — — тепловой 431  
 — SO<sub>2</sub> в системе регенерации 395  
 — ступенчатой промывки 453  
 Балансов качество 30  
 — учет 35  
 Барабан корообдирочный Ваплан 63, 64  
 — — Вилена 61, 62  
 — — для коротья 60, 61  
 Байонетная крышка 360  
 Барботажный газопромыватель 190, 191  
 Барда 557, 558, 569 571  
 Башенный способ приготовления кислоты 197  
 Башни давления 224, 225  
 — кислотные сдвоенные 204, 205  
 — с инертной насадкой 206  
 Башня дополнительного поглощения 206  
 — кислотная 198, 199  
 Белизна 13  
 Береза 26, 326, 468, 485 501  
 Биметаллические котлы 345, 487  
 Биохимическая переработка щелоков 546, 557, 558  
 Биржа водного хранения 90, 91  
 Бисульфитный способ 14, 475
- Бисульфитно-сульфитный способ 16 524  
 Бисульфитно-моносουλфитный способ 16, 530  
 Боковая отдувка 378, 386, 387  
 БПК сульфитных щелоков 553  
 Брусит 147  
 Брагоперегонка 568  
 Браореректификационный аппарат 569  
 Бродильный чан 567, 568  
 Бункера для щепы 364, 366  
 Буферность варочного раствора 247, 309, 473, 480 501, 508
- Вакуумизация щепы 373**  
 Вальцовая мельница 160, 161  
 Ванилина получение 579  
 Ва-Пардж способ 374  
 Варка в парогазовой фазе 333, 334, 486, 510, 576  
 — — перепуском щелока 329, 330 379, 381, 383  
 — с оттяжкой щелока 379, 381  
 — — — — магнеиевом основании 312, 385, 390, 483, 491  
 — — — — натриеиевом основании 313, 384, 422, 483  
 — с кислотой на аммониевом основании 316, 483  
 — сосны 322, 323, 483, 484, 524  
 — — применением отработанного щелока 331, 332  
 — — принудительной циркуляцией 334, 335, 351  
 — — прокачиванием кислоты 374, 487  
 — при различных рН 465  
 Варочного раствора рН 246, 385, 465, 480  
 Вентиляторы 233, 234  
 Виламо способ 374, 487, 492  
 Вискозная целлюлоза 11, 386, 387 390  
 Влажность древесины 27, 28  
 Вредность сульфитных щелоков 553  
 Выгрузка массы из сжез 457, 459  
 Выдувка 343, 379, 384  
 Выдувная задвижка 362  
 Выдувной резервуар 447  
 Вымывной резервуар 447, 448  
 Выпарка щелоков 571, 575, 577  
 Выпарные аппараты 572, 573  
 — станции 574, 576  
 Вырашивание дрожжей 562, 564  
 Высота половинного поглощения 201, 202  
 Выход из 1 м<sup>3</sup> котла 419

- РВ 310, 318, 549, 550, 551
- спирта 570
- Выход целлюлозы 7, 8, 301, 419
- — из древесины 311, 419, 422, 549
- при варке 301, 419, 422, 468
- Вязкость растворов целлюлозы 12, 386
- Газовая часть сдувок 393, 394
- Газопроводы 233, 234
- Газы печные 180, 183
- Галактоза 266, 547
- Гасильный барабан 207
- Гашение известн 207
- Геликоидальный диск 101, 102
- Гидролиз лигнина при варке 262
- углеводной части 266, 508
- Гидромодуль — см жидкостный модуль
- Гидротропный способ 16
- Гипсация 141, 200
- Глюкоза 266, 547
- Гниль 32, 33, 120, 121, 320
- Горловина котла 356, 359, 361
- Граб 327
- График работы котлов 462
- Гребки колчеданных печей 166
- Гренфер 42, 46
- Давление при варке 344, 377, 387, 393, 516, 517, 524, 526, 531
- Двусторонний кучеукладчик 51, 53
- Дезинтегратор 118, 119
- Дигидрокверцетин 323
- Диффузии скорость 289, 297
- Доломит 146
- Древесное сырье 25, 33
- Дробилка щековая 160
- Дробильный отдел 161
- Дрожжевой клетки строение 562
- Дрожжерастильный аппарат 563, 564
- Дрожжи 546, 557, 562, 565, 567
- Жидкая двуокись серы 145, 148
- углекислота 570
- Жидкостная пропитка 288
- часть сдувок 394, 395
- Жидкостный модуль при варке 332, 482, 514, 524
- Заварка 375, 376, 386, 389
- Замочка балансов 58, 62
- Защита от коррозии 344
- Зольность целлюлозы 11
- Избирательность делигнификации 8, 301, 477
- Избыток воздуха при горении 151, 162
- Известковое молоко 207
- Известковомолочный способ приготовления кислоты 207
- Известняк 146
- Известь 146, 203
- Интенсивность горения 157
- Ионообменный способ регенерации 613, 614
- Ионоселективные мембраны 615, 616
- Капиллярное впитывание 288
- Карбонизация шелока 598, 600, 603, 605, 608
- Катионы основания при варке 246, 312
- Кинетика варки 296, 478, 504
- Кислота варочная 132, 244
- сырая 132
- Кислотоупорная сталь 233
- Кислотные способы варки 14
- Колонка дополнительного поглощения 414, 415
- поглотительная 403
- Колчедан рядовой 144
- углистый 163, 167
- флотационный 144, 168
- Колчедана обжиг 161, 164
- Комбинированные способы варки 17
- Конденсация лигнина 258, 260
- Конечная сдувка 379
- Концентраты 557, 571, 578
- Концентрация водородных и бисульфитных ионов 245, 279
- ионов в процессе варки 247
- Коричневый шелок 556, 612
- Корообдирка типа Камбио 72, 74
- Корообдирки гидравлические 75
- дисковые 59
- Оррмель 67
- трения 59
- Хильбом 68
- цепные 72
- Короотжимные прессы 76
- Котел варочный 341, 344, 487, 495, 509, 513, 519
- утилизатор 154, 192
- Краны кабельные 45, 47, 49, 84
- козловые 41, 43
- мостовые 45, 46
- поворотные стреловые 43
- порталные 42
- Красный шелок 478, 486
- Крен 32, 320
- Крепость кислоты 134, 202, 306
- Кристаллизация соды 150, 607, 608
- Ксилоза 266, 547
- Кучевая биржа 86, 88, 89
- Кучеукладчик 50, 53, 89
- Легкоотщепляемый SO<sub>2</sub> 249, 256, 271, 274, 548

Лесные биржи 78  
Лесотранспортер поперечный 38, 39  
— продольный 38, 40  
Лигнина растворимая при варке 250  
262, 498  
Лигносальфонаты 553, 557, 575, 78  
Лигносальфонатная кислота 248, 250  
251, 257, 264, 548  
Лиственница 26, 323, 324, 484, 527  
Лиственные породы 26, 27, 324, 485  
500, 549  
Логок водяной 54, 84  
  
Магнезит каустический 147  
Манноза 266, 547  
Медное число 11  
Мертвое время варки 420  
Метанольная колонна 569, 570  
Метилглиоксаль 269, 273  
Метиловый спирт (метанол) 570  
Механизм делигнификации 293  
Многоножевая рубильная машина  
99, 101  
Многопильный станок 55  
Мокрое обугливание шелоков 564  
Моносахариды 266, 270, 547, 549, 551  
Моносльфит кальция 137, 312  
Моносльфитно-сульфитный способ  
варки 16, 528, 529  
Моносльфитный способ варки 16,  
496, 497, 509, 519  
Мощность рубильной машины 111  
Муравьиная кислота 269, 279, 504,  
552  
Мышьак 182  
  
Набухание древесного остатка 294  
Накипеобразование 577, 578  
Наполнение котла кислотой 370  
Наполнение котла щепой 364  
Натронно-сульфитная варка 534  
Натронный способ варки 15  
Нейтрализация шелоков 560  
Нейтральные способы варки 15, 16  
Непрерывная варка бисульфитная  
492  
— — моносльфитная 512, 519  
— — сульфитная 389, 390  
«Несульфокислая» сера 258  
  
Оборот котла 420, 421  
— свежи 457, 463  
Объем газовой смеси 152, 162  
Огарки колчеданные 162, 179, 181  
Окисление сахаров при варке 269,  
550  
—  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  в газовой среде 140  
— — — — — растворах 140, 141  
Окислительное сжигание 611, 612  
Окислительные способы варки 16

Окончание варки 378  
Окорки отходы 75, 78  
Оксидация паровой кислоты 133,  
134, 244, 247, 250, 309  
Оксиды азота 250, 309  
Оксиды серы 250, 309  
Оксиды углерода 250, 309  
Оптовая котонка 413  
Отекание шелока 448, 452  
Отработанный шелока 329, 331, 546  
Оттяжка жидкости 329, 379, 381  
Охлаждение печных газов 192  
Очистка газов мокрая 189  
— — сухая 183  
— — электрическая 183, 185, 187  
  
Парциальное давление  $\text{SO}_2$  135, 138,  
139, 225  
Пентозаны 10, 333  
Перепуск шелока 329, 379, 382  
Печи для сжигания в кипящем слое  
172, 174  
— колчеданные механические 164  
— пылевидного обжига 168  
Пилы балансирные 54  
Питатели колчеданных печей 165, 166  
— шнековый 521  
Питатель высокого давления 390,  
493, 513  
Плавильник для серы 152, 153  
Плавление серы 152  
Плотность древесины 28, 29, 30  
— шелока 554  
Пневматический транспорт щепы  
120, 128  
Побочные реакции варки 274, 469,  
470  
Показатели качества целлюлозы 10,  
13  
Полиитонаты 140, 141, 275, 502  
Полимеризации степень 12, 271  
Полусвязанный  $\text{SO}_2$  133  
Полуцеллюлоза 7, 496, 497, 509, 514,  
519, 530  
Пороки древесины 33  
Порядок реакции делигнификации  
299, 300  
Производственный контроль 130, 238,  
459  
Промывка целлюлозы 448, 451, 453  
Потери при окорке 75, 76  
— — распиловке 57  
— серы при варке и регенерации  
396, 397  
Прессы для коры 76, 77  
Продолжительность варки 420  
Продувка шелока 558, 559  
Производительность рубильной ма-  
шины 110

- Пропарка щепы 368, 372  
 Пропитка щепы кислотой 287, 291, 372, 476, 500  
 Пылеосадительные камеры 183  
 Пыль газовая 183
- Равновесие системы**  $\text{SO}_2\text{—H}_2\text{O—CaO}$  138  
 — —  $\text{SO}_2\text{—H}_2\text{O—MgO}$  138  
 Разрывная длина 12  
 Растворимость двуокиси серы 136, 137  
 Растворимые основания 18, 312, 313, 483, 558  
 Расход пара на варку 436, 441, 524  
 — энергии на рубку щепы 112  
 Реакционные группы лигнина 253, 254, 256  
 Регенерационная установка 400, 401, 413, 590, 594, 602, 606, 610  
 Регенерационный агрегат типа БВ 587, 588  
 Регенерация  $\text{SO}_2$  с использованием тепла 404  
 — — холодная 403  
 — — холодно-горячая 405, 406  
 — химикатов 546, 558  
 Редуцирующие вещества в щелоке 266, 455, 456, 548  
 Роторные корообдирки 71  
 Рубильная машина 95, 99, 105  
 — — для длинника 102  
 Рубки щепы механизм 98, 107
- Самоокисление растворов бисульфитов 140  
 Саморазложение кислоты 140  
 Сбраживание сепарационное 568  
 — с плавающей насадкой 568  
 — щелока 567  
 Свободный  $\text{SO}_2$  133, 202  
 Связанный  $\text{SO}_2$  133, 202  
 Сдвоенные башни 204, 206  
 Сдувки 392, 394  
 — газовые 393  
 — жидкостные 394  
 Сдувочная жидкость 394, 403  
 Селен 141, 144, 182, 196  
 Селеновая камера 186  
 Селеновый шлам 196  
 Селеносульфат 141  
 Сера газовая 143  
 — природная 143  
 — сублимированная 182  
 Серная кислота 141, 275, 278, 312  
 — печь стационарная 153, 154  
 — — циклонная 157  
 Серный ангидрид 140, 181  
 Сероводород 599, 603, 604, 605  
 Серы расход на варку 283, 285, 287, 397, 417, 477, 502
- Сжигание серы в кислороде 228  
 — щелоков 580, 584, 586, 595  
 Склады колчедана и серы 148  
 Шлешер — см. Многопыльный станок  
 Смола вредная 11, 279  
 Смола в целлюлозе 11  
 Сода кальцинированная 148  
 Содопоташная смесь 148  
 Сорность целлюлозы 13  
 Сортировки для щепы вибрационные 115  
 — — — гирационные 115, 116  
 Спирт-сырец 570  
 Способ водной абсорбции — десорбции 226  
 Стаккер 50  
 Степень полимеризации 12, 302  
 — провара 10, 301, 303, 386  
 — сульфонирования 252, 253, 498, 500  
 Ступенчатые способы варки 16, 524, 530  
 Сульфитная варка без основания 471  
 — — на сульфате натрия 473  
 — — с сернистой кислотой 471  
 Сульфитно-содовый способ варки 531  
 Сульфитно-спиртовое производство 567, 570  
 Сульфитно-сульфатный способ варки 533  
 Сульфитолиз 254, 263, 498  
 Сульфонирование лигнина 250, 251, 260, 477, 498  
 Сульфонирующиеся группы лигнина 253, 254, 256  
 Сусло 567  
 Сучки в древесине 31  
 Схема древесного отдела 122  
 — кислотного отдела 235  
 • Схежи деревянные 444, 446  
 — железобетонные 444, 447  
 — металлические 446, 447
- Танины 262  
 Температура варки 375, 386, 441, 466, 511  
 Температурный коэффициент 298, 300, 479, 505  
 Тепло паров вскипания 410, 411  
 — сдувок 401, 404, 431  
 Теплоемкость щелока 556  
 Теплота горения колчедана 161, 177  
 — — серы 151, 159  
 — реакции в кислотной башне 197, 203  
 Теплотворная способность щелока 580, 581, 587, 595  
 Техничко-экономические показатели

86, 240, 416, 538  
Технологическая щепа 34, 126, 129  
Технологические дрова 33  
Тиосульфат 140, 258, 274, 476, 502  
Тиосульфата реакция с лигнином 258  
Типовой варочный котел 342, 343  
Толщина стенки котла 344  
Торможение варки 259, 260  
Транспорт щепы пневматический 120  
Транспортеры канатные 54  
— ленточные 120  
— скребковые 120  
— цепные 54  
Туннельная корообдирка 70  
Турбулентный абсорбер 215

Углеродов реакции при варке 265, 502  
Углерод-сульфоновые кислоты 267, 286, 504  
Углекислота 279, 570  
Угол встречи 107, 113  
— затягивания 98, 107  
Удельный расход древесины 416, 538  
— серы и основания 240, 417, 538  
Уксусная кислота 279, 552, 553  
Улавливание MgO из дымовых газов 590, 592  
— цимолы 407  
Уплотнение щепы 368  
Уплотнитель воздушный 369  
— паровой 369, 370  
Установка для непрерывной варки типа Дефибратор 515  
— — — — Импо 516  
— — — — Хемипальпер-Пандия 519  
— — — — Эшер-Висс 517

Фенолирование лигнина 261  
Фильтрация кислоты 235  
Флодохвосты 145

Формальдегид 269  
Фурфурол 269, 273

Холодильная установка парожекторная 202  
Холодильник для печных газов воздушный 192  
— — — — орошаемый 194  
— — сдувочных газов 403  
ХПК щелока 553  
— высокого выхода 7, 490, 550

Целлюлоза нормального выхода 7  
— техническая 6, 7, 265, 270  
Целлюлозы механические свойства 12, 470  
Цемент кислотоупорный 347  
Циркуляция с непрямым обогревом 353  
— — прямым обогревом 352  
Цимол 278, 407  
Цистерна регенерационная 407, 402

Черная варка 261, 281, 282, 471, 475

Шаровой клапан 364  
Штабельная биржа 81, 84, 85  
Штуцер контрольный 363  
— сдувочный 358, 360

Щелок бисульфитный 561, 575  
— моносульфитный 551, 556, 575  
— сульфитный 546, 553, 557, 575  
Щелочные способы 14  
Щепа 34, 97, 107, 128, 129

Эвакуация воздуха из щепы 373  
Эдуктор 400, 405  
Элеваторы ковшовые 120  
Электрическая очистка газов 183, 185, 188  
Элементарный состав щелоков 580, 586, 595  
Эпюрационная колонна 569  
Энергия активации 296, 298, 300, 469, 505

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1 Техническая целлюлоза и способы ее получения	5
1.1 Техническая целлюлоза и ее свойства	5
1.2 Способы получения целлюлозы	13
Список литературы	24
Глава 2 Древесное сырье его хранение, распиловка и окорка	20
2.1 Древесина как сырье для целлюлозно-бумажного производства	25
2.2 Механизмы для выгрузки, транспортировки и укладки балансов	37
2.3 Распиловка балансов	54
2.4 Окорка балансов	57
2.5 Устройство лесных бирж	78
Список литературы	93
Глава 3 Рубка балансов в щепу	95
3.1 Устройство рубильных машин	95
3.2 Теория процесса рубки древесины	106
3.3 Сортирование и дезинтегрирование щепы	114
3.4 Устройство древесных отделов	119
Список литературы	131
Глава 4 Приготовление сырой сульфитной кислоты	132
4.1 Состав и свойства сульфитной кислоты	132
4.2 Сырье и материалы для получения кислоты	143
4.3 Получение SO <sub>2</sub> при сжигании серы	151
4.4 Получение SO <sub>2</sub> при обжиге колчедана	160
4.5 Очистка и охлаждение газов	180
4.6 Приготовление сырой сульфитной кислоты (поглощение SO <sub>2</sub> )	197
4.7 Устройство кислотных отделов	233
Список литературы	241
Глава 5 Теория сульфитной варки целлюлозы	243
5.1 Общая характеристика процесса сульфитной варки	243
5.2 Основные реакции сульфитной варки	250
5.3 Механизм и кинетика сульфитной варки	287
5.4 Влияние основных факторов варки на скорость процесса, выход и качество целлюлозы	301
Список литературы	335
Глава 6 Техника сульфитной варки	341
6.1 Устройство варочных котлов	341
6.2 Наполнение котла щепой и кислотой	364
6.3 Процесс варки	375
6.4 Непрерывная сульфитная варка	389
6.5 Регенерация сернистого ангидрида и тепла	392
6.6 Производственно-технические и технико-экономические показатели процесса варки	416
6.7 Материальные и тепловые расчеты	422
6.8 Прием массы из котла, отбор щелоков и промывка целлюлозы	443
6.9 Производственный контроль и организация труда в варочном отделе	459
Список литературы	463
Глава 7 Современные разновидности сульфитных способов варки (Ю. Н. Непенин)	465
7.1 Характеристика сульфитных способов варки	465
7.2 Сульфитная варка при низком значении pH	471
7.3 Бисульфитный способ варки	475
7.4 Моносульфитный способ варки	496
7.5 Ступенчатые сульфитные способы варки	524
7.6 Комбинированные сульфитно-щелочные способы варки	531
7.7 Сопоставление разновидностей сульфитных способов варки	535
Список литературы	542
Глава 8 Переработка отработанных щелоков и регенерация химикатов (С. А. Сапотницкий и Ю. Н. Непенин)	546
8.1 Состав и свойства отработанных щелоков	546
8.2 Подготовка щелока к биохимической переработке	558
8.3 Производство кормовых дрожжей	562
8.4 Производство этилового спирта	567
8.5 Выпарка щелоков и производство концентратов	571
8.6 Сжигание отработанных щелоков	580
8.7 Регенерация натрия и серы из щелоков на натриевом основании	597
8.8 Ионобменные и электрохимические способы регенерации натрия и аммония	613
Список литературы	616
Предметный указатель	619



