

ТЕХНОЛОГИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

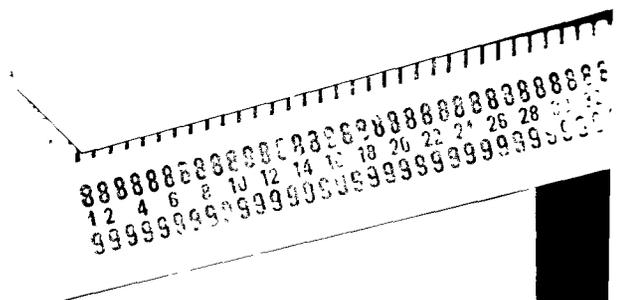
в трех томах

Том III

Н. Н. НЕПЕНИН И Ю. И. НЕПЕНИН

ОЧИСТКА, СУШКА И ОТБЕЛКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ. ПРОЧИЕ СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

2-е издание, переработанное



Рекомендовано Государственным комитетом Российской Федерации по высшему образованию в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности «Химико-механическая технология древесины и древесных материалов»

Москва
«Экология»
1994

УДК 676.026/054

Федеральная целевая программа книгоиздания России.

Технология целлюлозы. В 3-х т. Т. III. Непенин Н. Н., Непенин Ю. Н. Очистка, сушка и отбелка целлюлозы. Прочие способы получения целлюлозы: Учебное пособие для вузов — 2-е изд., перераб.— М.: Экология, 1994. — 592 с.

ISBN 5-7120-0464-х.

Изложены теоретические основы технологических процессов сортирования, сушки, отбелки и облагораживания целлюлозы. Описаны типы применяемого оборудования, технологические схемы и режимы. Приведены расчеты материальных и тепловых балансов важнейших процессов, основные производственно-технические показатели, а также сведения о различных способах (кроме сульфитных и щелочных) производства целлюлозы и полуцеллюлозы. Освещены вопросы охраны окружающей среды, производственного контроля, автоматизации производства и организации труда в очистных, сушильных и отбельных цехах целлюлозных заводов.

Первое издание вышло в 1963 г. Во второе издание внесены значительные изменения, отражающие развитие технологии целлюлозного производства за годы, прошедшие со времени выхода в свет первого издания.

Для студентов лесотехнических вузов.
Табл. 66. Ил. 238. Библиогр.: 411 назв.

Рецензенты: Ю. Г. Бутко (ЛТИ ЦБП); кафедра химии древесины и технологии целлюлозно-бумажной промышленности Уральского лесотехнического института.

2905000000—270
Н $\frac{037(01)—94}{75—92}$

ISBN 5-7120-0464-х

© Н. Н. Непенин, Ю. Н. Непенин,
1994

ПРЕДИСЛОВИЕ

По данным ФАО (Юнеско), в 1989 г. в Союзе Советских Социалистических Республик было выработано 7950 тыс. т целлюлозы и полуцеллюлозы, и по этому показателю страна занимала четвертое место в мире. В 1991 г. Советский Союз прекратил свое существование как единое государство, но в созданном 21 декабря 1991 г. Содружестве Независимых Государств, куда вошли 11 из 15 республик, составлявших СССР, в том числе Российская федерация, продолжают работать десятки предприятий по производству целлюлозы и полуцеллюлозы, причем многие из них подвергаются реконструкции и модернизации.

В трудных условиях перехода к рыночному хозяйству исключительную роль приобретает качество работы руководящего инженерно-технического персонала предприятий — его инициативность, оперативность, умение выбрать правильное направление развития техники и технологии и т. п. Соответственно изменяются и задачи высших учебных заведений, которые должны готовить молодых, инициативных, знающих инженеров, в частности инженеро-технологов целлюлозного производства, способных с наибольшей отдачей эффективно руководить работой предприятий в новых хозяйственных условиях. Расширение индивидуальной работы преподавателей со студентами и углубление самостоятельного изучения специальных курсов со стороны студентов должны способствовать значительному повышению качества подготовки специалистов. В решении этих задач, с нашей точки зрения, должно оказать большую помощь создание новых учебных пособий.

Настоящая книга представляет собой третий, заключительный том нового трехтомного издания учебного пособия «Технология целлюлозы» (авторы — Н. Н. Непенин и Ю. Н. Непенин). Первый том этого издания, посвященный производству сульфитной целлюлозы (автор — Н. Н. Непенин, редактор — Ю. Н. Непенин), вышел в свет в издательстве «Лесная промышленность» в 1976 г., второй том, описывающий сульфатцеллюлозное производство (автор — Ю. Н. Непенин), издан в 1990 г.

Третий том «Технологии целлюлозы» по своему содержанию дополняет материал двух предыдущих томов. В книге излагаются теоретические основы технологических процессов сортирования, сушки, отбелки и облагораживания основных видов целлюлозы, описываются применяемое оборудование и схемы производства, приводятся примерные расчеты материальных и тепловых балансов важнейших процессов, указываются производственно-технические и технико-экономические коэффициенты, сообщаются необ-

ходимые сведения о прочих способах производства целлюлозы (кроме сульфитных и щелочных, рассмотренных в двух первых томах пособия), производстве полуцеллюлозы, переработке побочных продуктов целлюлозного производства, производстве целлюлозы из соломы, тростника и других однолетних растений, кратко освещаются вопросы производственного контроля, автоматизации технологических процессов, охраны и организации труда в очистных, сушильных и отбельных цехах целлюлозных заводов.

Книга предназначена служить учебным пособием для студентов старших курсов лесотехнических и технологических вузов, специализирующихся по технологии целлюлозно-бумажного производства в рамках общей специальности «Химико-механическая технология древесины и древесных материалов». Одновременно книга может явиться пособием для повышения квалификации инженеров, техников, научных работников и проектировщиков, занятых практической деятельностью на целлюлозно-бумажных предприятиях, в лабораториях и отраслевых научно-исследовательских и проектных институтах. Для лиц, самостоятельно изучающих предмет, в конце каждой главы приведен список использованной и рекомендуемой литературы.

Первое издание «Технологии целлюлозы» было выпущено Гослесбумиздатом в 1956 и 1963 гг. в составе двух томов общим объемом 120 печатных листов. Первый том был написан моим покойным отцом, заслуженным деятелем науки и техники РСФСР профессором Н. Н. Непениным, второй том — мной. Вопросы очистки, сушки и отбеливания целлюлозы в первом издании излагались раздельно, применительно к сульфит- и сульфатцеллюлозному производству. В новом издании изложение этих важных вопросов объединено в третьем томе, что позволило избежать ненужного дублирования и дать более широкое и единое освещение технологических процессов. Прочие вопросы, затрагиваемые в настоящей книге (главы 5—9), в первом издании содержались во втором томе.

Естественно, что за 30—35 лет, прошедших со времени первого издания, в теории, технологии и практике целлюлозного производства произошли очень серьезные изменения, что потребовало коренной переработки материала при подготовке к изданию настоящей книги. Введено описание новых теорий и новых технологических процессов, исключено изложение устаревших способов работы и отживших взглядов, с современных позиций (включая экологические вопросы) рассмотрена перспективность различных методов и режимов работы, обновлен и расширен иллюстрационный материал, в частности примерные расчеты, по возможности широко использованы данные зарубежной и отечественной производственной практики и результаты исследовательских работ, в том числе проведенных на кафедре целлюлозно-бумажного производства Лесотехнической академии.

Приношу благодарность аспирантам и сотрудникам кафедры,

Помогавшим мне при подготовке рукописи к печати. Выражаю глубочайшую признательность официальным рецензентам профессору, доктору технических наук Ю. Г. Бутко и коллективу кафедры технологии целлюлозно-бумажного производства и химии древесины УЛТИ под руководством профессора, доктора технических наук А. Я. Агеева за просмотр рукописи и ценные замечания и советы.

Хочется надеяться, что ныне завершаемое переработанное трехтомное издание учебного пособия «Технология целлюлозы» окажется достойным памяти моего отца Николая Николаевича Непенина, еще при жизни признанного крупнейшим специалистом-целлюлозником нашей страны.

О всех замеченных недостатках и упущениях в тексте книги прошу читателей сообщить по адресу: 194018, Санкт-Петербург, Институтский пер., д. 5, Лесотехническая академия, кафедра целлюлозно-бумажного производства.

Ю. НЕПЕНИН

В ПАМЯТЬ О Ю. Н. НЕПЕНИНЕ

Книга, которую Вы, читатель, держите в руках, является последней работой выдающегося ученого и организатора науки, заслуженного деятеля науки и техники Российской Федерации, доктора технических наук, профессора Юрия Николаевича Непенина.

Замечательный педагог, многие годы руководивший кафедрой целлюлозно-бумажного производства в Лесотехнической академии, Ю. Н. Непенин работал на переднем крае науки и техники в лесохимической промышленности. На его идеях и технических решениях воспитывалось несколько поколений отечественных и иностранных специалистов. Многочисленные труды Ю. Н. Непенина, посвященные проблемам целлюлозно-бумажного производства, хорошо известны в нашей стране и за рубежом.

Ю. Н. Непенин руководил реализацией целого ряда научных программ, в которых нашли свое воплощение и практическое подтверждение оригинальные технические идеи и результаты фундаментальных исследований большого коллектива научных сотрудников, работавших под его руководством.

Преждевременно ушедший от нас, Ю. Н. Непенин отдал всю свою жизнь делу служения отечественной науке. Памятью о нем остаются его замечательные труды, среди которых займет почетное место и настоящая книга, изданная его учениками.

**Профессор кафедры целлюлозно-бумажного
производства Санкт-Петербургской лесотехнической
академии, доктор технических наук
Ю. А. МАЛКОВ.**

Глава I

ОЧИСТКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

1.1. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ ОЧИСТКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

1.1.1. Характеристика загрязнений и нежелательных включений в целлюлозной массе

В полученной после варки любым способом и промытой целлюлозной массе содержится ряд нежелательных включений и загрязнений, от которых она должна быть освобождена в процессе очистки ее в очистном отделе целлюлозного завода. К числу подобных нежелательных включений относится прежде всего не провар — плохо проварившиеся щепочки и сучки. Их отделяют от нормально проваренных волокон на стадии грубого сортирования. Сучковая древесина, как указывалось в томе I «Технологии целлюлозы» (с. 31), отличается от стволовой значительно большей плотностью и содержит большее количество лигнина, а у хвойных пород имеет и большее содержание смолы. При обычном сульфитном способе варки сучки практически не провариваются [11, с. 22], а при источных способах провариваются с большим трудом и не полностью. В непровар попадают также относительно более крупные и толстые щепки, которые плохо пропитываются варочными растворами и не успевают провариться до необходимой степени провара в течение варки. В сульфатцеллюлозном производстве отделенный при очистке целлюлозы непровар часто подвергают повторной варке, загружая его вместе со щепой обратно в варочные котлы [12, с. 641]; однако такая мера не может быть признана целесообразной, так как выход целлюлозы из сучков и непровара получается пониженным, а сучковая целлюлоза имеет повышенную сорность и низкие физико-механические показатели [30]. Кроме того, повторная варка сучков и непровара, конечно, уменьшает полезную производительность 1 м³ котла.

Общее количество сучков и непровара, содержащееся в целлюлозной массе после варки, в сильной степени зависит от качества щепы, породы древесины, способа и условий варки, а также от степени провара целлюлозы. При варке жесткой, грубой целлюлозы количество непровара при прочих равных условиях всегда будет больше, чем при варке глубоко проваренной, мягкой целлюлозы. На сокращение количества непровара весьма благоприятно влияет промывка щепы варочной кислотой или варочным щелоком. Древесина лиственных пород, как правило, при одних и тех же условиях варки дает меньшее количество непровара, чем древесина хвой-

ных пород. При варке смесей древесины хвойных и лиственных пород количество непровара всегда возрастает. Из отдельных древесных пород особенно большее количество непровара дает древесина лиственницы (при сульфатной варке). Если говорить о качестве щепы, то, как показала практика последних лет [4; 9, с. 111; 27, с. 399], решающим параметром является толщина щепы: при содержании в щепе более 20% «толстомера» (толщиной более 8 мм) количество непровара в целлюлозе даже после сульфатной варки резко возрастает. Толстая щепка как правило содержит много сучков и состоит из плотной древесины, которая плохо пропитывается и проваривается. Большое количество «толстомера» образуется при переработке лесопильных отходов, вершинного коротья, а также при рубке мороженой древесины. Появившиеся в недавнее время дисковые сортировки для сортирования щепы по толщине [3, 31] в значительной мере способствуют уменьшению количества непровара.

В среднем в производственных условиях количество сучков и непровара на сульфитцеллюлозных заводах колеблется примерно в пределах от 1 до 5%, на сульфатцеллюлозных — от 0,5 до 3%.

Второй по значимости нежелательной примесью в целлюлозной массе является мелкий сор, который образуется за счет отщепления плохо проваренных волокон от непровара и сучков, за счет непроварившихся частиц коры и пучков волокон, костры и постороннего сора, например крошек угля, попадающих в щепу, в особенности при открытом ее хранении. Мелкий сор является нежелательной примесью прежде всего потому, что он увеличивает сорность целлюлозного листа, определяемую числом соринки, видимых невооруженным глазом, на 1 м² с обеих сторон его поверхности. Мелкие костринки имеют различную форму, но большинство их — продолговатой формы, причем продольная ось таких частиц совпадает с осевым направлением волокон в древесине. Замечено, что число соринки, представляющих собой пучки плохо проваренных волокон, резко возрастает при опорожнении варочных котлов способом горячей выдувки, когда за счет резкого падения давления происходит вскипание варочного щелока, заключенного внутри недостаточно проваренных щепочек, и часть их разрывается. Опорожнение котла методом вымывки или холодной выдувки исключает это явление.

Сорность, обусловленная присутствием частиц коры, ярче проявляется при сульфитном способе варки, так как сульфитная кислота не способна делигнифицировать мертвые пробковые клетки коры и лишь в небольшой степени растворяет лигнин и гемицеллюлозы лубяного и паренхимного слоев коры. Щелочной варочный раствор успешно делигнифицирует лубяные клетки, а при наличии избытка активной щелочи частично растворяет и пробковые клетки, что способствует уменьшению сорности. Это позволяет сульфатцеллюлозным предприятиям, в особенности перерабатывающим древесину лиственных пород, иногда отказываться от ее окорки, но количество мелких частиц

коры в целлюлозной массе в подобных случаях существенно возрастает. Частицы пробковых клеток коры при опорожнении котлов и в процессе дальнейшей обработки целлюлозы нередко измельчаются до размеров так называемого «точечного» сора, удаление которого при очистке массы связано с большими трудностями.

Следующую группу нежелательных примесей в целлюлозной массе составляют минеральные частицы, попадающие в котел со щепой в виде песка и глины и приносимые с варочными растворами в виде гипса и моносульфита с сульфитной кислотой или в виде карбоната кальция с белым щелоком при сульфатной варке. Осадки гипса и моносульфита могут образоваться и во время сульфитной варки, а при проведении ее в футерованных котлах в качестве минеральных примесей в массе могут оказаться крошки цемента и других футеровочных материалов. В среднем в целлюлозе после сульфитной варки содержится больше минеральных примесей, чем в сульфатной целлюлозе. Минеральные частицы значительно тяжелее воды, поэтому отделение их от жидкой целлюлозной массы представляет собой технически несложную задачу, которую решают путем использования силы тяжести или центробежной силы.

При выработке высокосортных целлюлоз, в особенности для химической переработки, к числу нежелательных компонентов целлюлозной массы относятся, кроме перечисленных, также смола и мелкое, так называемое «нулевое» волокно. Наличие смолы в целлюлозе является естественным следствием содержания экстрактивных веществ в древесине, в частности хвойной. В составе их различают четыре основные группы веществ: смоляные кислоты, жирные кислоты, нейтральные вещества и терпены. Общее количество этих веществ зависит от породы древесины. Из хвойных пород высокой смолистостью (до 4—5% и более) отличаются сосна и лиственница, в то время как в еловой древесине содержание смолы обычно колеблется в пределах 1—2%, половина которого приходится на смоляные кислоты, половина — на долю жирных кислот. Содержание смолы в древесине сильно изменяется в зависимости от условий произрастания, времени заготовки, условий и продолжительности хранения и т. п. Особенно непостоянно содержание в экстрактивных веществах терпентинной части, которое может колебаться от сотых долей процента в выдержанной древесине до 0,5% и более в свежесрубленной. Как указывалось в первом томе «Технологии целлюлозы» (с. 11), в целлюлозном производстве различают общую и так называемую «вредную» смолистость. Общее содержание смол имеет значение главным образом при производстве целлюлозы для химической переработки, например вискозной, для которой оно строго нормируется. При выработке целлюлозы для бумажного производства играет роль «вредная» смола, вызывающая многочисленные трудности из-за своей липкости и способности агрегироваться в крупные образова-

ния, оседающие на стенках трубопроводов, сетках фильтров и машин и другой аппаратуре. Возникновение вредной смолистости происходит в результате смешения между собой основных компонентов экстрактивных веществ — смоляных и жирных кислот и нейтральных веществ, которые в исходной древесине залегают в различных клетках. При сульфитной варке это смешение является результатом вскрытия смоляных ходов и разрушения паренхимных и лучевых клеток, причем роль экстрагента выполняют терпены (цимол). Часть смолистых веществ эмульгируется в щелоке, часть остается на целлюлозных волокнах и внутри мелких неразрушенных клеток, причем именно эта часть является источником «вредной» смолы. Смешению жирных и смоляных кислот, а также нейтральных экстрактивных веществ в общую клейкую массу в немалой степени способствуют следующие за варкой производственные процессы — выдувка или сепарирование целлюлозы, смешение со щелоком при промывке, перекачка насосами и т. п. В сульфитной целлюлозе содержится около половины того количества смолы, которое присутствовало в исходной древесине, причем значительная ее часть находится в виде вредной липкой смолы. В среднем смолистость еловой сульфитной целлюлозы колеблется около 1—1,5%. Смолистость сульфатной целлюлозы, даже получаемой из высокосмолистых хвойных пород, гораздо ниже и составляет не более нескольких десятых процента, так как смоляные и жирные кислоты при щелочной варке практически целиком омыляются, а мыло переходит в щелок. Тем не менее смоляные затруднения на сульфатцеллюлозных заводах, в особенности при переработке лиственных пород, иногда ощущаются. Дело в том, что экстрактивные вещества древесины лиственных пород содержат много нейтральных веществ, которые плохо омыляются при щелочной варке, растворяются не полностью и придают клейкость смоляным частицам.

Значительная часть смолы находится в мелких неразрушенных при варке клетках паренхимы, сердцевинных лучей и смоляных ходов. Поэтому одним из средств снижения смолистости является удаление из массы мелкого, «нулевого» волокна. Количество мелких клеток в исходной древесине, заполненных питательными веществами, зернами крахмала, остатками плазмы, жирами и смолы, составляет для хвойных пород около 5—6%. В процессе варки и последующих операций часть их разрушается, но, с другой стороны, количество мелочи в массе увеличивается за счет механического укорочения волокон во время рубки щепы и в процессе выдувки массы из котла. В некоторых случаях, при применении выдувки глубоко проваренной целлюлозы, в массе, полученной из еловой древесины, наблюдается содержание до 10% мелкого волокна. Гораздо большее количество мелочи содержит масса, получаемая из лиственных пород, которая может заключать в себе до 20—25% мелких паренхимных клеток.

Удаление из массы «нулевого» волокна размером менее 0,5 мм имеет своим следствием не только снижение содержания общей и вредной смолы, но и благоприятное изменение некоторых других показателей, при этом улучшается впитывающая способность, снижается расход химикатов на отбелку, возрастает содержание альфа-целлюлозы [11, с. 537].

Относительное количество различного рода загрязнений и нежелательных включений в целлюлозной массе, поступающей на очистку, могут характеризовать цифры, полученные в среднем для восьми сульфитцеллюлозных заводов [34, с. 744]: непровар и костра 49%, кора 44%, смола 5%, мелочь 2% (всего 100%).

1.1.2. Общая схема очистки целлюлозы

Целлюлоза поступает в очистной отдел после промывки, т. е. после отделения от нее отработанного варочного щелока. Естественно, что полностью отделить отработанный щелок от целлюлозной массы невозможно, поэтому промытая масса содержит в разбавленном виде примерно от 2 до 10% органических и минеральных веществ, содержавшихся в щелоке после варки. Эти вещества представляют собой загрязнения, находящиеся в массе в полностью растворенном виде.

Задача процесса очистки заключается в том, чтобы возможно полнее освободить целлюлозную массу от сопровождающих ее после варки и промывки нежелательных включений и загрязнений. Для этого используются главным образом механические процессы фракционирования и сортирования на ситах, в некоторой степени процессы осаждения и гидродинамического разделения с использованием центробежной силы и сравнительно очень редко химические процессы обработки массы с целью растворения смолы и обесцвечивания мелкого сора.

Очистную аппаратуру масса проходит в виде суспензии, сопровождаемой значительными количествами воды. Например, при прохождении стадий грубого и тонкого сортирования массу разбавляют до 1% и ниже, т. е. на каждую тонну абсолютно сухой целлюлозы в суспензии находится 100 м³ воды и более. Вследствие необходимости экономии энергии и водных ресурсов, а также из экологических соображений современные предприятия стремятся до минимума сокращать расход свежей воды в очистных отделах, прибегая к системам замкнутого оборотного водоснабжения. Другим современным направлением совершенствования технологии очистки целлюлозы является переход к работе очистных систем на массе «средней», а по существу высокой концентрации (8—15%). На этих тенденциях мы в дальнейшем остановимся более подробно. В настоящее же время большинство действующих предприятий придерживается обычных методов работы на низкой концентрации массы в очистных отделах, позволяющих наиболее удобно и просто осуществлять отделение непровара, тонкого сора и минеральных примесей.

Промытая масса, подлежащая очистке, собирается в массных бассейнах, рассчитанных на пребывание в них массы при концентрации 10—12% в течение нескольких часов. При опорожнении варочных котлов выдувной и промывке на барабанных фильтрах или в другой современной аппаратуре нормально проваренная целлюлоза оказывается хорошо сепарированной на волокна и после необходимого разбавления оборотной водой может непосредственно направляться на очистку. На отдельных сульфитцеллюлозных заводах, где котлы опоражнивают по методу вымывки и промывку ведут в сечах, а промытую массу из сечж выгружают багерами по сухому способу, промытая целлюлоза в значительной степени сохраняет форму щепы и требует предварительного сепарирования перед очисткой. Следовательно, в подобных случаях в общую схему очистки включается сепарирование массы в качестве необходимой предварительной стадии. Предварительное сепарирование массы перед очисткой приходится предусматривать также в случае производства целлюлозы высокого выхода, в частности сульфатной целлюлозы, используемой для выработки тарного картона. Иногда при производстве целлюлозы высокого выхода стадия сепарирования приобретает характер предварительного размола, такого же, как в производстве полуцеллюлозы, где предварительный размол после варки является обязательным (см. главу 9).

Без учета предварительного сепарирования или размола массы типовая схема очистки целлюлозы складывается из следующих операций: грубого сортирования, имеющего целью отделение сучков и непровара; тонкого сортирования, при котором отделяется костра (третий сорт); отделения минеральных загрязнений и «точечного» сора на вихревых очистителях; сгущения отсортированной массы; хранения отсортированной массы, использования оборотной воды. При производстве целлюлозы для химической переработки к этим операциям добавляется еще фракционирование целлюлозы с отделением мелкого волокна.

Помимо этих основных операций, в очистном отделе предусматривается переработка отходов грубого и тонкого сортирования, состоящая из предварительного размола сучков и непровара, сортирования грубой массы, сгущения и хранения массы, которая чаще всего используется для выработки картона или оберточной бумаги на том же предприятии.

12. ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ СЕПАРИРОВАНИЕ И ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ РАЗМОЛ

1.2.1. Устройство сухих и мокрых сепараторов

Для сепарирования сухой массы концентрации 12—15%, выгружаемой из открытой сечеи после промывки, на некоторых сульфитцеллюлозных заводах применяются сухие сепараторы, представляющие собой открытую ванну

овального сечения или закрытой цилиндрической или овальной формы кожух, в которых вращаются один или два вала с билами для разбивания массы. Кроме большого расхода энергии (около 25 кВт·ч/т целлюлозы), недостатком сухих сепараторов является разбивание непровара, что ведет к увеличению сорности целлюлозы [15, с. 212].

При разгрузке промытой массы из сжеж насосами удобнее пользоваться мокрым сепаратором. Мокрый сепаратор (рис. 1) соединяет в себе операции сепарирования массы и частичного отделения от нее сучков и непровара, т. е. выполняет одновременно и функции сучколовителя. Сепаратор работает при концентрации массы 1,5—3,5%. Масса через боковой верхний патрубок

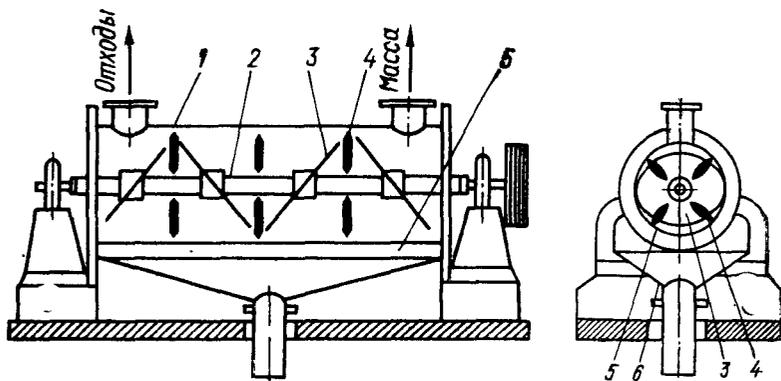


Рис. 1. Схема устройства мокрого сепаратора:

1 — корпус; 2 — вал; 3 — диск; 4 — било; 5 — сито; 6 — сборник отсортированной массы

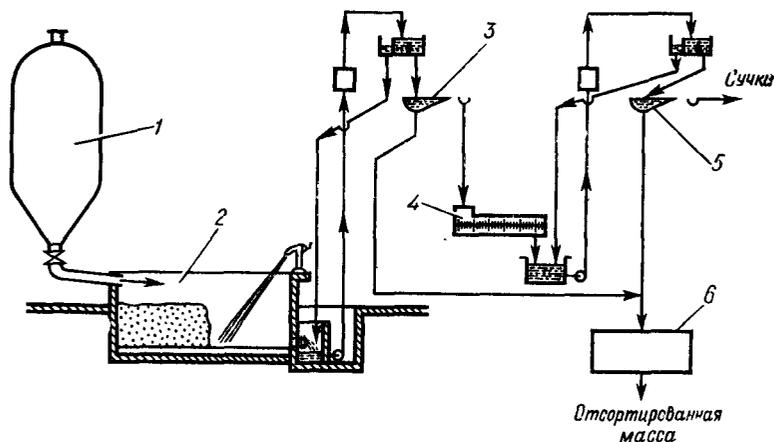


Рис. 2. Схема установки мокрого сепаратора совместно с сучколовителями:

1 — варочный котел; 2 — сжежа; 3 — сучколовитель первой ступени; 4 — мокрый сепаратор; 5 — сучколовитель второй ступени; 6 — сортировки

Пок попадает в закрытую, цилиндрической формы ванну, в верхней крышке которой закреплены стационарные била, а нижняя ее часть выполнена из трех сит с отверстиями диаметром 2—3 мм. В ванне вращается вал с насаженными на него провешеллерами или наклонными дисками. Через верхнюю крышку подводится разбавляющая оборотная вода. Отмытое волокно проходит сквозь отверстия сит и выходит из кожуха сепаратора через нижний отвод, а непровар выводится через штуцер в верхней крышке в выгрузочном конце кожуха. С отходами уходит 25—30% хорошего волокна, для отделения которого необходимо пропускать сучки через сучколовитель второй ступени.

Мокрые сепараторы выпускаются производительностью от 20 до 100 т целлюлозы в сутки с двигателями мощностью от 12 до 45 кВт. Удельный расход энергии составляет 12—15 кВт·ч/т целлюлозы.

При гидравлической разгрузке ссез с помощью насоса, частично обеспечивающей сепарирование массы, мокрый сепаратор можно устанавливать после сучколовителей первой ступени, используя его для сепарирования отходов этих сучколовителей, содержащих, кроме сучков, довольно много проваренного, но не разбитого в насосе волокна (рис. 2). В мокром сепараторе осуществляется разбивание этого волокна без повреждения сучков, а отделение сучков от полученной массы производится далее на вторичном сучколовителе [25, с. 753]. Подобная схема применяется с успехом при очистке высокосортной сульфитной целлюлозы, предназначенной для химической переработки.

1.2.2. Сепарирование целлюлозы высокого выхода

Для сепарирования целлюлозы высокого выхода с низкой степенью провара описанные типы сепараторов непригодны, так как в такой массе еще достаточно сильна химическая связь между волокнами. Для сепарирования целлюлозы высокого выхода применяются мельницы различного типа, а самый процесс называется не сепарированием, а горячим размолом, поскольку масса размалывается вместе с горячим отработанным варочным щелоком, пропитывающим целлюлозу, сохраняющую форму щелы.

В сульфатцеллюлозном производстве для горячего размола целлюлозы высокого выхода, применяемой для выработки кровных слоев тарного картона, используются цилиндрические мельницы типа Брэкер-трэп [12, с. 853]. Рабочим органом этой мельницы (рис. 3) является цилиндрический стальной ротор с продольными изогнутыми канавками. Ротор вращается с частотой 1000 мин⁻¹ внутри цилиндрического статора, на внутренней поверхности которого также имеются канавки для прохода массы. На роторе и статоре закреплены съемные стальные ножи. Ротор слегка выступает из статора в сторону входа массы, благодаря

чему возникает центробежная сила, отбрасывающая посторонние тяжелые загрязнения в специальное углубление в корпусе, служащее ловушкой, откуда их периодически удаляют через люк. Горячая масса со щелоком из выдувного резервуара при концентрации 3—4% подается в мельницу насосом через тангенциально расположенный входной патрубок. Пройдя под давлением 0,2—0,3 МПа через узкий зазор между ротором и статором, масса выходит из мельницы через вертикальный выпускной патрубок. При суточной производительности мельницы 150—200 т целлюлозы размеры ро-

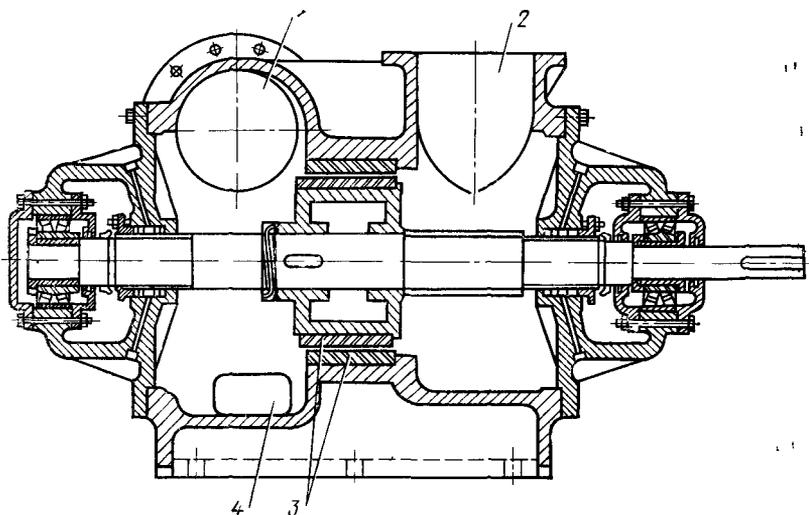


Рис 3 Цилиндрическая мельница типа Брэкер-треп для горячего размола
1 — вход массы, 2 — выход массы, 3 — ножевая гарнитура ротора и статора 4 — люк для чистки

тора составляют: диаметр 455 мм и длина 305 мм. Мощность приводного двигателя равна 250 кВт и средний удельный расход энергии около 35 кВт·ч/т целлюлозы.

Кроме цилиндрических мельниц, для сепарирования и первичного размола целлюлозы высокого выхода применяются однодисковые мельницы и рафинеры, в основном такие же, как и для размола полуцеллюлозы (см. главу 9), а также фибриллизаторы [27, с. 499].

Фибриллизатор (рис. 4) действует на массу, сохранившую форму щепы, по принципу гидравлического истирания и трения волокон друг о друга. Достигается это путем продавливания массы сквозь отверстия круглого сита, насаженного на вал в корпусе фибриллизатора. Фибриллизатор уподобляется центробежному насосу и способен развивать напор до 30 м водяного столба. Мас-

са из выдувного резервуара забирается через центральный входной патрубок и падает в цилиндрическую форкамеру перед ситовой решеткой с отверстиями диаметром от 6 до 25 мм. За ситом расположено рабочее колесо насоса, насаженное на тот же вал, вращающийся с частотой от 270 до 530 мин⁻¹. Сепарированная масса с раздавленными сучками и непроваром проходит сквозь отверстия сита, подхватывается крыльчаткой насоса и через выходную камеру выбрасывается в напорный трубопровод. Постоянные тяжелые загрязнения задерживаются в форкамере и периодически удаляются через люк. Сито очищается на ходу с помощью скребка, закрепленного в верхней части кожуха насоса со стороны форкамеры. При пропуске полуцеллюлозы дополнительно устанавливаются 24 ножа шириной 65 мм и высотой 18 мм по перифе-

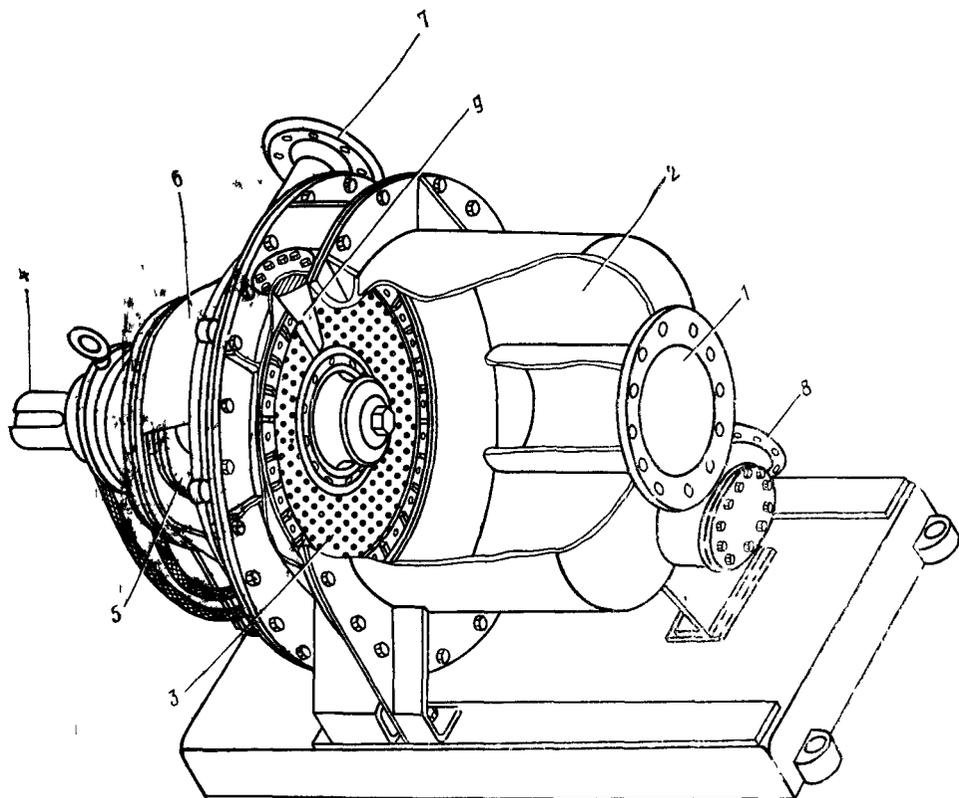


Рис 4 Устройство фибриллизатора

1 — вход массы, 2 — форкамера, 3 — сито, 4 — вал, 5 — рабочее колесо насоса, 6 — корпус насоса, 7 — выход массы, 8 — люк для чистки; 9 — скребок для очистки сита

рии сита, которые придают полупроваренной щеле вращательное направление движения в форкамере и тем способствуют ее разбиванию на волокна. При сепарировании целлюлозы нормального выхода в этом нет необходимости. Фибриллизатор работает при концентрации массы около 6%. Расход электроэнергии составляет от 10 до 25 кВт·ч на 1 т воздушно сухой целлюлозы.

На некоторых предприятиях для сепарирования целлюлозы высокого выхода пользуются винтовыми прессами, которые одновременно отжимают из массы отработанный щелок и обезвоживают целлюлозу до сухости 30—40% и выше. Примером является пресс типа Андерсона (рис. 5), который представляет собой комбинацию двух винтовых прессов — вертикального и горизонтального. Каждый из них приводится во вращение от своего электро-

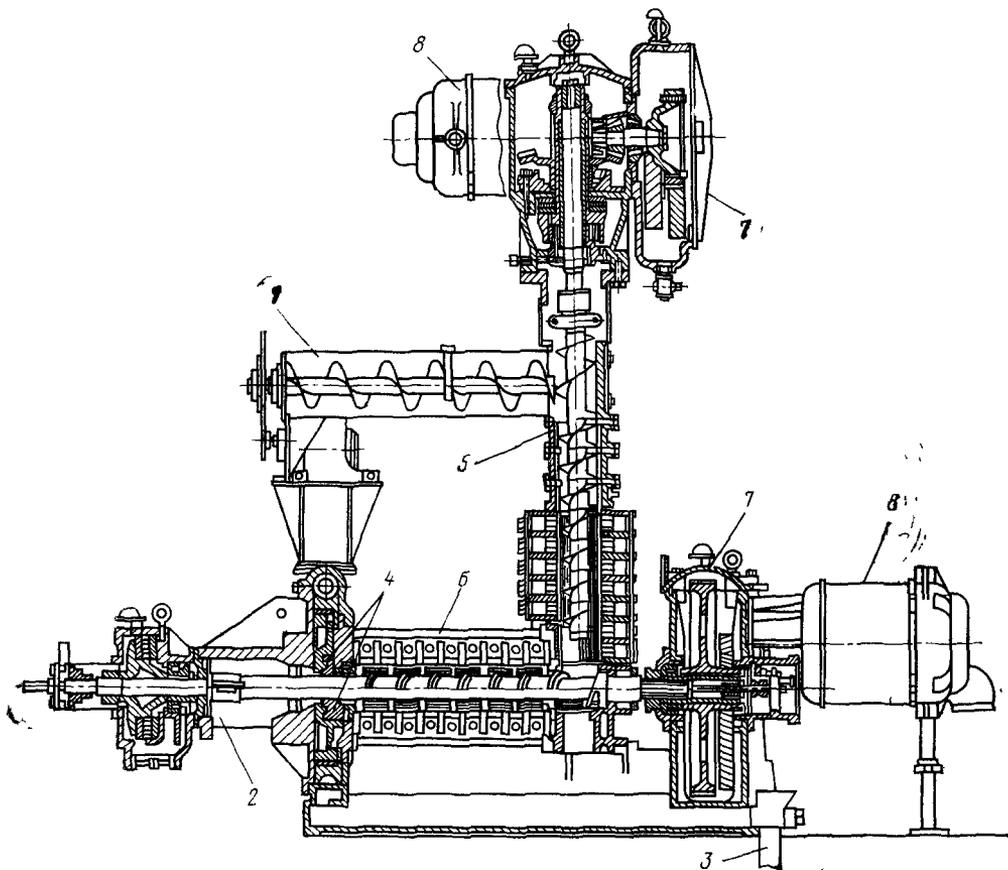


Рис 5. Винтовой пресс типа Андерсона:

- 1 — двигатель; 2 — выход массы; 3 — сток воды или щелока; 4 — регулирующее кольцо;
 5 — вертикальный винтовой пресс, 6 — горизонтальный винтовой пресс, 7 — редукторы,
 8 — электродвигатели

двигателя через шестеренчатый редуктор. При суточной производительности пресса 60—70 т воздушно-сухой целлюлозы мощность каждого из двигателей составляет 35 кВт, что соответствует удельному расходу электроэнергии около 25 кВт·ч/т. Перед поступлением в пресс масса должна быть обезвожена до концентрации не менее 20 % на барабанном фильтре или в пресс-фильтре. В вертикальный винтовой пресс масса подается горизонтальным питательным винтовым конвейером, имеющим привод от отдельного электродвигателя. После отжима в вертикальном прессе до сухости 40—45 % масса передается в горизонтальный винтовой пресс, отжимающий ее до сухости 60—65 %. Одновременно вследствие раздавливания пучков волокон происходит их достаточно полное сепарирование совместно с непроваром, что делает ненужным установку сучколовителей, но приводит к увеличению количества отходов на тонких сортировках.

На Майкопском ЦКК установлены прессы типа Андерсона суточной производительностью 50 т воздушно-сухой патронной листовенной целлюлозы высокого выхода. Питательный винтовой конвейер имеет диаметр 230 мм и приводится от электродвигателя мощностью 1,5 кВт. Частота вращения питательного винтового конвейера составляет 37—63 мин⁻¹, горизонтального винтового пресса — 190 мин⁻¹, вертикальный винт приводится в действие от электродвигателя мощностью 44 кВт, горизонтальный — от двигателя мощностью 74 кВт. По этим данным [5, с. 267], удельный расход электроэнергии составляет около 60 кВт·ч/т.

1.3. ГРУБОЕ СОРТИРОВАНИЕ

1.3.1. Вибрационные сучколовители

Аппараты для отделения от целлюлозной массы грубого непровара и сучков получили название сучколовителей.

Применяемые в настоящее время сучколовители по конструкции можно разделить на три группы: вибрационные, центробежные и прочие (с плоской сеткой и другие типы).

На рис. 6 изображена схема устройства вибрационного сучколовителя типа Джонсена. Рабочая часть сучколовителя представляет собой корытообразный ковш из нержавеющей стали, днище которого снабжено отверстиями диаметром 6 мм. Ковш, разделенный продольной перегородкой на две половины, подвешен на четырех стальных пружинах, укрепленных на мощных кронштейнах. Через боковые стенки ковша пропущен горизонтальный вал, на выступающий конец которого насажен вибратор в виде диска с четырьмя гнездами. Вал через гибкую муфту получает привод от электродвигателя и вращается с частотой 1450 мин⁻¹. Для создания вибрации в два из четырех гнезд вибратора закладываются грузы, что приводит к нарушению балансировки и сообщает ковшу вибрирующие колебания, частота которых равна частоте вращения вала. Сортируемая масса концентрацией 2—3 % подается по трубе в верхний конец ковша; хорошее волокно, возбуждаемое вибрацией, проходит через отверстие в днище и попадает в приемную ванну, выполненную из железобетона, или ме-

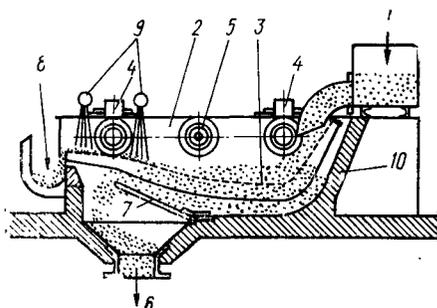


Рис. 6. Вибрационный сучколовитель СД типа Джонсена:

1 — несортированная масса; 2 — ковш, 3 — сито; 4 — пружины; 5 — вибрационный вал; 6 — выход сортированной массы; 7 — щит для регулирования уровня; 8 — желоб для сучков; 9 — сырьски; 10 — ванна

Амплитуда колебаний сита составляет 2,2 мм. Срок службы пружин, по опыту отечественных предприятий, до 1 года. Ниже приведена техническая характеристика марок вибрационных сучколовителей, выпускаемых отечественным машиностроением [13, с. 222].

таллическую, а сучки после промывки их водой из сырьска сваливаются с выходного конца ковша в сборный желоб.

Марка сучколовителя	СВ-01А	СВ-02	СВ-03
Суточная производительность, т воздушно-сухой целлюлозы	100	150	200
Площадь, сита, м ²	1,2 ⁵	1,80	2,5 ¹
Концентрация сортируемой массы, %	2—3	2—3	2—3
Частота колебаний сита, мин ⁻¹	1430	1430	1450
Амплитуда колебаний сита, мм	2,2	2,2	2,2
Мощность электродвигателя, кВт	3	3	4

Удельный расход электроэнергии составляет 0,5—0,7 кВт·ч/т целлюлозы. Качество сортирования вполне удовлетворительно, иными словами, сучки и непровар практически не проскакивают в отсортированную массу, а количество хорошего волокна, сопровождающего сучки, очень невелико. Поэтому, если грубое сортирование организуется в две ступени, вибрационные сучколовители устанавливаются на второй ступени. Вибрационные сучколовители применяют и для грубого сортирования непромытой массы, например перед промывными барабанными фильтрами на сульфатцеллюлозных заводах. Присутствие в массе черного щелока осложняет работу сучколовителей из-за образования стойкой пены, но достаточно частая вибрация, которой подвергается ковш сучколовителя, в известной степени разрушает пену.

1.3.2. Центробежные сучколовители

Центробежные сучколовители стали применять сравнительно недавно. Их конструкция родилась как модификация центробежных сортировок, используемых для тонкого сортирования целлюлозы. На рис. 7 показана схема устройства центробежного сучколовителя типа Ковен, выпускаемого отечественным машиностроением под маркой СЦС [13, с. 225]. Сучколовитель

имеет цилиндрический кожух, внутри которого закреплено неподвижное цилиндрическое сито, снабженное круглыми отверстиями диаметром от 6 до 10 мм. По центру кожуха проходит вал, на котором насажен ротор, вращающийся с частотой 150—200 мин⁻¹. Ротор состоит из лопастей и поперечных перегородок, образующих три последовательные зоны сортирования, соответствующие трем частям сита с различным размером отверстий. Несортированная

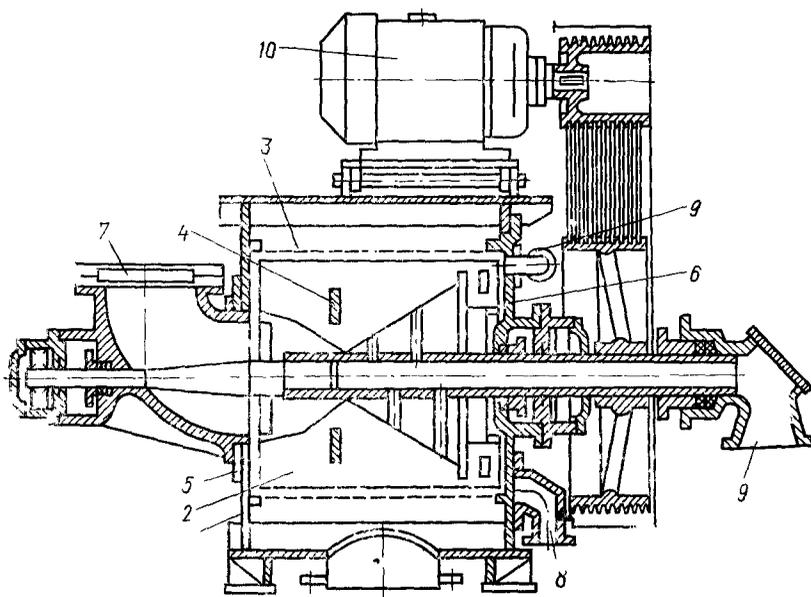


Рис. 7. Центробежный сучколовитель типа СЦС:

1 — кожух; 2 — ротор; 3 — цилиндрическое сито; 4 — перегородка; 5 — передний торец; 6 — задняя крышка; 7 — подача массы; 8 — выход отходов; 9 — подвод разбавительной воды; 10 — электродвигатель

масса, имеющая концентрацию около 2%, через широкий впускной патрубок в торцевой крышке сучколовителя поступает внутрь ситового барабана, подхватывается лопастями и центробежной силой отбрасывается на сито первой зоны сортирования с диаметром отверстий 10 мм. Большая часть хорошего волокна проходит сквозь эти отверстия. Оставшиеся на сите сучки, непровар и часть сепарированного волокна под давлением поступающей массы (15—35 кПа), продвигаются во второе отделение с диаметром отверстий сит 8 мм, где происходит отмывка волокна от отходов sprысковой водой, подаваемой сквозь полый вал. В третьей зоне сортирования с диаметром отверстий сит 6 мм сучки промываются окончательно, разбавляются водой через верхние sprыски и в сопро-

вождении избытка воды выгружаются через нижний патрубок в задней крышке. Отсортированная масса выводится из кожуха через широкий нижний штуцер. Установленные на роторе кольцевые перегородки задерживают продвижение сучков по длине сита, что способствует лучшему отделению от них хорошего волокна. Все детали сучколовителя, соприкасающиеся с массой выпилнечы из нержавеющей стали. Оптимальной концентрации массы можно считать 1,8—2%: при увеличении или уменьшении концентрации вне этих пределов производительность снижается. Оптимальный расход разбавляющей воды составляет около 15% от количества жидкой массы. Ниже приведена техническая характеристика центробежных сучколовителей, выпускаемых отечественными машиностроительными заводами [13, с. 225].

Марка сучколовителя	СЦС-07	СЦС-08	СЦС-10
Суточная производительность, г воздушно-сухой целлюлозы	25)	32)	50)
Площадь сита, м ²	2,1	2,8	4,3
Концентрация сортируемой массы, %	1,8—2,0	1,8—2,0	1,8—2,0
Размеры сита (диаметр × длина), мм	800 × 83)	800 × 111)	800 × 179)
Частота вращения ротора, мин ⁻¹	200	18)	15)
Мощность электродвигателя кВт	22	3)	55

Сучколовители центробежного типа высокопроизводительны, надежны в эксплуатации, требуют небольших затрат на ремонт. Удельный расход электроэнергии составляет 2—2,5 кВт·ч/т целлюлозы, что значительно больше, чем для вибрационных сучколовителей. Недостатком является неполная отмывка от сучков хорошего волокна. По этой причине на потоке сучков от центробежных сучколовителей обычно устанавливают вибрационные сучколовители, т. е. организуют грубое сортирование в две ступени. Для грубого сортирования непромытой целлюлозы центробежные сучколовители применять нецелесообразно, в особенности если отделяемые сучки, содержащие большое количество хорошего волокна, возвращаются на повторную варку.

На рис. 8 изображено устройство другого центробежного сучколовителя — типа Сунд-Импко [15, с. 217]. В отличие от сучколовителя типа Ковен (или СЦС) сучколовитель этого типа работает не под давлением, а под разрежением. Ротор состоит из узких продольных лопастей, прикрепленных к насаженному на вал диску. Цилиндрическое сито собрано из трех сегментов, диаметр отверстий сита от 6 до 9 мм. Масса концентрацией около 1% всасывается в сучколовитель через тангенциально установленный штуцер в торцевой стенке кожуха и проходит распределитель, образованный направляющими лопастями, расположенными по спирали. Это устройство придает потоку массы дополнительное центробежное ускорение, когда она отбрасывается на сито. Разбавляющая вода подводится через противоположную горцевую крышку через две трубы, введенные в рабочую зону. Расход воды составляет около

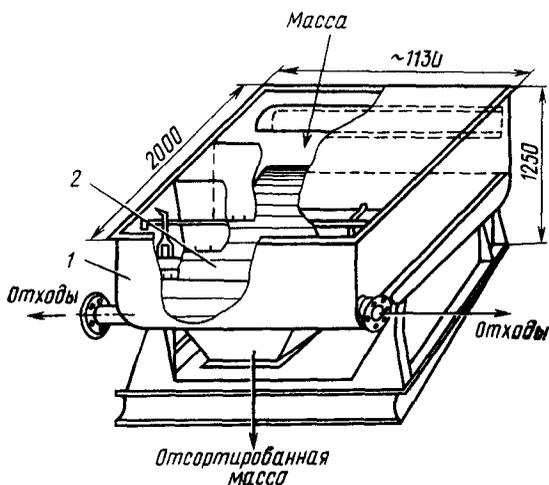
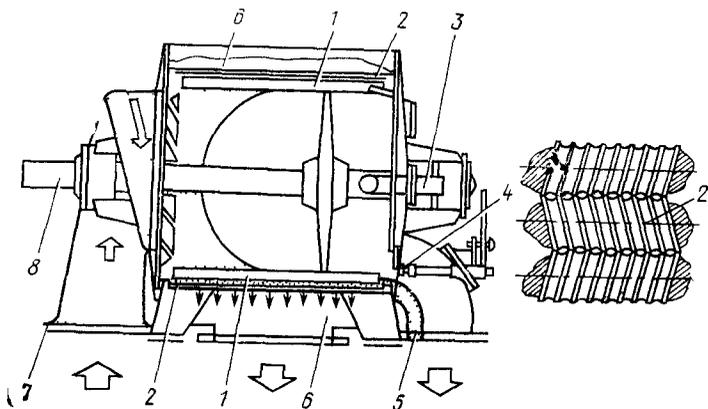


Рис 8 Центробежный сучколовитель типа Сунд-Импко:

1 — ротор, 2 — сито, 3 — подвод воды, 4 — регулирующий клапан, 5 — выход отходов, 6 — отвод сортированной массы; 7 — подача массы, 8 — вал

Рис. 9 Сучколовитель типа Камюр-Дунбар:

1 — ванна; 2 — обрешиненные валики

10% от количества жидкой массы; давление, под которым она подается, равно 35 кПа. Отходы, состоящие наполовину из хорошего волокна, при концентрации около 2% выводятся через нижний патрубок в торцевой стенке Сучколовители типа Сунд-Импко строятся трех величин производительностью от 200 до 300 т целлюлозы в сутки

1.3.3. Другие типы сучколовителей

Кроме описанных, на различных предприятиях за рубежом применены нашли еще некоторые типы сучколовителей. На рис. 9 показана схема устройства сучколовителя типа Камюр-Дунбар, который можно назвать плоским сучколовителем с подвижным дном. Плоская ванна сучколовителя размером $2 \times 1,13$ м и глубиной около 600 мм разделена поперечными перегородками с нижними прорезями на три зоны. Первая зона сверху плотно закрывается крышкой, остальные две открыты. Дно ванны образовано плотно примыкающими друг к другу валиками, вращающимися с одинаковой частотой (400 мин^{-1}). Валики выполнены из стальных труб, облицованных слоем твердой резины толщиной 10 мм, в котором вырезаны поперечные эллиптические канавки [15, с 215]. Несортированная масса концентрацией 1—1,5% поступает сквозь продольное отверстие в передней стенке ванны в первое отделение, и хорошее волокно проходит вниз между валиками через отверстия, образующиеся при соприкосновении между собой обрешинных высту-

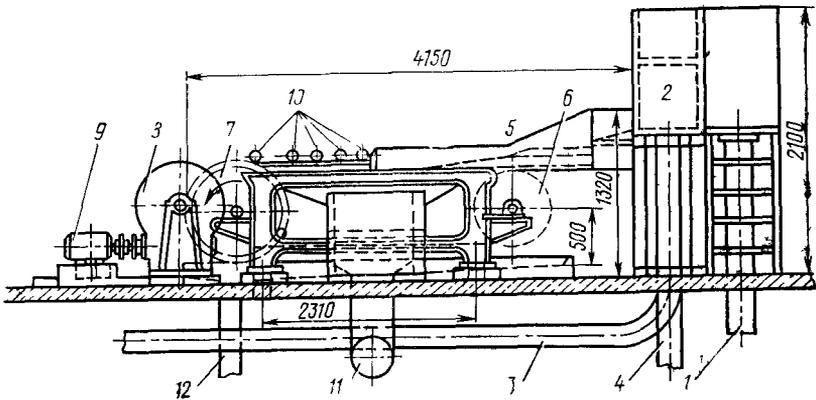


Рис. 10. Сучколовитель с плоской сеткой.

1 — подача массы, 2 — переливной ящик, 3 — подвод воды, 4 — передняя труба, 5 — ограничитель, 6 — ведомый вал, 7 — ведущий вал; 8 — редуктор, 9 — электродвигатель, 10 — spryski, 11 — выход отсортированной массы; 12 — выход сучков

пов. Сучки остаются на подвижном дне и под действием вращения валиков передвигаются сквозь нижние щели в перегородке во второе отделение, где процесс сортирования продолжается. Основное количество сепарированного волокна отделяется в первой зоне, значительно меньшее — во второй, а в третьей процесс разделения заканчивается. Сучки с последних валиков сливаются в сливной желоб, куда подводится разбавительная вода. Отделенные сучки выводятся из сучколовителя по обе стороны ванны, а отсортированная масса собирается в конусе под подвижным дном. При начальной концентрации массы 1,5% производительность сучколовителя описанных размеров достигает 125 т целлюлозы в сутки.

Валики приводятся во вращение через клиноременную передачу от электро-

двигателя мощностью 5 кВт; удельный расход электроэнергии составляет около 1 кВт·ч/т целлюлозы, и по этому показателю сучколовители с подвижным дном стоят в одном ряду с вибрационными.

Схема сучколовителя ленточного типа с плоской сеткой показана на рис 10 [11, с 505]. Рабочей частью его служит бесконечное гибкое сито, изготовленное из металлических прутков диаметром 7,5 мм, расположенных на расстоянии 70 мм друг от друга, и продольных проволок диаметром 3,5 мм. Сито натянуто между двумя обрезиненными валами, вращающимися в подшипниках, которые укреплены на кронштейнах. Рабочая ширина сита составляет 1500 мм, расстояние между центрами валов 2750 мм; площадь сита равна 4 м². Масса поступает в установленный перед ситочным столом приемный ящик и разливается по ширине сита равномерным слоем, ограниченным с боков линейками. Хорошее волокно с избытком воды проваливается сквозь ячейки сита и по наклонным желобам стекает в сборный приемник. Сучки и непровар, задержанные на сите, орошаются водой из спрыскивателя и сбрасываются с ведущего вала в приемный желоб. Производительность ленточного сучколовителя описанных размеров составляет 80—100 т целлюлозы в сутки. Приводным является концевой ведущий вал, получающий вращение через редуктор от электродвигателя мощностью 4 кВт. Удельный расход энергии составляет около 1 кВт·ч/т целлюлозы.

Заканчивая рассмотрение грубого сортирования, следует указать, что современной схемой можно считать организацию этого процесса в две ступени: на первой ступени устанавливаются высокопроизводительные центробежные сучколовители, на второй отделенные на них сучки со значительным количеством увлеченного тонкого волокна дополнительно пропускают через вибрационные сучколовители. Отсортированная целлюлоза от обеих ступеней смешивается и направляется на тонкие сортировки.

1.4. ТОНКОЕ СОРТИРОВАНИЕ

1.4.1. Основы теории сортирования целлюлозы

Процесс очистки целлюлозной массы от тонкого сора путем механического сортирования на перфорированных металлических ситах до последнего времени остается недостаточно изученным и теория его плохо разработана [2, 32, 36, 38]. Одним из наиболее обстоятельных является исследование проф. И. Д. Кугушева, результаты которого изложены в его совместной с К. А. Смирновым монографии [8]. Приведем некоторые положения из этой работы.

Сортирующее сито является фильтрующей решеткой, задерживающей сор размерами больше отверстий сит. Прохождение волокнистой суспензии сквозь сито сопровождается отложением слоя волокон над отверстиями, который образует дополнительную филь-

рующую решетку, способную задерживать включения, размеры которых меньше отверстий сита. Толщина и плотность волокнистого фильтрующего слоя оказывают значительное влияние на процесс сортирования. На практике стремятся создать условия, обеспечивающие оптимальную толщину слоя, путем периодического его разрушения с помощью вибрации или гидродинамического воздействия лопастей. При этом часть воды и отсортированных волокон проникает сквозь отверстия сита в обратном направлении, что способствует разбавлению сгустившейся на сите массы и разрушению отложившегося слоя, после чего процесс сортирования продолжается. Большую роль играют величина перемычек (расстояний) между отверстиями и степень перфорации сита, определяемая отношением суммарной площади отверстий к общей поверхности сита. И. Д. Кугушев и К. А. Смирнов [8, с. 45] вывели уравнение, согласно которому сорность целлюлозы в результате прохождения сквозь сито уменьшается тем успешнее, чем меньше размер отверстий; эта зависимость подтверждается экспериментальными данными.

Эффективность очистки, %, можно вычислить из выражения

$$\mathcal{E} = \frac{k_1 Q_1 - k_2 Q_2}{k_1 Q_1} 100\%,$$

где k_1 — среднее арифметическое количество соринки в 1 м^3 поступающей массы; k_2 — то же в 1 м^3 отсортированной массы; Q_1 — объемный расход поступающей массы, м^3 ; Q_2 — то же отсортированной массы.

На рис. 11 показана экспериментально полученная зависимость эффективности очистки от диаметра отверстий сита для сульфитной целлюлозы при сортировании в центробежной сортировке. Как видно, эффективность возрастает с уменьшением размера отверстий сит и в то же время не видно правильной зависимости от концентрации массы. Практически для тонкого сортирования целлюлозы применяют сита с круглыми отверстиями диаметром от 1,2 до 3 мм в очень широких пределах изменения степени перфорации — от 0,05 до 0,75.

Необходимый напор, м, для преодоления гидравлического

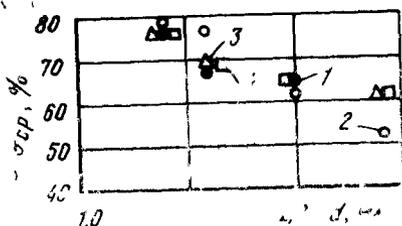


Рис 11 Зависимость эффективности очистки в центробежной сортировке от диаметра отверстий сит и от концентрации массы

1 — концентрация массы 0,6%, 2 — 0,9% 3 — 1,2% 4 — 1,5%

сопротивления сита при протекании воды с достаточной точностью можно рассчитывать по эмпирической формуле [8, с. 37]:

$$H = 0,135 \left(\frac{w}{k} \right)^{1,92},$$

где w — скорость потока, м/с; k — коэффициент перфорации.

Следовательно, напор резко возрастает с уменьшением коэффициента перфорации — практически обратно пропорционально его квадрату.

Теоретическая производительность сортировки по абсолютно сухому волокну на 1 м² общей поверхности сита, т/(м²·сут), может рассчитываться из выражения

$$Q = acnk\omega \cdot 24 \cdot 3600,$$

где a — опытный коэффициент (учитывающий степень забиваемости отверстий сита волокном); c — концентрация массы, %; n — частота пульсации, с⁻¹; $\omega = \mu \sqrt{2gH}$ — скорость прохождения жидкой массы через отверстия, м/с, под действием напора H , м, (μ — коэффициент расхода, $g = 9,81$ м/с²); k — коэффициент перфорации сита.

Опытный коэффициент a для сульфатной беленой целлюлозы колеблется в пределах от 0,32 до 0,62.

Концентрация массы, проходящей через отверстия сита, находится в логарифмической зависимости от начальной концентрации c_0 поступающей суспензии: $\ln c/c_0 = -\omega k$, где ω — коэффициент концентрации, представляющий собой вероятностную функцию. После подстановок всех величин формула для расчета теоретической производительности, т/(м²·сут), приобретает вид

$$Q = c_0 e^{-\omega k} k a n \mu \sqrt{2gH} \cdot 24 \cdot 3600.$$

Анализ этого уравнения показывает наличие максимума производительности при значении $k=1/\omega$, что подтверждается экспериментальными данными. Для примера на рис. 12 показана зависимость удельной производительности центробежной сортировки для сульфатной целлюлозы в зависимости от коэффициента перфорации сита при различных исходных концентрациях массы и при двух значениях частоты вращения ротора. Как видно, максимум производительности наблюдается при значении $k=0,15..0,18$.

Зависимость производительности сортировки от начальной концентрации массы носит сложный характер. Из приведенной выше формулы можно заключить, что производительность увеличивается прямо пропорционально начальной концентрации массы c_0 , однако с изменением концентрации одновременно изменяются и коэффициент концентрации ω и опытный коэффициент a . В результате для каждой сортировки и рода волокна существует свой оптимальный коэффициент концентрации массы, который обеспечивает максимальную произ-

взаимосвязи. Для примера, изображенного на рис. 12, такой величиной, являющейся $\sigma = 0,9\%$, а вообще он колеблется примерно в пределах $0,9—1,2\%$ [8, с. 57]. Это явление было констатировано во многих работах [1, 19, 26, 37] при сортировании как целлюлозы, так и древесной массы.

На основе анализа работы сортировок и собственных экспериментальных исследований И. Д. Кугушев и К. А. Смирнов рекомендуют в качестве оптимальных для центробежных сортировок следующие режимы работы.

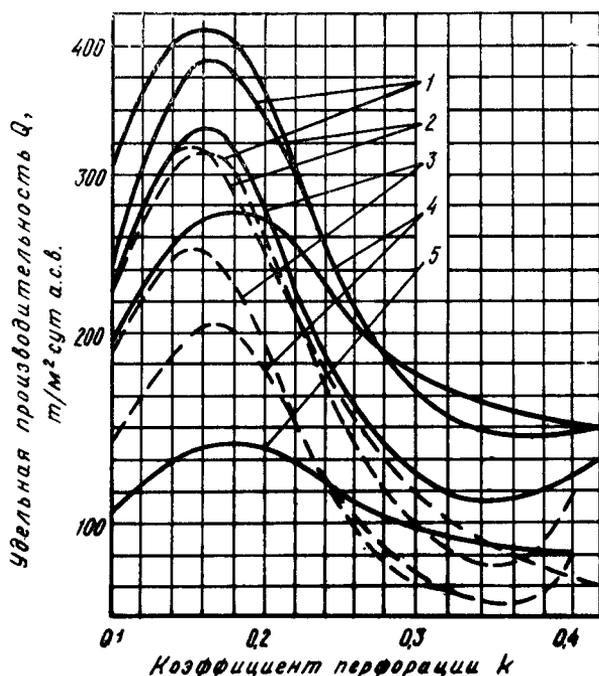


Рис. 12. Удельная производительность сортировки с гидродинамическими лопастями для сульфатной целлюлозы при диаметре отверстий сит $d = 2,4 \text{ мм}$ (сплошные линии — при $n = 400 \text{ мин}^{-1}$, штриховые — при $n = 300 \text{ мин}^{-1}$) и при концентрации массы c :

1 — 0,9%; 2 — 1,2%; 3 — 1,5%; 4 — 0,6%; 5 — 0,3%

Для сульфитной целлюлозы: диаметр отверстий сит от 1,2 до 3 мм при коэффициенте перфорации от 0,16 до 0,34; концентрация массы 0,9—1,2%.

Для сульфатной целлюлозы: при том же диаметре отверстий сит коэффициент перфорации от 0,22 до 0,30; концентрация массы 0,9%.

К понятию эффективности сортирования можно подойти также с точки зрения теории вероятности [17, 33]. Согласно этой теории число частиц (сора, волокна), которое может пройти че-

рез сито, равно числу этих частиц, приходящих с массой, умноженному на вероятность прохождения их сквозь отверстия сита

$$z = PVc_0,$$

где P — вероятность прохождения частиц (меньше единицы); v — объемный расход приходящей массы; c_0 — концентрация частиц в массе.

С учетом явления пульсации, вызывающего обратный поток жидкости, число частиц, прошедших через сито, будет равно разности

$$\Delta z = z_1 - z_2 = P_1 V_1 c_1 - P_2 v_2 c_2 \text{ или } \Delta z = p V c,$$

где p — показатель массовой проницаемости сита.

Показатель проницаемости выражается закономерностью

$$p = \frac{v_2(1 - \frac{v_2}{v_1})}{v_1(1 - \frac{v_2}{v_1})}.$$

где отношение расхода обратного потока к проходящему v_2/v_1 характеризует интенсивность пульсации.

Как указывает Г. Ф. Прокшин [17, с. 10], эффективность очистки, характеризуемую отношением концентраций частиц в поступающем и проходящем потоках, можно представить в зависимости от показателя проницаемости следующим выражением:

$$\frac{c_0}{c_1} = 1 + a \frac{p}{1 - p},$$

где a — отношение объемного количества отходов к объему поступающей массы.

Из этого уравнения следует, что эффективность очистки ухудшается при увеличении показателя проницаемости p . Эта линейная зависимость применима для оценки эффективности очистки массы с любыми типами частиц. Наиболее полное разделение различных типов частиц (волокна и сора) достигается при максимальной разнице значений их проницаемости. На вероятность прохождения частиц сквозь сито влияют изменение формы и размеров отверстий, распределение отверстий в сите, изменение условий пульсации. Г. Ф. Прокшин [17, с. 11] подчеркивает, что на практике единственной независимой величиной, влияющей на эффективность очистки, является относительное количество «перелива» (доли потока отсортированной массы, возвращаемой вновь на сортирование). Наиболее полное разделение достигается при величине перелива, близкой к единице. Недостатком вероятностной теории является то, что частицы рассматриваются как статистически независимые единицы. При повышенной концентрации массы это до-

пущение несправедливо, так как имеет место взаимодействие частиц различного типа, что обуславливает отклонение от линейности.

Для оценки результатов сортирования Нельсон [29] ввел понятие индекса удаления костры, принятый TAPPI и основанный на следующем материальном балансе:

$$Q = \frac{E_c}{R_w} \frac{E_r}{L_c(1 - R_w)} \quad \text{или} \quad Q = \frac{E_r}{S_r} \frac{R_w}{R_w},$$

откуда следует, что

$$Q = \frac{L_c}{E_r} \quad \text{и} \quad Q = 1 - \frac{S_a}{S_r}.$$

Здесь принята такая терминология: E_r — эффективность удаления костры; E_c — эффективность очистки; R_w — относительное количество отходов (по массе); S_a — концентрация костры в отсортированном потоке; S_r — концентрация костры в потоке отходов.

Индекс удаления костры Q равен единице при 100%-ной эффективности сортирования, когда отходы содержат только костру и не содержат хорошего волокна. Если $Q=0$, это означает, что отделения костры совершенно не произошло и концентрация ее в отсортированном потоке и в потоке отходов одинакова. Преобразуя второе из написанных выше уравнений в форму

$$E_r = \frac{R_w}{1 - Q(1 - R_w)},$$

можно графически изобразить результат сортирования как зависимость эффективности удаления костры E_r от относительного количества отходов R_w при различных значениях Q в качестве параметра. Пример такой зависимости показан на рис. 13 для сортирования белой целлюлозы в сортировках типа МС для массы высокой концентрации (см. далее 1.4.7), при использовании цилиндрических и плоских сит, задерживающих костру размером более 0,25 мм [25]. Из рисунка следует, что эффективность удаления костры при одинаковых условиях несколько лучше в сортировках с плоским ситом по сравнению с сортировками, имеющими цилиндрическое сито.

1.4.2. Классификация сортировок и схемы сортирования

Конструкция сортировок для тонкого сортирования целлюлозы довольно разнообразны. В основном современные конструкции сортировок для целлюлозы можно разделить на три группы: центробежные, вибрационные и вертикальные сортировки давления [14, с. 37].

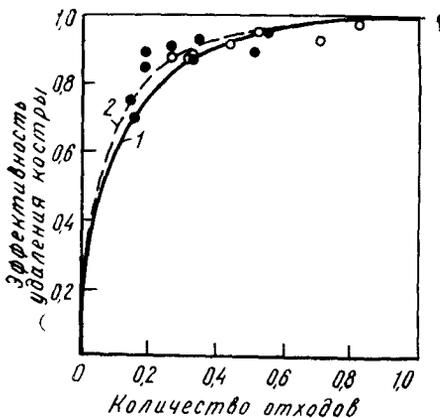


Рис. 13. Эффективность удаления костры в сортировках типа МС, установленных как первичные сортировки при сортировании суль-фатной целлюлозы для отбелки (костра крупнее 0,25 мм):

1 — цилиндрическое сито ($Q=0,93$); 2 — плоское сито ($Q=0,96$)

Центробежная сортировка состоит из горизонтального неподвижного цилиндрического сита с круглыми отверстиями, внутри которого вращается ротор с лопастями той или иной конструкции. Поступающая под небольшим

давлением масса невысокой концентрации (1—1,5%) отбрасывается на сито центробежной силой, развиваемой лопастями. Часть воды, сопровождаемая отсортированным волокном, быстро уходит через отверстия сита, а на перемычках между отверстиями возникает волокнистый фильтрующий слой. При этом нормально проваренные волокна, имеющие в набухшем состоянии плотность близкую к плотности воды, оказываются в нижней, более уплотненной части фильтрующего слоя. Грубые пучки волокон, кусочки коры и кострички оседают преимущественно в верхней части слоя. Чем тоньше этот слой, тем больше нормальных волокон и мелких загрязнений может пройти сквозь него и через отверстия сита; чем он толще, тем больше не только грубых загрязнений, но и тонких волокон будет им задержано. Под напором поступающей в сортировку массы фильтрующий слой вместе с волокном, не прошедшим сквозь сито, продвигается в осевом направлении вдоль сортировки к выходному нагребку для отходов. Концентрация массы внутри сортировки при этом быстро возрастает и толщина фильтрующего слоя на ситах увеличивается, а удельная производительность сита по сухому волокну падает. Чтобы препятствовать загустеванию массы, в рабочую зону вводится разбавительная вода. Фильтрующий слой, который подходит к выходному концу сортировки, содержит грубые волокна, костру и пучки неразбитых волокон, но вместе с ними неизбежно уносится и некоторое количество нормально сепарированных и длинных волокон.

Вибрационные сортировки подразделяются на плоские и барабанные. Плоские, так называемые мембранные сортировки вышли из употребления, так как они занимают много места, являются источником шума, а иногда и вибрации здания.

Барабанные вибрационные сортировки применяются глав-

ным образом для сортирования беленой целлюлозы. Сортировка состоит из ситового барабана со шлицевыми отверстиями, эксцентрично установленного в ванне, в которую поступает масса. При помощи специального привода барабану сообщается вибрация в поперечном направлении с частотой 1250 мин^{-1} и амплитудой 2—3,5 мм. Одновременно барабан медленно вращается с частотой 4—6 мин^{-1} . Уровень массы в ванне выше, чем внутри барабана, за счет чего создается гидростатический напор. Под действием этого напора и частых вибраций тонкое волокно проходит сквозь шлицы сита и отсортированная масса отводится через полный вал изнутри барабана. Грубые волокна, костра и прочие загрязнения остаются в ванне, проходят под барабаном и удаляются переливом. Содержание нормального волокна в отходах значительно меньше, чем у центробежных сортировок. Шлицы в ситах имеют вид длинных прорезей шириной 0,25—0,5 мм. При сортировании беленой целлюлозы концентрация массы составляет обычно 1,2—1,5%, при сортировании небеленой — 1—1,2%.

Вертикальные сортировки давления являются современной разновидностью центробежных сортировок, которую принято выделять в особую группу. Принципиальное отличие их состоит в том, что тонкое волокно проходит через отверстия сита только за счет давления, создаваемого насосом, нагнетающим массу в сортировку. Поскольку это давление меньше, чем давление, возникающее под действием центробежных сил, обеспечивается задержание в фильтрующем слое загрязнений, размеры которых меньше отверстий сит. Поэтому при одинаковых размерах отверстий сит эффективность очистки в сортировках давления оказывается более высокой, чем в обычных центробежных сортировках [15, с. 229].

Рабочим элементом сортировок давления является вертикально установленное цилиндрическое сито с круглыми или щелевидными отверстиями. Внутри этого сита вращается ротор с лопастями в форме самолетного крыла. При опережающей скорости вращения ротора относительно вращения потока массы поток в пространстве между ситом и лопастью будет двигаться в обратном направлении относительно лопасти, что обеспечивает разрушение фильтрующего волокнистого слоя на сите. Сортировка давления является единственным типом, пригодным для сортирования горячей непромытой массы со шелоком в сульфатцеллюлозном производстве, поскольку закрытая их конструкция и полное заполнение жидкостью под давлением препятствуют пенообразованию. Кроме того, к числу преимуществ этих сортировок относятся большая производительность, повышенная концентрация массы (около 2%), малый расход воды и пониженный удельный расход энергии.

При организации процесса тонкого сортирования в очистном отделе целлюлозного завода очень важно правильное построение технологической схемы. Дело в том, что ни одна из суще-

ствующих конструкций сортировок не обеспечивает достаточно полного разделения нормальной массы и мелкого сора, весьма разнообразного по своему характеру. Поэтому тонкое сортирование является многоступенчатым процессом. При построении схем многоступенчатого сортирования наилучшие результаты дает комбинирование разнотипных сортировок, хотя нужно сразу оговориться, что безусловных правил в этом отношении нет. Во избежание промежуточных сгущений массы логично устанавливать на первых ступенях сортировки, позволяющие применять более высокую концентрацию массы. Общим требованием к многоступенчатой схеме сортирования является получение чистой отсортированной массы при минимальных потерях тонкого волокна с отходами сортирования.

Весьма интересный метод построения многоступенчатых схем сортирования изложен в работах Стеенберга [35, 36], который пользовался приемами теории вероятности и математической статистики. Соблюдение этих принципов привело к наиболее рациональному решению: так называемой каскадной схеме многоступенчатого сортирования (рис. 14). Каскадная схема состоит из двух ветвей, между которыми вводится несортированная масса. Увеличение числа сортировок ветви *a* позволяет улучшить чистоту отсортированной массы, тогда как установка большего числа ступеней сортирования в ветви *b* ведет к уменьшению количества тонкого волокна, увлекаемого отходами.

При построении многоступенчатой схемы принципиально возможны два варианта. В первом случае, наиболее часто встречающемся на практике, последовательному сортированию—первичному, вторичному, третичному—подвергаются отходы сортирования, а отсортированная масса со всех ступеней соединяется в общий поток. В этом случае имеется возможность на первых ступенях работать с повышенным количеством отходов, что обеспечивает высокую эффективность очистки основного количества массы, но сорность отсортированной массы с последней ступени

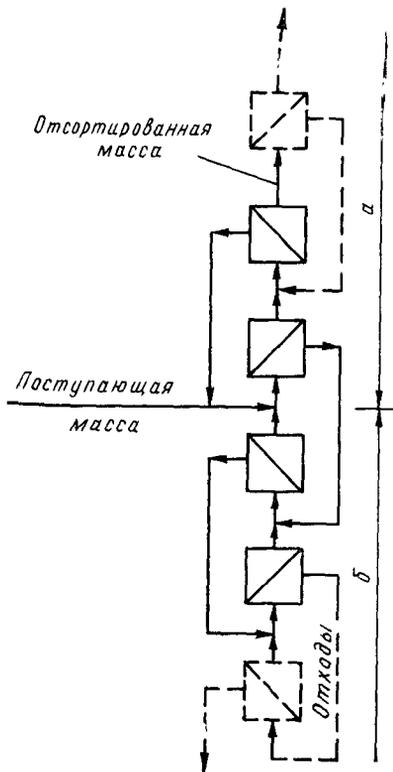


Рис. 14. Каскадная схема многоступенчатого сортирования

неизбежно получается повышенная, и смешение ее с общим потоком снижает суммарную эффективность очистки. Во втором случае вторичному, третичному и т. д. сортированию последовательно подвергают поток сортированной массы, а отходы, отделяемые на каждой из ступеней, соединяют вместе. Сортирование по этому принципу называют двойным, тройным и т. д. [34, с. 750]; оно обеспечивает более полную очистку отходов от нормального волокна. Совмещение обоих упомянутых принципов приводит как к оптимальному варианту к каскадной схеме Стеенберга.

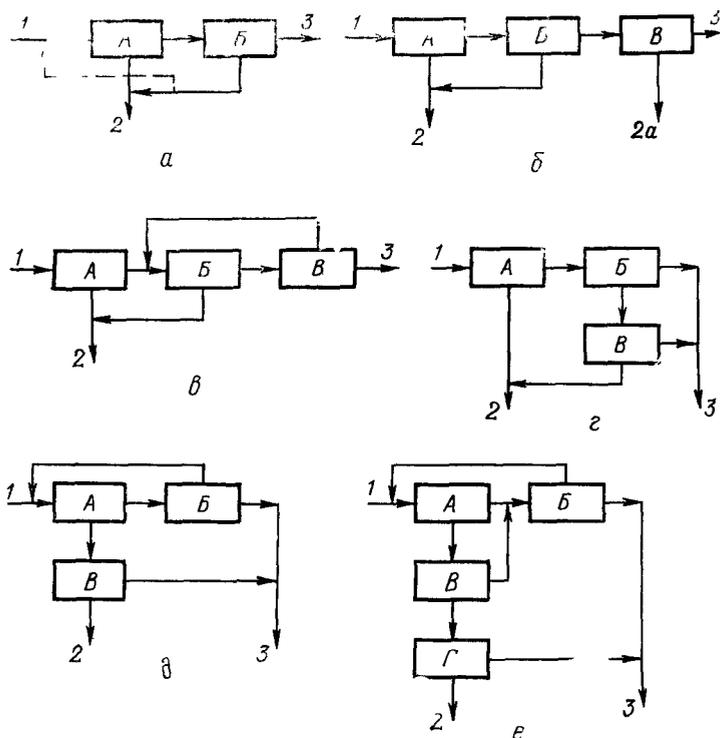


Рис 15. Примеры схем многоступенчатого сортирования:

A — первичные сортировки; *Б* — вторичные сортировки; *В* и *Г* — третичные сортировки, *1* — поступающая масса, *2* — отсортированная масса; *2a* — отсортированная масса второго сорта; *3* — отходы

Реальные варианты схем сортирования очень многочисленны, в особенности если включить в общую схему также стадию удаления из массы минеральных примесей и «точечного» сора (см. далее 1.5.1). На рис. 15 для примера показано несколько многоступенчатых схем тонкого сортирования из числа наиболее часто встречающихся.

Схема *a* представляет собой простую двухступенчатую схему с вторичным сортированием отходов первой ступени и объединением потоков отсортированной массы. На первой ступени могут применяться закрытые напорные сортировки, на второй — центробежные или вибрационные. Вариантом такой схемы является возврат отсортированной массы после второй ступени на первую, при этом обеспечивается лучшая чистота отсортированной массы, но сильно перегружается первая ступень сортирования, что может быть связано с необходимостью увеличения числа первичных сортировок. Схема *a* позволяет применять на первой ступени сита с более крупными отверстиями без ухудшения эффективности очистки; она широко используется при сортировании небеленой и беленой целлюлозы массовых видов. Количество отходов первичных сортировок поддерживается на уровне от 15 до 30%.

Схема *б* представляет собой трехступенчатое сортирование, при котором отсортированная целлюлоза разделяется на два сорта: первый отбирается с сортировок первой и второй ступени, второй — с сортировок третьей ступени. На практике этот вариант используется в случае, если на предприятии вырабатываются два вида продукции с различными нормами по сорности. Чаще сортирование в три ступени ведут по схеме *в*, которая отличается от предыдущей тем, что отсортированная целлюлоза с сортировок третьей ступени возвращается в поток отходов с сортировок первой ступени, направляемых на вторичное сортирование.

Другим вариантом трехступенчатого сортирования является схема *г*, которую можно считать двухступенчатым сортированием с дополнительным сортированием отсортированной массы второй ступени. Отход сортировок второй ступени и дополнительного (двойного) сортирования объединяется в общий поток. В этом случае можно увеличить диаметр отверстий сит в сортировках второй ступени без опасений увеличить сорность общего потока отсортированной массы. Более сложные варианты двухступенчатого сортирования с двойным сортированием тонкого волокна показаны на схемах *д* и *е*. Необходимо иметь в виду, что применение двойного сортирования всякий раз требует установки соответственно и двойного количества сортировок, и поэтому может быть допущено только при очистке целлюлозы повышенного качества.

Основные принципы построения схем тонкого сортирования Э. С. Потапов и В. Е. Шамко [15, с. 247] формулируют следующим образом. В-первых, следует стремиться к двойному сортированию потока отсортированной массы, желательнее — на различного типа сортировках. Во-вторых, необходимо применять возврат отсортированной массы с каждой последующей ступени на предыдущую. В-третьих, к главному потоку отсортированной массы может присоединяться лишь масса, которая имеет одинаковую или меньшую сорность и равную или несколько большую концентрацию. И, наконец, в-четвертых, желательнее, чтобы часть отсортированной массы участвовала в по-

стояннoй циркуляции в системе. На практике эти принципы далеко не всегда соблюдаются, чаще всего потому, что следование им связано с необходимостью установки дополнительных сортировок и увеличением расхода энергии.

1.4.3. Центробежные сортировки

Общие принципы устройства центробежных сортировок освещены в 1.4.2, приведем лишь несколько примеров отдельных их конструкций. В настоящее время наибольшим распространением пользуются центробежные сортировки типа Ковена и созданные по их образцу отечественные сортировки типа СЦ. На рис. 16 показаны схемы устройства сортировок типа СЦ (а), Ковен КХ (б) и Ковен PS (в), отличающихся между собой лишь отдельными деталями.

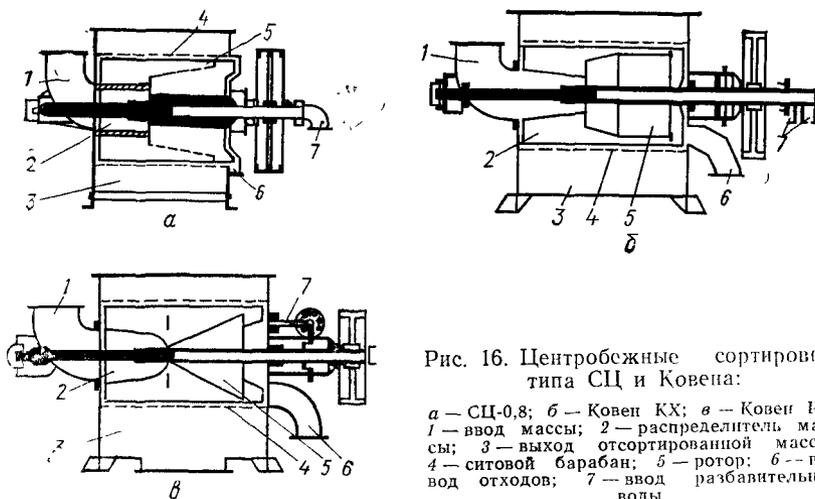


Рис. 16. Центробежные сортировки типа СЦ и Ковена:

а — СЦ-0,8; б — Ковен КХ; в — Ковен PS.
 1 — ввод массы; 2 — распределитель массы;
 3 — выход отсортированной массы
 4 — ситовой барабан; 5 — ротор; 6 — вы-
 вод отходов; 7 — ввод разбавительной
 воды

Сортировка типа СЦ близка по конструкции к центробежно-му сучколовителю (см. 1.3.2), т. е. имеет три зоны сортирования, диаметр отверстий сит в которых может быть различным. Полюй вал ротора используется для раздельной подачи обратной разбавительной воды во вторую и третью зоны сортирования. Масса под давлением 12—24 кПа через входной патрубок в торцевой крышке подается в первую зону сортирования, подхватывается лопастями ротора и отбрасывается на сито. Основная часть отсортированной массы проходит сквозь сито первой зоны, а сгустившаяся часть массы с отходами направляется во вторую и третью зоны, где происходит разбавление обратной водой. Отходы из третьей зоны удаляются через нижний патрубок в торце сорти-

ровки. Рабочее пространство сортировки заполнено массой лишь частично. Поэтому центробежные сортировки называют открытыми сортировками, в отличие от закрытых напорных.

Ниже приведены основные параметры сортировок типа СЦ [13, с. 230].

Марка сортировки	СЦ-0,4-01	СЦ-1,0-01	СЦ-1,6-01	СЦ-2,6-01
Суточная производительность, т воздушно-сухой целлюлозы	25—30	60—80	90—125	150—200
Площадь сита, м ²	0,4	1,0	1,6	2,6
Концентрация сортируемой массы, %	1,5—2,5	1,5—2,5	1,5—2,5	1,5—2,5
Число лопастей на роторе	6	8	8	10
Частота вращения ротора, мин ⁻¹	1250	600	690	480
Мощность электродвигателя, кВт	22	30	75	100

Максимальная концентрация массы, при которой могут работать сортировки СЦ, составляет 2,5%, а концентрация, при которой они дают проектную производительность, равна 1,2—1,4%. Количество разбавительной воды колеблется в пределах от 10 до 30% от расхода жидкой массы, давление, под которым она подается, равно 35—40 кПа.

Сортировка типа Ковен КХ также состоит из трех зон сортирования, образованных двумя перегородками. Ротор имеет 20 лопастей, причем 10 из них проходят через все рабочее пространство, а остальные — только через вторую и третью зоны. Частота вращения ротора составляет 400 мин⁻¹. Разбавляющая оборотная вода так же, как в сортировке СЦ, подается через полый вал раздельно во вторую и третью зоны. Напор воды 15—20 кПа, напор поступающей массы 12—24 кПа. Ниже указана техническая характеристика сортировок типа Ковен КХ [15, с. 225].

Марка сортировки	КХ-300	КХ-400
Суточная производительность, воздушно-сухой целлюлозы	120—200	200—250
Расход жидкой массы, м ³ /мин	11,0	15,0
Размеры отверстий сит, мм	1,3—2,2	1,8—2,2
Концентрация массы, %:		
на входе	1,0—2,0	1,0—2,0
на выходе	0,8—1,7	0,8—1,7
Мощность электродвигателя, кВт	40—50	60—80

Удельный расход электроэнергии, по этим данным, составляет 6—8 кВт·ч/т целлюлозы, что примерно в 2 раза меньше, чем для сортировок СЦ.

В сортировке типа Ковен PS ротор снабжен лопастями, закрепленными под острым углом к поверхности сита и образующими конус вращения. Сито разделено на три секции с круглыми отверстиями диаметром от 1,6 до 2,4 мм. Разбавительная вода подается по трубе через торцевую стенку и образует на выходе из сортировки водяное кольцо, способствующее смыву отходов. Наиболее желательна концентрация массы 1,8%. Частота вращения

ротора составляет от 300 до 430 мин⁻¹. Давление массы при подаче в сортировку 70 кПа, на выходе отходов 60 кПа; давление воды не менее 100 кПа. Сортировки Ковен PS выпускаются производительностью от 150 до 450 т целлюлозы в сутки при мощности электродвигателя от 55 до 90 кВт. Удельный расход электроэнергии 5—10 кВт·ч/т. Сортировки могут применяться для сортирования непромытой массы в сульфатцеллюлозном производстве.

Помимо упомянутых, некоторое применение имеют центробежные сортировки типа Сунд-Импко, по устройству не отличающиеся от сучколовителеев того же типа (см. 1.3.3.), а на старых предприятиях еще работают сортировки типа Биффара, имеющие небольшую производительность (не более 70 т целлюлозы в сутки).

Основными факторами, влияющими на работу всех центробежных сортировок, можно считать: размер отверстий сита, концентрацию поступающей массы, частоту вращения ротора, количество разбавляющей воды [15, с. 220, 14, с. 50]. Чем меньше диаметр

Таблица 1

Концентрация поступающей массы, %	Производительность сортировки, т/сут	Эффективность очистки, %	Количество отходов, % от поступающей массы
0,9	150	64	3,0
1,1	175	84	4,3
1,3	200	96	6,9
1,5	225	97	11,5

отверстий сита, тем выше эффективность очистки массы от сора и костры, но тем меньше производительность сортировки и больше удельный расход энергии. Кроме того, при этом увеличивается количество тонкого волокна, уходящего с отходами, и за этот счет возрастает общее количество отходов. Слишком малый размер отверстий сит может явиться причиной забивания сортировки. Концентрация массы определяет производительность сортировки и в значительной степени влияет на эффективность очистки. С повышением концентрации при данном размере отверстий сит производительность растет, удельный расход энергии снижается и эффективность очистки улучшается за счет увеличения количества отходов. Это показывает табл. 1, составленная для сортировки типа Ковен КХ-400 при диаметре отверстий сит 1,9 мм для случая сортирования небеленой сульфитной целлюлозы [15, с. 221].

На самом деле, как говорилось в 1.4.1, концентрацию массы

целесообразно повышать лишь до определенного оптимального предела, после превышения которого производительность начинает снижаться, а эффективность очистки ухудшается.

Частота вращения ротора также должна быть оптимальной для данной сортировки. С повышением частоты вращения увеличивается центробежная сила, производительность растет, но уменьшается количество отходов за счет их механического измельчения и возрастает удельный расход энергии. Одновременно ухудшается эффективность очистки массы и увеличивается сорность отсортированной массы.

Количество разбавляющей воды определяет концентрацию массы во второй (и третьей, если она есть) зоне сортирования. При недостатке воды возрастает количество отходов и теряемого с ними тонкого волокна и появляется опасность забивания сит [15, с. 220]. При избытке воды увеличивается сорность отсортированной массы, так как гонкий сор легче проникает сквозь отверстия во второй зоне сит вследствие разрушения фильтрующего слоя. Из изложенного ясно, что оптимальный режим работы каждой центробежной сортировки должен подбираться на практике в процессе ее эксплуатации.

1.4.4. Вибрационные сортировки

Единственной конструкцией вибрационных сортировок, которая сохранила практическое признание, как уже указывалось в 1.4.3, оказалась барабанная сортировка типа Йенсена—Линдгрена, выпускаемая отечественным машиностроением под маркой СВЦ (рис. 17). Ванна сортировки, имеющая широкий штуцер для ввода массы концентрацией 1,2—1,5%, установлена на пружинах. Эксцентрично установленный ситовой цилиндр, набранный из сит со шлицами шириной 0,25—0,35 мм (до 0,7 мм), совершает

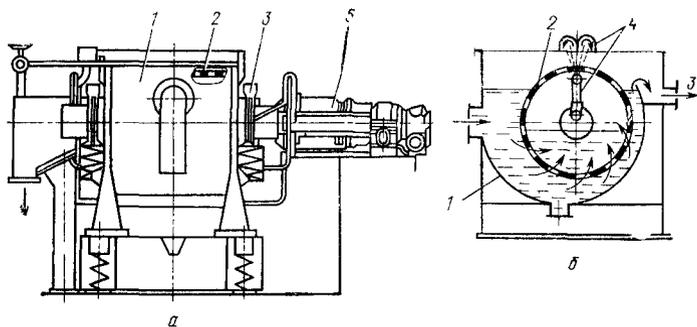


Рис. 17. Вибрационная цилиндрическая сортировка:

а — вид сбоку; б — поперечный разрез; 1 — ванна; 2 — ситовый цилиндр, 3 — вибративный механизм, 4 — устройство для промывки сит; 5 — привод

одновременно колебательное (с круговой траекторией) и вращательное движения. Частота вибраций высокая (1250 мин^{-1}), а частота вращения небольшая ($5\text{—}6 \text{ мин}^{-1}$). Вибрационный механизм состоит из двух коромысел, поддерживающих цилиндр, и двух вибрационных неуравновешенных валов, которые синхронно вращаются в одном направлении. Коромысла закреплены на ванне с помощью четырех пружин. Привод от электродвигателя осуществляется через цепную передачу. Нормальное волокно фильтруется сквозь шлицы сита под действием разности уровней снаружи и внутри цилиндра. Отходы остаются в ванне и переливаются через наборную перегородку, регулирующую уровень массы в ванне.

Ниже приведена техническая характеристика барабанных вибрационных сортировок отечественного производства [13, с. 243].

Марка сортировки	СВЦ-04	СВЦ-05
Суточная производительность, т воздушно-сухой целлюлозы	15—75	20—100
Площадь сита, м^2	2,34	3,14
Частота вибраций цилиндра, мин^{-1}	1250	1250
Частота вращения цилиндра, мин^{-1}	5,8	5,8
Мощность электродвигателей, кВт:		
привода цилиндра	1,1	1,1
вибрационного привода	13	13

Удельный расход энергии для сортировки СВЦ составляет от 4 до 20 кВт·ч/т целлюлозы.

Как установил Г. А. Тордуа [19], для каждой концентрации массы существует минимальная амплитуда колебаний, ниже которой вибрирующее сито забивается. Например, для концентрации 0,6% амплитуда должна быть не менее 2 мм, для 0,8% и 1% не менее 2,5 мм. С повышением частоты колебаний до 900 мин^{-1} возрастает производительность (при концентрации 0,6%); дальнейшее увеличение интенсивности колебаний не дает эффекта. Колебания должны происходить либо по кругу, либо в вертикальной плоскости. В сортировках типа Иенсена — Линдгрена каждая точка на оси отверстия сита при вибрации описывает окружность, т. е. совершает плоскопараллельное движение в вертикальной плоскости, что и обеспечивает успех.

1.4.5. Вертикальные напорные сортировки

Конструкции вертикальных напорных сортировок весьма разнообразны. Различия касаются главным образом числа ситовых барабанов (один или два), конструкции ротора (с гидродинамическими лопастями или в виде барабана с выступами), расположения лопастей (внутри или снаружи сита), направления движения сортируемой массы (снаружи внутрь ситового барабана или

оборот), расположения лопастей в зоне сортированной или несортированной массы.

На рис. 18 изображена схема устройства вертикальной напорной сортировки типа центрискрин, выпускаемой под маркой СЗ. Несортированная масса под давлением 0,5 МПа поступает по тангенциальному входному патрубку в верхнюю часть корпуса, являющуюся камерой предварительной очистки: содержащиеся в массе тяжелые посторонние загрязнения под действием центробежной силы отбрасываются к стенкам и сползают в предназначенный для них приемник. Внутри разъемного корпуса установлены концентрично два вертикальных цилиндрических сита с отверстиями одинакового диаметра (от 1,4 до 3 мм). Масса переливается через кольцевой порог в межситовое пространство; тонкое

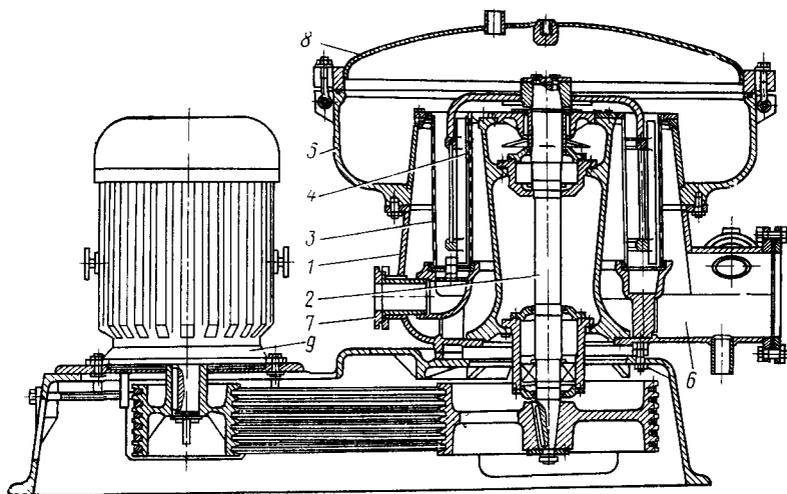


Рис. 18. Двухситовая напорная сортировка типа центрискрин:

1 — корпус, 2 — ротор; 3 — наружное сито, 4 — внутреннее сито, 5 — выпускная камера; 6 — выход отсортированной массы, 7 — выход отходов, 8 — крышка, 9 — электродвигатель

волокно фильтруется сквозь отверстия сит и попадает в две соединяющиеся внизу полости. Отходы, не прошедшие через сито, опускаются вниз, разбавляются оборотной водой и выводятся из сортировки через предназначенный для этого патрубков. Ротор состоит из вертикального вала, на верхний конец которого насажена уплотнительная крышка с прикрепленной к ней крестовиной с восьмью лопастями, опущенными в межситовое пространство. Лопасти имеют гидродинамический профиль, наклонены под углом к вертикали и связаны между собой двумя кольцами. Ротор приводится во вращение от вертикального электродвигателя через клиноременную

передачу. При работе внутренность сортировки полностью заполнена жидкой массой. Концентрация исходной массы может составлять около 2%.

Техническая характеристика напорных двухситовых сортировок типа СЗ, изготовляемых в нашей стране, приведена ниже.

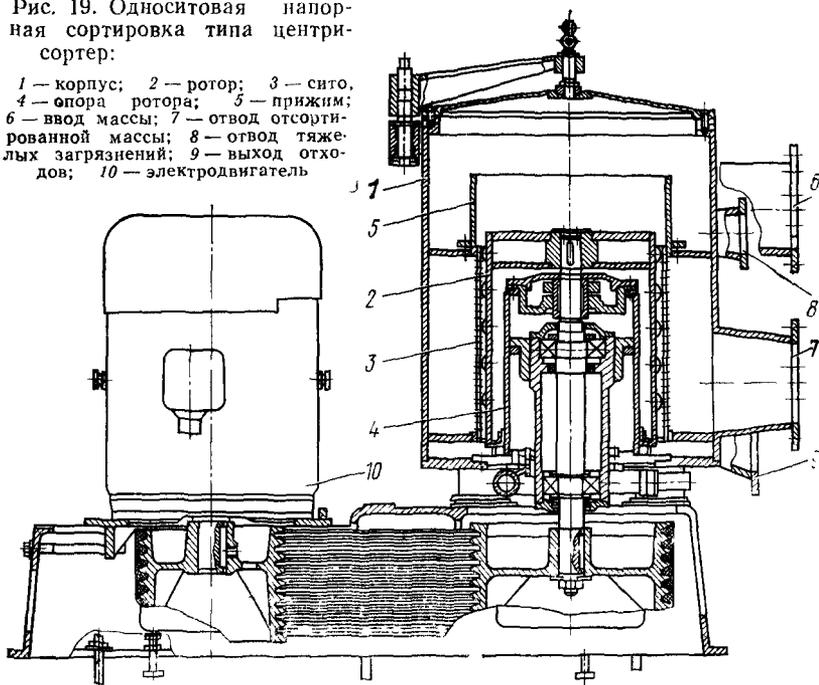
Марка сортировки	СЗ-09	СЗ-12	СЗ-13
Суточная производительность, т воздушно-сухой целлюлозы	30- 70	50—120	150—250
Площадь сита (общая), м ²	0,90	1,60	2,92
Концентрация сортируемой массы, %	2,0	2,0	2,0
Число лопастей ротора	6	8	8
Частота вращения ротора, мин ⁻¹	478	428	330
Мощность электродвигателя, кВт	17	30	55

Удельный расход электроэнергии, по этим данным, составляет в среднем 7—8 кВт·ч/т целлюлозы.

Рис. 19 изображает устройство напорной односитовой сортировки типа центрисортер, выпускаемой отечественным машиностроением под маркой СЦН. Вертикальное цилиндрическое сито закреплено между двумя кольцевыми перегородками, разде-

Рис. 19. Односитовая напорная сортировка типа центрисортер:

- 1 — корпус; 2 — ротор; 3 — сито,
4 — опора ротора; 5 — прижим;
6 — ввод массы; 7 — отвод отсортированной массы; 8 — отвод тяжелых загрязнений; 9 — выход отходов; 10 — электродвигатель



ляющими внутренность корпуса на три части. Несортированная масса под давлением от 0,07 до 0,4 МПа нагнетается в первое верхнее отделение и, переливаясь через борта направляющей воронки, попадает в кольцевое пространство между ситом и ротором. Ротор выполнен в виде вертикального сплошного стакана, обращенного дном вверх. На боковой его поверхности по спирали расположены полусферические выступы, вызывающие пульсацию слоя массы в пространстве между ротором и ситом. Тонкое волокно проходит сквозь отверстия сита диаметром от 1,2 до 3 мм и попадает в среднюю кольцевую камеру, откуда отсортированная масса отводится через выводной патрубок. Отходы опускаются вниз и выводятся из сортировки через нижнюю камеру. Для облегчения выхода отходов в нижнюю камеру подается разбавительная вода через внутреннюю полость в нижней части ротора. Количество отходов регулируется задвижкой на отводном патрубке. Для вывода тяжелых посторонних загрязнений предусмотрен патрубок в верхнем отделении.

Ниже приведена техническая характеристика отечественных сортировок типа СЦН.

Марка сортировки	СЦН-0,4	СЦН-0,9	СЦН-2,0
Суточная производительность, т воздушно-сухой целлюлозы	30—160	75—300	150—600
Площадь сита, м ²	0,45	0,9	2,0
Диаметр ситового барабана, мм	380	560	800
Высота ситового барабана, мм	380	560	800
Частота вращения ротора, мин ⁻¹	1430—1820	1035—1160	820—985
Мощность электродвигателя, кВт	55	100	250

Обращают на себя внимание широкие пределы изменения производительности сортировки [13, с. 241]. Это обусловлено большой зависимостью производительности от концентрации массы и диаметра отверстий сит (табл. 2).

Таблица 2

Диаметр отверстий сит, мм	Суточная производительность сортировок, т		
	СЦН-0,4	СЦН-0,9	СЦН-2,0
Концентрация массы 1-2%			
1,4	30—50	75—125	150—250
1,6	30—60	100—150	200—300
Концентрация массы 1,5—2,5%			
1,8	60—80	150—200	300—400
2,0	80—110	200—275	450—550

При использовании центрисортеров в качестве вторичных сортировок их иногда снабжают ситами со щелевыми отверстиями шириной 0,45 мм; это способствует улучшению эффективности сортирования, но неизбежно ведет к значительному снижению производительности.

Напорные сортировки с цилиндрическим ротором могут работать при концентрации массы до 3%; они находят себе применение для сортирования всех видов целлюлозы, в том числе непромытой.

Из современных конструкций вертикальных сортировок давления необходимо упомянуть сортировку типа юнискрин (рис. 20). Сортировка имеет два сита цилиндрической формы: на-

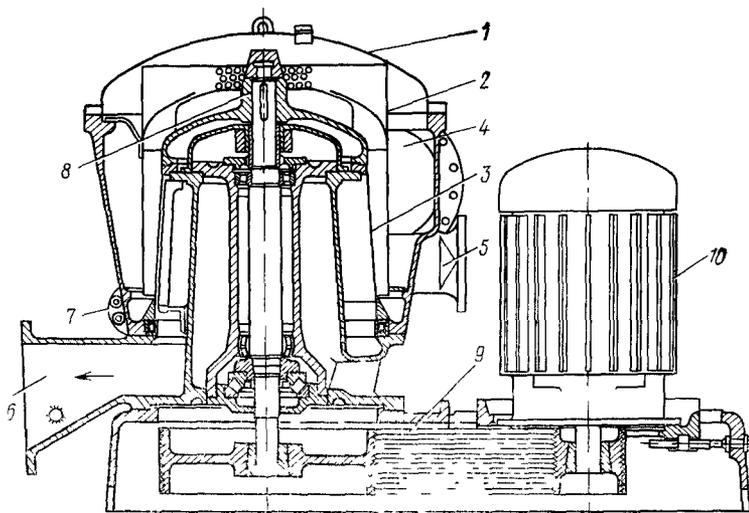


Рис 20. Вертикальная сортировка давления типа юнискрин:

1 — корпус, 2 — грубое сито, 3 — сортировочное сито; 4 — вход массы; 5 — отвод побочных загрязнений, 6 — выход отсортированной массы, 7 — отвод отходов, 8 — ро-гор, 9 — клиноременный привод, 10 — электродвигатель

ружное с крупными отверстиями, служащее для задержания тяжелых посторонних загрязнений, и внутреннее сортировочное с отверстиями диаметром 1,8 мм, задерживающее костру и мелкий сор. Масса при концентрации около 2% вводится под давлением 0,5 МПа в корпус сортировки через тангенциальный патрубок, попадает в наружную камеру, приобретает спиралеобразное движение и проходит через грубое сито в сортировочную камеру, где задерживаются отходы. Тонкое волокно, прошедшее сквозь отверстия ситочного цилиндра, выводится из корпуса через широкий нижний отвод. Для вывода отходов и посторонних загрязнений

имеются отдельные отводные патрубки, расположенные несколько выше. Ротор сортировки, на котором закреплен ситочный цилиндр, получает вращение с частотой 480 мин^{-1} через клиноременную передачу от вертикального электродвигателя. Сортировка производительностью 300—500 т целлюлозы в сутки имеет электродвигатель мощностью 245 кВт. Удельный расход электроэнергии составляет, таким образом, в среднем около $15 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$ целлюлозы. На рис. 21 показана зависимость производительности сортировки юнискрин от концентрации массы и от диаметра отверстий сита. Противодавление на выходе отсортированной массы нормально должно составлять не менее 0,04 МПа.

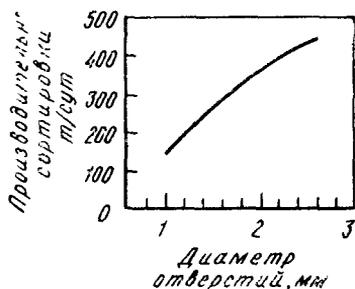


Рис 21. Производительность сортировки типа юнискрин в зависимости от диаметра отверстий сита

Все разновидности закрытых напорных сортировок типа центрискрин, центрисортер, юнискрин могут успешно работать на горячей непромытой массе со щелоком, в частности в сульфатцеллюлозном производстве, так как закрытая конструкция и повышенное давление внутри сортировки надежно гарантируют от пенообразования

1.4.6. Сортировки типа МС

В связи с развитием технологии переработки массы высокой концентрации (которую в литературе обозначают символом МС — medium consistency) в недавнее время появились сортировки МС, приспособленные для сортирования целлюлозной массы при концентрации от 8 до 15%. На рис. 22 показана одна из таких конструкций [28].

Сортировка типа МС представляет собой горизонтальный цилиндрический кожух, внутри которого установлен ситовой барабан, открытый с обоих концов. В качестве ротора используется быстро вращающийся горизонтальный вал с насаженными на него четырьмя острыми винтовыми лопастями. Масса концентрацией около 10% подается винтовым насосом высокой концентра-

ции через открытый торец сортировки, попадает внутрь ситового барабана и за счет работы быстро вращающихся лопастей ротора «флюидизируется», т. е. превращается в равномерную по своим свойствам вязкую жидкость. В таком состоянии тонкое волокно проходит сквозь отверстия сита, а сор и костра задерживаются им, продвигаются к выходному концу ситового барабана и подхватываются насаженным на вал ротора центробежным колесом, выбрасывающим отходы наружу через предназначенный для этого патрубок. Отсортированная масса выводится из корпуса сортировки через другой, более широкий верхний отвод. Подача разбавительной воды полностью отсутствует, и весь процесс сортировки практически протекает при одинаковой концентрации.

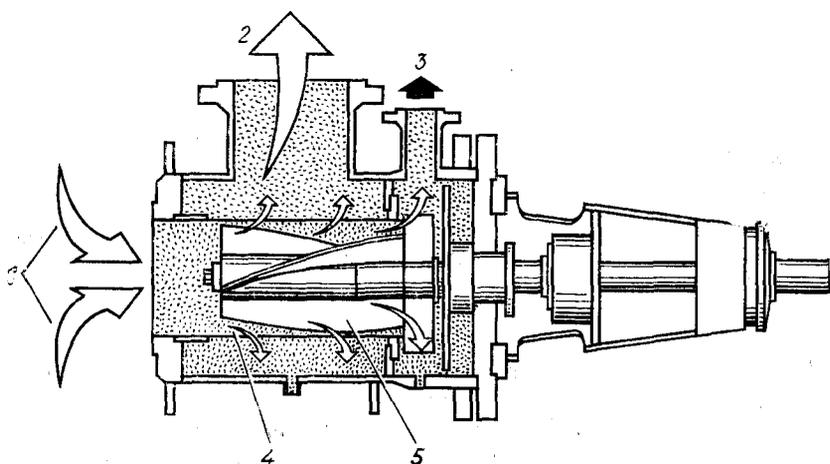


Рис. 22. Горизонтальная сортировка для массы высокой концентрации типа МС:

1 — вход массы; 2 — выход массы; 3 — выход отходов; 4 — сито; 5 — ротор с винтовыми лопастями

Кроме горизонтальных, выпущены и практически применяются вертикальные сортировки МС двух разновидностей: с вертикальным цилиндрическим ситом (рис. 23, а) и с круглым плоским ситом (рис. 23, б). Первая разновидность по устройству аналогична описанной ранее (см. рис. 22) с той разницей, что корпус и ротор расположены вертикально, а не горизонтально. Масса вводится в корпус снизу, подхватывается крыльями ротора и под действием центробежной силы и развивающегося давления проталкивается через отверстия сита. Отходы поднимаются вдоль сита вверх и выходят в камеру, в которой установлено насосное колесо, выбрасывающее их в трубопровод, а отсортированная масса, про-

шедшая сито, выходит через боковой широкий штуцер. В сортировке с плоским ситом масса вводится также снизу и через широкое отверстие в центре сита выводится на его поверхность, над которой на вертикальном валу вращается ротор с лопатками типа центробежного колеса. Развиваемый напор вместе с давлением массы на входе достаточен для того, чтобы протолкнуть тонкое волокно сквозь отверстия плоского сита. Отходы, задержанные ситом, выбрасываются тем же колесом в боковой трубопровод.

Сортировки типа МС могут применяться как сортировки первой ступени в обычных системах сортирования или для сортирования горячей массы после ее сепарирования в процессе выдувки. Подчеркивается [25], что ротор сортировок МС обеспечивает до-

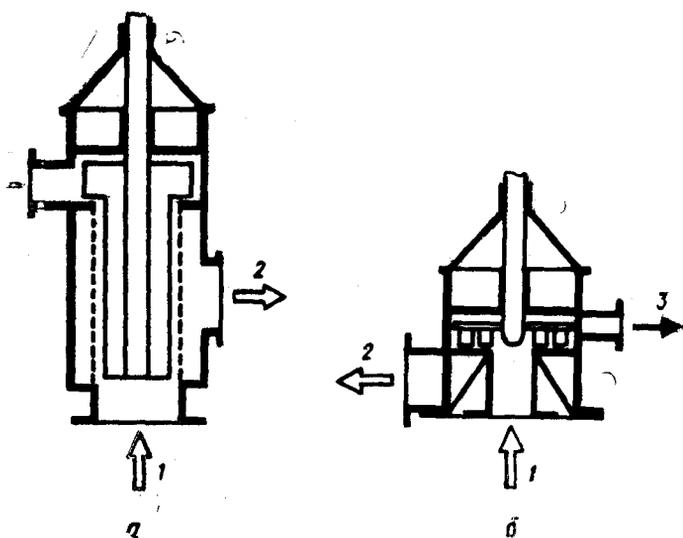


Рис. 23. Схема устройства вертикальных сортировок типа МС:

а — с цилиндрическим ситом; б — с плоским ситом; 1 — вход массы; 2 — выход отсортированной массы; 3 — выход отходов

статочную флюидизацию не только отсортированной массы, но и отходов, что облегчает их выброс из корпуса сортировки. Разность давлений массы на входе и выходе из сортировки должна быть равна создаваемому ротором напору или быть несколько больше его. Отверстия в сите могут быть круглыми или щелевидными. Концентрация массы при работе в среднем составляет 10%. Ниже приведены некоторые данные о работе сортировок типа МС в сульфатцеллюлозном и сульфитцеллюлозном производстве [25].

Завод	1	2	3
Тип сита	Цилиндрическое	Цилиндрическое	Плоское
Целлюлоза	Сульфатная вы- сокого выхода	Сульфитная	Сульфитная
Назначение сортировки	Отделение не- пропара	Первичное сор- тирование	Первичное сор- тирование
Отверстия сита:			
вид	Круглые	Щелевидные	Щелевидные
размер, мм	5	2	2
Живое сечение сита, %	14,5	17,0	17,0
Степень удаления костры, %:			
соринки более 1 мм	0,99	Полное	Полное
соринки от 0,25 до 1 мм	0,74	0,93	0,96
Отношение концентрации массы в от- ходах и поступающей	1,30	1,30	1,20

По отзывам [28], в сортировках МС достигается нормальная эффективность очистки. Разумеется, за счет того, что сортирование происходит при высокой концентрации массы, достигается значительная экономия в удельном расходе электроэнергии не только при самом сортировании, но также и при перекачке массы насосами. Кроме того, после сортирования отпадает надобность в сгущении отсортированной массы. По-видимому, сортировкам типа МС предстоит большое будущее.

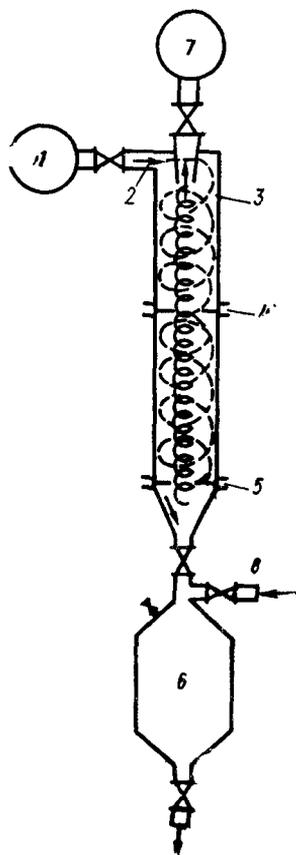
1.5 УДАЛЕНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ И «ТОЧЕЧНОГО» СОРА

1.5.1. Фортрапы и центриклинеры

Примерно с начала 1950-х годов всеобщее признание завоевал метод очистки целлюлозной массы от минеральных загрязнений и мелкого «точечного» сора в вихревых очистителях, использующих действие центробежной силы. Поскольку величина центробежного ускорения и центробежной силы обратно пропорциональна квадрату радиуса вращения потока, в качестве центробежных очистителей используют небольшие по размерам трубы цилиндрической или конической формы. Первыми были центробежные очистители, имевшие форму вертикальных цилиндрических труб небольшого сечения — фортрапы [11, с. 519]. Схема фортрапы показана на рис. 24. Фортрапы обеспечивают более или менее удовлетворительную очистку целлюлозы от тяжелых минеральных загрязнений, но плохо удаляют мелкий «точечный» сор не только органического происхождения (частички коры, костринки), но и минерального (мелкие песчинки и т. п.).

Значительно эффективнее очищают массу от мелких загрязнений вихревые очистители конической формы — центриклинеры. Схематически устройство центриклинера показано на рис. 25. Центриклинер представляет собой вертикальную короткую трубу

Рис. 24. Схема очистителя типа фортрап



1 — трубопровод несортированной массы; 2 — вход массы; 3 — труба фортрапа; 4, 5 — перегородки; 6 — сборник для отходов; 7 — трубопровод сортированной массы; 8 — подача воды

или стакан конической формы с цилиндрической верхней головкой, к которой примыкает подведенный по касательному направлению патрубок квадратного сечения для подачи массы. Масса подается насосом при концентрации около 0,5% под давлением 0,3—0,4 МПа и получает спирально-вихревое направление движения вниз по стенкам гидроциклона. В отличие от фортрапа центробежная сила не остается постоянной, а возрастает по мере опускания потока вниз вдоль оси циклона вследствие уменьшения радиуса вращения и возрастания окружной скорости. Если у входа массы в головку скорость вращения потока составляет около $5,5 \text{ с}^{-1}$ и центробежная сила в 280 раз превышает силу тяжести, то внизу конуса центриклинера скорость вращения возрастает до 66 с^{-1} , а центробежная сила становится в 60 000 раз больше силы тяжести [12, с. 647]. Производственный опыт [18] подтверждает, что после трехкратного пропускa сульфитной целлюлозы через центриклинеры сорность снижается на 70% и более. При

этом снижение сорности происходит за счет эффективного улавливания мелкого точечного сора. Отходы скапливаются внизу конуса гидроциклона и оттуда непрерывно отбираются, а поток отсортированной массы устремляется в виде внутренней спирали, образующейся внутри конуса, вверх к центральному отводному патрубку. Давление на выходе отсортированной массы из центриклинера поддерживается на уровне 15—20 кПа. На выходе отходов стремятся поддерживать разрежение, чтобы удалить воздух, растворенный в поступившей массе. С этой целью сборник отходов иногда подсоединяют к вакуумной системе.

Центриклинеры выпускаются с диаметром головки от 75 до 300 мм. Чем больше диаметр циклона, тем больше его производительность, но тем хуже эффективность очистки от мелких загрязнений. Поэтому центриклинеры малых размеров применяются для тонкой очистки от точечного сора, а центриклинеры большого раз-

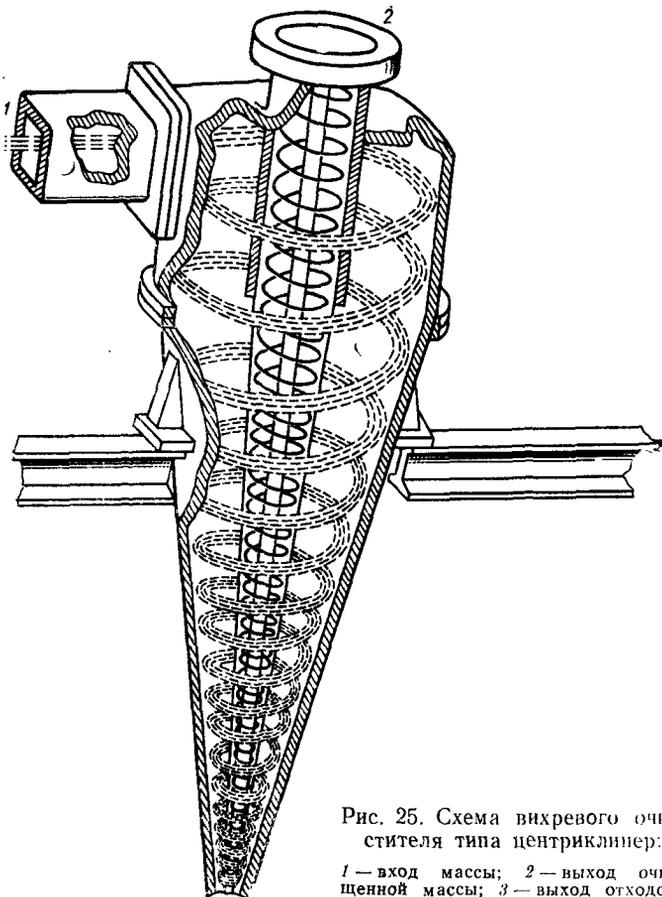


Рис. 25. Схема вихревого очистителя типа центриклинера:
 1 — вход массы; 2 — выход очищенной массы; 3 — выход отходов

мера (называемые магнакленерами) — для очистки массы от крупных минеральных загрязнений перед тонким сортированием на сортировках. При выборе центриклинера необходимо учитывать характер сора и род волокна. В табл. 3, по данным фирмы «Бауэр» [15, с. 237], приведены основные рекомендации по применению центриклинера различных размеров. Производительность единичного аппарата по жидкой массе изменяется в пределах от 75 дм³/мин (для центриклинера диаметром 75 мм) до 3,2 м³/мин (для магнакленера диаметром 305 мм). При средней концентрации массы 0,5% это составляет в пересчете на воздушно-сухую целлюлозу от 0,6 до 25 т/сут [11, с. 520].

С уменьшением сечения входного патрубка для массы увеличивается тангенциальная начальная скорость вращения, но снижается производительность центриклинера. Увеличение диаметра выходного патрубка для отсортированной массы при неизменном давлении на входе несколько увеличивает производительность, но

при этом возрастает возможность перехода части неочищенной массы в отсортированный поток. Для уменьшения такой возможности выходному патрубку для отсортированной массы придают форму конуса, обращенного вниз. Наибольшее влияние на эффективность очистки оказывает размер сечения отверстия для вывода отходов: чем оно меньше, тем больше сопротивление на выходе и тем выше вероятность увлечения соринок восходящим потоком отсортированной массы. Поэтому диаметр отверстия выбирается строго в соответствии с размером центриклинера.

Таблица 3

Тип (№) центриклинера	Диаметр циклона, мм	Производительность, дм ³ /мин	Диаметр входа, мм	Диаметр выхода, мм	Перепад давлений, МПа	Назначение центриклинера
600	75	75	13	16	0,28	Тонкая очистка белых и небеленых целлюлоз после сортировок с круглыми отверстиями сит
601	75	66	13	16	0,28	То же, но отходы более загрязнены
606—6	150	340	38	38	0,25	Для тонкой очистки лиственной целлюлозы после сортировок со шлицевыми ситами
606—110	150	414	38	38	0,32	То же, но точечный сор удаляется хуже
622—12	305	830	51	54	0,35	Тонкая очистка сульфитной целлюлозы
624	305	3220	102	102	0,35	Для грубой очистки от минеральных примесей и коры перед сортировками
624—20 (магнаклинера)	508	2390— 4160	152	203	0,035	Отделение крупных и тяжелых посторонних загрязнений перед сортировками

Корпусы небольших центриклинеров изготавливаются из полиэтилена. Съемная насадка для выпуска отходов, как наиболее изнашиваемая деталь, делается из твердой резины или керамики. Корпусы крупных центриклинеров и магнаклинеров выполняются из нержавеющей стали.

Концентрация массы, при которой центриклинера работает достаточно эффективно, колеблется в пределах от 0,1 до 1%. При низкой концентрации возрастает удельный расход энергии, при высокой — ухудшается степень очистки. Иногда к выходному патрубку для отходов присоединяют камеру, в которую тангенциально под давлением подают воду, разбавляющую отходы, что способствует лучшему разделению отходов и пригодного волокна. Важным

фактором эффективной работы является постоянство расхода подаваемой массы. Колебания нагрузки вызывают пульсацию массы в корпусе гидроциклона и нарушение гидродинамического режима его работы [16, с. 83].

1.5.2. Центриклинрные установки и радикалоны

Для обеспечения более полного отделения сора от нормального волокна очистку массы в центриклинерах строят по принципу ступенчатого сортирования. Чаще всего используются трехступенчатые системы, редко двухступенчатые (в случае пониженных требований к сорности целлюлозы) и еще реже четырехступенчатые (в случае особенно высоких норм по сорности, как правило, беленых целлюлоз). При построении ступенчатых схем отходы первой ступени направляются на вторую ступень очистки,

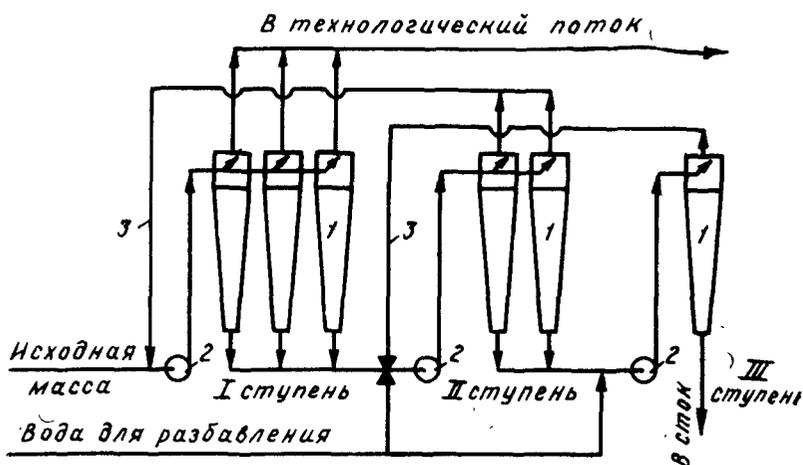


Рис. 26. Схема трехступенчатой очистки массы на вихревых очистителях:

1 — центриклинеры; 2 — насосы; 3 — трубопроводы

со второй — на третью и т. д., а отсортированная масса с последней ступени очистки возвращается на предпоследнюю ступень и т. д., и лишь с первой ступени отбирается поток полностью отсортированной массы.

Типичная схема трехступенчатого сортирования показана на рис. 26. Для перекачки отходов с одной ступени на следующую применяются насосы, развивающие необходимый напор, причем перед поступлением в насос отходы разбавляются водой. Число центриклинеров в первой ступени всегда наибольшее, во второй ступени их меньше, в третьей — еще меньше. Например, соотношение числа центриклинеров в трех ступенях сортирования

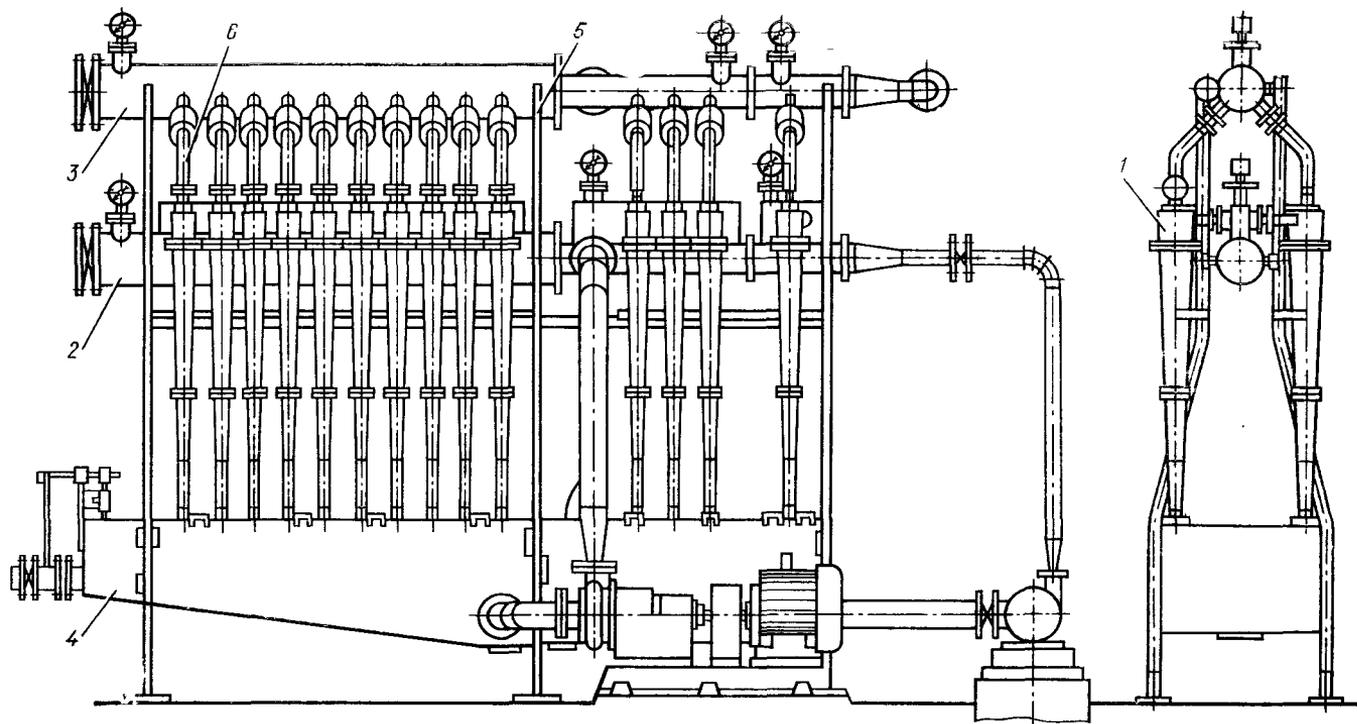


Рис. 27. Трехступенчатая установка вихревых очистителей:

1 — очиститель; 2 — трубопровод неочищенной массы; 3 — трубопровод очищенной массы; 4 — трубопровод отходов; 5 — поддерживающая рама; 6 — патрубки к очистителям

может быть равно 25:5:1 или 22:6:1 и т. д. Аппараты каждой из ступеней связываются между собой в общие батареи трубопроводами для подачи массы и отвода отходов. Чаще всего применяется рядовое расположение циклонов в группе или батарее, как наиболее экономичное по занимаемой производственной площади, но встречается и круговое расположение. При этом сами гидроциклоны могут занимать вертикальное (наиболее обычно) или горизонтальное положение.

Для примера на рис. 27 показана отечественная трехступенчатая установка вихревых конических очистителей (центриклинеров) типа УВК-50-02, составленная из стандартных аппаратов ОК-02, расставленных в вертикальном положении в два ряда. Установка имеет суточную производительность 50 т по воздушно-сухой целлюлозе. Габаритные ее размеры: длина 6 м, высота 2,5 м, ширина 3 м. Первая ступень включает 20 гидроциклонов, вторая — 6, третья — 2, т. е. соотношение числа аппаратов по ступеням составляет 10:3:1. Такое соотношение принято для обычных видов целлюлозы, к которым не предъявляется повышенных требований по сорности. В случае, если такие требования предъявляются, применяют типовые установки УВК-01, также трехступенчатые, но с соотношением числа центриклинеров по ступеням 19:4:1.

Ниже приведена техническая характеристика некоторых центриклинерных установок отечественного производства [13, с. 256 и 258].

Марка установки	УВК-15-01	УВК-90-01	УВК-800-01	УВК-700-02
Суточная производительность, т воздушно-сухой целлюлозы	15	90	800	700
Количество центриклинеров:				
1-й ступени	19	112	992	266
2-й ступени	4	16	320	76
3-й ступени	1	8	80	20
Суммарная мощность насосов, кВт	39	297	1737	2087

Удельный расход электроэнергии, по этим данным, составляет в среднем 60—70 кВт·ч/т целлюлозы.

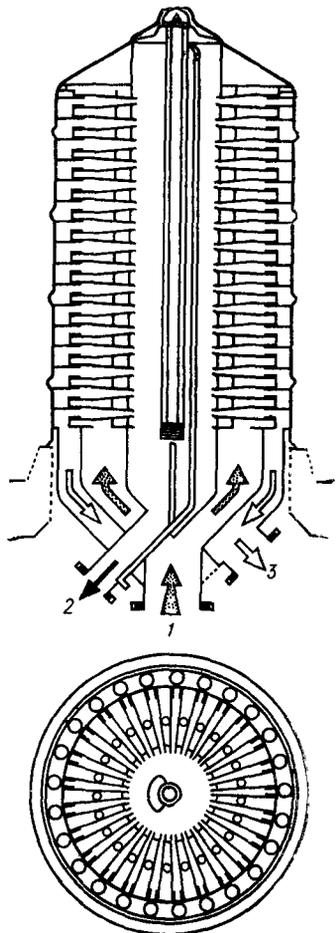
Радиклон (рис. 28) представляет собой центриклинерную батарею, скомпонованную в одном цилиндрическом закрытом корпусе, причем центриклинеры внутри этого корпуса расположены радиально в горизонтальном положении. Масса при концентрации около 0,5% под давлением 0,2 МПа поступает в радиклон снизу через центральный патрубок и распределяется в кольцевом пространстве, отгороженном вертикальными кольцевыми стенками, в которое выведены входные устья горизонтально лежащих центриклинеров. Каждый центриклинер снабжен двумя тангенциально присоединенными и его го-

Рис. 28. Устройство радиклона:

1 — вход неочищенной массы; 2 — выпуск отходов; 3 — выход очищенной массы

ловке входными патрубками. Отсортированная масса из центральных выходных патрубков центриклинеров выводится в общий кольцевой канал, расположенный по периферии кожуха радиклона. Отходы из всех центриклинеров, выходящие из их конических насадок, попадают в сборную центральную камеру, разбавляются водой и выводятся из радиклона через общий нижний патрубок. Давление на выходе очищенной массы поддерживается на уровне 0,1 МПа. Производительность одного центриклинера в радиклоне типа Р-40 составляет 40 дм³/мин, типа Р-100 и С-100 — 100 дм³/мин. В одном радиклоне типа Р-40 устанавливают от 150 до 250 центриклинеров, что дает общую производительность от 6 до 10 м³/мин. В радиклонах типа Р-100 — от 100 до 300 центриклинеров (производительность от 10 до 30 м³/мин), С-100 — от 50 до 450 центриклинеров (производительность от 5 до 45 м³/мин).

Очистку массы в радиклонах, как правило, ведут в три ступени. На первой ступени устанавливается один радиклон, а вторая и третья ступени совмещаются в другом радиклоне, разделенном дополнительной горизонтальной перегородкой на две части. При одинаковой производительности для радиклонов требуется примерно в 5—6 раз меньше площади, чем для обычных центриклинеров при рядовой вертикальной установке. К числу недостатков приходится отнести невозможность визуального наблюдения за процессом работы и затруднения при ремонте, так как радиклон представляет собой полностью закрытую конструкцию. Для облегчения ремонта предусмотрена возможность подъема кожуха при помощи гидравлического устройства, а для кратковременного контроля можно снимать верхнюю крышку. Радиклоны марки Р-40 применяются для очистки белой целлюлозы, марки Р-250 — для очистки небеленой целлюлозы.



16. ОБЕССМОЛИВАНИЕ И ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

1.6.1. Типы смолоотделителей и фракционаторов

При производстве целлюлозы для химической переработки, в особенности сульфитной, практически необходимой дополнительной операцией, которую приходится выполнять в очистном отделе, является отделение мелкого, так называемого нулевого волокна, содержащего значительное количество смолы и золы и ухудшающего многие химические показатели целлюлозы. Удаление из массы мелочи требует значительного разведения массы — примерно до 1 : 250 и выше, т. е. до концентрации 0,4% и ниже.

Современными конструкциями смолоотделителей и фракционаторов волокна являются аппараты типа Аттис, Валвик и отечественный ОВ-06.

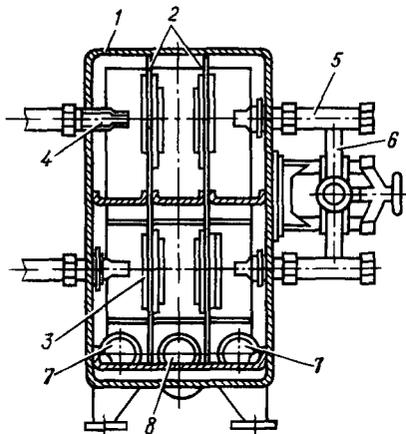


Рис. 29 Отделитель мелочи типа ОВ-06:

1 — корпус, 2 — перегородки, 3 — рама с сетками, 4 — сопло, 5 — патрубок, 6 — распределительный коллектор, 7 — выход задержанного волокна, 8 — выход осветленного фильтрата

Фильтр типа Аттис представляет собой сетчатый барабан, открытый с одного конца и насаженный консольно на вал, вращающийся с частотой 20—25 мин⁻¹. Поступающая масса при концентрации 0,8—1,2% подводится тангенциально со стороны закрытого торца внутрь барабана и направляется на сетку с внутренней стороны. Мелочь с избытком воды проходит сквозь сетку и попадает в ванну фильтра, а длинное волокно при концентрации 2—2,5% выходит из барабана с открытого конца. Диаметр отверстий сита составляет от 0,02 до 0,5 мм. Фильтрующая способность сетки близка к 100 м³/(м²·ч). Фильтр типа Аттис с барабаном диаметром 1 м и длиной 1 м имеет производительность около 25 т целлюлозы в сутки и требует электродвигатель мощностью 1,1 кВт.

Снижение смолистости при фракционировании сульфитной целлюлозы составляет примерно 50% при потерях мелкого волокна около 2%.

Фракционатор типа Валвик и выпускаемый по его образцу отечественный фракционатор марки ОВ-06 (рис. 29) могут быть использованы не только для удаления из массы смолы и мелкого волокна, но и для разделения массы на фракции по длине волокна. Фракционатор [15, с. 242] представляет собой полый металлический ящик сечением $2,6 \times 2,6$ м и высотой 2,2 м, внутренность которого разделена горизонтальной перегородкой на два отделения по высоте. В каждом из отделений имеются две вертикальные сетчатые рамы, делящие его внутренность на три камеры. На рамы натянуты двойные нейлоновые сетки, состоящие из более грубой (№ 80) подкладочной и более тонкой (№ 120) фильтрующей сеток. Исходная масса при концентрации 0,7—1% подается на сетки струями из четырех сопел под давлением 0,06—0,1 МПа. Под ударным действием струй мелкое волокно фильтруется сквозь сетки и проходит в среднее отделение фракционатора, откуда оно удаляется через патрубки, соединенные с барометрическими трубами высотой 5—6 м, создающими вакуум от 1 до 3 кПа. Длинноволокнистая фракция, задержанная на сетках, остается в боковых камерах и при концентрации 1,2—1,6% из них отбирается. Количество отделяемой мелкой фракции при обессмоливании хвойной целлюлозы может составлять от 1 до 9%.

Ниже приведена техническая характеристика фракционаторов типа Валвик и ОВ-06 [14, с. 56].

Фракционатор	Типа Валвик	Марки ОВ-06
Количество жидкой массы, подаваемой через сопла, м ³ /мин	6,7	6,5—9,0
Концентрация поступающей массы, %	0,6—0,8	0,7—1,0
Давление в соплах, кПа	50—60	60—100
Вакуум в барометрической трубе, кПа	0,1—3,0	0,1—3,0

При обессмоливании мягкой целлюлозы концентрацию массы рекомендуется держать более низкой, чем при фракционировании жесткой целлюлозы. В последнем случае желательной можно считать концентрацию порядка 1—1,2%, что обеспечивает максимальную эффективность обессмоливания при относительно небольших потерях мелкого волокна. В среднем для сульфитной целлюлозы достигается обессмоливание на 40—50% при потерях мелочи 2,5—3,5%. Сетки меняют 1—2 раза в неделю для промывки от смолы.

1.6.2. Схемы фракционирования и использование мелкого волокна

В большинстве случаев однократный пропуск массы через смолоотделители и фракционаторы не дает достаточно существенного снижения общей и в особенности вредной смолистости целлюлозы,

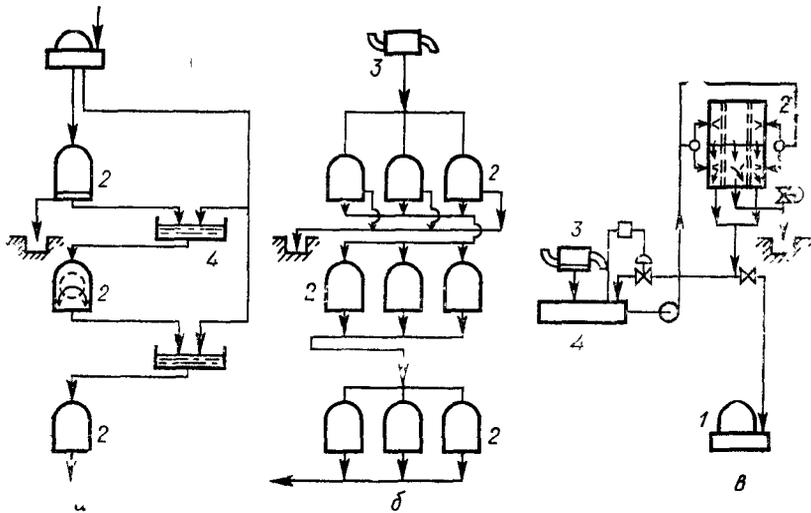


Рис. 30. Схема фракционирования волокна:

а, б — на фильтрах типа Аттис; *в* — на смолоотделителе типа Валвик

поэтому отделение мелкого волокна чаще всего производят по ступенчатой схеме — по тому же принципу, как очистку на центрифугах или тонкое сортирование.

Для примера на рис. 30 показаны две схемы трехступенчатого фракционирования волокна на фильтрах типа Аттис (рис. 30, *а, б*) и схема одноступенчатого фракционирования на смолоотделителе типа Валвик (рис. 30, *в*). Ниже приведены показатели, достигаемые при трехступенчатом фракционировании на фильтрах Аттис.

Схема	<i>а</i>	<i>б</i>
Суточная производительность потока, т воздушно-сухой целлюлозы	100	100
Число ступеней обессмоливания	3	3
Число фильтров на каждой ступени	1	3
Концентрация массы, %:		
несортированной	1,6	0,6
сортированной	5,0	2,5
Потери мелкого волокна, %:		
после 1-й ступени	1,3	1,8
после 2-й ступени	2,4	3,2
после 3-й ступени	3,2	4,3
Степень обессмоливания целлюлозы, %:		
после 1-й ступени	21	28
после 2-й ступени	39	50
после 3-й ступени	59	62

Как можно видеть, степень обессмоливания целлюлозы после трехступенчатого отбора мелкого волокна возрастает примерно вдвое по сравнению с одноступенчатым, но потери мелкого волокна при этом увеличиваются более чем в 2 раза.

Аппараты типа Валвик следует считать более эффективными, чем фильтры типа Аттис. Поэтому при применении смолоотделителей типа Валвик в ряде случаев удовлетворяются одноступенчатой схемой обессмоливания (рис. 30, в).

Существенным вопросом при практическом осуществлении процесса механического обессмоливания является утилизация мелкого волокна, отбираемого на фракционаторах в виде сильно разведенной суспензии и обладающего высокой общей и вредной смолистостью [10, с. 31]. В то же время спуск больших количеств загрязненных мелким волокном и смолой сточных вод в канализацию по экологическим соображениям исключается. Для очистки вод от фракционаторов применимы методы флотации [20] или ультрафильтрации, после чего осветленную воду можно вернуть в производственный кругооборот. Но наиболее целесообразно очищать ее путем фильтрации сквозь слой длинноволокнистой массы на фильтрах типа Вако или дисковых (см. далее 1.9.3). В качестве длинноволокнистого подслоя используют низкосортную бумажную или картонную массу, предназначенную для выработки оберточных и упаковочных видов продукции. Уловленная при этом из сточной воды смола частично выполняет роль канифоляного клея при проклейке. Конечно, эти мероприятия можно осуществлять лишь в разумных пределах, ибо среди смолистых веществ, содержащихся в мелком волокне, находится вредная смола.

Для того, чтобы обезвредить вредное влияние смолы, собранный на ловушках скоп иногда подвергают химической обработке щелочью или азотной кислотой, прежде чем присоединить его к бумажной массе. По некоторым данным [14, с. 56], содержание смолы при этом снижается более чем на 90%.

1.6.3. Обессмоливание целлюлозы с помощью фротапульперов

В 1980 г. на шведском заводе «Думшьё» для уменьшения содержания смолы в сульфитной целлюлозе, предназначенной для химической переработки, был использован метод пропускания массы через фротапульперы. Фротапульпер представляет собой размалывающий аппарат (рис. 31), через который масса проходит при высокой концентрации (25—30%) и одновременно подвергается щелочной обработке [22]. Рабочая его часть состоит из двух параллельных валов, вращающихся в горизонтальном кожухе навстречу друг другу (рис. 32). Питательная секция валов представляет собой сдвоенные винты, подающие массу в протирочную секцию, где шаг винтов значительно меньше и на витках винтов

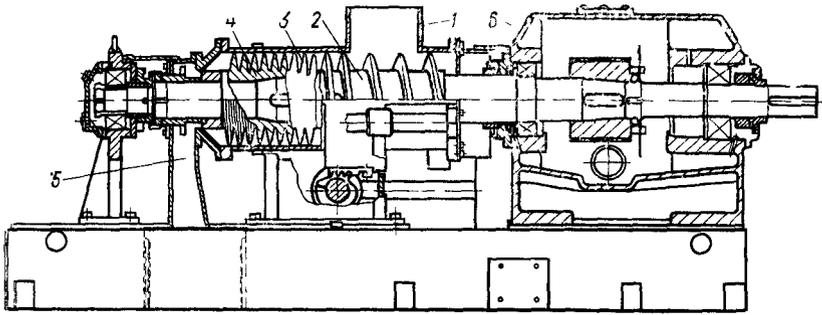


Рис. 31. Фротапульпер.

1 — впуск массы, 2 — питательные витки валов; 3 — протирающие витки валов, 4 — выгрузочные витки, 5 — выход массы; 6 — электродвигатель

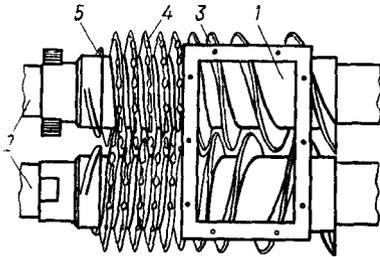


Рис. 32. Устройство рабочих валов фротапульпера:

1 — загрузочный люк; 2 — рабочие валы; 3 — питательные витки валов; 4 — протирающие витки, 5 — выгрузочные витки

закреплены пальцеобразные выступы. Благодаря этому возникают значительные механические усилия, под действием которых происходит размол массы и протирка поверхности волокон, способствующая коагуляции смоляных частиц, что облегчает их удаление при последующей щелочной обработке и промывке. Фротапульпер называют также винтовым дефибратором. На некоторых скандинавских предприятиях его используют для размола сучков и отходов сортировок (см. 1.9.1). На заводе «Думсье» производительностью 750 т вискозной сульфитной целлюлозы в сутки установлены три параллельно работающих фротапульпера для обеспыливания небеленой отсортированной целлюлозы. При содержании смолы в исходной целлюлозе 1,84% смолистость после пропуска массы через фротапульперы и последующего щелочения снижается до 0,25% при расходе электроэнергии не более 40 кВт·ч/т. После фротапульперов масса направляется непосредственно в башню щелочения, являющуюся первой ступенью отбелки, где выдерживается 2 ч при температуре 65° С. Варка целлюлозы из еловой древесины ведется на этом заводе по двухступенчатому способу, при котором для первой ступени применяют нейтрально-сульфитный варочный щелок, а для второй — сульфитную кислоту нормального состава. Отбелка производится по схеме щелочение — хлорирование — гипохлоритная отбелка — добелка диоксидом хлора. Удельный расход щелочи на щелочение целлюлозы после фротапульперов составляет 7—8 кг NaOH на 1 т целлюлозы. Отработанный щелок после промывки присоединяется к сульфитному ще-

локу, который направляется на регенерацию натриевого основания по методу «Стура Коппарберг» (см. первый том «Технологии целлюлозы», параграф 8.7.2). Таким образом, смола, извлеченная из волокна при обработке на фроттапульперах, в конечном счете сжигается вместе со щелоками.

1.7. СГУЩЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ МАССЫ

1.7.1. Сгустители

Операции тонкого сортирования, очистки массы на вихревых очистителях и обессмоливания целлюлозы производятся при значительном разбавлении целлюлозной массы водой. Перед передачей в отбелный отдел, на бумажную фабрику или в сушильный отдел избыток воды из очищенной целлюлозной массы должен быть удален. Концентрация сгущенной массы зависит от условий ее дальнейшей переработки и может колебаться примерно от 3 до 12% и выше.

Простейшим аппаратом для удаления избытка воды из разбавленной целлюлозной массы является сгуститель, представляющий собой сетчатый барабан, погруженный в ванну, куда подается сгущаемая масса. За счет разности уровней жидкости в ванне и внутри барабана, откуда отбирается отфильтрованная вода, возникает статический напор, под действием которого и происходит фильтрация воды сквозь сетку. Различают две основные разновидности сгустителей: бесшаберные, используемые для сгущения целлюлозы до концентрации 3—4%, и шаберные, которые могут обеспечить обезвоживание до 7—9%. Типовой бесшаберный сгуститель марки СЦБ-04 с барабаном диаметром 1,5 м и длиной 3 м обеспечивает производительность от 40 до 55 т воздушно-сухой целлюлозы в сутки, что при сгущении массы от 0,3 до 3% соответствует фильтрационной способности от 30 до 40 м³/ч воды на 1 м² поверхности сетки.

Производительность сгустителя зависит от окружной скорости вращения барабана: с увеличением скорости до некоторой оптимальной величины производительность растет, но одновременно падает степень сгущения. Частота вращения сгустителя СЦБ-04 составляет от 8 до 14 мин⁻¹, что отвечает окружной скорости 40—65 м/мин. Оптимальной считается скорость 60—70 м/мин, обеспечивающая возможность сгущения целлюлозной массы до 3—4%. Фильтрационная способность сетки практически не зависит от концентрации массы, поэтому производительность сгустителя по волокну примерно прямо пропорциональна концентрации.

Шаберные сгустители строятся производительностью от 20 до 120 т целлюлозы в сутки. Шаберный сгуститель (рис. 33) отличается от обычного сгустителя наличием прижимного шаберного вала, покрытого мягкой резиной и служащего для дополнительного отжима воды из слоя сгущенной массы. Концы шаберного

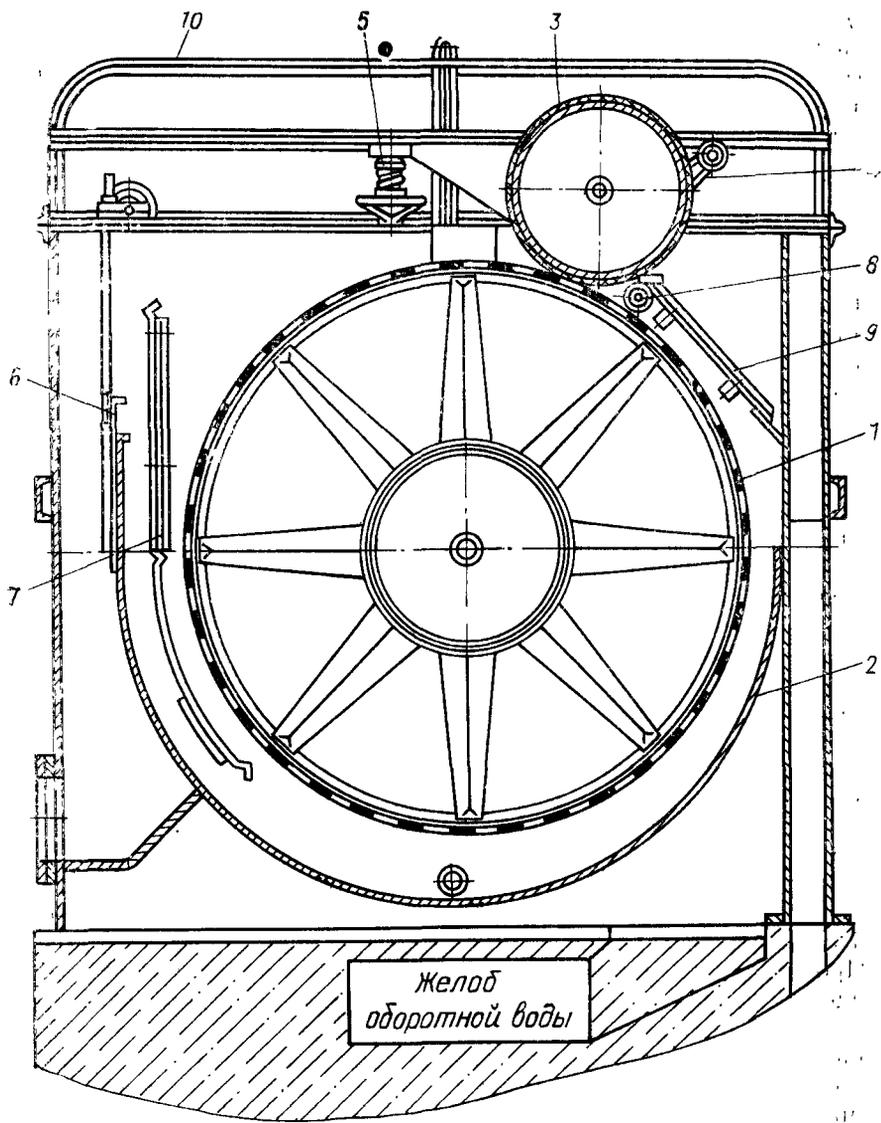


Рис. 33. Шабрный сгуститель типа СШ:

1 — цилиндр; 2 — ванна; 3 — шабрный вал; 4 — шабер; 5 — прижимный механизм; 6 — щит; 7 — успокоительный щит; 8 — спрыск; 9 — наклонный щит; 10 — колпак

вала опираются на подшипники, смонтированные на шарнирно закрепленных рычагах, на которые оказывает действие стальная пружина. Внутри ванны установлены регулировочный и успокоительный щиты. Ванна имеет два штуцера для подвода массы и три люка для промывки. Внутри ситового барабана имеются щиты для регулировки уровня воды. Обратная вода отводится через открытый торец барабана и попадает в сборный желоб. После отжима под прижимным валом слой массы снимается плоским шабером при концентрации 7—8%. Привод барабана во вращение с частотой

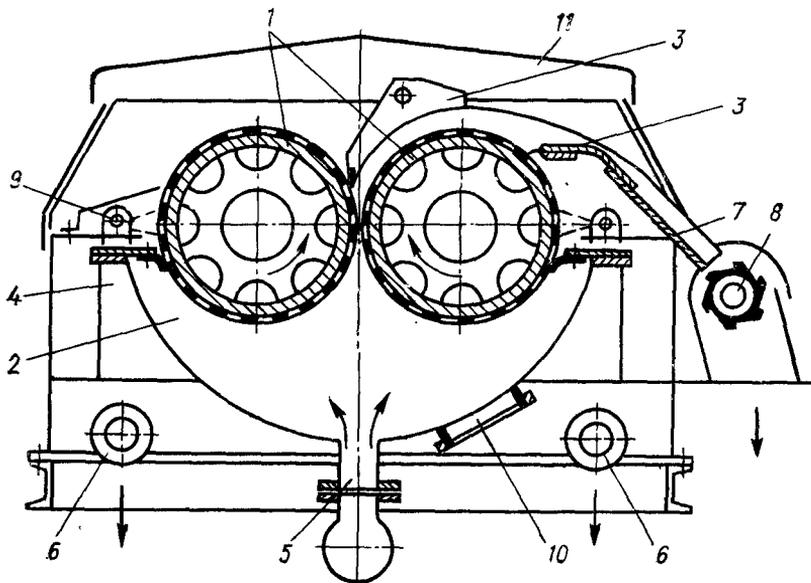


Рис. 34. Двухбарабанный сгуститель:

1 — барабаны; 2 — ванна; 3 — шаберы; 4 — сборник для обратной воды; 5 — подвод массы; 6 — отвод обратной воды; 7 — наклонный щит; 8 — рыхлитель; 9 — спрыск; 10 — люк для промывки; 11 — колпак

14—18 мин⁻¹ производится от электродвигателя через клиноременную передачу, редуктор и пару шестерен.

Кроме шаберных и обычных сгустителей, налажен выпуск двухбарабанных сгустителей марки С2Б, напоминающих по своему устройству пресс типа Варинип (см. «Технология целлюлозы», том 2, параграф 5.3.3). Двухбарабанный сгуститель (рис. 34) состоит из двух перфорированных полых барабанов, расположенных в общей ванне. Герметизация барабанов обеспечивается уплотнительными бандажами. Стенки барабана имеют спиральные канавки, между которыми насверлены круглые отверстия

диаметром 3—4 мм; сверху барабан обтянут фильтрующей металлической или синтетической сеткой. Масса при концентрации от 1,5 до 5% подается в ванну под давлением 0,08 МПа. Вода фильтруется сквозь сетку внутрь барабанов и через их открытые торцы сливается в отсеки оборотной воды, устроенные по обе стороны ванны. Барабаны вращаются навстречу друг другу по направлению снизу вверх. Зазор между ними можно регулировать передвижением подшипников в пределах от 0 до 24 мм. Отложившиеся на поверхности барабанов слои массы соединяются между собой и в зазоре между барабанами подвергаются значительному давлению, под действием которого происходит обезвоживание до 20—40% сухости. Отжатая масса снимается шаберами и сползает в рыхлитель, разбивающий ее на отдельные комочки. Ниже приведена техническая характеристика двухбарабанных сгустителей описанного типа.

Марка сгустителя	C2B-07	C2B-10	C2B-16	C2B-22-35
Суточная производительность, т воздушно-сухой сульфатной целлюлозы	18—100	25—140	40—225	265—550
Суммарная поверхность барабанов, м ²	7	10	16	22
Частота вращения барабанов, мин ⁻¹	0,64—6,6	0,64—5,0	0,87—4,3	7,4—14,7
Мощность электродвигателей, кВт				
привода барабанов	22	30	55	110
привода рыхлителя	1,5	2,2	3,0	15,0

Удельный расход электроэнергии при максимальной производительности составляет 5—6 кВт·ч/т целлюлозы, при минимальной возрастает до 30 кВт·ч/т. Целевым назначением двухбарабанных сгустителей является обезвоживание сульфатной целлюлозы, в том числе горячей массы перед промывкой.

1.7.2. Сгущение на барабанных фильтрах

На современных предприятиях значительно шире, чем сгустители, для сгущения целлюлозы применяются барабанные фильтры разнообразных конструкций, частично описанные в главе 5 второго тома «Технологии целлюлозы». Там указывалось, что по способу создания разности давлений, необходимой для фильтрации, различают фильтры низковакуумные (работающие по принципу сгустителей), высоковакуумные (или просто вакуумные) и фильтры давления. Все эти типы барабанных фильтров используются не только для промывки, но и для сгущения целлюлозы.

В качестве примера низковакуумного фильтра во втором томе «Технологии целлюлозы» описан бесклапанный фильтр типа Линдблада. Дополнительно упомянем низковакуумные фильтры типа Камюр М-57 и отечественные Б₇ВК. Барабан фильтра типа Камюр (рис. 35) состоит из двух обечаяк — наружной, перфорированной, и внутренней, глухой. Внутренняя обечайка имеет

слегка коническую форму с уклоном в сторону распределительной головки и снабжена изнутри кольцами жесткости. Пространство между обечайками разделено продольными перегородками во всю длину барабана на большое число камер (ячеек); отсасываемая из массы вода по этим каналам стекает к торцу барабана и попадает в распределительную головку, разделенную перегородками на зоны. Обезвоживание массы на поверхности барабана происходит при постоянном вакууме, отвечающем разности уровней воды в сборнике и отсасывающей трубе. На конце отсасывающей трубы имеется дроссельная заслонка, позволяющая регулировать высоту столба воды в трубе и таким образом изменять величину вакуума. Частота вращения барабана с помощью вариатора скорости может изменяться в пределах от 0,9 до 3,4 мин⁻¹. У крупных фильтров этого типа длина барабана достигает 9 м, и в этом случае распределительные головки устраиваются по обеим его сторонам, а нижняя обечайка выполняется из двух полых конусов, обращенных друг к другу узкими концами.

Отечественный низковакуумный фильтр, называемый гравитационным (рис. 36), по конструкции аналогичен фильтру типа Камюр. Ванна фильтра имеет форму полуцилиндра, к которому по сторонам присоединены отделение для напуска массы и сборник сгущенной массы. Сгущенная масса измельчается винтовым разрывателем. Барабан имеет такое же устройство, как у фильтра типа Камюр. Над барабаном установлен отжимный гуммированный вал, служащий для дополнительного обезвоживания слоя массы, отфильтрованной на поверхности барабана. После съема массы шабером сетка промывается из sprыска, имеющего возвратно-поступательное движение. Для отсоса воды из отфильтрованного слоя массы после того, как слой выходит из-под уровня массы в ванне, служат присоединенные к каждой ячейке внутренние сифонные трубы, концы которых остаются погруженными под уровень воды внутри барабана. Техническая характеристика низковакуумных фильтров марки Б_гВК приведена ниже. Концентрация поступающей массы составляет от 0,8 до 2%, сгущенной массы — от 8 до 14%.

Марка фильтра	Б _г ВК-20	Б _г ВК-40	Б _г ВК-60	Б _г ВК-80
Поверхность фильтрации, м ²	20	40	60	80
Диаметр барабана, м	2,6	3,4	3,4	3,75
Длина барабана, м	2,6	3,7	5,7	7,0
Частота вращения барабана, мин ⁻¹	0,5—2,0	0,7—2,5	0,7—2,5	0,75—3,0
Угол погружения барабана в массу, град	180—210	180—210	180—210	180—210
Мощность электродвигателя, кВт	11,5	29,5	29,5	52,5

Высоковакуумными называются барабанные фильтры, в ячейках которых разрежение создается не сифонными внутренними трубками или каналами, а барометрическими трубами или

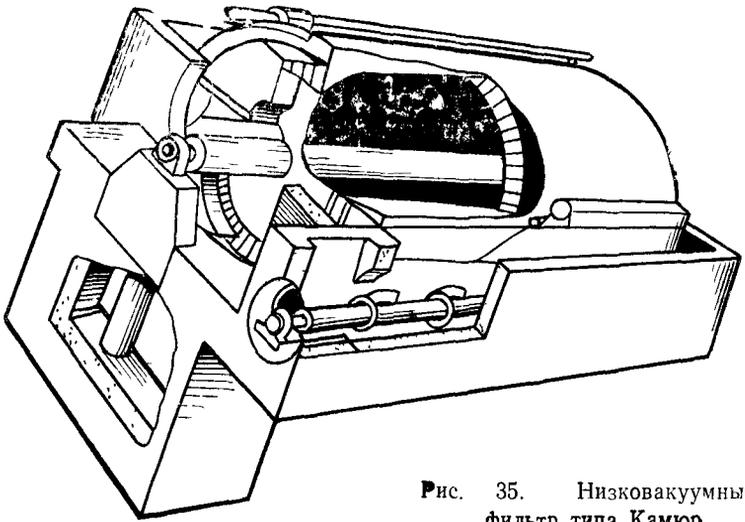
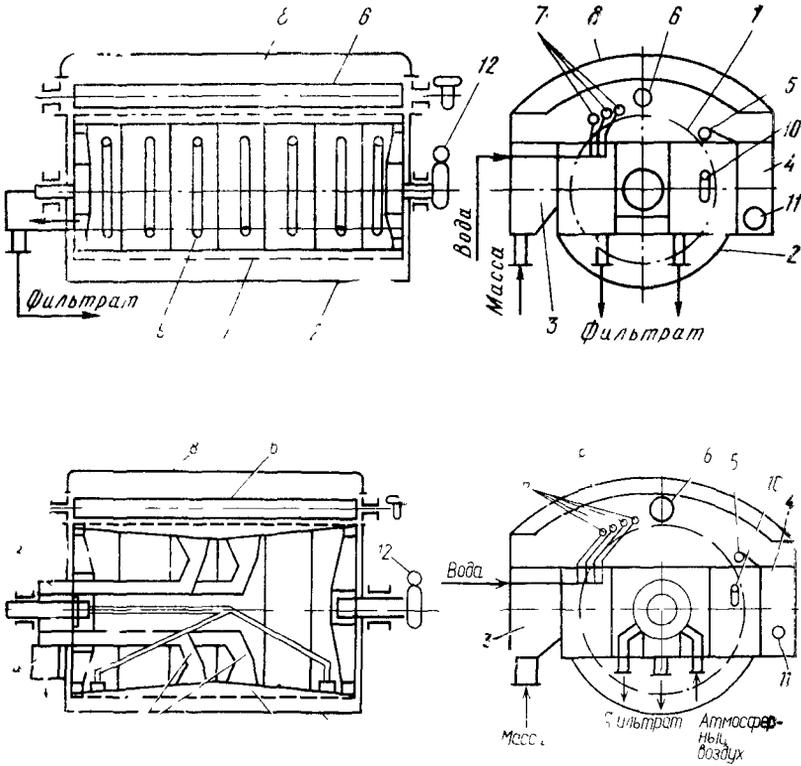


Рис. 35. Низковакуумный
фильтр типа Камюр



вакуум-насосами, присоединяемыми, к распределительной головке. Барометрические трубы имеют длину 8—10 м, и при их использовании фильтры приходится устанавливать на высоких отметках, как правило, на третьем этаже здания. При использовании вакуум-насосов фильтры можно ставить на любом этаже, но при этом, естественно, возрастает расход энергии.

В главе 5 второго тома «Технологии целлюлозы» было описано несколько конструкций высоковакуумных фильтров, по принципу действия однозонных либо двухзонных, применяемых для промывки целлюлозы. Для сгущения целлюлозы нет смысла пользоваться двухзонными фильтрами, так как отпадает необходимость получать два различных фильтрата. **Распределительная** головка имеет, следовательно, одну общую камеру отвода отфильтрованной воды и небольшую камеру, сообщающуюся с атмосферой в момент съема массы с барабана.

В качестве примера высоковакуумного барабанного фильтра на рис. 37 показана схема устройства фильтра отечественного производства марки Б В К. Вакуум создается барометрической трубой. Из средней части каждой ячейки отведены вакуум-трубки, присоединенные к шайбе с отверстиями, примыкающей к распределительной головке. Через эти трубки происходит отсос воды из каждой ячейки под поверхностью сетки в тот момент, когда она погружена в массу, и затем выходит из-под поверхности массы в ванне в тот момент, когда она сообщается с отделением распределительной головки, находящимся под вакуумом. Когда вакуум-трубка сообщается с отделением головки, находящимся под атмосферным давлением, происходит съем сгущенной массы шаберным устройством, состоящим из рифленого валика, вращающегося несколько быстрее, чем барабан. Ниже дана техническая характеристика высоковакуумных фильтров описанного типа.

Марка фильтра	БВК-20-2,6	БВК-60-3, 4
Поверхность фильтрации, м ²	20	60
Диаметр барабана, м	2,6	3,4
Длина барабана, м	2,6	5,7
Частота вращения барабана, мин ⁻¹	0,5—2,0	0,7—2,5
Мощность электродвигателя, кВт	11,5	29,5

Рис. 36 Схема устройства гравитационного вакуум-фильтра:

— барабан; 2 — ванна; 3 — отделение для напуска массы; 4 — сборник сгущенной массы; 5 — шабер для съема слоя; 6 — отжимной вал; 7 — sprыски; 8 — вентиляционный колпак; 9 — сифонные трубы; 10 — sprыск для промывки сетки; 11 — винтовой разрыватель; 12 — привод

Рис. 37. Схема устройства вакуум-фильтра с барометрической трубой:

1 — барабан; 2 — ванна; 3 — отделение для напуска массы; 4 — сборник сгущенной массы; 5 — шабер для съема слоя; 6 — отжимной вал; 7 — sprыски; 8 — вентиляционный колпак; 9 — вакуум-трубки; 10 — sprыск для промывки сетки; 11 — винтовой разрыватель; 12 — привод; 13 — распределительная головка; 14 — барометрическая трубка

Концентрация поступающей в ванну массы составляет 0,8—2%, сгущенной 8—14%. Угол погружения барабана в массу 180—210°. Производительность барабанных фильтров принято относить к 1 м² фильтрующей поверхности барабана. Для лиственной коротковолокнистой целлюлозы удельный съем всегда несколько меньше, чем для хвойной. В табл. 4 приведены средние значения для низко- и высоковакуумных фильтров.

Таблица 4

Тип фильтра	Вид целлюлозы	Концентрация массы, %	Удельный съем, (т/м ² ·сут) для целлюлозы	
			хвойной	лиственной
Низковакуумный	Сульфитная	1,0—1,5	5,7—6,3	5,4—5,9
	Сульфатная	1,0—1,5	4,5—4,8	3,7—4,1
Высоковакуумный	Сульфитная	1,0—1,5	6,4—9,0	6,4—8,5
	Сульфатная	1,0—1,5	5,5—7,8	5,5—7,8

Барабанные фильтры давления отличаются тем, что барабан вместе с ванной закрывается герметичным колпаком, под которым вентилятором или воздуходувкой создается избыточное давление, необходимое для фильтрации жидкости сквозь слой массы, давление же в ячейках под сеткой сохраняется атмосферное. Фильтры давления, выпускаемые финской фирмой «Раума-Репола», описаны в главе 5 второго тома «Технологии целлюлозы». Для сгущения целлюлозы в очистных отделах они практически не используются.

1.7.3. Другие аппараты для сгущения и обезвоживания целлюлозы

В случаях, когда сгущение должно производиться до особенно высоких концентраций (30% и выше), такой процесс называют обезвоживанием. Для обезвоживания применяются различные конструкции прессов.

Типовой конструкцией является винт-пресс [11, с. 533], представляющий собой стальной винт с уменьшающимся шагом спирали, вращающийся с частотой 25—30 мин⁻¹ в стальной перфорированной рубашке, состоящей из цилиндрической и конической частей и заключенной в наружный кожух с ребрами жесткости (рис. 38). Масса с начальной концентрацией 6—7% загружается в винт-пресс через приемную воронку, захватывается витками винта и продвигается к выходному концу, подвергаясь сильному сжатию. Заключенная в массу вода выжимается через отверстия в рубашке (диаметром 5—6 мм) и стекает в приемник, расположенный под прессом. Для регулирования давления отжима и степени обезвоживания массы служит устройство на выходном конце винта, позволяющее увеличивать или уменьшать сечение выходного отверстия для массы. Обезвоженная до сухости 30—40% целлюлозная масса выходит из пресса в виде комков. Для разбивания ее служит

камера, в которой устанавливают разрыхлитель в виде лопастей, имеющих форму вогнутых пил, вращающихся от зубчатой передачи.

Выдавливаемая винт-прессом вода богата волокном, и ее обязательно используют как оборотную. При диаметре винта 245 мм (начальном) и длине 1250 мм пресс пропускает в сутки 60 т воздушно-сухой целлюлозы при обезвоживании до 30% и расходует на 1 т целлюлозы около 8 кВт·ч электроэнергии при мощности электродвигателя 29 кВт.

Кроме винт-прессов, для обезвоживания целлюлозы используются пресс-фильтры (фильтры жидкостного давления), описанные в главе 5 второго тома «Технология целлюлозы», а также двухбарабанные сгустители (см. 1.7.1), прессы типа Варинип и некоторые другие, как, например, пресс типа Андерсона (описанный в 1.2.2), позволяющий достигать степени обезвоживания целлюлозной массы до 50—60% сухости. Как правило, использование для обезвоживания массы прессов различного типа требует предварительного сгущения ее или обезвоживания на сгустителях или барабанных фильтрах.

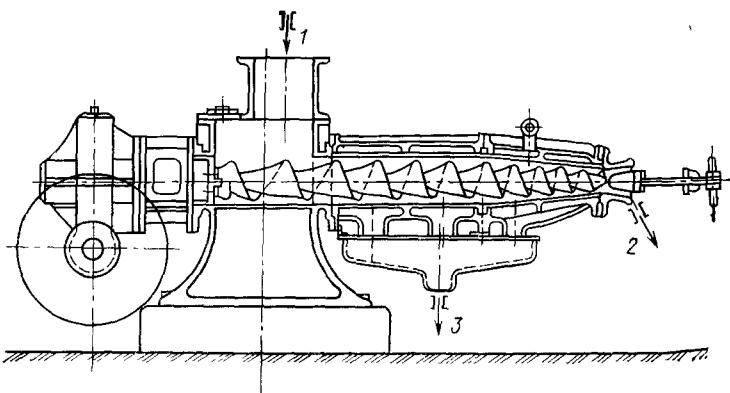


Рис. 38. Устройство винт-пресса:

1 — вход массы; 2 — выход отжатой массы; 3 — сток отжатой воды

1.8. УСТРОЙСТВО ОЧИСТНЫХ ОТДЕЛОВ

1.8.1. Вспомогательное оборудование очистных отделов

Сгущением целлюлозы после тонкого сортирования заканчивается, по существу, работа очистного отдела. Необходимая степень сгущения, или конечная концентрация массы, определяется дальнейшим назначением целлюлозы. Чаще всего целлюлозу направляют после сгущения в буферный мешальный бассейн достаточно больших размеров для создания запаса массы между очистным и следующими за ним бумажным, сушильным или отбельным отделами, где производится дальнейшая обработка целлюлозы.

Кроме того, буферный бассейн служит для выравнивания колебаний концентрации массы и смешения целлюлозы нескольких варок (при периодическом способе варки). Последнее особенно важно в тех случаях, когда массу после очистного отдела направляют на отбелку. С учетом этих обстоятельств размеры буферных мешальных бассейнов могут быть весьма различны, а запас массы в них может колебаться примерно от 1-часового до 12-часового.

Зная суточную производительность потока (отдела) и необходимый запас массы, объем бассейна, м³, легко определить из выражения

$$V = \frac{Q\tau \cdot 88}{24c\gamma} 100,$$

где Q — суточная производительность, т воздушно-сухой целлюлозы; c — концентрация массы, %; τ — продолжительность хранения (запас), ч, γ — плотность массы, т/м³.

Массные бассейны делают горизонтальными или вертикальными, а по назначению — для массы низкой (3—4%) или высокой (10—15%) концентрации. Очевидно, чем выше концентрация массы, тем относительно меньше может быть объем бассейна для вмещения одного и того же запаса целлюлозы. Все бассейны обязательно снабжаются мешальными устройствами для поддержания волокон во взвешенном состоянии. Применяются пропеллерные и насосные циркуляционные мешальные устройства.

Горизонтальные пропеллерные бассейны выполняются с резервуаром из железобетона. Изнутри стенки бассейна затирают «под лопатку» или облицовывают кафельной плиткой, что устраняет слизееобразование и засорение массы. Ванна бассейна вертикальными перегородками делится на два, три или четыре хода по длине. Двухходовые бассейны оборудуются одной пропеллерной мешалкой, четырехходовые — двумя, а трехходовые могут иметь одну или две мешалки. Для примера на рис. 39 показан небольшой горизонтальный бассейн вместимостью 150 м³, двухходовой сдвоенный, оборудованный двумя пропеллерными мешалками. Концентрация массы в бассейне составляет 3—4%. Мощность электродвигателей пропеллеров по 7 кВт. Дну ходов бассейна придается небольшой уклон (около 1/50) по ходу массы. При большом объеме горизонтальных бассейнов (400—500 м³) пропеллеры иногда устанавливают по обоим концам ванны. Горизонтальные бассейны используются для хранения массы низкой и средней (6—7%) концентрации. В последнем случае в качестве мешальных устройств часто применяют циркуляционные колеса насосного типа. На рис. 40 изображен оборудованный двумя такими устройствами трехходовый бассейн круглой формы объемом 900 м³.

Интенсивность перемешивания массы зависит от оборачивас-

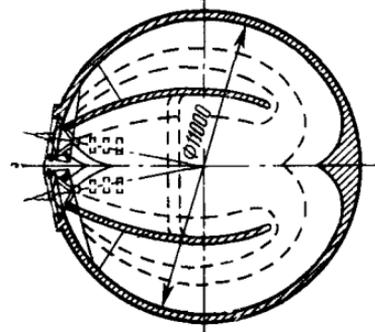
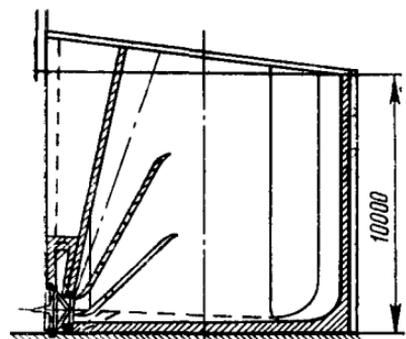
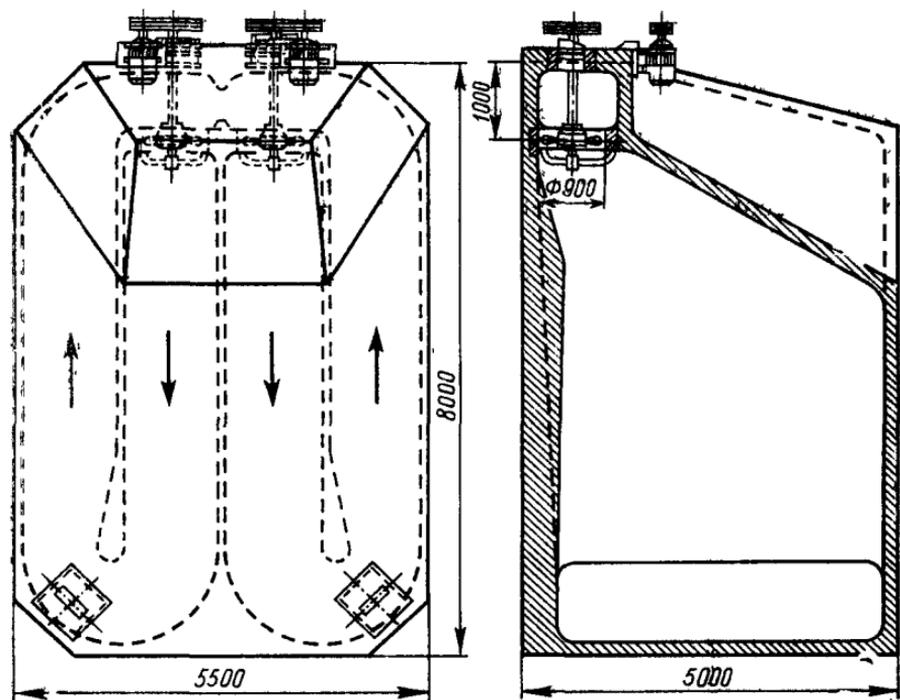


Рис. 39. Горизонтальный двоясый двухходовой бассейн

Рис. 40. Горизонтальный бассейн круглой формы

мости ее в единицу времени, т. е. от производительности циркуляционного колеса по отношению к количеству жидкой массы, непрерывно поступающему в бассейн. Мощность электродвигателя, кроме того, зависит от концентрации массы. Например, для бассейна объемом 1700 м^3 при концентрации массы 3,5% (запас 60 т воздушно-сухой целлюлозы), оборудованного двумя циркуляционными колесами, нужны два электродвигателя по 25 кВт, а для

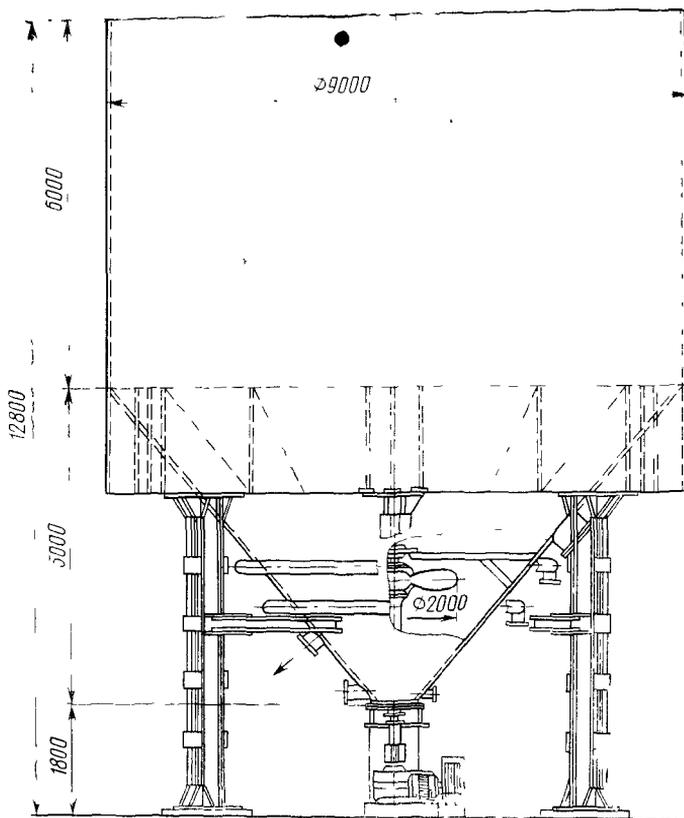


Рис. 41. Бассейн для хранения массы высокой концентрации

бассейна объемом 1500 м^3 при концентрации массы 6% (запас 90 т целлюлозы) нужны два электродвигателя по 37 кВт. Удельная установочная мощность на 1 т целлюлозы, однако, остается примерно одинаковой — от 0,75 до 2,5 кВт, в зависимости от интенсивности перемешивания. Скорость циркуляции массы В. С. Потапов и В. Е. Шамко [16, с. 99] рекомендуют определять

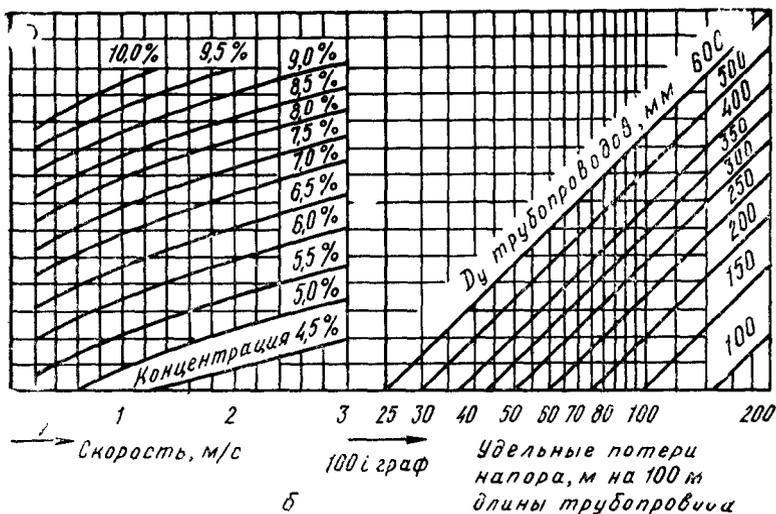
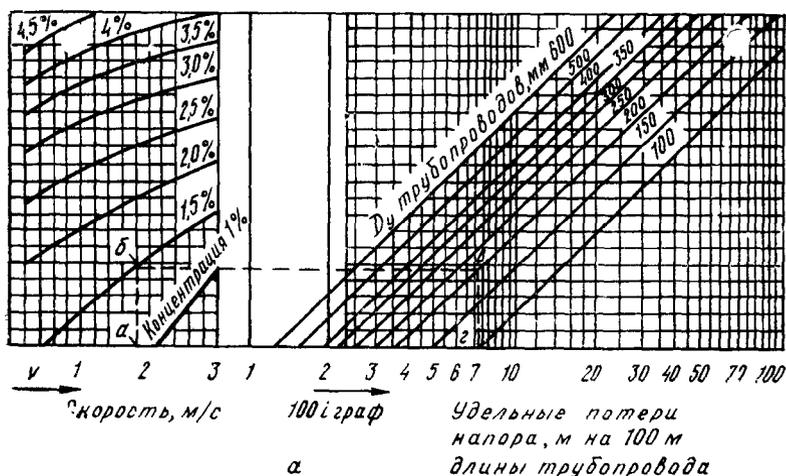


Рис. 42. Номограмма для определения потерь напора в массопроводах при перекачке массы различной концентрации:

а — при концентрации от 1 до 4,5%; б — при концентрации от 4,5 до 10%

по эмпирической формуле $\omega = 8,25 \cdot 0,75 (c-1)$, м/мин, где c — концентрация массы, %.

Вертикальные массные бассейны применяются для массы как низкой, так и высокой концентрации. Их изготовляют цилиндрической формы, иногда из железобетона, но чаще металлическими с внутренней гуммировкой. Бассейны для массы низкой концентрации снабжаются несколькими мешальными устройствами по высоте. Вертикальные бассейны для массы высокой концентрации применяют очень широко для аккумуляирования запасов массы после промывки, очистки, отбелки. Как показывает рис. 41, верхняя часть бассейна представляет собой цилиндрический резервуар, в которой масса при концентрации 12—14% хранится без перемешивания. В нижнем конусе производится разбавление массы до концентрации 3—4% и масса перемешивается пропеллерными устройствами вертикального или горизонтального типа. Размеры, указанные на рис. 41, соответствуют объему бассейна 500 м³. Пропеллеры имеют диаметр 1,2—1,8 м. На крупных предприятиях полезная вместимость бассейнов достигает 4500 м³. Из-за больших размеров такие бассейны устанавливают вне здания с пристройкой небольшого помещения в нижней части для размещения приводов мешальных устройств.

К числу вспомогательного оборудования очистного отдела относятся также многочисленные насосы для перекачки массы и оборотной воды. Массные насосы для массы низкой концентрации (до 3—3,5%) по своей конструкции мало чем отличаются от обычных центробежных насосов для перекачки жидкостей. До концентрации 1% целлюлозная масса имеет вязкость близкую к вязкости воды, но по мере повышения концентрации вязкость суспензии быстро растет и потери напора при перекачке увеличиваются. На рис. 42 изображена номограмма, по которой можно определить потери напора на 100 м длины массопровода, зная концентрацию массы и скорость ее движения. Для массы концентрацией 1—2% скорость можно принимать в пределах до 3—3,5 м/с [6, с. 44], для массы концентрацией 3,5—4,5% — до 1,5 м/с и при концентрации 6—10% — не более 1 м/с.

Наибольшие трудности причиняет перекачка массы средней и повышенной концентрации (от 5 до 10%). Для массы концентрацией не более 6—7% применяют горизонтальные центробежные насосы на вертикальном валу с открытым колесом, но развиваемый ими напор невелик и перекачка может вестись лишь с небольшим подъемом. Значительно ниже используют шестеренчатые насосы и насосы винтового типа, у которых крылатка заменена коротким винтом, но и эти насосы не обеспечивают достаточного напора.

В последние годы в связи с развитием идеи «МС-технологии» появились специальные центробежные насосы для массы концентрацией до 15%, в которых к рабочему колесу открытого типа добавлен сидящий на том же валу ротор (рис. 43). Ротор имеет форму спирального ножа, вставленного во всасывающий трубопровод. Назначение его состоит во флюидизации густой

массы при разбивании ее на мелкие комочки, которые легко проходят через колесо насоса, не вызывая излишнего трения. Ротор насоса типа МС превращает массу в однородную текучую суспензию. При установке насосов МС при буферных бассейнах, в которых хранится масса концентрацией 12—14%, отпадает необходимость разбавления массы перед насосом. Следует заметить, что насосы МС снабжены отводами для воздуха, выделяющегося из массы при проходе через колесо (см. рис. 43), что облегчает создание необходимого напора после насоса.

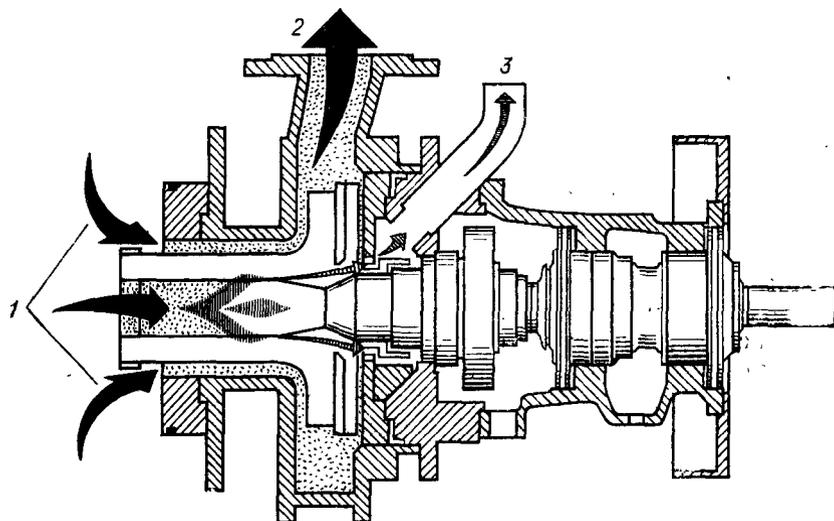


Рис. 43. Массный насос типа МС:

1 — вход массы; 2 — выход массы; 3 — отсос воздуха

Прочее вспомогательное оборудование очистных отделов (разрыхлители массы, винтовые и ленточные конвейеры, в том числе обезвоживающие, разбавительные бачки, желоба для массы и т. п.) по своему устройству весьма несложно и специального рассмотрения не требует.

1.8.2. Примерные технологические схемы очистных отделов

При выборе технологической схемы очистного отдела необходимо принимать во внимание качество и вид подлежащей очистке целлюлозной массы и требования к чистоте конечного продукта. Устранение сорности целлюлозы является весьма сложной задачей, которую трудно успешно решить в очистном отделе, если на предыдущих стадиях технологического процесса этому вопросу не будет уделено должного внимания [23].

Естественно, что, помимо отвечающего своему назначению оборудования, работа очистного отдела определяется правильно выбранным режимом [24]. Основным при его разработке является поддержание на надлежащем уровне концентрации массы. Понятно также, что соблюдение режима не может быть обеспечено при колебаниях количественного расхода массы. Поэтому оснащение очистного отдела соответствующей контрольной и регулирующей аппаратурой является совершенно обязательным. Из операций, выполняемых в очистном отделе, наиболее ответственными являются стадии тонкого сортирования и отделения мелкого минерального и точечного сора. При рассмотрении этих операций указывалось, что для повышения эффективности очистки массы применяют многоступенчатые схемы обработки. Принцип ступенчатости в настоящее время используется и на других операциях в очистном отделе: при грубом сортировании, сгущении и обезвоживании массы. Операция механического отделения смолы и мелкого волокна входит в схему очистного отдела лишь при выработке целлюлозы для химической переработки. На отдельных зарубежных предприятиях при переработке сосновой древесины бисульфит-сульфитным способом варки применяют химическое обессмоливание целлюлозы путем обработки массы раствором щелочи, однако широкого распространения этот метод не получил.

Многие современные предприятия, вырабатывающие сульфатную целлюлозу для отбелки из древесины лиственных пород, для снижения начальной костричности массы перед очисткой непосредственно после промывки или даже перед промывкой применяют кислородно-щелочную обработку (КЩО) целлюлозы в специально для этого предназначенных реакторах. Одновременно с отбелкой костры в процессе КЩО происходит и делигнификация целлюлозы, являющаяся продолжением процесса варки. Поскольку КЩО является одним из способов отбелки целлюлозы, подробнее рассмотрим этот случай в главе 3; здесь же отметим, что одной из характерных черт современных схем очистки целлюлозы является комбинирование этого процесса с другими «соседними» технологическими процессами — отбелкой и в особенности промывкой. Последняя особенность стала почти обязательной для сульфатцеллюлозного производства, где операции грубого, а часто и тонкого сортирования, как правило, предшествуют промывке целлюлозы и соответствующее очистное оборудование работает на непромытой массе, содержащей крепкий и горячий черный щелок.

Перейдем к конкретным примерам. На рис. 44 показана схема современного очистного отдела для небеленой сульфитной целлюлозы, предназначенной для отбелки или передачи на бумажную фабрику для выработки из нее различных видов бумаги [14, с. 58]. Предполагается, что варочные котлы опоражниваются по способу выдувки и что целлюлоза от щелока промывается на барабанных фильтрах. Из массного бассейна 1 промытой целлю-

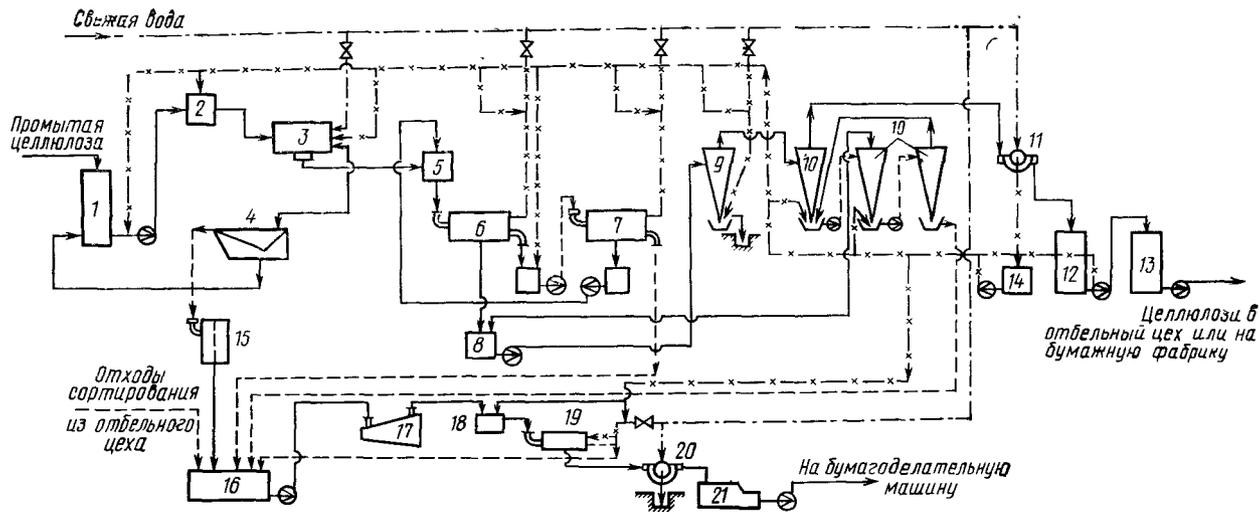


Рис. 44. Схема очистного отдела целлюлозного завода, вырабатывающего сульфитную целлюлозу для отбелики или для бумажного производства:

— целлюлоза; - - - отходы; - · - · - · свежая вода; - x - x - оборотная вода

лозы масса подается в разбавительный бачок 2, из которого при концентрации 1—1,5% поступает на центробежный сучколовитель первой ступени 3. Отходы (сучки и непровар) от этого сучколовителя передаются на вибрационный сучколовитель второй ступени 4, где отсортировывается некоторое количество годового волокна, возвращаемого в бассейн промывтой целлюлозы. После сучколовителя первой ступени 3 масса направляется в напорный бачок 5 перед сортировками, где к ней присоединяется хорошее волокно, отсортированное на сучколовителях и сортировках второй ступени. Тонкое сортирование ведется в две ступени на центробежных сортировках 6 и 7, причем на дальнейшую очистку передается только отсортированная целлюлоза с первой ступени. К этой массе в мешалке 8 присоединяется возврат хорошей массы после второй ступени центриклинеров и при надлежащем разбавлении насос подает ее для очистки от крупных минеральных загрязнений на магнаклинеры 9. Далее следует очистка от мелкого точечного сора в три ступени на центриклинерах 10. Тонкое волокно, отсортированное на центриклинерах первой ступени, при концентрации 0,5—0,7% передается для сгущения на барабанный низковакуумный фильтр 11, и сгущенная масса при концентрации 10—12% спускается в аккумулярующий бассейн высокой концентрации 12, откуда по мере надобности через так называемый уравнивательный бассейн небольшого объема 13, где производится разбавление до 3—4%, масса перекачивается в отбельный отдел или на бумажную фабрику. На схеме показаны также переработка отходов (см. далее раздел 1.9) и линии оборотной и свежей воды.

Описанная схема не может считаться достаточно современной. Более рациональной является схема очистки небеленой сульфитной целлюлозы, осуществленная недавно при реконструкции одного из заводов. Целлюлозная масса из выдувных резервуаров вместе со щелоком пропускается через двухступенчатое отделение сучков, проходит предварительное сепарирование в дисковых дефибраторах и промывается в три ступени на вакуум-фильтрах. Сортирование производится в две ступени на центрисортерах, причем отсортированная масса после второй ступени возвращается в общий поток перед первой ступенью сортирования, а отсортированная масса после первой ступени пропускается через четырехступенчатую центриклинерную установку, после которой направляется на бумажную фабрику. Отходы после второй ступени сортирования проходят трехступенчатую центриклинерную установку, отсортированная на центриклинерах масса возвращается на вторую ступень центрисортеров, а отход с третьей ступени центриклинеров направляется в поток сучковой массы. Сгущение массы перед подачей на бумажную фабрику производят на вакуум-фильтрах. Процесс очистки целлюлозы полностью автоматизирован и управляется с пульта.

На рис. 45 изображена технологическая схема [15, с. 247] промывного и очистного отдела сульфатцеллюлозного завода небеленой целлюлозы, предназначенной для выработки промышленных видов бумаги (неэлектронизоляционных). Варка проводится в котлах периодического действия 1. Из выдувного резервуара 2 масса со щелоком перекачивается в уравнивательный бассейн 3, где разбавляется оборотным черным щелоком, и при концентрации около 1,5% подается на центробежные сучколовители 4. Отходы дополнительно сортируются на вибрационном сучколовителе 5, причем отсортированная масса возвращается в уравнивательный бассейн. После сучколовителей следует шестиступенчатая противоточная промывка на трех двухзонных бара-

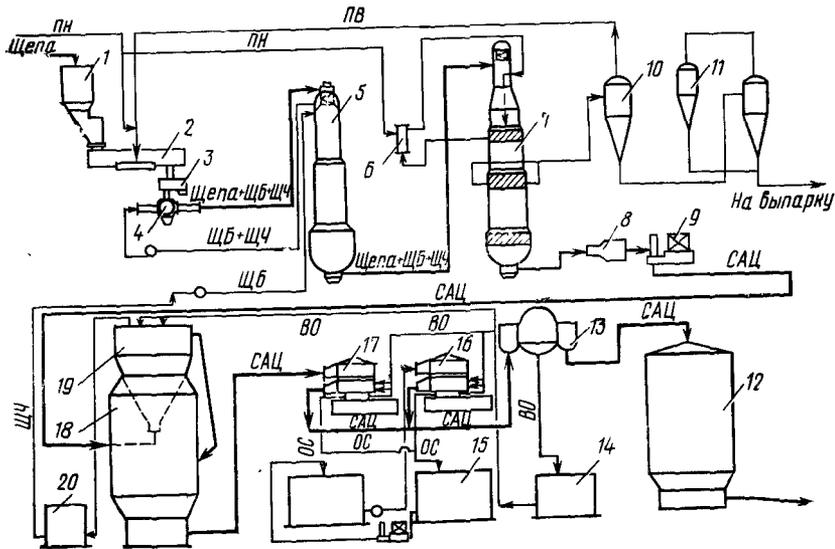
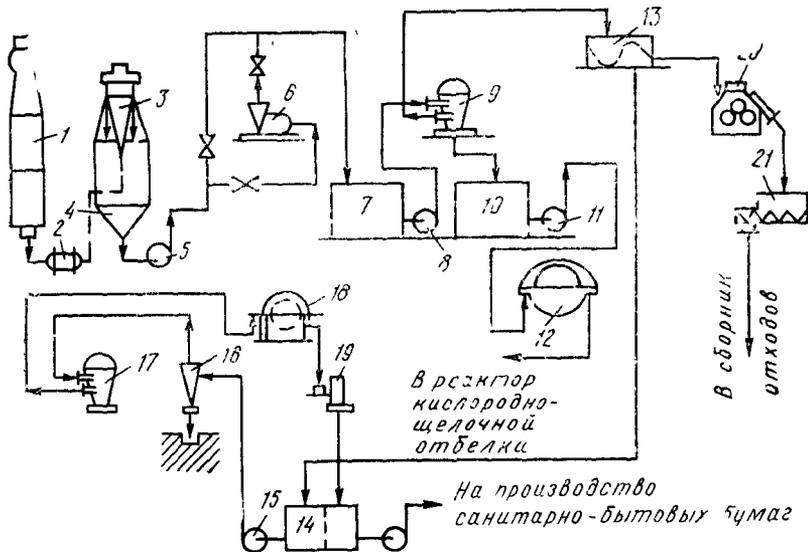


Рис 46. Схема варки, промывки и очистки жесткой сульфатной целлюлозы:

1 — бункер для щепы; 2 — пропарочная камера; 3 — питательная камера, 4 — питатель высокого давления, 5 — пропиточный резервуар; 6 — теплообменник; 7 — варочный котел; 8 — выгрузатель; 9 — дисковая мельница; 10, 11 — расширители; 12 — бассейн высокой концентрации; 13 — вакуум-сгуститель; 14 — бак оборотной воды; 15 — бак отходов сортирования; 16 — сортировка второй ступени; 17 — сортировка первой ступени; 18 — поддиффузорный бассейн; 19 — диффузор непрерывного действия; 20 — бак черного щелока



горячей промывки. Во время холодной выдувки масса со слабым щелоком проходит через дисковую мельницу для сепарирования. Выдувка производится непосредственно в диффузор непрерывного действия, где масса окончательно промывается; промытая целлюлоза спускается в поддиффузорный бассейн, откуда направляется на двухступенчатое сортирование на сортировках давления. Сортирование организовано по «безотходному» принципу: отходы сортировок второй ступени подмалываются в дисковой мельнице и вновь возвращаются на вторую ступень сортирования. Отсортированная целлюлоза с обеих ступеней сортирования смешивается и сгущается на низковакуумном фильтре и собирается в аккумулирующем бассейне высокой концентрации. Таким образом, процесс очистки в данном случае совершенно не имеет отходов — ни сучков, ни третьего сорта. Естественно, что отсортированная целлюлоза неизбежно будет иметь повышенную сорность. Поэтому применение схемы безотходного сортирования возможно лишь при выработке грубых сортов сульфатной целлюлозы, например целлюлозы для производства наружных слоев тарного картона или мешочной бумаги.

На рис. 47 [16, с. 94] показан вариант очистки сульфатной целлюлозы, предназначенной для отбелки. После варки и промывки в непрерывных котле и диффузоре типа Камюр целлюлоза собирается в поддиффузорном бассейне при концентрации около 10% и прокачивается насосом через фибриллизатор для сепарирования. Разбавленная до концентрации 2% в промежуточном бассейне масса подается насосами под давлением 0,5 МПа на сортировки давления типа юнискрин, работающие в одну ступень. Отсортированная масса из приемника направляется на вакуум-фильтр для сгущения и при концентрации около 10% перекачивается в реактор для кислородно-щелочной отбелки. На этом и заканчивается схема очистки небеленой целлюлозы. После отбелки целлюлоза подвергается дополнительному тонкому сортированию и очистке от точечного сора на центриклинерах. Отходы от сортировок юнискрин в количестве 8—10% проходят сортирование на вибрационном сучколовителе; отсортированное волокно направляется в поток целлюлозы второго сорта, из которой изготавливается оберточная бумага, а грубые отходы прессуются в прессе и собираются в сборнике, откуда возвращаются на повторную варку.

Следующим примером может явиться схема промывки и очистки гидродлизной сульфатной целлюлозы, предназначенной для отбелки на кордную целлюлозу (рис. 48). Масса из выдувного резервуара, разбавленная черным оборотным щелоком до 2%, подается на центробежные сучколовители типа Сунд-Импко. Перед сучколовителями производится дополнительное разбавление щелоком до концентрации 1—1,2%. Сучки от центробежных сучколовителей поступают на вибрационные сучколовители для отделения тонкого волокна. Прощедшая сучколовители масса проходит четырехступенчатую противоточную промывку на однозонных барабанных фультрах типа Вяртсиля, после чего промытая целлюлоза концентрацией 11—13% винтовым насосом

Рис. 47. Схема промывки и очистки сульфатной целлюлозы для отбелки: 1 — варочный котел; 2 — выгрузатель; 3 — диффузор непрерывного действия; 4 — поддиффузорный бассейн; 5, 8, 11, 15 — насосы; 6 — фибриллизатор; 7, 10 — массные бассейны; 9, 17 — сортировки юнискрин; 12 — вакуум-фильтр; 13 — вибрационный сучколовитель; 14 — бассейн для отходов; 16 — магнаклинер; 18 — сгуститель; 19 — рафинер; 20 — пресс для сучков; 21 — бункер для сучков

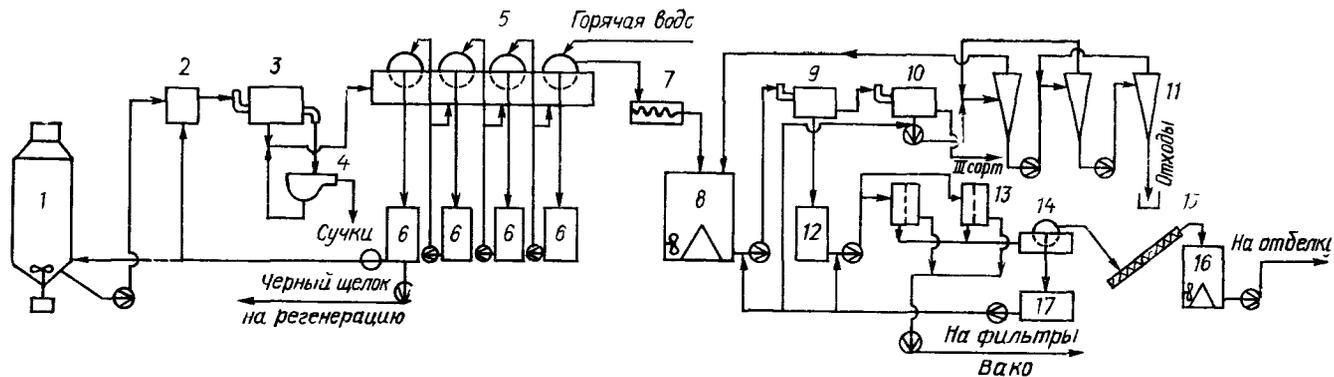


Рис. 48. Схема промывки и очистки сульфатной предгидролизной целлюлозы:

1 — выдувной резервуар; 2 — разбавительный бачок; 3 — центробежный сучколовитель, 4 — вибрационный сучколовитель; 5 — промывные барабанные фильтры; 6 — фильтральные баки; 7 — винтовой насос; 8 — бассейн промытой массы; 9 — центробежная сортировка первой ступени; 10 — центробежная сортировка второй ступени; 11 — трехступенчатая установка вихревых очистителей; 12 — бак отсортированной массы; 13 — фракционер типа Валвик; 14 — низковакуумный фильтр, 15 — массный конвейер, 16 — бассейн отсортированной массы; 17 — бак обогретой воды

транспортируется в вертикальные бассейны высокой концентрации для хранения Сучки от вибрационных сучколовителей возвращаются на повторную варку в варочные котлы картонного потока. Из бассейнов промытая и разбавленная оборотной водой до концентрации 1—1,2% масса перекачивается на тонкое сортирование, которое производится в две ступени на центробежных сортировках типа Ковен. Отсортированная масса после сортировок первой ступени при концентрации 0,5—0,7% насосами подается на фракционаторы типа Валвик для отделения мелкого волокна. Фракция длинного волокна при концентрации 0,9—1% сгущается на низковакуумном фильтре типа Линдблад до 10—12% и массным ленточным конвейером загружается в бассейны высокой концентрации, откуда идет на отбелку. Масса, отсортированная на сортировках второй ступени, пропускается через центриклинерные установки и возвращается в поток перед сортировками первой ступени. Отход сортировок второй ступени присоединяется к сучкам. Мелкое (нулевое) волокно, содержащееся в концентрации 0,2—0,25 г/дм³ в оборотной воде от фракционаторов, улавливается на фильтрах Вако и используется для выработки картона.

1.8.3. Баланс воды и волокна очистного отдела

Чтобы составить представление о потерях волокна и расходах свежей и оборотной воды в очистном отделе и установить при проектировании, в каких количествах в различных точках массного потока должна подводиться или отводиться вода или жидкая масса, необходимо рассчитать материальный баланс очистного отдела или, как его называют, баланс воды и волокна. Сделаем это на примере схемы очистки сульфитной целлюлозы, изображенной на рис. 44. Как и прочие материальные балансы целлюлозного производства, которые встречались уже в томах 1-м и 2-м «Технологии целлюлозы», баланс воды и волокна очистного отдела принято рассчитывать на 1 т воздушно-сухой целлюлозы, но не полученной после варки в котле, а отсортированной после очистки. Поскольку за исходную единицу принимается 1 т готовой отсортированной целлюлозы, находящейся в бассейне после очистки, расчет баланса воды и волокна ведут «снизу в верх», начиная его с этого бассейна отсортированной массы и постепенно поднимаясь от стадии к стадии к началу массного потока.

Примем для нашей схемы следующие исходные данные.

Концентрация волокна в массе по потоку, %:	
в бассейне промытой массы	12,0
при выкачке из бассейна	3,5
в бачке перед сучколовителями	2,0
отсортированной массы после сучколовителей	
1-й ступени	1,5
после сортировок 1-й ступени	0,7
после сортировок 2-й ступени	0,6
массы, поступающей на магнаклинер	0,47
массы, поступающей на центриклинеры	0,48
отсортированной массы после центриклинеров	0,5
сгущенной массы после вакуум-сгустителя	10,0
отходов после сортировок 2-й ступени	0,2
Концентрация волокна в оборотной воде от вакуум-сгустителя, мг/дм ³	50
Количество отходов, % от количества поступающей массы:	
от сортировок 1-й ступени	20

сучков от вибрационного сучколовителя	2,5
3-й сорт от сортировок 2-й ступени	2,0
Количество sprысковой свежей воды, дм ³ /т целлюлозы:	
на центробежных сучколовителях	2000
на сортировках 1-й ступени	5000
на вакуум-сгустителе	5000

Начинаем расчет с бассейна отсортированной целлюлозы. В бассейне находится $1000 \cdot 0,88 = 880$ кг абсолютно сухого волокна и $(880 \cdot 10) \cdot 90 = 7920$ дм³ воды.

Количество оборотной воды, отбираемой от вакуум-сгустителя, обозначим x . Тогда количество воды, поступающей с массой на сгущение, определится выражением $7920 + x - 5000$ дм³, а количество абсолютно сухого волокна в массе будет равно $880 + 0,00005x$ кг. Эти две величины можно связать через концентрацию поступающей массы:

$$\frac{880 + 0,00005x}{7920 + x - 5000} = \frac{0,5}{99,5}$$

Решив это уравнение, получим $x = 174\,840$ дм³. Следовательно, потери волокна с оборотной водой составят $0,00005 \cdot 174\,840 = 8,8$ кг.

С массой на вакуум-сгуститель должно поступать абсолютно сухого волокна $880 + 8,8 = 888,8$ кг;
 воды $7920 + 174\,840 - 5000 = 177\,760$ дм³.

Проверим концентрацию поступающей массы:
 $888,8 : (177\,760 + 889) \cdot 100 = 0,5\%$.

Потери волокна с отходами центриклинерной установки примем равными 0,1% от количества уходящей массы, т. е.

$$888,8 \cdot (0,1 : 100) = 0,9 \text{ кг.}$$

На центриклинерную установку должно поступить волокна $888,8 + 0,9 = 889,7$ кг.

$$\text{Воды } (889,7 : 0,48) \cdot 99,52 = 184\,440 \text{ дм}^3.$$

С отходами центриклинера третьей ступени в сток спускается воды $184\,440 - 177\,760 = 6680$ дм³.

Потери волокна с отходами магнаклинера примем равными 0,15% от количества уходящей массы, т. е.

$$889,7 \cdot (0,15 : 100) = 1,3 \text{ кг.}$$

На магнаклинер приходит волокна $889,7 + 1,3 = 891$ кг.

$$\text{Воды с массой на магнаклинер поступает } (891 : 0,47) \cdot 99,53 = 188\,680 \text{ дм}^3.$$

С отходами магнаклинера в сток спускается воды $188\,680 - 184\,440 = 4240$ дм³.

В мешалку перед магнаклинером возвращается масса, отсортированная на центриклинерах второй ступени. Для простоты будем считать, что она имеет ту же концентрацию, что и масса основного потока (0,47%), а количество ее примем равным 10% от общего потока.

Следовательно, с ней будет приходиться абсолютно сухого волокна $891 \cdot 0,1 = 89,1$ кг и $188\,680 \cdot 0,1 = 18\,870$ дм³ воды.

Для разбавления массы в мешалке перед магнаклинером от 0,7 до 0,47% используется оборотная вода. Обозначим ее количество x .

С отсортированной массой с сортировок первой степени должно приходиться волокна $891 - 0,00005x$ кг и $188\ 680 - x$ дм³ воды.

Свяжем эти количества через концентрацию:

$$\frac{891 - 0,00005x}{188\ 680 - x} = \frac{7}{99,3}.$$

Из этого уравнения получаем $x = 62\ 730$ дм³.

С оборотной водой приходит $0,00005 \cdot 62\ 730 = 3,1$ кг волокна, а с сортировок $891 - 3,1 = 887,9$ кг. С этой массой поступает $188\ 680 - 62\ 730 = 125\ 950$ дм³ воды.

Проверим концентрацию:

$$887,9 : (125\ 950 + 888) \cdot 100 = 0,7\%.$$

С отходами сортировок второй степени (3-й сорт) теряется 2% волокна; иными словами волокно первого сорта составляет 98% от общего количества. По пропорции находим количество третьего сорта:

$$887,9 : 98 \cdot 2,0 = 18,1 \text{ кг.}$$

С ним уходит воды

$$18,1 : 0,2 \cdot 99,8 = 9030 \text{ дм}^3.$$

Обозначим общее количество оборотной воды, используемой в сортировках на спыски и для разбавления массы, через x . С учетом 5000 дм³ свежей воды, подаваемой на спыски сортировок первой степени, получим, что на сортировки с массой после сучколовителей должно приходиться $887,9 + 18,1 - 0,00005x$ кг абсолютно сухого волокна и $125\ 950 + 9030 - 5000 - x$ дм³ воды.

Связываем эти величины через концентрацию, заданную выше:

$$\frac{887,9 + 18,1 - 0,00005x}{125\ 950 + 9030 - 5000 - x} = \frac{1,5}{98,5}.$$

Решая это уравнение, находим $x = 69\ 810$ дм³. С этой оборотной водой поступит волокна

$$0,00005 \cdot 69\ 810 = 3,5 \text{ кг.}$$

В массе, поступающей с сучколовителей, содержится $887,9 + 18,1 - 3,5 = 902,5$ кг абсолютно сухого волокна и $125\ 950 + 9030 - 5000 - 69\ 810 = 60\ 170$ дм³ воды.

Проверяем концентрацию:

$$902,5 : (60\ 170 + 903) \cdot 100 = 1,5\%.$$

В бачок перед сортировками первой степени возвращается отсортированная масса после сортировок второй степени, содержащая $20 - 2 = 18\%$ от общего количества отсортированной массы, что составляет: $(887,9 : 100) \cdot 18 = 159,8$ кг абсолютно сухого волокна. С ней приходит

$$159,8 : 0,6 \cdot 99,4 = 26\ 410 \text{ дм}^3 \text{ воды.}$$

После смешения с массой, поступающей с сучколовителей, получим $902,5 + 159,8 = 1062,3$ кг абсолютно сухого волокна и $60\ 170 + 26\ 410 = 86\ 580$ дм³ воды.

Концентрация этой массы, поступающей на сортировки первой степени, составит

$$1062,3 : (86\ 580 + 1062) \cdot 100 = 1,21\%.$$

Определим количество оборотной воды, направляемой на разбавление в сортировки первой ступени. Обозначим это количество x . В отходах сортировки первой ступени будет содержаться $1062,3 + 0,00005x - 887,9$ кг абсолютно сухого волокна и $86\ 580 + 5000 + x - 125\ 950$ дм³ воды.

Примем концентрацию отходов равной 1%. Тогда

$$\frac{1062,3 + 0,00005x - 887,9}{86\ 580 + 50\ 000 + x - 125\ 950} = \frac{1}{99}.$$

Решая уравнение, получаем $x = 51180$ дм³. В этой оборотной воде содержится волокна

$$0,00005 \cdot 51\ 180 = 2,6 \text{ кг.}$$

В отходах сортировок первой ступени будет содержаться $1062,3 + 2,6 - 887,9 = 177$ кг абсолютно сухого волокна и $86\ 580 + 5000 + 51\ 180 - 125\ 950 = 16\ 810$ дм³ воды.

Проверим концентрацию:

$$177,0 : (16\ 810 + 177) \cdot 100 = 1\%.$$

На вторичные сортировки по разности на разбавление поступит $69\ 810 - 51\ 180 = 18\ 630$ дм³ оборотной воды. С ней приходит $0,00005 \cdot 18\ 630 = 0,9$ кг волокна.

Итого на вторичные сортировки приходит $177 + 0,9 = 177,9$ кг волокна.

С отсортированной массой и отходами (третьим сортом) уходит

$$159,8 + 18,1 = 177,9 \text{ кг волокна (проверка).}$$

Итого на вторичные сортировки приходит воды

$$16\ 810 + 18\ 630 = 35\ 440 \text{ дм}^3.$$

С отсортированной массой и отходами уходит воды

$$26\ 410 + 9030 = 35\ 440 \text{ дм}^3.$$

Поскольку приход и расход волокна и воды совпадают, следовательно, расчет по сортировкам сделан правильно.

Количество сучков, отделяемых на вибрационном сучколовителе, равно 2,5% от отсортированной на сучколовителях массы, что составит $902,5 \cdot 0,025 = 22,5$ кг абсолютно сухого волокна. Примем, что с сучколовителей первой ступени с сучками уходит вдвое большее количество хорошего волокна, т. е. 45 кг. Это волокно полностью отделяется на вибрационном сучколовителе и возвращается в бассейн промытой массы.

Всего из сучколовителя первой ступени с отходами уходит $22,5 + 45 = 67,5$ кг волокна. Примем, что их концентрация составляет 3%, т. е. с ними уходит $67,5 : 3 \cdot 97 = 2180$ дм³ воды.

Обозначим через x количество разбавляющей оборотной воды, подаваемой на сучколовитель первой ступени. Тогда на сучколовитель с массой должно поступать

$$902,5 + 67,5 - 0,00005x \text{ кг абсолютно сухого волокна и}$$

$$60\ 170 - 2000 - x + 2180 \text{ дм}^3 \text{ воды.}$$

Связываем эти цифры через концентрацию:

$$\frac{902,5 + 67,5 - 0,00005x}{60\ 170 - 2000 - x + 2180} = \frac{2}{98}.$$

Из этого выражения находим $x = 11\ 880$ дм³.

С оборотной водой приходит волокно в количестве $0,00005 \cdot 11\ 880 = 0,6$ кг.

В массе, приходящей на сучколовители, содержится
 $902,5 + 67,5 - 0,6 = 969,4$ кг абсолютно сухого волокна и
 $60\ 170 - 2000 - 11\ 880 + 2180 = 48\ 470$ дм³ воды.

Проверяем концентрацию
 $969,4 : (48\ 470 + 969) \cdot 100 = 2\%$.

Принимаем, что после вибрационного сучколовителя отсортированная масса уходит в бассейн концентрацией 1%, а сучки концентрацией 2% и что на вибрационный сучколовитель подается только свежая вода на спрыски.

С отсортированной массой поступает
 $(45:1) \cdot 99 = 4450$ дм³ воды с сучками
 $(22,5:2) \cdot 98 = 1100$ дм³.

На спрыски необходимо добавить свежей воды
 $4450 + 1100 - 2180 = 3370$ дм³.

Рассчитаем количество оборотной воды, добавляемой в бачок перед сучколовителями. Обозначим ее количество через x . Тогда с массой в бачок должно приходиться

$969,4 - 0,00005x$ кг абсолютно сухого волокна и
 $48\ 470 - x$ дм³ воды.

Связываем эти две цифры через концентрацию:

$$\frac{969,4 - 0,00005x}{48\ 470 - x} = \frac{3}{97}$$

Отсюда находим $x = 17\ 180$ дм³. В этой воде находится $0,00005 \cdot 17\ 180 = 0,9$ кг волокна.

В массе, поступающей в разбавительный бачок, содержится $969,4 - 0,9 = 968,5$ кг волокна и $48\ 470 - 17\ 180 = 31\ 290$ дм³ воды. Ее концентрация составляет (проверка)

$968,5 : (31\ 290 + 969) \cdot 100 = 3\%$.

Подсчитаем, сколько оборотной воды от вакуум-сгустителей мы уже использовали в нашем расчете для разбавления массы перед магнаклинером, в сортировках, сучколовителях и разбавительных бачках. Общее количество использованной оборотной воды на эти цели составило

$62\ 730 + 69\ 810 + 11\ 880 + 17\ 180 = 161\ 600$ дм³.

Получено же от вакуум-сгустителей $174\ 840$ дм³ оборотной воды. Принимая во внимание, что продукцией является обычная небеленая сульфитная целлюлоза, можно запроектировать 100%-ное использование оборотной воды от сгустителей. Тогда для разбавления массы в нижнем конусе бассейна высокой концентрации для промывки целлюлозы остается $174\ 840 - 161\ 600 = 13\ 240$ дм³ оборотной воды, а волокна в ней $0,00005 \cdot 13\ 240 = 0,7$ кг. Принимая во внимание возврат в этот бассейн отсортированной массы с вибрационного сучколовителя, определим, сколько свежей воды понадобится добавить на разбавление массы от 12 до 3%. Обозначим количество недостающей свежей воды через x . Тогда с массой, приходящей в буферный бассейн с промывных фильтров, должно поступать

$968,5 - 0,7 - 45$ кг абсолютно сухого волокна и
 $31\ 290 - 13\ 240 - x - 4450$ дм³ воды.

Свяжем эти выражения через концентрацию

$$\frac{938,5 - 0,7 - 45}{31\ 290 - 13\ 240 - x - 4450} = \frac{12}{88}$$

Решая это уравнение, находим $x=6830$ дм³. Получаем, что в массе, приходящей в бассейн с промывных фильтров, на 1 т воздушно-сухой отсортированной целлюлозы содержится

968,5—0,7—45=922,8 кг абсолютно сухого волокна и

31 290—13 240—6820—4450=6070 дм³ воды.

Концентрация (проверка)

922,8:(6770+923)·100=12%

Таблица 5

Стадия процесса	Приход волокна, кг			Расход волокна, кг				
	с массой	с оборотной водой	итого	с массой	с оборотной водой	со сточной водой	с отходами	итого
Масный бассейн промывного отдела	922,8	0,7	923,5	—	—	—	—	—
Разавительный ба- чок	—	0,9	0,9	—	—	—	—	—
Сучколовители	—	0,6	0,6	—	—	—	22,5	22,5
Со тировки 1-й сту- пени	—	2,6	2,6	—	—	—	—	—
Со тировки 2-й сту- пени	—	0,9	0,9	—	—	—	18,1	18,1
Разбавительная ме- шалка по ед магна- клине, ом	—	3,1	3,1	—	—	—	—	—
Магнаклинер	—	—	—	—	—	1,3	—	1,3
Цент, иклинеры	—	—	—	—	—	0,9	—	0,9
Вакуум-сгустители	—	—	—	—	8,8	—	—	8,8
Масный бассейн о- чистного отдела	—	—	—	880,0	—	—	—	880,0
	922,8	8,8	931,6	880,0	8,8	2,2	40,6	931,6

Общие потери волокна в очистном отделе с сучками, третьим сор- том и отходами магнаклинера и центриклинеров составляют 22,5+18,1+1,3+ +0,9=42,8 кг. За вычетом всех отходов в отсортированной массе после очист- ного отдела должно содержаться 922,8—42,8=880 кг абсолютно сухого волок- на, что и должно было получиться. Следовательно, расчеты по балансу во- локна сделаны правильно.

Общие потери волокна по очистному отделу по отношению к целлюлозе после промывки равны

42,8:922,8·100=4,6%.

Общий расход свежей воды по очистному отделу на сучколови-

телях, сортировках и вакуум-сгустителях составляет $2000 + 3370 + 5000 + 5000 = 15370$ дм³ на 1 т целлюлозы, и, кроме того, 6830 дм³ свежей воды затрачивается на разбавление массы в мешальном бассейне промывного отдела.

С сучками, третьим сортом и отходами магнаклинера и центриклинеров уходит $1100 + 9030 + 4240 + 6680 = 21050$ дм³ воды. Из них в сток спускается вода с отходами магнаклинера и центриклинеров в количестве $4240 + 6680 = 10290$ дм³ на 1 т целлюлозы.

Результаты расчета баланса воды и волокна для нашего примера показаны в сводных табл. 5 и 6.

Все цифры в таблицах указаны в расчете на 1 т воздушно-сухой отсортированной целлюлозы. С целью сокращения расхода свежей воды и количества стоков в нашем примере принято 100%-ное использование оборотной

Таблица 6

Стадия процесса	Приход в ды, м ³				Расход воды, м ³				
	с массой	свежей	оборотной	итого	с массой	оборотной	сточной	с токами	итого
Массный бассейн промывного отдела	6,77	3,83	13,24	26,84	—	—	—	—	—
Разбавительный бачок	—	—	17,18	17,18	—	—	—	—	—
Сучколовители 1-й ступени	—	2,0	11,88	13,88	—	—	—	—	—
Сучколовители 2-й ступени	—	3,37	—	3,37	—	—	—	1,10	1,10
Сортировки 1-й ступени	—	5,0	51,18	56,18	—	—	—	—	—
Сортировки 2-й ступени	—	—	18,63	18,63	—	—	—	9,03	9,03
Разбавительная мешалка перед магнаклинером	—	—	62,73	62,73	—	—	—	—	—
Магнаклинер	—	—	—	—	—	—	4,24	—	4,24
Центриклинеры	—	—	—	—	—	—	6,68	—	6,68
Вакуум-сгустители	—	5,0	—	5,0	—	174,84	—	—	174,84
Массный бассейн очистного отдела	—	—	—	—	7,92	—	—	—	7,92
	6,77	22,2	174,84	203,81	7,92	174,84	10,92	10,13	203,81

воды вакуум-сгустителей, что приближает предприятие к работе по замкнутому циклу. При этом возникает некоторая опасность накопления в оборотных водах нежелательных загрязнений, прежде всего смолы и мелкого волокна, но при выработке обычных видов сульфитной целлюлозы это обстоятельство не должно вызвать больших затруднений.

1.8.4. Производственно-технические показатели очистного отдела

К числу важнейших производственно-технических и технико-экономических показателей, характеризующих работу очистного отдела, относятся потери волокна с отходами и сточными водами, расход свежей и оборотной воды, степень повторного использования оборотных вод, удельный расход электроэнергии.

Количество сучков (отходов сучколовителей) и третьего сорта (отходов тонких сортировок), как указывалось выше, зависит от очень многих факторов, среди которых важную роль играют качество щепы, порода древесины, степень провара, способ и режим варки и ряд других. Имеющиеся на этот счет нормы про-

Таблица 7

Способ варки	Порода древесины	Вид целлюлозы	Количество отходов, % от целлюлозы после варки		
			Сучки и непровар	Отход сортировок	Мелкое волокно
Сульфитный	Ель	Жесткая	3,0—4,0	2,0—3,0	—
	То же	Для отбелки	2,0—3,0	1,5—2,5	—
	"	Вискозная	1,5—2,0	1,0—2,0	2,5—3,5
Бисульфитный	Ель	Для отбелки	1,5—2,5	1,5—2,5	—
Сульфатный	Сосна	Для мешков	2,5—3,5	2,5—3,5	—
	Сосна, ель	Для изоляционных оуаг	2,0—3,0	1,5—2,5	—
	То же	Для отбелки	1,5—2,0	1,0—2,0	—
	Береза, осина	То же	1,0—1,5	1,0—1,5	—
	Сосна	Педгидролизная	1,0—2,0	1,0—2,0	3,0—4,0

ектных организаций учитывают все эти обстоятельства лишь в небольшой степени, а практические данные и наблюдения весьма скудны. Очень приблизительно при переработке балансовой щепы нормального качества для предварительных расчетов можно принимать количество сучков и отходов сортировок, указанное в табл. 7. При предварительном сепарировании массы перед очисткой часть сучков неизбежно превращается в костру, т. е. в этом случае следует соответственно уменьшать указанное в таблице количество сучков и увеличивать за этот счет количество

отходов сортировок. Полное сепарирование всей массы в фибриллизаторах или в дисковых или цилиндрических мельницах целлюлозы превращает весь непровар и сучки в третий сорт. А при применении безотходного сортирования на сульфатцеллюлозных предприятиях исчезают из баланса волокна все отходы — и непровар и отход сортировок, так как в результате повторного размола они переводятся в отсортированную массу.

Отделение мелкого волокна при производстве целлюлозы для химической переработки может быть произведено в различном количестве в зависимости от конкретных обстоятельств. В табл. 7 проставлены более или менее средние цифры, характерные для заводской практики. Безвозвратный промой волокна в очистном отделе имеет место в случае с отходами центриклинеров, а также при неполном использовании оборотной воды сгустителей и вакуум-фильтров. Нормами Гипробума допускается промой волокна около 0,5% от выхода целлюлозы из котла, но, разумеется, следует стремиться уменьшать его и до более низких цифр прежде всего путем повышения степени использования оборотной воды вплоть до 100%. Одновременно это приводит и к существенному сокращению расхода свежей воды. Достижение удельного расхода свежей воды порядка 15—25 м³/т целлюлозы при выработке обычных видов целлюлоз для бумажного производства и для отбелки — вполне реальная задача. Расход воды резко повышается при обессмоливании целлюлозы путем отделения мелкого волокна — в случае производства целлюлоз для химической переработки. Если воду, сопровождающую отделяемую мелочь, не использовать вторично, расход свежей воды может достичь 200—250 м³/т целлюлозы. За счет ее перекачки одновременно повышается и расход энергии. Поэтому обязательным надо считать улавливание отделяемой мелочи в других производствах (картона, оберточной бумаги) и возврат осветленной воды в очистной отделе.

О расходе электроэнергии говорилось при рассмотрении работы отдельных аппаратов, служащих для очистки целлюлозы. Желательным можно считать достижение следующих норм расхода электроэнергии, кВт·ч/т целлюлозы: сучколовители 10, сортировки 30, центриклинеры 40, сгущение 5, переработка отходов и прочее 20, всего 100—110 (без насосов).

1.8.5. Производственный контроль и обслуживание в очистном отделе

Как указывалось, нормальная работа оборудования очистного отдела зависит главным образом от равномерности массового потока и постоянства его концентрации. Поэтому совершенно обязательно, чтобы схема автоматического контроля включала регуляторы концентрации массы в нескольких точках потока и измерители количества жидкой массы. Необходимо непрерывно контролировать расходы свежей и оборотной воды, нагрузку отдельных аппаратов, давление в массопроводах перед центриклинерами и напор-

ными сортировками, расход электроэнергии. Схема автоматического контроля и регулирования в очистном отделе должна предусматривать все необходимые приборы и регуляторы для выполнения всех этих функций. Контроль с помощью автоматических приборов дополняется систематическим лабораторным контролем за концентрацией массных потоков, концентрацией волокна в оборотных и сточных водах, определением сорности и иногда смолистости целлюлозы и некоторыми другими анализами.

Основной обязанностью обслуживающего персонала является визуальное наблюдение за поступлением массы на сепараторы, сучколовители, сортировки и другие аппараты, а также за ее разбавлением в отдельных точках потока. Необходимо достаточно часто отбирать пробы массы в различных точках и рассматривать их в мерном цилиндре, на синем стекле или в виде тонкой отливки на сетке небольшой формочки. При такого рода наблюдениях легко установить нарушение режима, вызванное неправильным распределением или ненадлежащим разбавлением массы, засорением sprысков, засмолением или забиванием сит сортировок и сеток сгустителей, повреждением их, случайным загрязнением массы и т. п.

Следует особо упомянуть, что очень важное значение имеет поддержание надлежащей чистоты в помещениях очистного отдела. Все аппараты, желоба, трубопроводы следует периодически очищать от скопленной грязи, слизи, смолы, пены и т. д. В строгой чистоте и готовности надо содержать запасные аппараты и емкости на случай необходимости их быстрого включения в работу. Необходимо помнить, что даже небольшое количество постороннего сора распределяясь в большом объеме массы, может испортить целую партию целлюлозы. Особый случай представляет собой появление грибных образований при переработке сульфитной или бисульфитной целлюлозы, полученной варком с кислотой на аммониевом основании. Для борьбы с этим явлением задают в поток массы небольшое количество ртутных солей.

Обычно очистной отдел обслуживает бригада рабочих из 2—3 человек под руководством старшего очистника или бригадира 4—5-го разряда. Старший очистник организует работу бригады и полностью отвечает за соблюдение нормального технологического режима в отделе.

19. ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ОЧИСТНОГО ОТДЕЛА

1.9.1. Размол сучков

На сульфитцеллюлозных заводах отходы очистного отдела обязательно подвергаются переработке, и полученная при этом сучковая масса передается на бумажную или картонную фабрику для выработки из нее оберточной бумаги или картона. На сульфатцеллюлозных предприятиях сучки чаще всего, в особенности если сучколовители работают на непромытой массе, возвращаются в варочные котлы для повторной варки. Иногда так же поступают и с третьим сортом — отходом сортировок. Однако существуют сульфатцеллюлозные заводы, где отходы очистного отдела перерабатываются на обертку и картон таким же образом, как и на сульфитных предприятиях.

Первой операцией в схеме переработки отходов является раз-

мол сучков и непровара с целью превращения их в волокнистую массу. Для этого пригодны размалывающие аппараты, оказывающие преимущественно раздавливающее действие. Достаточно современным аппаратом для размола сучков можно считать молотковую мельницу, устройство которой изображено на рис. 49. Молотковая мельница представляет собой корыто, верхняя часть которого наращена и представляет собой загрузочную камеру, а нижняя выполнена в виде полукруглого сита с отверстиями диаметром от 10 до 20 мм. Стенки верхней камеры чугунные, защищены съемными плитами из нержавеющей стали. Внутри корыта вращается ротор, имеющий непосредственный привод от электродвигателя. На роторе насажены диски с шарнирно подве-

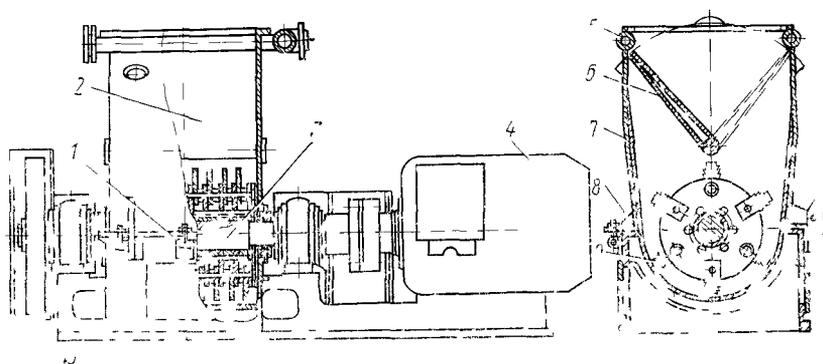


Рис 49 Молотковая мельница

1 — станина, 2 — загрузочная камера; 3 — ротор, 4 — электродвигатель; 5 — спрыск (заслонка) 7 — отбойная плита, 8 — сито, 9 — молоток (била), 10 — маховик

шенными между ними стальными билами (молотками) по тому же принципу, как это делается у дезинтеграторов для щепы. Для усиления инерции вращения ротора на холостой конец вала насажен массивный маховик. Сучки загружаются через воронку с откидной заслонкой, над которой установлен спрыск, куда подается обратная или свежая вода. Концентрация сучковой массы при размоле составляет около 10%. Попавшие под действие молотков сучки измельчаются под их ударами и за счет ударов о стенки корпуса раздавливаются и истираются на сите. Под ситом расположена приемная камера, с торцов которой полученная сучковая масса выводится из мельницы. Советским машиностроением выпускаются молотковые мельницы суточной производительностью от 5 до 20 т сучковой массы с диаметром ротора 600 мм и электродвигателя мощностью от 75 до 200 кВт, с частотой вращения 1500 мин⁻¹. расход электроэнергии составляет 200—250 кВт·ч/т воздушно-сучкой сучковой массы.

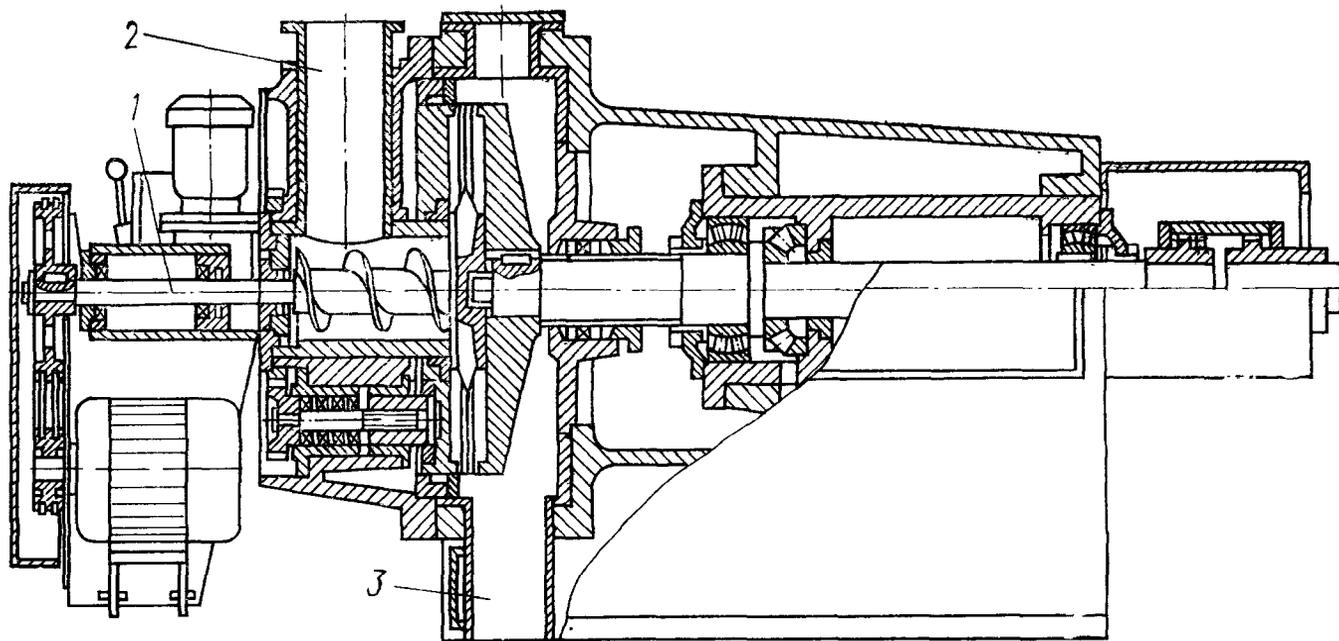


Рис 50 Однодисковая мельница с винтовым питателем:
1 — питатель 2 — загрузочная горловина, 3 — выход размолотой массы

Некоторое применение для размола или, точнее, раздавливания сучков получили прессы различных конструкций — двухвальцовые и трехвальцовые. На американских предприятиях иногда используют фибриллизаторы, на скандинавских — фротапальперы.

Наиболее широко для размола сучков используются дисковые мельницы различной конструкции, частично описанные в главе 9 как применяемые для горячего размола полуцеллюлозы и целлюлозы высокого выхода. Размол сучков ведется при повышенной концентрации массы (8—10%) чаще всего в однодисковых мельницах открытого типа. Для примера на рис. 50 показана мельница такого типа с винтовым питателем отечественного изготовления. Удельный расход электроэнергии составляет 150—200 кВт·ч/т сучковой массы.

1.9.2. Переработка отходов сортирования

Костра и крупный волокнистый сор, образующие отходы тонкого сортирования, при их использовании для выработки оберточной бумаги или картона также требуют предварительного размола на мельницах или рафинерах. Обычно третий сорт перед размолем объединяют с уже прошедшей предварительный размол сучковой массой, которая таким образом проходит две ступени размола. Вторая ступень размола совместно с отходами сортировок может проводиться практически в любой размольной аппаратуре, используемой для массного размола в бумажном и картонном производстве [21, с. 50]. Применяют конические мельницы, рафинеры с металлическими дисками, однодисковые, сдвоенные и двухдисковые мельницы закрытого типа с различным профилем дисков. Размол, как правило, ведется при низкой концентрации массы (2,5—3,5%) и небольшом удельном давлении; степень помола массы не превышает 20° ШР. После размола масса разбавляется оборотной водой и пропускается через центробежные сортировки, причем задержанные на сортировках отходы возвращаются на повторный размол. Сортирование ведут в одну ступень, и диаметр отверстий сит делается увеличенным по сравнению с ситами для нормальной массы (3—3,2 мм). Двухступенчатый размол отходов очистного отдела обеспечивает достаточно высокие показатели механической прочности получаемой массы, но высокая сорность ее ограничивает возможность использования сучковой массы такими видами бумаги и картона, для которых сорность не нормируется или допускается достаточно высокая.

1.9.3. Улавливание волокна из избыточных вод очистного отдела

В тех случаях, когда оборотная вода сгустителей и вакуум-фильтров в очистном отделе используется не полностью, а также при наличии смолоотделителей в очистном отделе образуется избыток волокносодержащих вод, который подлежит обязательной очистке перед спуском в сток или возвратом в производство (вода от смолоотделителей).

В бумажном производстве для улавливания волокна из сбросных вод применяют три метода: осаждение, флотацию

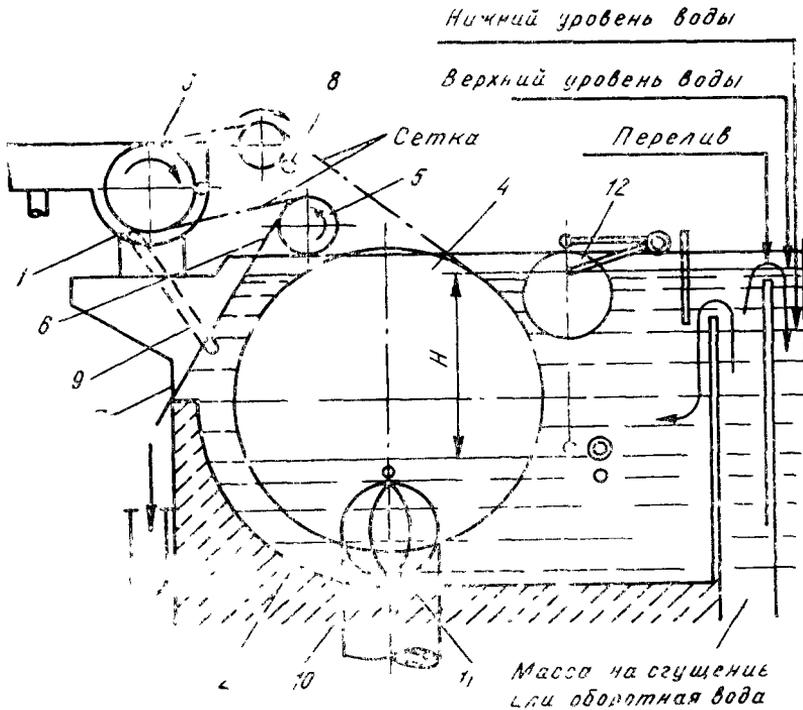


Рис 51 Барабанный фильтр типа Вако для улавливания волокна

и фильтрацию [21, с. 324]. В целлюлозном производстве практически оказался наиболее удобным и стал типовым лишь метод фильтрации на барабанных фильтрах. Проверка применения вакуум-фильтров подтвердила, что они работают с большой производительностью и обеспечивают вполне удовлетворительную степень улавливания волокна. Для успешной работы барабанного фильтра весьма существенное значение имеет наличие в фильтруе-

мой воде длинного волокна. Это волокно образует основную решетку фильтрующего слоя, предохраняющую сетку барабана от забивания мелким волокном, смолой и слизью. Поэтому целесообразно добавлять крупноволокнистую массу в сточную воду перед ее подачей на фильтр. При содержании волокна в сточной воде менее 80 мг/дм^3 это считается обязательным.

Устройство некоторых типов фильтров позволяет отбирать в виде первого фильтрата более богатую волокном воду, которую можно вернуть на фильтр, присоединив к общему потоку поступающей на фильтрацию воды. Такая схема работы может значительно повысить эффективность улавливания мелкого волокна [11, с. 569]. Типовой конструкцией фильтра для улавливания мелкого волокна из сточных вод является барабанный фильтр типа Вако, в котором осуществлен принцип улавливания мелкого волокна слоем длиноволокнистой массы, созданным на сетке в другой ванне.

Фильтр типа Вако (рис. 51) состоит из двух ванн — малой 1 и большой 2. В малой ванне вращается малый барабан 3, в большой — барабан 4, причем оба барабана охватываются одной бесконечной сеткой. В малую ванну подается небольшое количество длиноволокнистой массы с таким расчетом, чтобы на сетке образовался отфильтрованный слой массой около $25\text{--}30 \text{ г/м}^2$ поверхности. Этот слой уносится сеткой в ванну большого барабана, куда поступает сточная или оборотная вода, содержащая мелкое волокно. Под действием разности уровней жидкости в ванне и внутри барабана происходит фильтрация воды сквозь барабан, причем мелкое волокно задерживается слоем длиноволокнистой массы, находящимся на сетке. Отфильтрованный слой массы при концентрации $7\text{--}8\%$ переносится сеткой на съемный валик 5, снимается с него шабером 6 и по наклонной плоскости 7 сбрасывается в приемный желоб. Если над съемным валиком установить дополнительный прессующий вал, концентрацию сгущенной массы можно довести до $14\text{--}16\%$. После съема массы сетка сбегает с большого барабана, промывается водяным sprysком 8 и возвращается в ванну малого барабана. Осветленная вода изнутри малого барабана сливается по трубе 9 в ванну большого барабана, а вода изнутри большого барабана выводится по сливной трубе 10, снабженной регулирующим вентилем 11, управляемым поплавковым регулятором 12. Типовые фильтры Вако строятся с большим барабаном диаметром 2 м и рабочей шириной его от 1 до 4 м; диаметр малого барабана составляет 400 мм. Скорость движения сетки может регулироваться в пределах от 2 до 15 м/мин.

Производительность фильтра на сточной воде целлюлозных заводов составляет $3\text{--}5 \text{ м}^3$ воды в минуту на 1 м рабочей ширины барабана. Степень улавливания мелкого волокна колеблется примерно от 85 до 97%. В качестве длиноволокнистой массы для создания фильтрующего слоя может с успехом использоваться сучковая целлюлоза.

1.9.4. Общая схема переработки отходов

Из изложенного ясны основные принципы построения общей технологической схемы переработки отходов очистного отдела в сучковую массу, служащую полуфабрикатом бумажного или картонного производства.

Примером такой схемы для отходов очистного отдела сульфитцеллюлозного завода может служить схема, показанная выше в нижней части рис. 44. Сучки от вибрационных сучколовителей, хорошо отмые от пригодного волокна, поступают на первую ступень размола в дисковую мельницу, после чего сучковая масса спускается в общий сборник, куда направляются также отходы от тонких сортировок, отходы от сортирования беленой целлюлозы и отход от центриклинеров третьей ступени. Использование для переработки отходов от центриклинеров далеко не всегда может быть рекомендовано, так

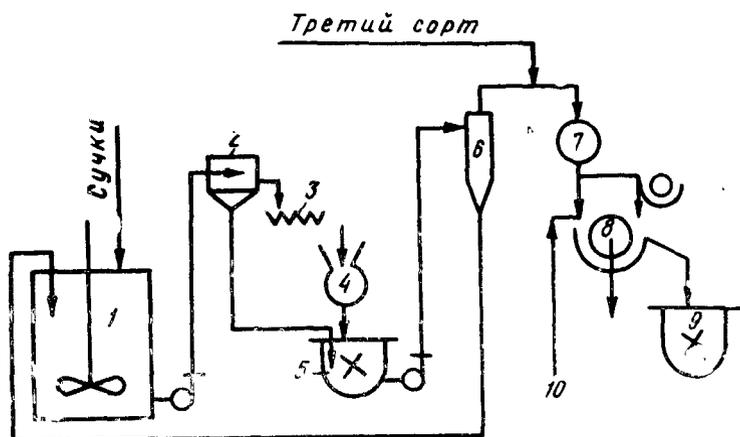


Рис. 52. Схема переработки отходов очистного отдела сульфитцеллюлозного завода:

1 — мешалка; 2 — обезвоживающий барабан; 3 — загрузочный винтовой конвейер; 4 — дисковая мельница; 5, 9 — мешальные бассейны; 6 — центриклинер; 7 — центробежная сортировка; 8 — фильтр типа Вако; 10 — подвод волоконсодержащих сточных вод

как они содержат много минеральных загрязнений. В данном примере это допущено потому, что перед центриклинерами стоит магнаклинер, улавливающий наиболее крупные минеральные и другие тяжелые примеси. Из сборника сучковая масса, смешанная с другими отходами, при концентрации 2—3% насосом подается на коническую мельницу для дополнительного размола. Окончательно размолотая сучковатая масса разбавляется в бачке оборотной водой до концентрации 1—1,5% и направляется на открытую центробежную сортировку типа СЦ или Ковен. Отход с сортировки возвращается в сборник отходов и поступает на вторичный размол в мельницу, а отсортированная масса сгущается на вакуум-сгустителе, собирается в бассейне и от-

завивается на бумажную фабрику. На sprыски сгустителя и частично сортировки используется небольшое количество свежей воды, на разбавление в сортировке — оборотная вода.

На рис. 52 представлена схема переработки с одноступенчатым размером сучков в дисковой мельнице. Отходы сортировок здесь не подвергаются размолу, а поступают прямо на центробежную сортировку, отходы которой возвращаются на размол в дисковую мельницу. Перед сортировкой установлены центрифуги для отделения минеральных загрязнений и крупного сора, также возвращаемого на повторный размол. Отсортированная сучковая масса сгущается на фильтре типа Вако, на который поступает избыток оборотной и сточной воды из очистного отдела для улавливания мелкого волокна. Осветленная вода с фильтра возвращается в очистной отдел для замены свежей воды. Сгущенная масса собирается в мешальном бассейне и направляется по назначению.

В сульфатцеллюлозном производстве отходы очистного отдела, как указывалось, подвергаются переработке значительно реже, чем на сульфитцеллюлозных заводах, а в ряде случаев эти отходы вообще отсутствуют. Если на выдувных линиях установлены дисковые мельницы или фибрилляторы, то сучки и невпар от отсутствуют. Если добавок применяется система безотходного сортирования, тогда отсутствуют и отходы сортировок, так как они возвращаются в бассейны несортированной массы. На вышеприведенной схеме очистного отдела, выпускающего сульфатную целлюлозу для отбелки (см. рис. 47), подвергаются переработке отходы сортировок типа юнскрин. Предварительно они проходят сортирование на вибрационных сучколовителях, причем отделенные здесь сучки (а вернее, крупная костра) отправляются на повторную варку, а мелкая костра, прошедшая через вибрационные сита, пускается в бассейн, разбавляется оборотной водой и пропускается через центрифуги и сортировку юнскрин, после чего отсортированная фракция сгущается на сгустителе и проходит размол на дисковой мельнице. Размолотая масса перекачивается на бумажную фабрику и используется для выработки оберточной бумаги.

Приведенных примеров достаточно, чтобы показать, каким образом перерабатываются отходы очистного отдела. Расход свежей воды ограничивается небольшим ее количеством, подаваемым на sprыски сортировок и сгустителей. При наличии фильтров Вако ее можно заменить осветленной водой фильтров. Удельный расход электроэнергии по отделу переработки отходов изменяется в широких пределах в зависимости от типа размольной аппаратуры. Примерно можно считать, что для схемы с дисковыми мельницами он составляет от 200 до 300 кВт·ч/т сучковой массы. По нормам Гипробума [7, с. 63], расход энергии на переработку отходов принимается от 15 до 20 кВт·ч/т целлюлозы первого сорта. Если общее количество отходов принять равным 5%¹ то отношению к массе первого сорта, то в пересчете это составит 300—400 кВт·ч/т отходов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ И РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 *Бендришев А. А.* Исследование работы сортировок для древесной массы с целью типизации их//Материалы ЦНИИБ, 1932. — Вып. 3. — С. 134—151.
- 2 *Ванчаков В. М., Добровольский П. П.* Новые конструкции вибрационных сортировок//Бумагоделательное машиностроение: Сб. ст.—1966.—Вып 14 — С. 25—31.
- 3 *Вьюков Б. Е., Журавлев А. М.* О сортировании щепы//Бумажная промышленность, 1982. — № 1. — С. 12—15.
- 4 *Вьюков Б. Е., Золочевская Н. В., Щадилов Е. В.* и др. Путь экономии древесного сырья//Бумажная промышленность, 1987. — № 2. — С. 15—16.
- 5 *Галева Н. А.* Производство полуцеллюлозы и целлюлозы высокого выхода. — 2-е изд. — М.: Лесная промышленность, 1970. — 318 с.
- 6 *Жудро С. Г.* Технологическое проектирование целлюлозно-бумажных предприятий. — 2-е изд. — М.: Лесная промышленность, 1970. — 224 с.
- 7 *Жудро С. Г.* Проектирование целлюлозно-бумажных предприятий. — 2-е изд. — М.: Лесная промышленность, 1981. — 304 с.
- 8 *Кугушев И. Д., Смирнов К. А.* Сортирование бумажной массы. — М.: Лесная промышленность, 1971. — 200 с.
- 9 *Лендьял П., Морвац Ш.* Химия и технология целлюлозного производства: Перевод с немецкого. — М.: Лесная промышленность, 1978. — 544 с.
- 10 *Непенин Н. Н.* Промывка и сортирование целлюлозы. — М.: ВНИИТО бумажников, 1939. — 36 с.
- 11 *Непенин Н. Н.* Технология целлюлозы. Т. 1: Производство сульфитной целлюлозы. — М.—Л.: Гослесбумиздат, 1956. — 748 с.
- 12 *Непенин Ю. Н.* Технология целлюлозы. Т. 2: Производство сульфатной целлюлозы. — М.: Гослесбумиздат, 1963. — 936 с.
- 13 *Оборудование целлюлозно-бумажного производства: В 2-х т./Под ред В. В. Чичаева. Т. 1: Оборудование для производства волокнистых полуфабрикатов/В. В. Чичаев и др. — М.: Лесная промышленность, 1981. — 368 с.*
- 14 *Пелевин Ю. А.* Промывка, очистка, отбелка и сушка сульфитной целлюлозы: Учебное пособие/ЛТИ ЦБП. — Л.: ЛТА, 1979. — 116 с.
- 15 *Потапов В. С., Шамко В. Е., Черепанов В. Н.* Пособие целлюлознику. — М.: Лесная промышленность, 1969. — 374 с.
- 16 *Потапов В. С., Шамко В. Е.* Промывка и сортирование целлюлозы — 2-е изд. — М.: Лесная промышленность, 1975. — 112 с.
- 17 *Прокишин Г. Ф.* Основы теории процессов и технология сортирования и очистки волокнистых суспензий в целлюлозно-бумажном производстве: Учебное пособие. — Л.: ЛТА, 1980. — 72 с.
- 18 *Соколов Б. Н., Пономарева А. С., Сапронова А. Ф.* Работа конических вихревых очистителей при выработке небеленой целлюлозы//Бумажная промышленность, 1958. — № 5. — С. 18—19.
- 19 *Тордуа Г. А.* Исследование отдельных факторов, влияющих на истечение воды и беленой сульфитной целлюлозной массы через сито с круглыми отверстиями//Материалы ЛТИ ЦБП. — 1958. — Вып. 5—6. — С. 217—228.
- 20 *Тумбин П. А.* Обессмоливание сульфитной целлюлозы: Автореф. дис. канд. техн. наук/ЛТА им. С. М. Кирова. — Л., 1963.
- 21 *Фляте Д. М.* Технология бумаги. — М.: Лесная промышленность, 1988. — 440 с.
- 22 *Assarsson A., Lindahl A., Lindqvist B., Ostman H.* A new pulp deresination method//Pulp and Paper Canada. — 1982. — Vol. 83. — № 2. — P. T46—T51.
- 23 *Bergman T.* Sämre råvara—bättre massa: smart renseri löser svår ekvation//Svensk Papperstidning. — 1984. — Vol. 87. — № 6. — P. 22—31.
- 24 *Fisher R.* Optimization of a screening and cleaning system//Pulp and Paper Magazine of Canada. — 1972. — Vol. 73. — № 5. — P. 75—77.
- 25 *Güllichsen J., Greenwood B., Harkonen E., Ferrittus O., Goran F.* Medium consistency technology: the MC—screen//Tappi Journal. — 1985. — Vol. 68. — № 11. — P. 54.—58.

26. *Laru D.* Double effect of the amelioration of the Cowan screens for chemical pulp//Tappi. — 1961. — Vol. 44. — № 7. — P. 188a—191a.
27. *Mac Donald R. G., Franklin F. N.* Pulp and paper manufacture. — 2nd ed — Vol. 1: The pulping of wood. — New York: Mc—Graw—Hill, 1969. — 769 p.
28. *Maurer A.* Neuentwicklungen in der Mittelkonsistenz (MC) — Technologie/Zellstoff und Papier. — 1988. Bd. 37. — H. 2. — S. 51—53.
29. *Nelson L. N.* Screening of pulp and its results//Tappi Journal. — 1961. — Vol. 64. № 5. — P. 133—135.
30. *Ocena dwóch wariantów przerobu niedowarków z roztwarzania drewna iglastego i liściastego w przerobie tych surowców na masy celulozowe siarczaniowe bielone/W. Surewicz, P. Wandelt, M. Kryczka, K. Perlińska//Przegląd Papierniczy. — 1977. — Vol. 33. — № 6. — S. 205—209.*
31. *Palenius I.* Modernisierungsvarianten von Kraftzellstoffabriken//Zellstoff und Papier. — 1988. — Bd. 37. — H. 2. — S. 46—50.
32. *Ranhagen G.* Screening of the sulphite pulp//Tappi. — 1954. — Vol. 37. — № 8. — P. 363—368.
33. *Rise J. W., Spielberger H. J., Kellenberger S. R.* Mechanism of screening: dilute suspensions of stiff fibers at normal coincidence//Tappi — 1969. — Vol. 52. — P. 895—903.
34. *Rydholm S. A.* Pulping processes. — New York; London; Sydney: Interscience Publishers, 1965. — 1270 p.
35. *Steenberg B.* Om sortering av massa//Svensk Papperstidning. — 1953. — Vol. 56. — № 20. — S. 771—778.
36. *Steenberg B., Cubat J.* Die Sortierung von Fasersuspensionen//Das Papier. — 1956. — Bd. 10. — H. 5/6. — S. 83—88; H. 11/12. — S. 227—232.
37. *Sternbay A., Leman D.* Fractionation and screening of mechanical pulp in the screens operating under pressure//Tappi. — 1961. — Vol. 44. — № 6. — P. 401—407.
38. *Tirado A.* The theory of screening//Tappi. — 1958. — Vol. 45. — № 5. — P. 237a—245a.

Глава 2

ОБЕЗВОЖИВАНИЕ И СУШКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

2.1. ОБЕЗВОЖИВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА МОКРОЙ ЧАСТИ ПРЕССПАТА

2.1.1. Подача целлюлозной массы на сетку пресспата

Для выработки товарной целлюлозы, которая должна выпускаться целлюлозным заводом в мокром или сухом виде, используются длинносеточные машины, или пресспаты. Если пресспат снабжается сушильной частью, его обычно называют сушильной машиной. Если пресспат имеет только мокрую часть и вырабатывает товарную целлюлозу в виде мокрых валиков, его называют мокрым пресспатом. Целлюлоза в мокрых валиках имеет влажность 70—75%, и транспортировка ее в таком виде может быть экономически оправдана только на небольшие

расстояния или в пределах одного и того же предприятия. В настоящее время подобные случаи встречаются редко и мокрые пресспаты можно увидеть на немногих предприятиях. Типовым устройством для выработки товарной целлюлозы, служащей полуфабрикатом для бумажных фабрик и для химической промышленности, является пресспат с сушильной частью, вырабатывающий целлюлозу в виде листов или рулонов с влажностью 10—15%. Разумеется, такая сушильная машина должна иметь, кроме сушильной части, также и мокрую часть, на которой производится предварительное формование и обезвоживание целлюлозного полотна перед его сушкой.

Таким образом, современный пресспат, или сушильная машина, делится на две части: мокрую и сушильную. Чтобы сократить расход дорогостоящего тепла на сушку целлюлозы, стремятся обезвоживать ее в мокрой части до максимально возможной сухости (порядка 40—50%). Достижение более высокой сухости в мокрой части технически затруднено и связано с большим расходом механической энергии. Практически найденный предел обезвоживания в мокрой части является, таким образом, оптимальным, обеспечивающим относительно невысокий расход механической энергии и приемлемый удельный расход пара на сушку целлюлозы. Эта оптимальная степень обезвоживания достигается в две ступени, и в соответствии с этим мокрая часть пресспата делится на сеточную и прессовую части. На сетке из жидкой целлюлозной массы полотно целлюлозы формируется и обезвоживается до 19—22%. В прессовой части процесс обезвоживания продолжается и сухость полотна доводится до 40—50%. Помимо сеточного стола и мокрых прессов, в состав мокрой части пресспата входят устройства для аккумуляирования массы перед прессплатом и подачи ее на сетку, насосы для оборотной воды, вакуум-насосы и прочее необходимое оборудование [12, с. 574].

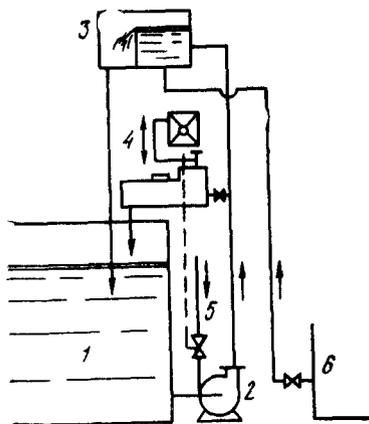
Современный пресспат, или сушильная машина для выработки сухой бесконечной целлюлозной папки массой от 300 до 800 г/м², подобен (в несколько упрощенном виде) бумагоделательной машине, устройство и принципы работы которой подробно изучаются в курсе технологии бумаги [5, с. 280; 19, с. 122]. В настоящей книге устройство пресспата и его работа описаны схематически.

Мокрая часть пресспата начинается с мешального бассейна, называемого машинным, куда отсортированная небеленая или беленая целлюлоза перекачивается из сборного массного бассейна очистного или отбельного отдела, где она хранится, как правило, при высокой концентрации (см. 1.8.1). При перекачке масса разбавляется оборотной водой до концентрации 3—5%.

Из машинного бассейна масса забирается смесительным насосом, во всасывающий патрубок которого поступает разбавляющая оборотная вода, и подается на сетку пресспата. Для обеспечения

Рис. 53. Схема подачи массы на сетку пресспата:

1 — мешальный бассейн; 2 — смесительный насос; 3 — переливной напорный ящик; 4 — регулятор концентрации; 5 — подвод разбавляющей оборотной воды; 6 — напускной ящик пресспата



постоянства количества и концентрации поступающей на пресспат массы между машинным бассейном и пресспатам устанавливают напорный переливной ящик и регулятор концентрации (рис. 53). Массу подают насосом в переливной ящик с некоторым избытком, который стекает обратно в бассейн, чем

достигаются постоянство уровня в ящике и, следовательно, постоянство напора в трубопроводе подачи массы на пресспат. Тем самым обеспечивается возможность регулирования с помощью вентиля количества массы независимо от ее уровня в бассейне. Небольшое количество массы отбирается из трубопровода в ванну регулятора концентрации, действующего на принципе поплавка. Перемещения поплавка передаются исполнительному механизму, воздействующему на вентиль, установленный на трубопроводе разбавляющей воды, в качестве которой используют оборотную воду из-под сеточного стола пресспата. Из напорного переливного ящика масса концентрацией 1—1,5% поступает в напускной ящик, установленный непосредственно перед сеточным столом. Напускной ящик внутри делая долевыми перегородками на два-три отделения для выравнивания скорости потоков и устранения завихрений, а в стенке ящика, обращенной к сетке, во всю ширину потока устраивают щель для выпуска жидкой массы на сетку.

2.1.2. Сеточный стол пресспата

Плоскосеточный пресспат имеет горизонтальный сеточный стол, который состоит из рамы, поддерживаемой стойками, опирающимися на заделанные в фундамент шины. В начале сеточного стола в подшипниках установлен грудной вал, в конце — гауч-вал. Между валами натянуто бесконечное полотно сетки. В начале сеточного стола полотно поддерживается рядом регистровых валиков, концы которых уложены в подшипниках, прикрепленных к раме. Во второй половине стола сетка скользит над крышками отсасывающих или сифонных ящиков, в которых создается вакуум, а перед тем, как обогнуть гауч-вал, проходит над правильным валиком. Обратная ветвь сетки проходит под сеточным столом от гауч-вала к грудному, перегибаясь на

валиках, служащих для направления и натяжения сеточного полотна. Приводным является гауч-вал, который сообщает сетке непрерывное движение с определенной скоростью. Выполняя роль приводного ремня, сетка за счет трения заставляет вращаться грудной вал и все остальные валики.

На рис. 54 показано устройство напускного ящика для тихоходного пресспата со скоростью сетки, не превышающей 30—35 м/мин. К передней стенке напускного ящика под щель для выпуска массы прибывают доску (полку) и зазор между полкой и сеткой перекрывают фартуком из резинового полотна. Боко-

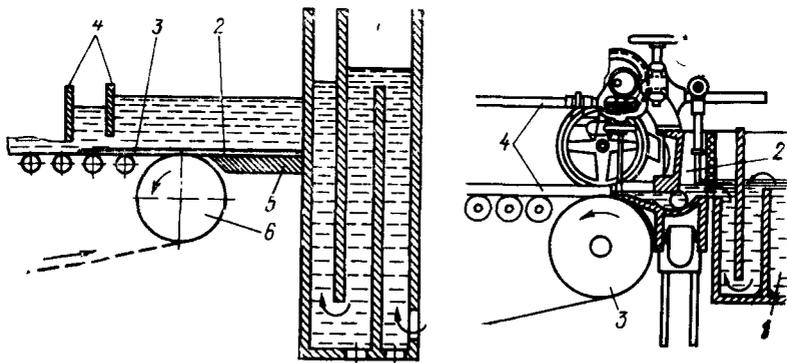


Рис. 54. Напускной ящик тихоходного пресспата:

1 — напускной ящик; 2 — подкладочная доска; 3 — резиновый фартук; 4 — линейки; 5 — полка; 6 — грудной вал

Рис. 55. Подача массы на сетку с помощью напорного ящика:

1 — напускной ящик; 2 — напорный ящик; 3 — грудной вал; 4 — декельные ремни

вые бортики фартука соединены между собой двумя или тремя линейками, перегородившими сеточный стол в поперечном направлении. Линейки несколько приподняты над сеткой, так что под ними остается узкая щель для прохода массы во всю ширину формата. Высота уровня массы перед линейками должна быть достаточной, чтобы масса через щели под линейками выходила со скоростью, равной скорости сетки или несколько меньше ее. Скорость поступления массы на сетку, м/мин, можно подсчитать из простого выражения [19, с. 131].

$$w = 60\mu \sqrt{2gH},$$

где H — высота уровня (напора) жидкости перед линейками (считается до середины высоты щели), м; $g = 9,81 \text{ м/с}^2$ — ускорение свободного падения; μ — безразмерный коэффициент истечения, зависящий от формы выпускной щели и вязкости массы.

При расчетах можно принимать примерно равным коэффициент истечения μ из-под вертикальной линейки 0,6—0,7, из-под наклонной линейки 0,75—0,8 и из специальных выпускных насадок 0,94—0,98.

На современных целлюлозных пресспатах, работающих при скоростях сетки 150—200 м/мин, вместо линеек для напуска массы на сетку используются специальные напорные ящики из нержавеющей стали, с регулируемой выпускной щелью (губой) для массы (рис. 55). Напорный ящик обеспечивает не только необходимую скорость, но и равномерность поступления массы на сетку; последнему способствует устанавливаемый в углублении дна ящика перфорированный валик с принудительным вращением, перемешивающий массу перед выходом ее на сетку. Продолжением боковых форматных стенок служат декели, представляющие собой бесконечные резиновые ремни сечением от 40×40 мм до 80×80 мм. Декельные ремни плотно лежат на сетке и движутся вместе с нею, вращаясь вокруг шкивов. Назначение декельных ремней состоит в предупреждении растекания жидкой массы за кромки сетки.

Сетки для пресспатов изготовляют из фосфористой бронзы. Они имеют основу (т. е. продольные нити), скрученную из нескольких проволок. Число нитей основы, приходящихся на единицу длины, определяет величину отверстий сетки, т. е. ее живое сечение, и означает номер сетки. В настоящее время пользуются метрической номенклатурой, принимая за единицу длины 1 см. Для пресспатов применяют сетки № 8—12. Масса 1 м² сетки составляет от 2,5 до 1,75 кг. Слабым местом сетки обычно является шов, т. е. место сшивки двух кромок полотна. Шов должен быть ровным, прямолинейным и перпендикулярным краям сетки. Вместо сшивки применяют сварку шва, обеспечивающую более высокую прочность и эластичность. Кроме сеток из фосфористой бронзы, находят применение сетки, изготовленные из других металлов: нержавеющей стали, монель-металла (63—70% никеля, 30—37% меди), полутомпака и других сплавов [5, с. 357].

В последнее время на целлюлозных пресспатах, так же как и на бумагоделательных машинах, все шире применяют сетки, изготовляемые из синтетических волокон: полиамидных, полиэфирных, полиэтиленовых и пр. Для целлюлозных пресспатов используют главным образом сетки, изготовленные из моноволокна (калিবрованной «жилки»). Чаще всего материалом служат капрон, перлон, силан, саран, причем сотканную из них сетку подвергают термообработке с помощью инфракрасного излучения. Сетки из нейлона работают на пресспатах от 6 мес до 2 лет [5, с. 361], тогда как срок службы обычных сеток из фосфористой бронзы не превышает 2—3 мес.

Грудной вал изготовляют из чугуна со стальными шейками и медной или резиновой рубашкой. Регистровые валики (числом от 20 до 40 шт.), также снабженные стальными шейками, из-

готовляют из стальных труб, облицованных медью или обрешиненных. Диаметры грудного вала и регистровых валиков зависят от ширины машины. Регистровые валики при своем вращении за счет трения о сетку вызывают некоторое отсасывающее действие, что способствует лучшему удалению воды из слоя массы, который откладывается на сетке. Интенсивная в начале регистровой части отдача воды из слоя массы по мере продвижения ее по сетке постепенно замедляется, и для ее усиления прибегают к искусственному отсосу с применением вакуума. Это осуществляется с помощью отсасывающих ящиков (рис. 56) четырехугольного сечения, изготовленных из чугуна, иногда бронзы или нержавеющей стали. Дно ящика соединено трубой с вакуум-насосом. Внутри ящика, близко к его концам, имеются поперечные перегородки, которые можно передвигать в продольном направлении с помощью

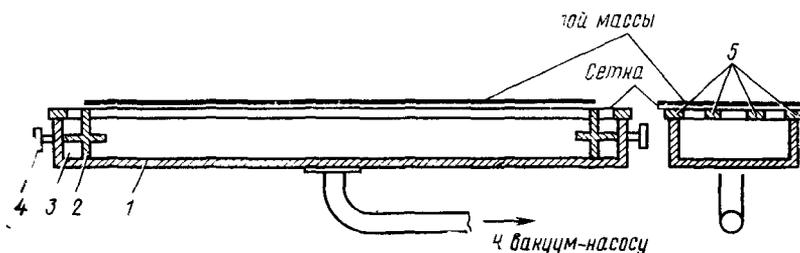


Рис. 56. Схема отсасывающего ящика:

1 — ящик; 2 — передвижная перегородка; 3 — карман; 4 — маховичок для передвижки перегородок; 5 — деревянные планки

винта с маховичком. Во избежание проникновения воздуха пространства, ограниченные с обоих концов ящика движками, или так называемые карманы, заполняют доверху водой. Ящик сверху может быть открытым. В этом случае для предупреждения прогибания сетки поверх него прикрепляют несколько продольных деревянных планок. Планки накладывают также и на ребра ящика. Чаще отсасывающий ящик закрывает сверху бронзовой или текстолитовой перфорированной доской.

В современных пресспатах разрежение в отсасывающих ящиках поддерживается равным 20—30 кПа с помощью насоса. Для уменьшения разрежения ящики устанавливают вплотную один к другому. Всасывание воды при таком расположении не прерывается после каждого ящика. На наиболее мощных машинах применяют подвижные отсасывающие ящики, которые передвигаются в направлении своей оси и снова возвращаются в исходное положение. Амплитуда составляет 15—20 мм, а число движений 2—3 мин⁻¹. В недавнее время появилась конструкция отсасывающих ящиков типа Ротабелт, находящая себе применение и на целлюлозных пресспатах. Ящик типа Ротабелт разделен вдоль на два или три отделения и снабжен по обеим сторонам валиками, на

которые натянуто бесконечное резиновое полотно, движущееся вместе с сеткой. Такое устройство существенно уменьшает трение, удлиняет срок службы сетки и уменьшает расход энергии.

Скорость обезвоживания в отсасывающих ящиках, м/мин, определяется из выражения [13, с. 91]

$$V = P/R,$$

где V — скорость обезвоживания, характеризуемая количеством воды, проходящим через 1 м^2 живого сечения ящиков; P — величина вакуума, кг/м²; R — гидравлическое сопротивление фильтрации, кг·мин/м³.

Для создания вакуума в отсасывающих ящиках применяют водокольцевые мокровоздушные вакуум-насосы. Количество воздуха, отсасываемого вместе с водой, в среднем составляет не менее $10 \text{ дм}^3/\text{кг}$ целлюлозы. В современных конструкциях пресспатов для интенсификации обезвоживания массы над последним отсасывающим ящиком или над отсасывающим устройством типа Ротабелт устанавливают паровой колпак [13, с. 91]. Пар давлением $0,1\text{--}0,12 \text{ МПа}$ подается через паровые спрыски и равномерно прогревает мокрое целлюлозное полотно по всей его ширине.

При проходе над отсасывающими ящиками целлюлозное полотно обезвоживается примерно от 3—4 до 9—10%. Дальнейшее обезвоживание производится в гауч-прессе. Обычный гауч-пресс состоит из двух валов: нижнего, приводного, огибаемого сеткой, и верхнего, грузового или прессующего. Валы гауч-пресса поддерживаются мощной станиной. Верхний вал несколько смещен по отношению к нижнему в сторону сеточного стола. Поэтому давление на целлюлозное полотно при входе в пресс возрастает постепенно. Давление верхнего вала на нижний усиливают с помощью системы рычагов или винтового или пневматического устройства. Чтобы сделать прижим верхнего вала более эластичным, на него надевают толстый шерстяной чулок. Для промывки чулка от смолы и грязи над верхним валом устанавливают металлическую вращающуюся щетку, водяной спрыск и обрезиненный валик, снабженный шабером. Верхний и нижний валы обычного гауч-пресса изготавливают из чугуна. Нижний вал покрывают резиновой обкладкой, а верхний — медной рубашкой. Длина валов примерно на 100 мм больше ширины сетки; диаметр верхнего вала всегда больше, чем нижнего.

На современных пресспатах вместо обычного гауч-пресса устанавливают отсасывающий вал, работающий под вакуумом. Применяются однокамерные и двухкамерные отсасывающие валы (рис. 57). Отсасывающий гауч-вал представляет собой толстостенный вращающийся перфорированный цилиндр из бронзы или нержавеющей стали, покрытый снаружи твердой резиной. Диаметр вала от 900 до 1100 мм, длина больше ширины сетки приблизи-

тельно на 200 мм. Длина перфорированной части вала равна ширине сетки или несколько меньше ее. Диаметр отверстий составляет 7—8 мм. Внутри вала установлена неподвижная вакуум-камера из одного или двух отделений, кромки которой с помощью уплотнительных полос из резины или текстолита плотно прилегают к внутренней поверхности вращающегося цилиндрического корпуса. Прижим камеры осуществляется установочными винтами и пружинами, причем камера может быть повернута на больший или меньший угол по направлению вращения вала. В более поздних конструкциях отсасывающих валов прижим вакуумной камеры выполняется пневматически с помощью резиновых трубок, наполненных сжатым воздухом под давлением 30—50 кПа. С тор-

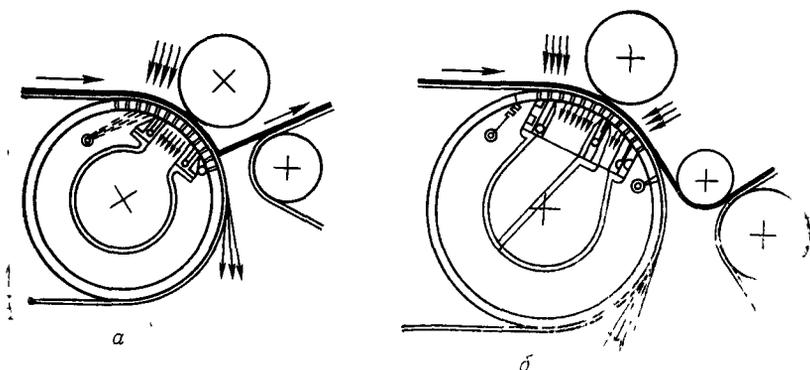


Рис. 57. Схема устройства отсасывающих гауч-валов:

а — однокамерного; б — двухкамерного

цов вакуум-камеры устроены перегородки-декели, ограничивающие отсос шириной целлюлозного полотна. Камеры отсасывающего вала присоединены к мокровоздушному вакуум-наосу такого же типа, как насос для отсасывающих ящиков. Вакуум в камере поддерживается на уровне 30—40 кПа (у мощных пресспатов — до 70 кПа).

Сетка охватывает рубашку отсасывающего вала и за счет высокого трения о его поверхность вращается вместе с ним относительно неподвижно установленной вакуум-камеры. Сильное сдавливание массы между валами обычного пресса заменено здесь эластичным давлением внешнего атмосферного воздуха на относительно широкой полосе, соответствующей дуге окружности между кромками вакуум-камеры. На тихоходных пресспатах при скорости сетки 25—35 м/мин отсасывающие валы обеспечивают обезвоживание целлюлозного полотна до 26—28%. На современных быстроходных пресспатах достигается степень обезвоживания порядка 22—23%. Над отсасывающим валом обычно устанавливают два

прижимных легких вала: первый из них служит равнителем, выравнивающим толщину целлюлозного полотна, и работает при линейном давлении 1—1,2 кг на 1 пог. см ширины сетки; второй, обрезиненный вал является прессовым и оказывает линейное давление около 10—12 кг на 1 пог. см.

Под гауч-прессом или отсасывающим гауч-валом располагается гауч-мешалка для мокрого брака и «отсечек» — кромок целлюлозного полотна, отсекаемых водяными spryskami перед гаучем. Перед гауч-валом устанавливается поперечная отсечка, предназначенная для образования узкой заправочной полосы из целлюлозного полотна при заправке его в пресс. Один-два spryska ставят для промывки сетки на ее нижней возвратной ветви и еще два spryska — для обмывки грудного вала и декелей. Об-

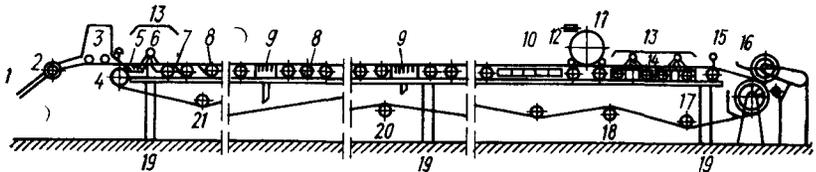


Рис. 58. Схема сеточного стола современного пресспата:

1 — массопровод; 2 — коллектор; 3 — напорный ящик; 4 — грудной вал; 5 — форматная каретка; 6 — горячий sprysk; 7 — планка; 8 — регистровый валик; 9 — промежуточный отсасывающий ящик; 10 — отсасывающий ящик; 11 — равнигель; 12 — подъемный механизм равнителя; 13 — вытяжные колапки; 14 — устройство Ротабелт с горячими spryskami; 15 — гидроотсечка; 16 — гауч-пресс; 17 — сеткоплатформа; 18 — сетконатяжка; 19 — гидродомкраты; 20 — ручная сетконатяжка; 21 — ручная сеткоплатформа

щий расход воды на spryski невелик и может быть принят в среднем около 3—4 м³/т целлюлозы. Кроме того, вода расходуется на заливку в карманы отсасывающих ящиков в количестве около 1—2 м³/т целлюлозы.

Вода, стекающая с сетки (регистровая вода), собирается в подсеточные желоба. Вода эта содержит значительное количество волокна (40—70 г/м³) и используется в качестве оборотной, в основном для разбавления массы перед сеткой. Вода из отсасывающих ящиков и отсасывающего вала также содержит волокно и, следовательно, должна быть использована. Sprysковая вода почти не содержит волокна и может быть отведена в канализацию. Из числа валиков на обратной ветви сетки один или два являются натяжными, т. е. позволяют натянуть или ослабить сетку. С этой целью эти валики располагают в подшипниках, которые можно передвигать вверх или вниз вдоль вертикальной стойки. Правильный валик, с помощью которого сетка правится, т. е. возвращается к нормальному положению при смещении на сторону, располагается между отсасывающими ящиками и гауч-валом. У правильного валика один из подшипников может пере-

мещаться в горизонтальной плоскости. В результате сетка смещается и возвращается в нормальное положение, на середину сеточного стола.

На рис. 58 для примера изображена общая схема сеточной части современного пресспата. Обрезная ширина целлюлозного полотна составляет 6,4 м, суточная производительность пресспата — 725 т белой сульфатной целлюлозы [20, с. 28]. Пресспат имеет напорный ящик открытой конструкции с двумя перфорированными валиками и регулируемой губой для выпуска массы на сетку. Сеточный стол — консольного типа, что облегчает смену сетки. Регистровая часть состоит из 29 регистровых валиков, облицованных резиной, причем первые 11 валиков снабжены вертикальными планками, после которых установлен мокрый отсасывающий ящик сварной конструкции из нержавеющей стали. Крышка ящика — из перфорированного рабалита с боковыми резиновыми уплотнениями. За мокрым отсасывающим ящиком следуют 8 регистровых валиков без промежуточных планок, а за ними второй мокрый отсасывающий ящик и еще 8 регистровых валиков. За регистровой частью установлены пять отсасывающих ящиков обычного типа, причем над первыми двумя стоят срыски с горячей водой. Крышки ящиков изготовлены из перфорированного рабалита так же, как у мокрых отсасывающих ящиков. После отсасывающих ящиков над сеткой расположен равнитель (эгутер) диаметром 900 мм для выравнивания толщины целлюлозного полотна. Равнитель обтянут нержавеющей стальной сеткой. Цапфы равнителя поддерживаются опорными роликами. Внутри равнителя имеется срысковая труба из кислотоупорной стали. За равнителем установлены два отсасывающих устройства типа Ротабелт с уплотняющими срысками с горячей водой. Каждое из устройств имеет два обрезиненных перфорированных валика, вращающихся от трения о сетку. Сеточный стол снабжен гидравлическим подъемным устройством. Правка и натяжение сетки могут производиться автоматически или вручную. Автоматическая сеткоправка — пневматическая, с мембранным механизмом. Шаберы грудного вала и сеткоправильных валиков имеют синтетические лезвия в держателях из нержавеющей стали. Гауч-вал отсасывающего типа имеет две камеры; диаметр вала равен 1100 мм, консольная его конструкция облегчает смену сетки. Гауч-вал облицован перфорированной нержавеющей сталью. Отсасывающие камеры внутри имеют резиновую облицовку, а их отсасывающие патрубки расположены с рабочей стороны машины, что облегчает обслуживание. Над гауч-валом расположен прижимный вал диаметром 700 мм, облицованный слоем твердой резины толщиной 28 мм. Прижимное устройство верхнего вала — пневматическое, мембранного типа.

2.1.3. Прессовая часть пресспата

Из гауч-пресса целлюлозное полотно выходит уже настолько обезвоженным и уплотненным, что может быть снято с сетки и передано для окончательного отжима воды в прессовую часть машины. Однако при сухости 22—23% прочность целлюлозного полотна еще недостаточна для того, чтобы провести его через мокрые прессы без поддержки. Для поддержки служат бесконечные шерстяные мокрые сукна, которые проводят мокрую целлюлозную лен-

ту через всю прессовую часть и одновременно предохраняют ее от раздавливания между валами при прессовании под большой нагрузкой. Следует заметить, что удаление воды механическим путем в мокрых прессах обходится в 10—20 раз дешевле, чем посредством сушки паром. Повышение сухости целлюлозного полотна после прессов на 2% экономит при сушке 0,1 т пара на 1 т целлюлозы, а увеличение сухости на 1% сокращает на 5% количество воды, подлежащее испарению в сушильной части машины [13, с. 99].

Прессовая часть современных пресспатов включает 3—4 мокрых пресса. По конструкции различают: обычные мокрые прессы, отсасывающие прессы и прессы высокого давления.

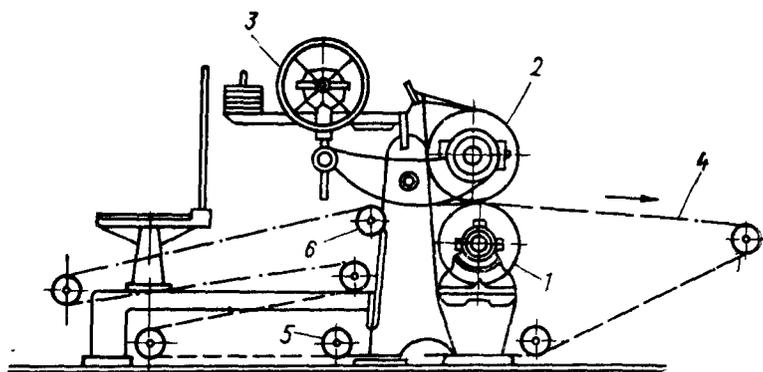


Рис. 59. Схема обычного мокрого прессы:

1 — нижний вал прессы, 2 — верхний вал; 3 — грузовой механизм; 4 — сукно, 5 — натяжной валок, 6 — правильный валок

Схема обычного мокрого прессы показана на рис. 59. Валы изготовляются обычно из чугуна; нижний вал имеет резиновую обкладку толщиной 25—30 мм, верхний покрывается медной оболочкой. Очень часто верхний вал делают из гранита или облицовывают станитом. Приводным является нижний вал. Верхний вал снабжен приспособлением, с помощью которого можно его вылегчить или, наоборот, нагрузить, увеличив давление отжима. Натяжку и правку сукна производят с помощью предназначенных для этого валков. Большое значение для обезвоживания имеет твердость резиновой обкладки нижнего вала прессы. Твердость возрастает от первого прессы к последующим: для первого прессы она составляет около 40, для второго — около 30, для третьего — около 20 единиц по пластометру Шоппера, который показывает в сотых долях миллиметра глубину вдавливания в резину стального шарика при нагрузке в 9,8 Н (в американской практике применяют

пластометр Пуссей-Джонса с диаметром шарика 3,2 мм, в отечественной — пластометр ТШМ-2 с диаметром шарика 5 мм). Обрезиненные нижние валы подвергают шлифовке, придавая им некоторую выпуклость посередине (бомбировку). Это делается для того, чтобы компенсировать прогиб валов при прессовании под нагрузкой и обеспечить равномерный отжим влаги по всей ширине полотна [5, с. 398]. На широких машинах бомбировке подвергают также и верхний вал пресса.

Отсасывающие прессы широко применяются на современных пресспатах в качестве первого и второго прессов. Отсасывающий вал заменяет нижний обрезиненный вал и по всей конструкции сходен с отсасывающим гауч-валом, но имеет меньший диаметр. Ширина внутренней вакуум-камеры составляет обычно 110—150 мм. Корпус отсасывающего вала представляет собой трубу из бронзы или нержавеющей стали, облицованную слоем твердой резины. Отверстия в корпусе вала и резиновой облицовке имеют диаметр 4—5 мм. При работе с отсасывающими прессами применяют более плотные сукна. Верхний прессующий вал обычно располагается над отсасывающим валом вертикально или с небольшим смещением по ходу целлюлозного полотна. Вакуум-камеру внутри отсасывающего вала в отличие от гауч-вала поворачивают на некоторый угол навстречу движению целлюлозного полотна. Мокровоздушный вакуум-насос должен обеспечивать поддержание вакуума внутри камеры на уровне 0,4—0,6 МПа.

Сукно должно легко пропускать сквозь себя воду, т. е. ткань его не должна быть чрезмерно плотной. Обычно на пресспатах применяют мокрые прессовые сукна плотностью 1,5—1,7 кг/м² с числом нитей на длине в 1 м вдоль около 200 и поперек около 150. Маркировка, т. е. отпечаток, оставляемый сукном на целлюлозном полотне, значения не имеет, поэтому сукна в отличие от сукон бумажного производства применяют безворсные, имеющие большую пропускаемость. Для поддержания сукна в чистоте его снабжают сукномойкой, состоящей из водяного spraysa и пары валиков, отжимающих от сукна грязную воду.

Согласно теории Уэльстрёма [30], удаление воды в прессе происходит в две стадии (рис. 60); первая зона I обезвоживания охватывает участок между валами от начала контакта до середины; вторая II соответствует участку от середины до конца контакта. В первой зоне происходит сжатие влажного целлюлозного полотна и сукна, в результате чего капилляры их оказываются полностью насыщенными влагой, а избыточная вода вытесняется. При этом в обычном прессе (рис. 60, а) отжимаемая вода движется навстречу сукну и целлюлозе, которые частично ее поглощают, и стекает по поверхности нижнего вала навстречу его вращению. В отсасывающем прессе (рис. 60, б) выжимаемая из массы вода просачивается сквозь толщу сукна и уходит в отверстия перфорированного вала. В последнем случае, вследствие того, что живое сечение перфорированной поверхности относительно невелико (10—15%), основное количество воды отжимается в промежутках между отвер-

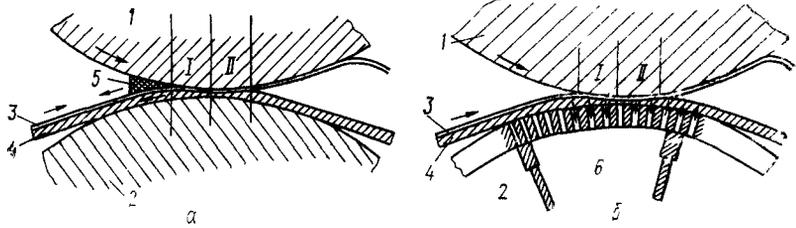
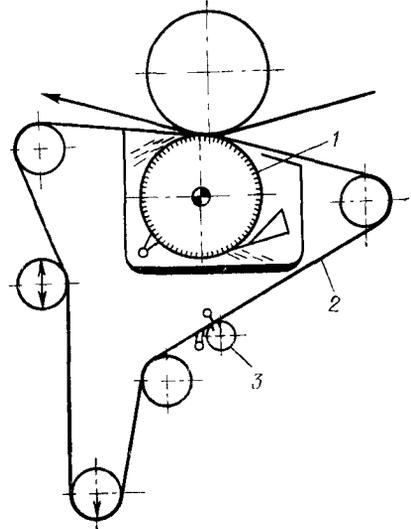


Рис. 60. Схема обезвоживания в прессе:

a — в обычном прессе; *б* — в отсасывающем прессе; 1 — верхний вал; 2 — нижний вал; 3 — целлюлозное полотно; 4 — сукно; 5 — отток воды, 6 — вакуум-камера; I — первая зона, II — вторая зона

Рис. 61. Схема пресса типа Вента-нип:

1 — желобчатый обрезиненный вал; 2 — сукно; 3 — вакуумная сукномойка



стями. Во второй зоне обезвоживания II как в обычном прессе, так и в отсасывающем происходит обратное всасывание воды за счет капиллярных сил из сукна в целлюлозное полотно, так как капилляры в целлюлозной папке гораздо тоньше (5—15 мкм), чем у сукна (50—100 мкм). При отжиме в отсасывающем прессе имеется еще третья фаза процесса — удаление воды из ячеек отсасывающего вала. Часть воды испаряется и всасывается внутрь камеры, часть опять поглощается сукном, часть выбрасывается центробежной силой и стекает в корыто. Таким образом, с сукном циркулирует всегда значительное количество воды. Уэльстром [30] показал, что сукном уносится примерно в 10 раз больше воды, чем стекает в корыто, и что гидравлическая нагрузка в зазоре между валами определяется главным образом влажностью сукна. Чем ниже влажность сукна, тем эффективнее работа пресса.

Выяснение механизма отжима воды в прессах [10, с. 230; 26, 29] помогло усовершенствованию процесса, особенно в бумажном производстве. В целлюлозном производстве из этих усовершенствований нашли практическое применение пресс типа Вента-нип и пресс высокого давления. Пресс типа Вента-нип (рис. 61)

представляет собой усовершенствованную конструкцию обычного пресса. На поверхности твердой резиновой облицовки нижнего вала наносятся спиральные канавки шириной 0,5—0,5 мм и глубиной 2,5—3,2 мм, с промежутками между ними в 2,5 мм [5, с. 429]. Эти канавки служат для беспрепятственного отвода воды, отжимаемой прессом из целлюлозного полотна и сукна. Верхний вал в отличие от обычного пресса также одевается резиновой рубашкой, но из более мягкой резины, чем нижний. Для очистки канавок служат специальные шаберы. Благодаря быстрому отводу воды из зоны отжима значительно меньше ее количество всасывается обратно из сукна. В результате по сравнению, например, с отсасывающим прессом сухость полотна после пресса при одинаковых условиях отжима оказывается на 3—4% выше и, кроме того, отпадает расход энергии на вакуум-насос.

Пресс высокого давления известен давно. Он отличается тем, что работает вовсе без сукна и всегда устанавливается последним в серии мокрых прессов, непосредственно предшествуя сушильной части. Отличительной особенностью пресса высокого давления является рифленая, покрытая бороздками поверхность обоих валов. Чаще всего на поверхность валов наносят мелкую винтовую нарезку с глубиной канавок 0,7—1,2 мм, с шагом между ними 2—3 мм и с углом наклона между плоскостями впадин 55—60° [13, с. 98]. Валы должны быть установлены относительно друг друга так, чтобы углубления нарезки одного вала приходились против выступов нарезки другого вала. Назначение бороздок, как и в пресс типа Вента-нип, состоит в отводе выжимаемой воды по возможности беспрепятственно и предотвращении ее обратного впитывания полотном целлюлозы. Особо прочная конструкция пресса высокого давления позволяет доводить сухость целлюлозы после него до 50—55% при суточной производительности 25—30 т целлюлозы на 1 м ширины пресса.

По ходу прессовой части степень обезвоживания целлюлозы при отжиме в обычных прессах возрастает примерно следующим образом: после первого пресса 25—32%, после второго — 30—38%, после третьего — 36—42%. Давление в прессах принято характеризовать величиной линейного давления, приходящегося на 1 см рабочей длины вала или ширины целлюлозного полотна. По практическим данным одного из сульфитцеллюлозных заводов, имевшего на прессплате четыре обычных пресса, линейное давление характеризовалось следующими цифрами [12, с. 585], кН/см: на первом прессе — 0,3, на втором — 0,65, на третьем — 0,75, на четвертом — 1. Линейное давление 1 кН/см (100 кгс/см) надежно обеспечивает достижение сухости целлюлозы 42—43%. Чтобы достичь сухости в 50% и выше в прессах высокого давления, устанавливаемых после обычных прессов, приходится применять линейное давление прессования от 2,45 до 4,9 кН/см (от 250 до 500 кгс/см).

Дополнительный расход энергии на пресс высокого давления,

однако, относительно невелик и составляет около 10 кВт·ч/т целлюлозы. Эта затрата вполне окупается экономией пара. Кроме того, установка пресса высокого давления увеличивает производительность сушильной части по целлюлозе. Например, предположим, что пресспат вырабатывал при сухости 40% перед сушкой 100 т воздушно-сухой целлюлозы в сутки и, следовательно, его сушильная часть рассчитана на испарение

$$\frac{100-40}{40} \cdot 0,88 \cdot 100\,000 = 132\,000 \text{ кг воды в сутки.}$$

При сухости целлюлозы перед сушкой 50% та же сушильная часть сможет пропустить за сутки

$$132\,000 : \frac{(100-50) \cdot 0,88}{50} = 150\,000 \text{ кг воздушно-сухой целлюлозы,}$$

т. е. производительность пресспата может быть увеличена в 1,5 раза.

Из практики хорошо известно, что масса при повышении ее температуры интенсивнее отдает воду. Это объясняется в основном понижением вязкости воды. Отсюда возникла мысль о полезности повышения температуры массы для улучшения ее обезвоживания в мокрой части машины. Целесообразность подогрева можно установить, если сопоставить достигнутый эффект повышения сухости с количеством тепла, затраченного на подогрев. Способ подогрева путем подачи горячей воды (60—70°C) через спрыск на полотно целлюлозы, как показывают расчеты, не дает возможности существенного сокращения удельного расхода пара. Бесспорным же является повышение производительности сушильной части вследствие уменьшения количества выпариваемой воды. Кроме того, подогрев массы на сетке улучшает работу гауч-пресса и мокрых прессов, уменьшая прилипание ленты к прессам и дробление ее между ними. Поэтому на практике широко применяется подогрев массы на сетке перед гауч-прессом.

При подогреве между мокрыми прессами целлюлозное полотно пропускают по нагретой поверхности одного или двух подогревательных цилиндров, устройство которых аналогично устройству сушильных цилиндров. Подогревательные цилиндры устанавливают обычно между вторым и третьим прессами; на них подогревается целлюлоза, содержащая 35—36% сухого вещества. Увеличение сухости за счет подогрева массы может составить 2—3%, и подсчет показывает, что в этом случае тепловой баланс оказывается положительным. Повышение температуры полотна целлюлозы перед последним прессом до 65—85°C снижает количество влаги в ней перед сушкой на 4—5% и уменьшает на

15—20% количество воды, подлежащей испарению. Можно считать, что подогрев полотна на каждые 10°C позволяет повысить сухость его на 1%. Расход пара в двух подогревательных цилиндрах составляет 0,15—0,2 кг/т целлюлозы.

2.1.4. Производительность мокрой части пресспата

Наиболее полная картина работы мокрой части пресспата может быть получена из баланса воды и волокна, методика составления которого совершенно такая же, как и при расчете баланса воды и волокна очистного отдела. Производительность мокрой части пресспата по воздушно-сухой целлюлозе, кг/ч, рассчитывается по формуле

$$Q = \frac{B\omega\gamma b}{100},$$

где B — ширина полотна целлюлозы, м; ω — скорость сетки, м/мин; γ — масса 1 м² целлюлозной папки, г.

Если величины B и γ принимать по высушенной целлюлозе на накате, то при определении ширины полотна на сетке между декелями должна быть учтена усадка полотна при сушке, которая для целлюлозной папки может быть принята равной 1,5—2%. Необходимая же ширина сетки определится из ширины полотна плюс ширина декельных ремней, плюс 20—30 мм на кромки за декелями. Из приведенной формулы следует, что при данной ширине сетки производительность сеточного стола прямо пропорциональна произведению $\omega\gamma$ и, следовательно, одна и та же производительность может быть достигнута либо при относительно высокой скорости и малой массе 1 м² папки, либо при относительно малой скорости и большой массе 1 м² целлюлозного полотна. В производстве товарной целлюлозы масса 1 м² папки нормируется лишь для немногих видов целлюлозы (вискозной и др.), в остальных же случаях предприятие вправе решать этот вопрос самостоятельно. Поэтому на целлюлозных пресспатах стремятся работать при относительно высокой массе 1 м² папки (от 500 до 1000 г/м²) и при относительно небольших скоростях сетки (30—50 м/мин), так как низкие скорости позволяют уменьшить расход энергии и упрощают обслуживание машины. При строительстве современных пресспатов преобладает тенденция к повышению скорости до 200—250 м/мин за счет снижения массоемкости целлюлозной папки вплоть до 120—150 г/м². Такие рабочие параметры приближают пресспат к бумагоделательной или, по крайней мере, к картоноделательной машине.

Удельная нагрузка сеточного стола характеризуется количеством воздушно-сухой целлюлозы, вырабатываемым на 1 м²

сеточного стола за 1 ч, или так называемым съемом массы с 1 м². Тогда производительность сеточной части, кг/ч, выразится как

$$Q = qS,$$

где q — съем массы с 1 м² рабочей поверхности сетки, кг/ч; $S = Bl$ — рабочая поверхность сетки, м²; здесь B — ширина полотна целлюлозы, м; l — рабочая длина сеточного стола между осями грудного и гауч-вала, м.

Приравнивая между собой левые части приведенных двух уравнений, выражающих производительность пресспата, получим, что часовой съем массы с 1 м², кг/ч, будет равен

$$q = 0,06 \frac{w\gamma}{l},$$

или, если принять во внимание, что продолжительность пребывания массы на сетке можно выразить как $\tau = l/w$ мин, то величина съема, кг/ч, будет равна

$$q = 0,6 \frac{\gamma}{\tau}.$$

Продолжительность пребывания целлюлозы на сетке зависит от условий обезвоживания. Задача повышения удельного съема массы сводится, следовательно, к увеличению скорости обезвоживания массы в сеточной части машины. На современных мощных пресспатах этому способствуют увеличение отсасывающей мощности отсасывающих ящиков путем увеличения их рабочей поверхности и вакуума, применение отсасывающих валов новейшей конструкции, подогрев массы горячей водой из спрысков, надлежащий подбор числа и диаметра регистровых валиков и т. п.

Из соотношения $\tau = l/w$ следует, что продолжительность пребывания массы на сетке может быть сокращена за счет уменьшения длины сетки. Практически, однако, длина сетки не является произвольной, так как определяется возможностью размещения на ней необходимого числа регистровых валиков и отсасывающих ящиков. Фактическая продолжительность пребывания массы на сетке колеблется в довольно широких пределах, составляя 20—25 с для тихоходных пресспатов и 5—10 с для современных высокопроизводительных машин. Соответственно и величина съема массы с 1 м² сетки на практике изменяется примерно от 100 кг/ч у тихоходных пресспатов до 250 кг/ч у современных.

Для пересчета часовой производительности на среднесуточную число рабочих часов машины в сутки обычно принимают равным не 24, а 23,5, предусматривая 30 мин на смену одежды, мелкий

Показатель	Номер пресспата				
	1	2	3	4	5
Вид целлюлозы	Сульфитная белая	Сульфитная белая	Сульфитная белая	Сульфатная белая	Сульфатная предгидролизная
Назначение целлюлозы	Для бумажного производства	Для бумажного производства	Для бумажного производства	Для бумажного производства	Для химической переработки
Суточная производительность, т воздушно-сухой целлюлозы	120—150	240	150	300	340
Рабочая ширина машины, мм	4200	3860	4200	4200	4800
Рабочая скорость, м/мин	30—45	120	30	90—180	40—200
Масса 1 м ² папки, г	500—750	400	900—1000	—	—
Рабочая длина сетки, мм	10720	—	—	—	—
Съем целлюлозы, кг/ (ч · м ²) сетки	110	220	—	—	—
Число регистровых валков	22	39	—	—	—
Число отсасывающих ящиков	7	8	—	—	—
Тип гауч-пресса	Отсасывающий	Отсасывающий	Отсасывающий	Отсасывающий	Отсасывающий
„ 1-го пресса	Обычный	То же	То же	То же	То же
„ 2-го пресса	„	Обычный	Обычный	Обычный	„
„ 3-го пресса	„	„	„	„	Обычный
„ 4-го пресса	—	—	—	—	—

Число подогревательных цилиндров	2	—	2	5	5
Тип сушки	Цилиндровая	Цилиндровая	Воздушная	Цилиндровая	Цилиндровая
Полусырой пресс	Нет	Нет	Нет	Нет	Есть
Саморезка	Есть	Есть	Есть	Есть	Нет
Накат	Нет	„	Нет	Нет	Есть
Тип привода	Трансмиссия	Многодвигательный	Трансмиссия	Клиноременный	Многодвигательный
Суммарная мощность привода, кВт	—	—	—	—	710
Общая длина машины, м	—	—	74	109	—

Показатель	Номер преспата				
	6	7	8	9	10
Вид целлюлозы	Сульфитная вискозная	Сульфатная небеленая	Сульфатная небеленая	Сульфатная беленая	Сульфитная сучковая
Назначение целлюлозы	Для химической переработки	Для бумажного производства	Для бумажного производства	Для бумажного производства	Для бумажного производства
Суточная производительность, т воздушно-сухой целлюлозы	372	100	360	750	100
Рабочая ширина машины, мм	4800	4250	5100	6400	2400
Рабочая скорость, м/мин	65—180	24—28	20—80	108—200	36—48
Масса 1 м ² папки, г	400—80	650—700	700—100	800—1000	600—800
Рабочая длина сетки, мм	—	10720	—	19000	Круглая сетка

Показатель	Номер прессата				
	6	7	8	9	10
Съем целлюлозы кг/(ч·м ²) сетки	—	100	—	314	250
Число регистровых вал- ков	—	19	38	18	—
Число отсасывающих ящи- ков	—	7	6	16	—
Тип гауч-пресса	Отсасывающий	Отсасывающий	Отсасывающий	Отсасывающий	—
„ 1-го пресса	То же	Обычный	То же	То же	Обычный
„ 2-го пресса	„	„	„	Вента-тип	„
„ 3-го пресса	Обычный	„	„	„	Высок. давления
„ 4-го пресса	—	—	Высок. давления	„	—
Число подогревательных цилиндров	6	2	8	6	3
Тип суши	Вакуумная	Воздушная	Воздушная	Воздушная	Нет
Подушкой пресса	Есть	Нет	Нет	Нет	„
Смолеза	Нет	Есть	Есть	Есть	Есть
Накат	Есть	Нет	Нет	Нет	Нет
Тип привода	Многодвигатель- ный	Трансмиссия	Многодвигатель- ный	Многодвигате- льны	Многодвигатель- ный
Суммарная мощность при- вода, кВт	650	—	—	—	100
Общая длина машины, м	—	—	—	—	24

ремонт, промывку оборудования и т. п. Разумеется, производительность сеточного стола машины зависит, кроме того, от пропускной способности прессовой части машины, которая должна обеспечивать необходимую сухость целлюлозного полотна перед сушишкой.

2.1.5. Привод мокрой части пресспата и расход энергии

Для проведения в движение пресспата ранее довольствовались двигателем переменного тока с постоянным числом оборотов. Привод осуществлялся через общую трансмиссию, располагаемую вдоль машины. Посредством шкивов и шестерен движение передается нижнему валу гауч-пресса и каждому из мокрых прессов. Проходя через мокрую часть, целлюлозное полотно несколько вытягивается (в сушильной части, наоборот, укорачивается), вследствие чего каждый последующий пресс должен вращаться несколько быстрее, чем предыдущий. Во избежание чрезмерного натяжения и обрывов или провисания полотна предусматривают возможность регулирования скоростей каждого из прессов, что достигается применением конических шкивов. Для бумагоделательных машин широкое распространение получил многоотворный привод, при котором для каждого из приводимых органов машины устанавливается отдельный двигатель. Эта система с успехом применяется для современных пресспатов.

В табл. 8 приведены некоторые сведения о пресспатах, эксплуатируемых на различных предприятиях [12, с. 592; 15, с. 355]. Потребная мощность для привода мокрой части пресспата и отдельных его агрегатов значительно меньше, чем для бумагоделательных машин. Для примера можно указать, что пресспаты, обозначенные № 1 и 2, в табл. 6. расходуют для привода мокрой части следующие мощности, кВт.

Пресспат	№ 1	№ 2
Сетка с отсасывающим гаучем	11,0	65,0
Первый пресс	7,0	32,0
Второй пресс (с цилиндром для подогрева)	8,0	32,0
Третий пресс	7,5	32,0

Пресспат № 2 имеет вдвое большую производительность, чем пресспат № 1 (при меньшей ширине сетки), но расходует мощность, как видно, в 4—5 раз больше. Это объясняется более высокой рабочей скоростью, с которой этот пресспат работает (120 против 30—45 м/мин). Кроме скорости сетки, потребная мощность зависит от давления в прессах, разрежения в отсасывающих ящиках и валах, а также от конструктивных особенностей машины: типа подшипников, вида смазки и т. п. Установочные мощности электродвигателей принимаются примерно на 40% выше потребных. Суммарный удельный расход электроэнергии на мокрую часть пресспата составляет обычно 30—40 кВт·ч/т воздушно-сухой целлюлозы.

2.2. ТЕОРИЯ СУШКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

2.2.1. Состояние влаги в целлюлозной папке

Из всех известных в технике методов сушки различных материалов в целлюлозном производстве нашли практическое применение два: конвективный и контактный.

Конвективная, или воздушная, сушка заключается в том, что поверхность целлюлозного листа с обеих сторон обдувается горячим воздухом (или другим газом), который отдает свое тепло на испарение из целлюлозы влаги и уносит эту влагу в виде водяных паров. Конвективная сушка широко применяется во многих отраслях промышленности, и теория ее подробно изучается в курсе процессов и аппаратов химической технологии. Контактная сушка, или сушка на нагретой поверхности сушильных цилиндров, обогреваемых изнутри паром, значительно менее распространена и является специфической для целлюлозно-бумажной промышленности. При сушке целлюлозы или бумаги в цилиндрической части пресспата или бумагоделательной машины, вообще говоря, используются оба упомянутых способа сушки: пока целлюлозное или бумажное полотно соприкасается с поверхностью цилиндров, сушка происходит за счет контактной передачи тепла, а когда полотно переходит с цилиндра на цилиндр и обдувается вентиляционным воздухом, происходит конвективная сушка.

Целлюлозная папка после прессовой части представляет собой капиллярно-пористое тело, способное к набуханию и усадке при увлажнении и сушке. Вода, содержащаяся в папке, всгущает в различные формы связи с целлюлозой. По классификации А. В. Лыкова [11, с. 46], различают три формы связи влаги с коллоидно-пористым материалом: химическую, физико-химическую и физико-механическую. Химически связанная влага, удерживаемая силами химического сродства, при тепловой сушке не удаляется. Существование такой воды в целлюлозе (например, гидратно-связанной) признается некоторыми химиками, но количество ее очень невелико, и в технических расчетах она не принимается во внимание.

Физико-химическая связь проявляется в двух формах: адсорбционной и осмотической. Адсорбированная влага удерживается силами адсорбции. Поглощение ее происходит в микрокапиллярах стенок целлюлозных волокон и сопровождается некоторым их сжатием (контракцией) и выделением тепла. Адсорбированную влагу можно удалить сушкой, но при атмосферном давлении для этого требуется повышение температуры до 125—130°C. Осмотически связанная или структурно связанная влага содержится в микро- и макрокапиллярах целлюлозной папки: ее поглощение вызывает набухание целлюлозных волокон и увеличение геометрических размеров целлюлозной папки, а удаление при

сушке — усадку папки. Такую же роль играет капиллярная влага, которая так же, как и влага смачивания, связана с волокном физико-механической связью.

Целлюлозная папка представляет собой очень сложную капиллярную систему; условно к макрокапиллярам относят капилляры радиусом более 1 мкм, к микрокапиллярам — радиусом менее 1 мкм. Микрокапиллярами пронизаны стенки целлюлозных волокон; макрокапилляры — это в основном ламели волокон и межволоконные полости. При неполном заполнении влагой в капилляре вследствие существенного влияния кривизны поверхности

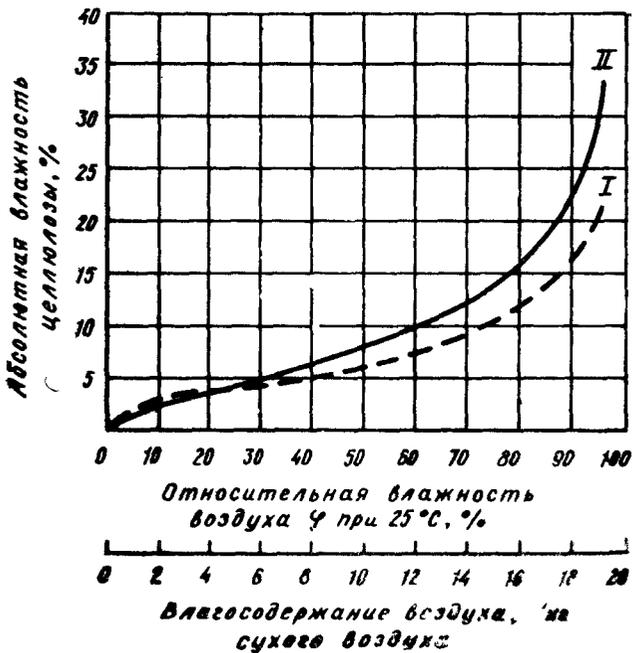


Рис. 62. Зависимость равновесной влажности целлюлозы от относительной влажности воздуха:

I — при поглощении влаги; II — при отдаче влаги (сушке)

жидкости происходит понижение упругости водяных паров, вызывающее явление капиллярной конденсации. Поэтому капиллярно-пористое тело всегда обладает свойством гигроскопичности, т. е. способностью поглощать водяные пары из окружающего воздуха до достижения так называемой равновесной или воздушно-сухой влажности, зависящей от относительной влажности воздуха.

Для средних климатических условий Северного полушария равновесная влажность целлюлозы отвечает относительному со-

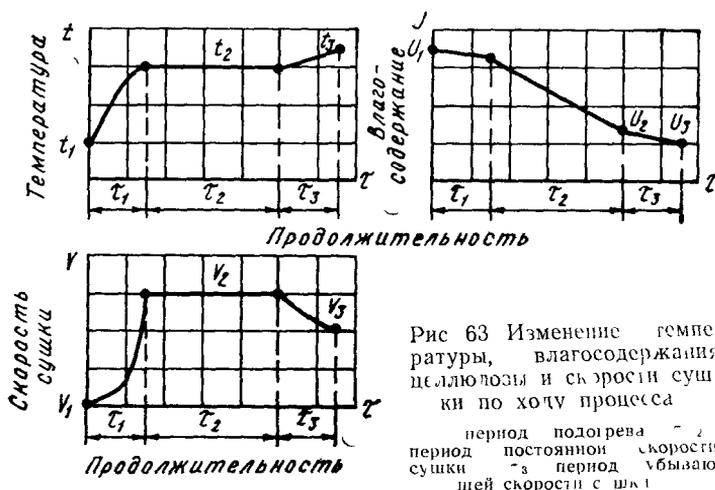
держанию в ней влаги от 10 до 14%. В большинстве стран принято считать условной воздушно-сухой влажностью целлюлозы 12%. В США, Канаде и Скандинавских странах воздушно-сухая влажность целлюлозы приравнена 10%. Очевидно, практически имеет смысл сушить целлюлозную папку лишь до достижения воздушно-сухой влажности, так как пересушенная целлюлоза при хранении за счет капиллярной конденсации поглощает влагу из окружающего воздуха, пока не установится равновесная влажность

Равновесная влажность целлюлозы зависит от относительной влажности окружающего воздуха и при повышении последней вплоть до 100% целлюлоза поглощает влагу из воздуха сначала за счет адсорбции и осмоса, а затем за счет набухания и капиллярной конденсации, и влажность ее или влагосодержание непрерывно повышается до достижения равновесного предела. При уменьшении влажности окружающей среды происходит обратный процесс десорбции или отдачи влаги целлюлозой, т. е. сушка. На рис. 62, по данным Сиборга и Стэмма [28], показаны кривые равновесной влажности целлюлозы в зависимости от влажности воздуха при увлажнении и сушке. Эксперимент не был доведен до 100%-ной относительной влажности воздуха и поэтому предельно возможная равновесная влажность целлюлозы (опыты велись с хлопковой целлюлозой) видна нечетко, но приблизительно ее можно оценить влагосодержанием около 40%, что в пересчете на относительную влажность дает $40 : (100 + 40) \cdot 100 = 29\%$. Всю эту влагу можно отнести в разряд связанной теми или иными видами связи с целлюлозой. Так как в реальных условиях сушить целлюлозу начинают при сухости полотна от 42 до 55%, т. е. при относительной влажности от 58 до 45%, очевидно, что значительная часть воды, содержащейся в целлюлозной папке в начале сушки, находится в свободном состоянии; ее обычно называют поверхностной влагой, а содержится она частично на поверхности мокрого листа целлюлозы, частично в наиболее крупных капиллярах между волокнами. Из рис. 62 видно, что кривая сушки проходит выше кривой увлажнения целлюлозы, т. е. целлюлоза труднее отдает связанную воду, чем ее поглощает при увлажнении. Это явление носит название гистерезиса набухания или гистерезиса сушки

2.2.2. Кинетика и механизм сушки целлюлозы

Практические наблюдения показывают, что процесс сушки целлюлозы — конвективной или контактной безразлично — можно разделить на три периода: период нагрева целлюлозной папки до температуры испарения; период испарения влаги при постоянной скорости сушки; и период испарения при падающей скорости сушки. Кривые на рис. 63 иллюстрируют характер изменения

температуры, влагосодержания целлюлозы и скорости сушки в течение этих трех периодов [3, с. 312]. Скорость сушки измеряется количеством испаренной воды с 1 м^2 наружной поверхности листа за 1 ч. Во время нагрева до температуры сушки испарение свободной влаги происходит в небольшой степени, но скорость сушки быстро возрастает, и когда температура целлюлозы достигает значения, соответствующего температуре интенсивного испарения для данных условий (температуре сушки), наступает период постоянной скорости сушки. В течение этого периода вода испаряется с наружной поверхности листа, остающейся насыщен-



ной влагой: убыль влаги, диффундирующей в окружающую среду, покрывается за счет диффузии свободной влаги из макрокапилляров целлюлозного листа. Скорость сушки в этом периоде целиком определяется интенсивностью испарения влаги с наружной поверхности и практически не зависит от скорости диффузии влаги внутри листа. При постоянных параметрах окружающего воздуха и постоянной скорости его конвекции около наружной поверхности листа температура на поверхности также остается постоянной, а при воздушной сушке — близкой к точке росы (температуре мокрого термометра) окружающего воздуха. Поэтому общая скорость процесса, определяемая законом испарения со свободной поверхности жидкости, будет одинаковой.

Период постоянной скорости сушки продолжается до достижения целлюлозой так называемого критического влагосодержания. При этом влагосодержании скорость диффузии свободной влаги внутри листа оказывается недостаточной для того, чтобы поддержать наружную поверхность листа в состоянии водонасы-

ждения. Процесс испарения начинает углубляться в толщу листа, и возникает зона испарения, захватывающая часть внутренних капилляров. Температура испарения при этом повышается, так как капиллярная влага, удерживаемая силами поверхностного натяжения, испаряется труднее поверхностной. Начиная с критического влагосодержания общая скорость сушки будет определяться скоростью диффузии свободной, а затем и связанной влаги внутри листа по направлению к зоне испарения, которая непрерывно уменьшается по мере уменьшения влагосодержания. Поэтому скорость сушки в периоде падающей скорости непрерывно убывает вплоть до самого конца процесса.

Кривая падения скорости сушки большей частью носит S-образный характер: вначале скорость убывает медленно, пока испаряются остатки свободной влаги, затем все быстрее и круче, когда начинает испаряться капиллярная влага в макрокапиллярах, а к концу процесса, когда испаряется микрокапиллярная влага, падение кривой скорости сушки замедляется. Падение скорости сушки начинается задолго до того, как влагосодержание достигнет предела, соответствующего количеству связанной влаги в целлюлозном полотне. Разными исследователями для процесса сушки целлюлозы в различных условиях были найдены значения критического влагосодержания, разделяющего периоды постоянной и падающей скорости, в пределах от 1 до 1,8 г воды на 1 г абсолютно сухого волокна, тогда как из рис. 62 предел содержания связанной влаги получается около 0,4 на 1 г сухой целлюлозы. Поскольку на практике после прессовой части влагосодержание целлюлозного полотна при относительной сухости 40—50% отвечает 1—1,5 г/г абсолютно сухой целлюлозы, очевидно, что период постоянной скорости сушки в сушильной части пресспата может вообще отсутствовать и сушка сразу может начаться с критического влагосодержания, несмотря на то, что папка содержит еще значительные количества свободной влаги.

Однако закономерности этого периода имеют важное значение, и их необходимо рассмотреть в первую очередь. В периоде постоянной скорости испарение происходит так же, как с открытой водной поверхностью, скорость которого подчиняется закону Дальтона:

$$u = K \Delta p.$$

где u — количество воды, испаряемой с 1 м² поверхности за 1 ч, кг/(м²·ч); $\Delta p = p_1 - p_2$ — разность парциальных давлений водяного пара на поверхности испарения p_1 и в окружающем воздухе p_2 , кПа; K — эмпирический коэффициент скорости испарения, кг/(м²·ч·кПа).

Среди факторов, влияющих на величину коэффициента скорости испарения, основную роль играет скорость циркуляции венти-

ляционного воздуха над поверхностью испарения, поэтому скорость испарения со свободной поверхности жидкости или влажного материала существенно возрастает с увеличением скорости циркуляции воздуха около этой поверхности. При постоянных условиях сушки и постоянном значении коэффициента K скорость испарения в периоде постоянной скорости зависит только от разности парциальных давлений водяного пара на поверхности испарения и в окружающем воздухе. Очевидно, что Δp можно увеличить или увеличив p_1 на поверхности испарения за счет повышения температуры материала, или понизив значение P_2 за счет уменьшения относительной влажности и температуры вентиляционного воздуха.

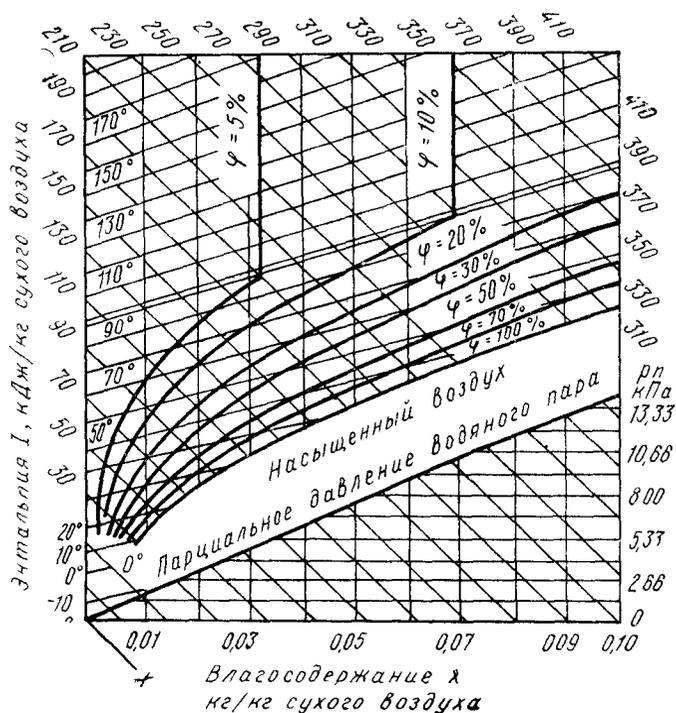


Рис. 64. Диаграмма $I-x$ для влажного воздуха:

I — энтальпия, кДж/кг сухого воздуха; x — влагосодержание, кг/кг сухого воздуха; φ — относительная влажность, %; p — парциальное давление водяных паров, кПа

На практике как при сушке на цилиндрах, так и при воздушной сушке для вентиляции используют свежий наружный воздух с естественным влагосодержанием, которое летом несколько выше, а зимой ниже. Воздух обязательно подогревают, в особенности при воздушной сушке, так как горячий воздух является источником тепла.

Для расчетов сушки, связанной с изменением состояния окружающего воздуха, очень удобно пользоваться диаграммой $I-x$ для влажного воздуха (рис. 64). Из диаграммы видно, что значение парциального давления водяных паров во влажном воздухе тем меньше при данной температуре, чем меньше его относительная влажность φ , т. е. чем суше воздух. Воздух должен быть возможно более сухим, так как это не только ускоряет сушку, но и увеличивает его влагоемкость, т. е. способность поглощать выделяющиеся при сушке водяные пары. Наличие воздуха со свободной влагоемкостью, т. е. с низкой относительной влажностью φ , является непременным условием успешного протекания процесса сушки. Однако формула Дальтона этого не отражает. Действительно, из диаграммы $I-x$ (см. рис. 64) видно, что одно и то же парциальное давление водяных паров может иметь воздух с разной относительной влажностью. Например, при температуре 70°C и $\varphi=30\%$ или при температуре 47°C и $\varphi=100\%$ парциальное давление водяных паров будет одинаково и равно $p=8,5$ кПа. По формуле Дальтона скорость испарения должна была бы быть в обоих случаях одинакова. Между тем во втором случае при $\varphi=100\%$ испарения совсем не будет происходить, как бы ни была велика Δp , так как образующиеся пары, вследствие полного насыщения парами воздуха, будут немедленно конденсироваться, а конденсат — обратно поглощаться целлюлозой.

Закон Дальтона применим, как сказано, для периода постоянной скорости сушки. В периоде убывающей скорости интенсивность испарения можно выразить лишь с помощью дифференциального уравнения для данного момента и данного влагосодержания целлюлозы. При этом значения коэффициента испарения K зависят от условий диффузии влаги внутри листа — от его толщины, рода волокон, размеров капилляров, вязкости воды и других факторов, непрерывно изменяющихся в ходе сушки. Интегрирование подобных уравнений весьма сложно и дает ненадежные результаты; этот вопрос здесь не рассматривается [4, с. 42].

Рассмотрим лишь механизм явлений, происходящих внутри целлюлозного листа в периоде убывающей скорости сушки. Эти явления имеют специфические отличия при процессах конвективной и контактной сушки. В период постоянной скорости при конвективной сушке испарение происходит с обеих сторон целлюлозного листа, омываемого горячим воздухом. Несмотря на то, что температура воздуха обычно поддерживается на уровне 80°C и выше, температура целлюлозы остается низкой ($35-40^{\circ}\text{C}$), близкой к температуре мокрого термометра, и упругость водяных паров на поверхности соответствует точке их насыщения при температуре испарения. На рис. 65 показаны результаты лабораторных наблюдений Мак-Криди [27] над конвективной сушкой целлюлозного листа, в который на различной глубине были заложены термпары. Температура воздуха составляла 80°C , а его влагосодержание отвечало точке росы при 35°C . По линии абсцисс отложено влагосодержание целлюлозы, и процесс сушки надо проследивать справа налево.

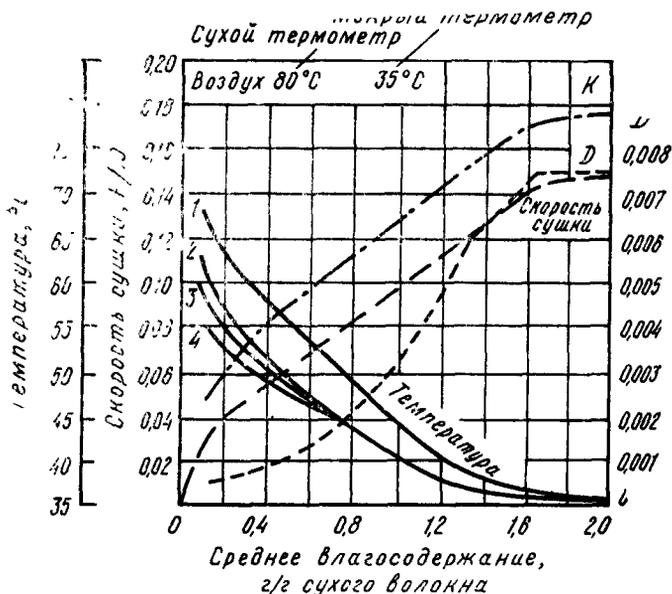


Рис. 65. Изменение основных показателей в процессе конвективной сушки в периодах постоянной и убывающей скорости

Начальное влагосодержание составляло около 2 г воды на 1 г абсолютно сухой целлюлозы, что отвечает относительной сухости 33%. Как видно из рисунка, до достижения влагосодержания 1,6 г/г (относительной сухости 38%) скорость сушки оставалась постоянной, а температура целлюлозы во всех ее слоях была практически одинакова и очень близка к температуре мокрого термометра окружающего воздуха (36—37°C). Оставались постоянными также общий коэффициент теплопередачи от воздуха к целлюлозе и коэффициент диффузии водяных паров из папки в воздух.

После достижения критического влагосодержания (1,6 г/г) начался период убывающей скорости сушки. Скорость сушки по мере уменьшения влагосодержания целлюлозы падает сначала медленно, затем все быстрее, а к концу процесса (примерно при влагосодержании 0,6 г/г) убывание скорости снова замедляется (об этом говорилось выше). Температура целлюлозного листа в периоде падающей скорости сильно возрастает и по толщине его делается неравномерной: наиболее высокая температура наблюдается в поверхностном слое, которая к концу процесса достигает почти 70°C. Коэффициенты теплопередачи и диффузии пара в воздух падают в течение всего периода убывающей скорости почти равномерно по мере снижения влагосодержания целлюлозы, когда зона испарения все более углубляется в толщу листа.

На рис. 66 в вертикальном разрезе показана схема изменения основных показателей по толще листа в периоде падающей скорости при конвективной воздушной сушке. Как видно из схемы, процесс испарения проник на некоторую глубину с обеих сторон листа и в листе возникли зоны испа-

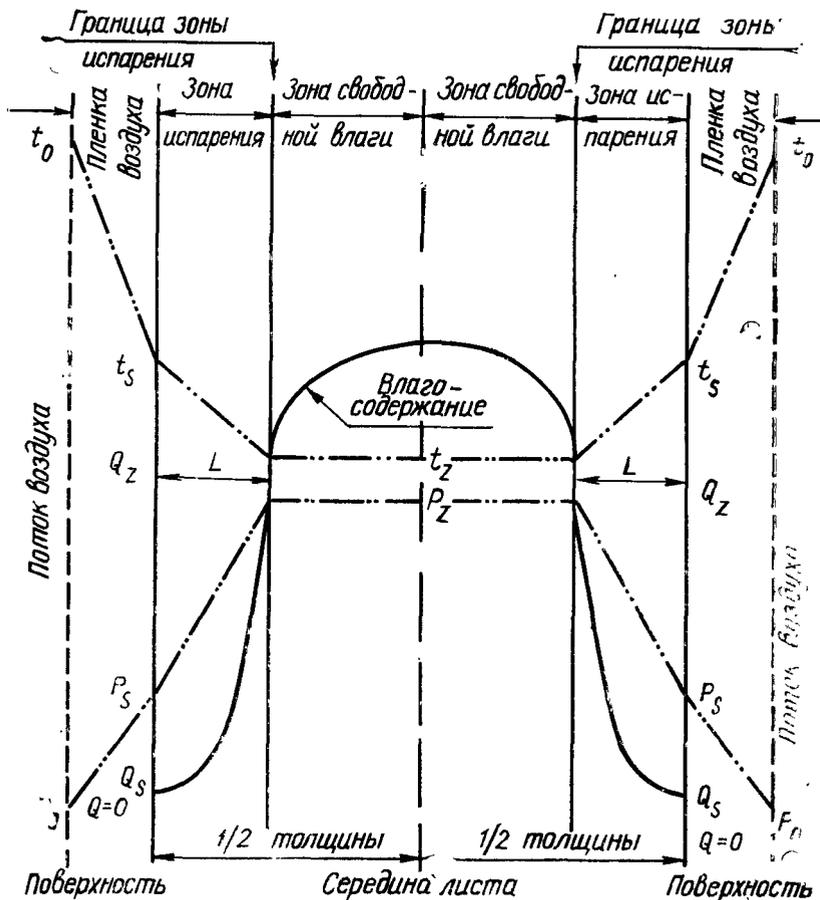


Рис. 66. Механизм процессов внутри целлюлозного листа в периоде падающей скорости при конвективной сушке

рения. С наружных сторон листа показаны ламинарные воздушные пленки, прилегающие к листу с обеих сторон, в которых нет конвекции и сквозь которые передача тепла и диффузия водяных паров происходят только за счет градиента температур и концентраций. Тепловой поток передается от горячего воздуха к границам зоны испарения за счет постепенного падения температур: максимальная температура господствует в массе воздуха, минимальная наблюдается в середине листа, где еще содержится свободная влага. Водяные пары диффундируют в противоположном направлении из целлюлозного листа в окружающий воздух за счет разности парциальных давлений: максимальная упругость пара имеет место в середине листа, наименьшая — в окружающем воздухе. Эта разность Δp является движущей силой процесса испарения и определяет собой скорость сушки. Наконец, на рис. 66 изображена

кривая изменения влагосодержания внутри целлюлозного листа: как видно, влагосодержание изменяется не только в зоне испарения, но и в зоне свободной влаги, так как влага диффундирует из средней зоны к границам зоны испарения за счет разности влагосодержаний. По мере хода процесса границы зоны испарения с обеих сторон листа двигаются навстречу друг другу и в конце концов сливаются между собой. Начиная с этого момента можно считать, что вся свободная влага испарилась и в толще листа испаряется до конца процесса лишь связанная влага в различных ее формах.

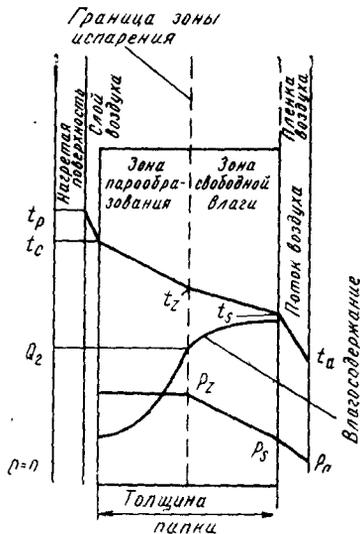
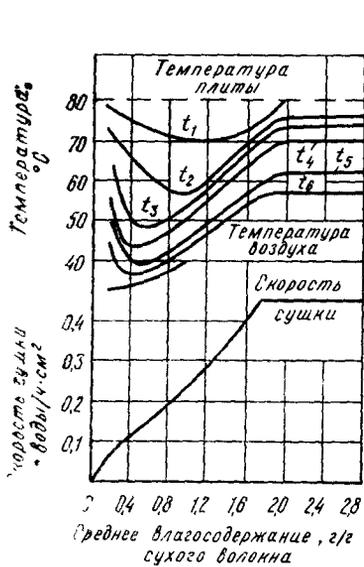


Рис. 67. Изменение температуры и скорости сушки на нагретой поверхности в периодах постоянной и убывающей скорости

Рис. 68. Механизм процессов внутри целлюлозного листа в периоде падающей скорости при контактной сушке

При контактной сушке на нагретой поверхности общая картина процесса оказывается несколько иной. Опыт, результат которого показан на рис. 67, проведен с целлюлозной папкой толщиной 0,635 мм, которую сушили на плите нагретой до 80°C; температура окружающего воздуха составляла 40°C, температура его точки росы 18°C [27]. По оси абсцисс, как и в предыдущем случае, отложено влагосодержание целлюлозы и таким образом, процесс сушки идет справа налево. Характер изменения скорости сушки примерно такой же, как при конвективной сушке (см. рис. 66). Критическим влагосодержанием в этом опыте оказалось примерно 1,7 г/г, после достижения которого закончился период постоянной скорости и наступил период падающей скорости сушки (при относительной сухости 37%). В периоде убывающей скорости интенсивность испарения падает почти по прямой линии вплоть до абсолютно сухого состояния.

Наибольшие отличия по сравнению с конвективной сушкой наблюдаются

в ходе кривых температуры. В периоде *постоянной скорости* температура внутри ланки сохранялась постоянной, но была различной на разном расстоянии от греющей поверхности: термомпара t_1 на поверхности целлюлозного листа показывала температуру, равную температуре греющей поверхности (80°C), а термомпара t_6 — температуру у противоположной поверхности листа, составлявшую 57°C . В периоде падающей скорости сушки температура во всех точках листа снижается почти параллельно кривой скорости сушки, что, очевидно, объясняется уменьшением величины теплового потока, поступающего на испарение. Но падение температурных кривых наблюдается лишь до определенного влагосодержания, после достижения которого они вновь устремляются вверх. Для термомпары t_1 такой перелом наблюдается при влагосодержании целлюлозы 1,2 г/г, для термомпары t_6 , наиболее удаленной от источника нагрева, — при влагосодержании 0,4 г/г. Эти точки, характерные для способа контактной сушки, иногда называют вторым критическим влагосодержанием. Появление их надо объяснять тем, что в этих точках начинается испарение форм влаги, наиболее прочно связанной с целлюлозой.

С началом периода убывающей скорости со стороны целлюлозного листа, прижатой к нагретой поверхности, возникает зона испарения, которая по мере хода сушки все более углубляется в толщу листа. Механизм процессов, происходящих в целлюлозной папке в периоде падающей скорости сушки, показан на рис. 68. На схеме учтено наличие ламинарных воздушных пленок, возникающих как с одной стороны между целлюлозной и нагретой поверхностью (идеальное прилегание целлюлозного листа к нагретой поверхности практически исключено), так и с другой стороны листа, свободно обдуваемой воздухом. Как видно из рисунка, линии падений температур и парциальных давлений водяного пара идут параллельно: и температура и упругость пара снижаются по направлению от нагретой поверхности к окружающему воздуху. Иными словами, тепловой поток и поток водяных паров движутся в одном и том же направлении сквозь целлюлозный лист. Это обстоятельство представляет существенное отличие контактной сушки от конвективной. Диффузия же влаги в папке происходит в направлении от открытой поверхности листа к горячей поверхности, ибо с той стороны находится зона испарения. Конечно, схема изображает процесс упрощенно. На самом деле испарение влаги в небольшой степени происходит и с открытой стороны листа, соприкасающейся с воздухом, так как с этой стороны происходит конвективная сушка. Но с открытой поверхности листа испаряется только свободная влага и зоны испарения не возникает. Граница зоны испарения со стороны нагретой поверхности по мере хода сушки постепенно передвигается по направлению к открытой стороне листа и в конце процесса, когда в целлюлозе остается только связанная влага, сливается с ней

2.2.3. Влияние основных факторов на скорость сушки и качество целлюлозы

К числу основных факторов, которые могут оказывать влияние на скорость сушки и качество целлюлозы, следует отнести: температуру, параметры окружающего воздуха, скорость его циркуляции, вид целлюлозы, толщину и плотность целлюлозного полотна.

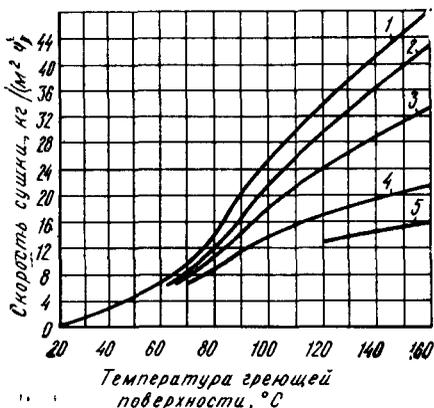


Рис 69 Влияние температуры греющей поверхности на скорость сушки (в периоде постоянной скорости) целлюлозного картона толщиной:

1 — 0,16 мм; 2 — 0,22 мм, 3 — 0,43 мм.
4 — 0,72 мм, 5 — 1,65 мм

нее, поскольку в периоде постоянной скорости температура целлюлозной папки, насыщенной водой, не может быть выше температуры мокрого термометра, которая практически редко превышает 35—40°C. При контактной сушке, напротив, повышение температуры греющей поверхности является важнейшим фактором интенсификации процесса сушки. Применяя пар повышенного давления в сушильных цилиндрах, температуру их поверхности легко можно увеличить до 130—140°C и выше. Для примера на рис. 69 показано влияние температуры греющей поверхности на интенсивность испарения в периоде постоянной скорости сушки для целлюлозного картона разной толщины. Как видно, влияние температуры относительно сильнее сказывается при сушке более тонкого листа, но во всех случаях наблюдается почти прямо пропорциональная зависимость между температурой греющей поверхности и скоростью сушки [9].

Что касается влияния температуры сушки на качество целлюлозы, то многие факты свидетельствуют, что с повышением температуры физико-механические и некоторые химические показатели целлюлозы ухудшаются. А. А. Стерлигов [16] при опытах в лабораторных условиях показал, что ухудшение показателей механической прочности при сушке целлюлозы происходит тем в большей степени, чем выше температура, чем больше продолжительность сушки и чем выше конечная сухость целлюлозы. Особенно существенным оказалось снижение числа двойных перегибов и сопротивления целлюлозы продавливанию при приближении конечной сухости к абсолютно сухому состоянию. С другой стороны, при конвективной сушке горячим воздухом до влагосодержания 0,6 г/г можно без ущерба для показателей механической прочности применять очень высокие температуры воздуха (175—250°C), так как температура целлюлозной папки лишь немного превышает температуру мокрого термометра. Контактная сушка на нагретой поверхности при 110°C

приводила к значительно более заметному снижению показателей прочности, особенно по сопротивлению излому, чем сушка воздухом, имевшим температуру 140 и даже 175°C. В той же работе констатировано ухудшение при сушке химических свойств целлюлозы (снижение вязкости, повышение медного числа), причем опять-таки контактная сушка на поверхности сушильного цилиндра привела к более резкому ухудшению показателей, чем воздушная даже при температуре воздуха 140—175°C (табл. 9).

Д. М. Фляте провел опыт сушки на сушильном цилиндре при различных температурах вискозной сульфитной целлюлозы [18, с. 164] и получил следующие результаты.

Таблица 9

Метод сушки	Температура воздуха или греющей поверхности, °С	Степень ухудшения прочностных и химических свойств по отношению к свойствам влажной целлюлозы, %			
		по разрывной силе	по сопротивлению излому	по сопротивлению продавливанию	по медному числу
Конвективная (воздушная)	65	—	—	—	0
То же	105	—	—	—	6
"	140	1,8	5	4	9
"	175—105	3,3	7	5	15
Контактная (на сушильном цилиндре)	110	17	70	30	22
Температура сушки, °С		70	110	160	
Вязкость 0,7 %-ного медноаммиачного раствора целлюлозы, мПа·С		1417	1409	1285	
Степень полимеризации целлюлозы (СП)		794	777	720	

При этом было отмечено, что целлюлоза, высушенная при высокой температуре, неравномерно смачивается раствором крепкой щелочи при мерсеризации, что крайне нежелательно для вискозной целлюлозы. По-видимому, надо заключить, что сушку целлюлозы, предназначенной для химической переработки, целесообразнее проводить в воздушных сушилках, а не на сушильных цилиндрах, так как последний способ неизбежно приводит к ухудшению химических показателей целлюлозы, имеющих важное значение для потребителя. Для сушки целлюлозы, предназначенной для бумажного производства, могут применяться оба способа, но если бумага должна иметь высокие показатели по сопротивлению излому и продавливанию (как, например, мешочная бумага), то предпочтительней все же использовать воздушную сушку.

Что касается причин ухудшения свойств целлюлозы при сушке, то их приходится отнести за счет необратимых коллоидно-химических процессов, происходящих с целлюлозным волокном при удалении из него связанной влаги. Эти явления нередко объединяют под термином ороговения волокна, связывая с ним в основном ухудшение упругоэластических свойств. Изменение химических свойств, однако, приходится приписывать в основном гидролитическому воздействию воды и окислительному воздействию кислорода воздуха при высоких температурах. Известно, что термическое воздействие в атмосфере воздуха применяют как имитацию длительного хранения целлюлозы или бумаги при испытании на долговечность, причем показателем является снижение СП целлюлозы. Внешним проявлением физико-химических изменений, происходящих с целлюлозным листом при сушке, является усадка, т. е. сокращение геометрических размеров. При этом следует различать межволоконную усадку и усадку самих волокон [18, с. 164]. Межволоконная усадка является результатом удаления воды из широких капилляров между волокнами в первом периоде сушки. В результате происходит сближение волокон и между ними возникают водородные связи, усиливающие механическую прочность листа. Этот процесс играет положительную роль. Но усадка самих волокон вызывает ухудшение их упругоэластических свойств и способствует ороговению.

Влияние параметров воздуха на скорость сушки чрезвычайно значительно не только при конвективной, но и при контактной сушке. Выше уже отмечалось большое значение сухости воздуха, т. е. по возможности низкой величины его начального влагосодержания. При этом увеличивается градиент упругости пара между поверхностью влажного листа и воздухом, являющийся движущей силой диффузии водяных паров в воздух, и сокращается удельный расход воздуха на сушку вследствие увеличения его влагоемкости. Кроме влагосодержания большое значение имеет температура воздуха, в особенности при конвективной сушке. В этом случае тепловой поток, получаемый целлюлозой из воздуха, а следовательно, и количество испаряемой за счет его воды, будут прямо пропорциональны, по крайней мере, в периоде постоянной скорости сушки, разности температур между воздухом и целлюлозой. Второй величиной, определяющей величину теплового потока, является коэффициент теплоотдачи, который при данных параметрах воздуха почти целиком зависит от скорости циркуляции воздуха в сушилке. П. А. Жучков [4, с. 239] указывает, что если в обычных конвективных сушилках для целлюлозы способность воздуха не превышает 1 м/с и средняя испарительная способность на 1 м² поверхности полотна составляет 1—2 кг/ч, то в аэродинамической трубе при скорости воздуха 12 м/с и температуре его 135°С объем пара с 1 м² листа увеличивался до 4,5—4,8 кг/ч. Для сушки целлюлозы и картона поэтому целесообразно применять радиационно-конвективные сушилки

со скоростями воздуха 12—15 м/с и обогревать калориферы паром высокого давления [4, с. 239].

Относительно влияния природы целлюлозы на скорость и результаты сушки известно, например, что целлюлозная папка из лиственной и особенно из соломенной целлюлозы, содержащей много мелкого волокна и отличающейся богатым содержанием пентозанов, при одинаковой плотности высушивается труднее, чем папка из хвойной целлюлозы. Критическое влагосодержание для лиственной и соломенной целлюлозы относительно выше, следовательно, период падающей скорости сушки начинается раньше и средняя скорость сушки для них меньше, чем для хвойной длинноволокнистой целлюлозы. Относительно больше в этих видах целлюлозы и содержание связанной влаги. Практические наблюдения показывают, что ороговение соломенной целлюлозы при сушке происходит в более заметной степени и во избежание значи-

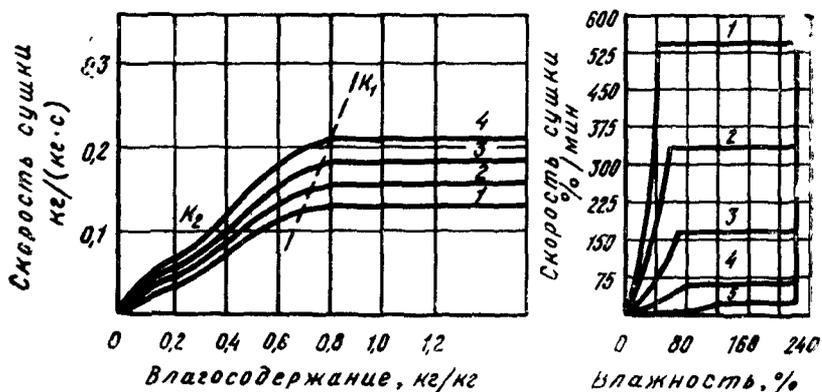


Рис. 70 Скорость контактной сушки (под сукном) в зависимости от массы 1 м² целлюлозного листа (г/м²):

1 — 50; 2 — 100; 3 — 200; 4 — 300; 5 — 400

тельного ухудшения физико-механических свойств при ее сушке приходится применять более низкие температуры сушильных цилиндров. Наличие гемицеллюлоз усиливает адсорбцию влаги целлюлозой. Д. М. Фляте [6] указывает, что удаление гемицеллюлоз уменьшает адсорбцию воды целлюлозой, но если варка велась в жестких условиях, то адсорбция влаги возрастает из-за лучшей доступности гидроксильных групп самой целлюлозы.

Более ясно влияние на скорость сушки и свойства высушенной целлюлозы таких характеристик целлюлозного листа, как его толщина и плотность. Выше, на рис. 69, показано, что контактная сушка тонких листов, особенно при высоких температурах греющей поверхности, происходит быстрее, чем толстых. В реальных условиях уменьшение толщины, а следовательно, и массы 1 м² листа во избежание снижения производительности машины

вынуждает работать при более высоких скоростях сетки, что ведет к сокращению продолжительности пребывания целлюлозной ленты в сушилке или на сушильной части. Сокращение продолжительности сушки улучшает свойства целлюлозы, так как она в течение более короткого периода подвергается действию высоких температур. Одновременно увеличение скорости пресспата с цилиндрической сушильной частью интенсифицирует процесс сушки, причем увеличивается относительная доля воды, которая испаряется за счет конвекции на свободных участках полотна между сушильными цилиндрами.

Рис. 70, составленный по данным В. В. Красникова [9], подтверждает, что скорость сушки существенно замедляется с увеличением массы 1 м^2 папки [8, с. 482], т. е. с увеличением ее толщины. Увеличение плотности папки, что в особенности случается при обезвоживании целлюлозы в прессе высокого давления, приводит к уменьшению количества крупных капилляров между волокнами за счет увеличения доли мелких капилляров; это повышает гигроскопичность папки и сдвигает критическую точку в область более высокого влагосодержания. Но количество связанной влаги при этом почти не изменяется, так как никакое внешнее давление не способно сдавить микрокапиллярную систему волокна, где эта влага заключена. Естественно, что повышение плотности листа ухудшает теплопередачу и затрудняет диффузию водяного пара, поэтому скорость сушки плотного листа всегда меньше, чем рыхлого, если толщина их одинакова. Однако картина меняется, если сравнивать листы разной плотности, но имеющие одну и ту же массу 1 м^2 . В этом случае более плотный лист будет иметь меньшую толщину, и это обстоятельство оказывается более важным, чем уплотнение структуры листа: тонкий плотный лист при одинаковых условиях высохнет быстрее, чем толстый и рыхлый лист, имеющий ту же массу 1 м^2 .

Что касается качества целлюлозы, то прежде всего надо отметить относительно меньшую усадку — и линейную и, в особенности, объемную, которую претерпевает в процессе сушки плотный лист целлюлозы. Конечно, имеет значение и то обстоятельство, что начальная влажность плотного полотна, полученного путем усиленного отжима в прессах, всегда меньше, и сушка вследствие этого, как правило, целиком происходит в периоде падающей скорости. В результате сокращается продолжительность сушки, и это благоприятным образом сказывается на качестве целлюлозы: ухудшение физико-механических показателей при сушке плотного полотна оказывается менее существенным. Очевидно, уменьшается и вредное химическое воздействие сушки на свойства целлюлозы. С этой точки зрения, можно рекомендовать установку прессов высокого давления перед сушильной частью пресспатов для вискозной целлюлозы, хотя практика в этом отношении пошла по иному пути: как правило, перед сушильной частью устанавливаются обычные прессы, обеспечивающие отжим папки до 42—43% сухо-

сти, но в сушильной части примерно после $\frac{2}{3}$ общего числа цилиндров устанавливают специальный уплотнительный полусустрой пресс, задача которого довести плотность полотна примерно до $0,55 \text{ г/см}^3$ (считая на абсолютно сухое волокно), что предупреждает всплывание листов целлюлозы в мерсеризационных прессах вискозного производства.

2.2.4. Материальный и тепловой балансы процесса сушки

При расчете сушильных устройств для целлюлозы прежде всего приходится составлять материальный и тепловой балансы процесса сушки. Балансы можно составлять либо на 1 т воздушно-сухой целлюлозы, либо, например, на 1 ч работы. Выведем уравнения балансов в общем виде, не уточняя, на какую единицу ведется расчет.

Материальный баланс процесса сушки очень прост и сводится к расчету количества испаряемой из влажной целлюлозы воды и количества вентиляционного воздуха, необходимого для транспортировки из сушилки образующихся водяных паров. Количество испаряемой воды, кг, можно получить из выражения

$$W = W_1 - W_2 = G_c (b_n - b_k) = G_c \left(\frac{w_1}{100 - w_1} - \frac{w_2}{100 - w_2} \right),$$

где W_1 — количество воды в целлюлозе до сушки, кг; W_2 — количество воды в целлюлозе после сушки, кг; b_n — начальное влагосодержание, кг воды/кг абсолютно сухой целлюлозы; b_k — конечное влагосодержание, кг воды/кг абсолютно сухой целлюлозы; w_1 — начальная относительная влажность целлюлозы, %; w_2 — конечная относительная влажность целлюлозы, %; G_c — количество сушильной абсолютно сухой целлюлозы, кг.

Количество абсолютно сухого воздуха, кг, необходимого для поглощения испаренной влаги в виде водяных паров, будет равно

$$L = \frac{W}{x_2 - x_1},$$

где x_1 — начальное влагосодержание воздуха, кг водяных паров/кг абсолютно сухого воздуха; x_2 — конечное влагосодержание воздуха, кг водяных паров/кг абсолютно сухого воздуха.

Влагосодержание воздуха в начале и в конце процесса сушки легко определить по диаграмме $I-x$ в соответствии с его температурой и относительной влажностью. Удельный расход воздуха, кг на 1 кг испаренной воды, будет равен

$$l = \frac{L}{W} = \frac{1}{x_2 - x_1}.$$

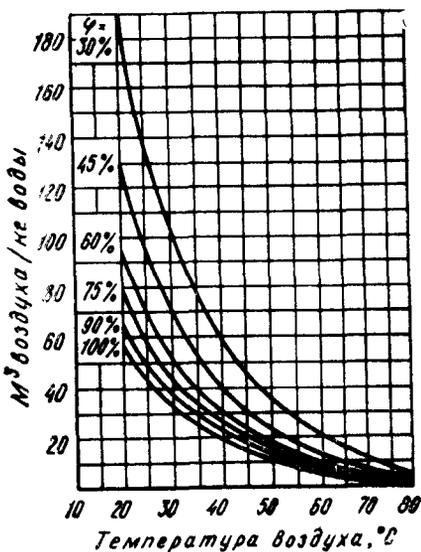


Рис. 71. Удельный расход воздуха на 1 кг испаренной воды в зависимости от его температуры и относительной влажности ϕ

Рис. 71 показывает, какой объемный расход воздуха (в пересчете на нормальные условия — при атмосферном давлении и 0°C) необходим для поглощения 1 кг водяного пара в зависимости от температуры воздуха и его относительной влажности ϕ . Например, при температуре 40°C при $\phi = 30\%$ для того, чтобы унести 1 кг водяных паров, требуется 60 м^3 воздуха, а при той же температуре и $\phi = 90\%$ — только 20 м^3 . Уменьшение потребного количества

вентиляционного воздуха может быть достигнуто и путем повышения его температуры. Например, при $\phi = 30\%$ можно повысить температуру с 40 до 60°C , чтобы для поглощения 1 кг водяных паров было достаточно 20 м^3 воздуха. Следовательно, практически необходимо, чтобы воздух уходил из сушилки или с сушильной части с возможно более высокой температурой и высокой относительной влажностью. Минимальные расходы воздуха достигаются, когда он отводится из сушилки при температурах выше 100° . Такой воздух при атмосферном давлении обладает теоретически неограниченной влажностью (см. рис. 64), а практически его влагосодержание в воздушных сушилках легко поддерживается на уровне $x_2 = 0,25 \dots 0,3\text{ кг/кг}$; следовательно, для поглощения 1 кг водяных паров в этом случае требуется менее 5 кг, или 4 м^3 , воздуха (при нормальных условиях). Что касается поступающего в сушилку воздуха, то его влагосодержание x_1 должно быть, напротив, минимальным. Расход вентиляционного воздуха зимой всегда меньше, чем летом, потому что забираемый вентиляторами наружный воздух зимой содержит меньше водяных паров.

Тепловой баланс процесса сушки составляется с целью выявления необходимого расхода тепла и пара и установления степени полезного использования тепла. Как во всех подобных случаях, потребный общий расход тепла на сушку получается путем суммирования отдельных тепловых затрат. Подсчитаем эти затраты.

Расход тепла, кДж, на нагрев абсолютно сухого волокна до температуры сушки будет равен

$$Q_1 = G_c 1,34 (\Theta_2 - \Theta_1),$$

где G_c — количество абсолютно сухого волокна, кг; 1,34 — его теплоемкость, кДж/(кг·°C); Θ_1 — температура целлюлозы в начале сушки, °C; Θ_2 — средняя температура сушки, °C.

Расход тепла, кДж, на нагрев воды, имевшейся в целлюлозе на начало сушки

$$Q_2 = W_1 4,19 (\Theta_2 - \Theta_1),$$

где W_1 — количество воды в целлюлозе до сушки, кг; 4,19 — теплоемкость воды, кДж/(кг·°C); Θ_1 и Θ_2 имеют те же значения, что в предыдущей формуле.

Наибольшим является расход тепла на испарение воды, кДж,

$$Q_3 = W r,$$

где W — количество испаряемой воды, кг; r — теплота испарения воды, кДж/кг, при средней температуре сушки Θ_2 .

Суммирование первых трех затрат тепла дает теоретический или полезный расход тепла на сушку

$$Q_0 = Q_1 + Q_2 + Q_3.$$

Кроме полезных затрат, надо учесть необходимые дополнительные затраты и потери тепла. Необходимой затратой является нагрев вентиляционного воздуха, кДж, поступающего в сушилку или на сушильную часть машины

$$Q_4 = L (1 + 1,93 x_1) (t_2 - t_1),$$

где L — количество вентиляционного воздуха (сухого), кг; 1 — теплоемкость сухого воздуха, кДж/(кг·°C); 1,93 — теплоемкость водяных паров, кДж/(кг·°C); x_1 — начальное влагосодержание воздуха, кг водяных паров на 1 кг сухого воздуха; t_1 — начальная температура воздуха, °C; t_2 — конечная температура воздуха, °C.

Наконец, должны быть учтены потери тепла сушилкой или сушильной частью машины Q_5 . Правила подсчета таких потерь хорошо известны из курса процессов и аппаратов химической технологии.

Общий расход тепла на сушку составит

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 = Q_0 + Q_4 + Q_5.$$

Отношение суммы полезных затрат тепла к общим затратам носит название термического коэффициента полезного действия процесса сушки и является чрезвычайно важ-

ной величиной, характеризующей эффективность полезного использования тепла в данном сушильном устройстве. Обозначим ее $\eta = Q_0/Q$. Сразу же можно указать, что контактная сушка на сушильных цилиндрах характеризуется термическим КПД порядка 0,8—0,85, тогда как конвективная сушка в воздушных сушилках различного устройства обычно имеет $\eta = 0,9 \dots 0,95$. Наибольшей же величиной термического КПД отличаются вакуумные цилиндровые сушилки (см. далее 2.3.6), имеющие $\eta = 0,97 \dots 0,98$.

На величину термического КПД процесса сушки влияет в основном затрата тепла на нагрев воздуха Q_4 , которая зависит главным образом от удельного расхода воздуха на 1 кг испаренной воды l . Удельный расход вентиляционного воздуха в закрытых воздушных сушилках ($l = 4 \dots 6$ кг/кг) в несколько раз меньше, чем при сушке целлюлозы на открытой сушильной части ($l = 20 \dots 30$ кг/кг), и это обстоятельство оказывается достаточным, чтобы термический КПД воздушной сушки был примерно на 10% выше, чем для контактной цилиндрической сушки. Правда, и потери тепла теплоотдачей для цилиндрической сушки несколько выше, чем у закрытых воздушных сушилок. Что же касается вакуумной сушилки, то там вентиляционный воздух совершенно отсутствует и соответствующая затрата тепла на его нагрев равна нулю ($Q_4 = 0$), что значительно повышает термический КПД.

2.3. СУШКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА СУШИЛЬНЫХ ЦИЛИНДРАХ

2.3.1. Устройство открытой сушильной части

Несмотря на большие успехи, которые сделало в последние годы развитие техники конвективного способа сушки целлюлозы в воздушных и газовых сушилках, основным способом сушки целлюлозы в промышленных условиях остается контактный способ сушки бесконечного целлюлозного полотна на поверхности сушильных цилиндров, обогреваемых изнутри паром.

Открытая сушильная часть пресспата включает несколько десятков сушильных цилиндров (от 40 до 90) диаметром от 1200 до 1800 мм (стандартный диаметр 1500 мм), расположенных чаще всего в два или три горизонтальных ряда. Подшипники цилиндров закрепляются на общей чугунной станине. В последние годы появились сушильные машины с вертикальным расположением цилиндров, по 6—10 цилиндров в ряду один над другим. Для обогрева цилиндров внутрь их вводится пар давлением 0,25—0,35 МПа. Отдавая свое тепло конденсации стенкам цилиндра, пар превращается в конденсат, который необходимо непрерывно удалять. Для этого используются черпаки или сифонные трубки. Устройство сушильного цилиндра с удалением конденсата черпаками показано на рис. 72. Цилиндр отлит из чугуна; наружная цилиндрическая поверхность отшлифована до зеркального блеска. Пар вводят в цилиндр по трубе 1, снабженной отверстиями.

При вращении цилиндра черпаки 4 захватывают накапливающуюся воду и по желобам сливают ее в коробку 3, откуда конденсат направляется в зазор между паровой трубой и внутренней стенкой цапфы 5 цилиндра и далее — по водоотводной трубе 7. При удалении конденсата с помощью сифонной трубы конец ее опускают ниже уровня конденсата внутри цилиндра. Собирающийся в нижней части цилиндра конденсат загоняется в трубу давлением пара, а затем удаляется из нее по принципу сифона. Чтобы через

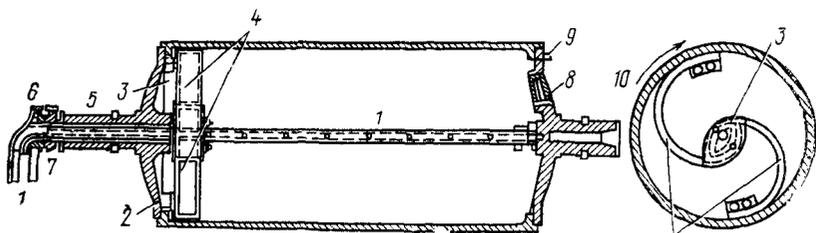


Рис 72. Устройство сушильного цилиндра:

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

сифонную трубу вместе с конденсатом не уходил пар, сливную трубу присоединяют к конденсационному горшку, автоматически выпускающему воду и задерживающему пар.

Высушиваемая лента целлюлозы последовательно огибает по принципу «восьмерки» один цилиндр за другим. Целлюлозное полотно после прохождения через прессы становится достаточно прочным, и тесное соприкосновение его с нагретой поверхностью цилиндров может быть достигнуто без помощи сукон, применяемых лишь в тех случаях, когда толщина полотна невелика (рулонная целлюлоза). Для увеличения дуги охвата цилиндров полотном целлюлозы и его натяжения между цилиндрами служат натяжные валики, снабженные рычажным устройством для прижима их к цилиндру. Каждый сушильный цилиндр снабжается шабером для поддержания поверхности цилиндра в чистоте.

Для приведения цилиндра во вращение на цапфу его с приводной стороны насаживают большого диаметра шестерню, которая сцепляется с такими же шестернями соседних цилиндров, образующих одну общую группу из 8—12 шт. Одна или две соседние шестерни из такой группы сцеплены с малой ведущей шестерней привода, от которого вся группа получает вращение. Разделение сушильной части на отдельные группы необходимо из-за некоторой усадки полотна по длине. Передача к каждой из групп осуществляется либо от общей трансмиссии, обслуживающей всю машину,

либо от отдельного электродвигателя через редуктор (в случае многодвигательного привода). Удельный расход электроэнергии на приведение в действие сушильной части составляет 4—5 кВт·ч/т целлюлозы.

2.3.2. Подача пара и отвод конденсата

К сушильной части пар подают по магистральному трубопроводу, расположенному вдоль машины. Распределение пара по цилиндрам может быть осуществлено разными способами. Несколько схем возможного распределения пара и отвода конденсата изображено на рис. 73.

По схеме I пар к каждому цилиндру поступает из магистрали по от-

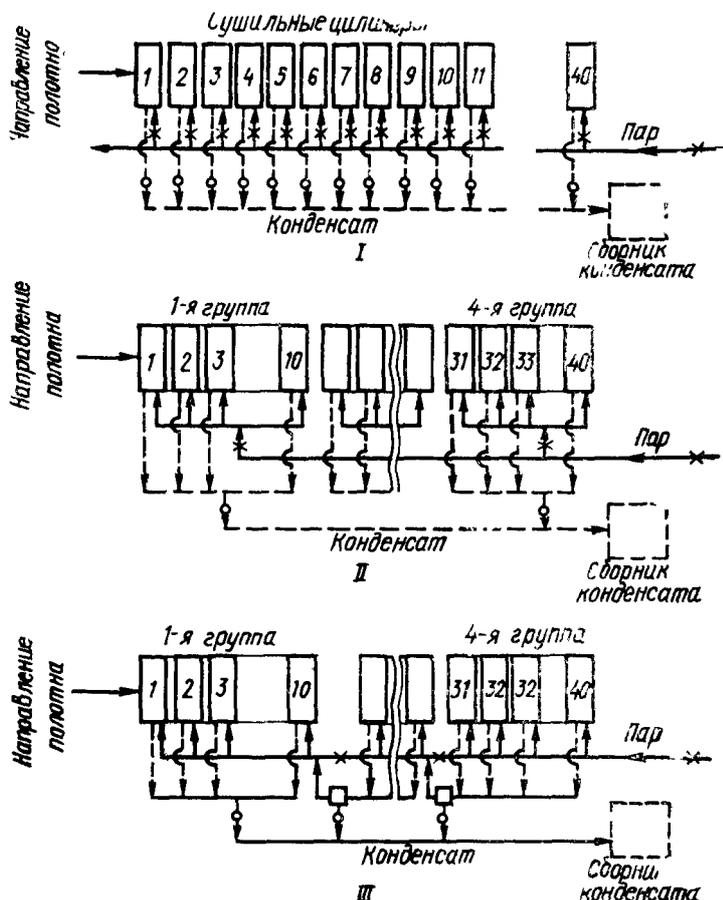


Рис 73. Схемы подвода пара к сушильной части и отвода конденсата:
 х — парозапорные вентили, о — конденсационные горшки (— воздухоотделители)

дельному трубопроводу с вентилем; конденсат отводится также по отдельной трубе со своим конденсатоотводчиком. По схеме II подача пара и отвод конденсата производятся отдельно для каждой из групп цилиндров, что допускает групповое регулирование поступления пара. В обоих случаях пар внутри цилиндров неподвижен, что способствует образованию застоев и воздушных мешков. Схема III в значительной мере устраняет этот недостаток. Она предусматривает групповое питание с последовательным переходом пара из группы в группу и параллельным питанием цилиндров в каждой группе. При этой схеме обычно соблюдается принцип противотока, при котором свежий пар поступает в последнюю по ходу целлюлозного полотна группу цилиндров, где поддерживаются наибольшее давление и максимальная температура в цилиндрах. Это делается для того, чтобы компенсировать уменьшение скорости сушки, наступающее в период досушивания.

Увеличение производственной мощности сушильной части может быть достигнуто за счет повышения температуры и давления греющего пара. В связи с этим иногда давление греющего пара в современных мощных пресспатах увеличивают до 0,5—0,8 МПа и сушильные цилиндры изготовляют стальными. Повышенная скорость и пониженная масса 1 м² папки вызывают необходимость применять сушильные сукна и сукносушители. Устанавливаемая за сушильной частью тихоходных пресспатов саморезка, разрезающая целлюлозное полотно на отдельные листы, в этом случае заменяется накатом. Снятый с машины валик разрезают на продольно-резательном станке и целлюлозу выпускают в ролевом виде.

2.3.3. Производительность сушильной части

Размеры сушильной части определяются ее поверхностью, причем различают общую и полезную поверхность цилиндров. Общая суммарная боковая поверхность сушильных цилиндров, м², равна

$$F = z\pi DL,$$

где z — число цилиндров; D — диаметр цилиндров, м; L — длина цилиндра, м, равная ширине целлюлозного полотна плюс приблизительно 100 мм.

Полезной поверхностью считается поверхность цилиндров, соприкасающаяся с целлюлозным полотном, м²,

$$F_0 = \beta z\pi DB,$$

где β — коэффициент охвата цилиндра полотном целлюлозы (по дуге) B — ширина целлюлозного полотна, м.

Коэффициент охвата цилиндра полотном обычно составляет $\beta = 0,75 \dots 0,85$. Для его увеличения в сушильной части устанавливаются целлюлозоведущие валики, которые полотно огибает при переходе с цилиндра на цилиндр.

Производительность сушильной части выражается количеством воздушно-сухой целлюлозы, выработанной машиной в час или в сутки. Отношение производительности к полезной сушильной поверхности выражает собой удельную производитель-

ность, или съём целлюлозы с 1 м² сушилки: $q = Q/F_0$, кг воздушно-сухой целлюлозы в 1 ч с 1 м², где Q — производительность машины, кг/ч воздушно-сухой целлюлозы. Удельный съём целлюлозы с 1 м² полезной поверхности сушилки довольно сильно колеблется для различных машин, видов целлюлозы, условий сушилки и в основном зависит от начальной и конечной влажности целлюлозы.

Гораздо более характерной величиной для производительности сушильной части является ее средняя испарительная способность, выражаемая количеством, или съемом, воды, испаряемой с 1 м² полезной сушильной поверхности. Эта величина, по существу, полностью совпадает с понятием скорости сушилки, кг испаряемой воды/(м²·ч)

$$u = \frac{W}{F_0},$$

где W — общее количество воды, испаряемой в сушильной части кг/ч.

Выше уже говорилось, что сушка целлюлозы на цилиндрах является, по существу, комбинированным способом: когда целлюлозное полотно соприкасается с горячей поверхностью цилиндров, сушка происходит по контактному методу, а когда целлюлоза переходит с цилиндра на цилиндр, происходит конвективная сушка. Поэтому в качестве факторов, имеющих существенное значение для испарительной способности сушилки на цилиндрах, выступают как факторы, влияющие на скорость конвективной сушилки, так и условия, важные для скорости контактной сушилки. Наибольшую роль играют давление пара, обогревающего цилиндры, параметры и скорость циркуляции вентиляционного воздуха. Влияние давления и температуры греющего пара на величину съемов с 1 м² воды и воздушно-сухой небеленой целлюлозы показано в табл. 10. Сухость целлюлозы перед сушилкой была 40%, после — 88%.

Таблица 10

Параметры греющего пара в цилиндрах		Съём с 1 м ² полезной сушильной поверхности, кг/ч	
Давление, МПа	Температура, °С	воздушно-сухой целлюлозы	испаряемой воды
0,2	120	5,0	6,0
0,2	121	6,7	8,0
0,22	123	8,3	10,0
0,24	127	10,0	12,0
0,3	134	12,5	15,0
0,37	141	14,2	17,0

Чрезмерное повышение давления и температуры пара нежелательно из-за возможного ухудшения физико-механических свойств целлюлозы. Этим вызвана рекомендация при сушке беленой целлюлозы для химической переработки ограничивать съем испаряемой воды величиной $u=5...6$ кг/(м²·ч) [12, с. 612; 15, с. 372]. При сушке небеленой, сульфитной целлюлозы высокая температура поверхности сушильных цилиндров иногда вызывает естественную проклейку целлюлозы за счет имеющейся в ней смолы [15, с. 373]. В среднем при сушке небеленой целлюлозы испарительная способность поддерживается обычно на уровне 11—13 кг/(м²·ч), а при сушке ответственных видов беленой целлюлозы снижается до 8—10 кг/(м²·ч).

Применение пара давлением 0,5—0,8 МПа и изготовление цилиндров из стали с двойными стенками [5, с. 502] позволяет поднять съем испаряемой воды до 30 кг/(м²·ч), но практика показала, что такие цилиндры обходятся очень дорого, и распространения они не получили.

Кроме высокой температуры пара, возможность достижения повышенной испарительной способности определяется величиной коэффициента теплопередачи. Допустим, температура пара внутри цилиндра составляет 130°C, температура целлюлозного полотна в среднем равна 100°C, а испарительная способность (съем) поддерживается на уровне 12 кг/(м²·ч). Тогда при теплоте испарения воды при 100°C 2260 кДж/кг количество передаваемого тепла должно составлять $2260 \cdot 12 = 27\,100$ кДж/(м²·ч). При разности температур между паром и целлюлозой $130 - 100 = 30^\circ\text{C}$ коэффициент теплопередачи получим $27\,100 : 30 = 905$ кДж/(м²·ч·°C), или 1050 Вт/(м²·°C). Для достижения столь высоких коэффициентов теплопередачи необходим тесный контакт между целлюлозным полотном и греющей поверхностью, который обеспечивается шлифовкой этой поверхности и хорошим натяжением полотна и сушильных суков, если они применяются. Для обеспечения хорошей теплоотдачи от пара к внутренней стенке цилиндра очень важен непрерывный отвод из него конденсата и воздуха. При вращении цилиндра конденсат под действием центробежной силы располагается в виде кольца скользящего вдоль стенки. Толщина этого кольца определяет сопротивление тепловому потоку и, следовательно, непосредственно влияет на коэффициент теплопередачи.

2.3.4. Вентиляция сушильной части

Производительность сушильной части в большой степени зависит от правильного обмена воздуха в сушильной части, т. е. от ее вентиляции, назначение которой заключается в непрерывном удалении насыщенного водяными парами воздуха и подаче соответствующего количества свежего влагоемкого воздуха. Таким

образом, рационально устроенная вентиляция должна быть пригодной-вытяжной.

Влагоемкость воздуха увеличивается с повышением его температуры. Поэтому его необходимо подогревать, особенно в холодное время года. Конденсация водяных паров легко происходит при соприкосновении насыщенного ими воздуха с холодными поверхностями, в данном случае со стенами и особенно с перекрытиями здания, в результате чего образуется так называемая капель.

Открытая сушильная часть пресспата является для помещения сушильного зала отопительным аппаратом. Поэтому вентиляция сушильной части пресспата не может быть осуществлена обособленно от вентиляции и отопления сушильного зала. При устройстве вентиляции должны быть приняты во внимание различные условия летнего и зимнего периодов года.

При подаче свежего подогретого воздуха в сушильную часть снизу он, поднимаясь вверх, встречает на своем пути целлюлозное полотно и большая часть его отклоняется и движется по бокам машины. В средней же части машины между цилиндрами образуются «мешки» пересыщенного влагой воздуха, ухудшающие условия сушки. Чтобы этого избежать, используют системы вентиляции с подачей свежего подогретого воздуха через особые сопла с продуванием его вдоль цилиндров; сопла устанавливаются поочередно с рабочей и приводной сторон машины (система Гревина). На широких машинах вместо сопел воздух вдувают через трубы с регулируемыми шлицами, что обеспечивает равномерное поступление свежего воздуха и позволяет улучшить процесс испарения по всей ширине целлюлозного полотна.

На современных предприятиях над сушильной частью устраивают низко опущенный колпак, позволяющий изолировать процесс испарения и превратить открытую сушильную часть в полужакрытую сушилку. В результате сокращается расход свежего воздуха, а вместе с тем и количество тепла, расходуемого на сушку. Дальнейшим развитием этой идеи является заключение сушильной части в негерметичную застекленную камеру, что, однако, затрудняет обслуживание при обрывах полотна, его заправке на цилиндры и пр.

Примерная схема вентиляционной установки с регенерацией тепла приведена на рис. 74. Свежий воздух, поступающий в сушильную часть, пройдя пластинчатый теплообменник 1, обогреваемый паровоздушной смесью из-под колпака над сушильной частью, с помощью вентилятора 2 нагнетается в сушильную часть, распределяясь на два потока, омывающих цилиндры сверху и снизу. Перед поступлением в сушильную часть воздух дополнительно подогревается в калорифере 3 за счет тепла паров вскипания, образующихся в сборнике конденсата, и самого горячего конденсата из цилиндров. Отдавшая часть своего тепла в калорифере паровоздушная смесь поступает затем в пластинчатый теплообменник 4 и окончательно охлажденная выбрасывается в атмосферу с по-

мощью вентилятора 5. Засасываемый вентилятором 6 свежий воздух нагревается в теплообменнике 4, подается под потолок машинного зала и распределяется по залу для отопления. Коэффициенты теплопередачи от паровоздушной смеси к свежему сухому воздуху, несмотря на большие скорости их движения в теплообменниках,

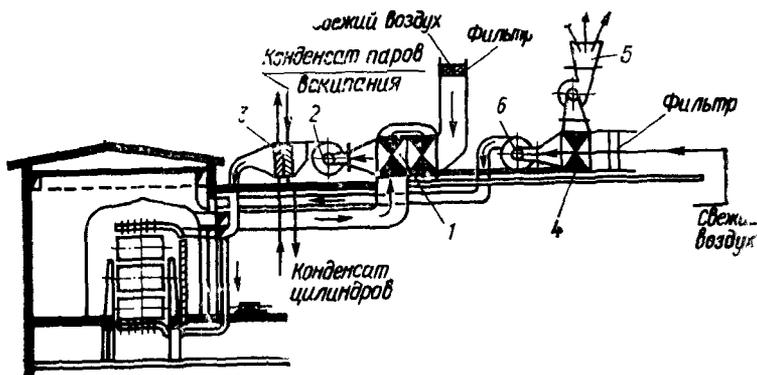


Рис. 74. Схема приточно-вытяжной вентиляционной установки с регенерацией тепла отработанного воздуха

получаются относительно небольшими, порядка 100—125 Вт/(м²·°С). Поэтому поверхности пластинчатых теплообменников, изготавливаемых обычно из алюминиевых листов, достигают нескольких тысяч квадратных метров и для экономии в площади установки их часто выносят на крыши зданий.

2.3.5. Расчет сушильной части пресспата и расход пара

Для того, чтобы ближе познакомиться с расчетными коэффициентами и методикой расчета сушильной части пресспатов, выполним примерный расчет процесса сушки беленой сульфатной целлюлозы на сушильных цилиндрах в составе пресспата суточной производительностью 350 т воздушно-сухой целлюлозы при рабочей ширине полотна 4800 мм и скорости 200 м/мин. При этих параметрах масса 1 м² папки, считая, что рабочее время в сутки составляет 23,5 ч, должна быть равна.

$$\frac{350000 \cdot 100}{23,5 \cdot 60 \cdot 200 \cdot 4,8} = 260 \text{ г/м}^2.$$

Принимаем, что сушильная часть обогревается насыщенным паром давлением 0,35 МПа (температура 137°С), и что по подаче пара сушильная часть разделена на четыре группы с последовательным перепуском пара из

группы в группу противотоком по отношению к движению полотна. Пусть начальная сухость целлюлозы составляет 42%, конечная 88%. Общее количество испаряемой в сушильной части воды составит

$$W = \frac{350\,000}{23,5} \cdot 0,88 \left(\frac{100-42}{42} - \frac{100-88}{88} \right) = 16\,300 \text{ кг/ч.}$$

Распределение сухости целлюлозы по группам, а также давление и температуру пара, количество испаряемой воды и испарительную способность (съем) по группам сушильной части принимаем согласно приведенным ниже данным.

Номер сушильной группы (по ходу пара)	1	2	3	4
Параметры греющего пара:				
давление, МПа	0,35	0,30	0,25	0,20
температура, °С	137	133	127	120
Сухость целлюлозы, %:				
в начале группы	70	58	48	42
в конце группы	88	70	58	48
Количество испаренной воды (по расчету), кг/ч	3830	3880	4690	3900
Испарительная способность, кг испаренной воды/(м ² ·ч)	8	10	12	15

Проверяем правильность подсчетов количеств испаренной воды

$$W = 3830 + 3880 + 4690 + 3900 = 16300 \text{ кг/ч.}$$

Вычисляем потребную полезную поверхность испарения по группам цилиндров:

для первой группы — $3830:8=480 \text{ м}^2$;

для второй группы — $3880:10=390 \text{ м}^2$;

для третьей группы — $4690:12=390 \text{ м}^2$;

для четвертой группы — $3900:15=260 \text{ м}^2$.

При диаметре цилиндров $D=1,5 \text{ м}$, коэффициенте охвата цилиндра целлюлозным полотном $\beta=0,8$ и ширине полотна $B=4,8 \text{ м}$ число сушильных цилиндров по группам определится:

в первой группе — $480:0,8 \cdot 4,8 \cdot 3,14 \cdot 1,5=27$;

во второй и третьей группах — $390:0,8 \cdot 4,8 \cdot 3,14 \cdot 1,5=22$;

в четвертой группе — $260:0,8 \cdot 4,8 \cdot 3,14 \cdot 1,5=14$.

Общее число цилиндров сушильной части $27+22+22+14=85 \text{ шт.}$

Принимаем длину цилиндров

$L=B+0,2=4,8+0,2=5 \text{ м.}$

Общая боковая поверхность цилиндров

$F=85 \cdot 3,14 \cdot 1,5 \cdot 5=2000 \text{ м}^2$.

Полезная поверхность цилиндров

$F_0=85 \cdot 3,14 \cdot 1,5 \cdot 4,8 \cdot 0,8=1540 \text{ м}^2$.

Отношение полезной поверхности к общей

$1540:2000=0,77$.

Средняя испарительная способность (съем испаряемой воды) для всей сушильной части равна

$$u = 16\,300 : 1540 = 10,6 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч}).$$

Теперь рассчитаем необходимый расход вентиляционного воздуха и составим тепловой баланс сушильной части для определения расхода пара на сушку. Расчет будем вести на 1 т воздушно-сухой целлюлозы. При начальной влажности целлюлозного полотна 58% и конечной 12% количество испаряемой воды на 1 т воздушно-сухой целлюлозы составит

$$W = 880 \cdot \left(\frac{58}{100 - 58} - \frac{12}{100 - 12} \right) = 109 \text{ кг}.$$

Начальное влагосодержание вентиляционного воздуха зависит от времени года. Допустим, мы ведем расчет на летние условия; примем начальную температуру наружного воздуха 20°C и относительную влажность его $\varphi = 60\%$. Тогда по диаграмме $I-x$ найдем его абсолютное влагосодержание $x_1 = 0,0095$ кг водяных паров/кг сухого воздуха. Параметры вентиляционного воздуха, уходящего с сушильной части, примем: $t_2 = 45^\circ\text{C}$ и $\varphi_2 = 80\%$; тогда влагосодержание его по диаграмме $I-x$ составит $x_2 = 0,052$ кг/кг. Отсюда находим необходимый расход воздуха

$$L = 1090 : (0,052 - 0,0095) = 25\,700 \text{ кг/т воздушно-сухой целлюлозы}.$$

$$\text{Удельный расход сухого воздуха на 1 кг испаряемой влаги } l = 25\,700 : 1090 = 23,3 \text{ кг/кг}.$$

$$\text{Проверим эту цифру непосредственным подсчетом } l = 1 : (0,052 - 0,0095) = 23,3 \text{ кг/кг}.$$

Теперь имеются все данные для расчета теплового баланса. Подсчитаем сначала полезные затраты тепла.

1 Расход тепла на нагрев абсолютно сухой целлюлозы до температуры сушки. Так как сушка происходит при атмосферном давлении, за температуру сушки можно принять $\Theta_2 = 100^\circ\text{C}$. Начальную температуру целлюлозы примем для летних условий $\Theta_1 = 20^\circ\text{C}$. Затрата тепла

$$Q_1 = 880 \cdot 1,34 \cdot (100 - 20) = 94\,500 \text{ кДж}.$$

2 Расход тепла на нагрев воды в целлюлозе до температуры сушки. Начальное количество воды в целлюлозе

$$W_1 = 880 \cdot (58 : 42) = 1215 \text{ кг}.$$

Затрата тепла

$$Q_2 = 1215 \cdot 4,19 \cdot (100 - 20) = 408\,000 \text{ кДж}.$$

3. Расход тепла на испарение воды. При 100°C теплота испарения составляет 2260 кДж/кг. Затрата тепла

$$Q_3 = 1090 \cdot 2260 = 2\,463\,000 \text{ кДж}.$$

Общий полезный расход тепла

$$Q_0 = 94\,500 + 408\,000 + 2\,463\,000 = 2\,965\,500 \text{ кДж}.$$

Определим потери тепла.

4. Расход тепла на нагрев вентиляционного воздуха:

$$Q_4 = 25\,700 \cdot (1,0 + 1,93 \cdot 0,0095) \cdot (45 - 20) = 654\,000 \text{ кДж}.$$

5. Потери тепла теплоотдачей в помещении сушильного зала. При реальных расчетах эти потери подсчитываются детально. Ориентировочно примем их без расчета равными 3% от полезного расхода тепла

$$Q_5 = 0,03 \cdot 2\,965\,500 = 89\,000 \text{ кДж}.$$

Общий расход тепла на сушку целлюлозы получим

$$Q = 2\,965\,000 + 654\,000 + 89\,000 = 3\,708\,500 \text{ кДж.}$$

Термический КПД процесса сушки целлюлозы на сушильных цилиндрах $\eta = 2\,965\,500 : 3\,708\,500 \cdot 100 = 80\%$.

Для определения удельного расхода пара примем, что температура конденсата, выпускаемого из последней по ходу пара сушильной группы, составляет 110°C и теплота жидкости для него равна 460 кДж/кг . Энтальпия греющего пара при давлении $0,35 \text{ МПа}$ составит 2740 кДж/кг

Удельный расход пара на 1 т воздушно-сухой целлюлозы тогда получим $D = 3\,708\,500 : (2740 - 460) = 1630 \text{ кг}$.

На 1 кг испаряемой воды удельный расход пара составит $1630 : 1090 = 1,49 \text{ кг}$.

Понятно, что основным условием, влияющим на удельный расход пара, отнесенный к 1 т воздушно-сухой целлюлозы, является сухость целлюлозного полотна перед сушильной частью. Например, если бы в нашем примере перед сушильной частью был установлен пресс высокого давления и сухость целлюлозы составляла 52% , то количество испаряемой воды на 1 т воздушно-сухой целлюлозы было бы равно

$$W = 880 \cdot \left(\frac{48}{100 - 48} - \frac{12}{100 - 12} \right) = 800 \text{ кг,}$$

т. е. уменьшилось бы против принятого в расчете на 27% . Соответственно на 27% сократился бы расход тепла на испарение воды, на 23% — общий полезный расход тепла на сушку и на 22% — общий расход тепла и пара. Удельный расход пара на 1 т целлюлозы составил бы $1,35 \text{ т}$ вместо $1,65 \text{ т}$ в нашем примере. В то же время удельный расход пара на 1 кг испаренной воды практически остался бы на прежнем уровне, что вполне понятно, так как на испарение воды затрачивается столь большое количество тепла, что по сравнению с ним остальные затраты играют незначительную роль.

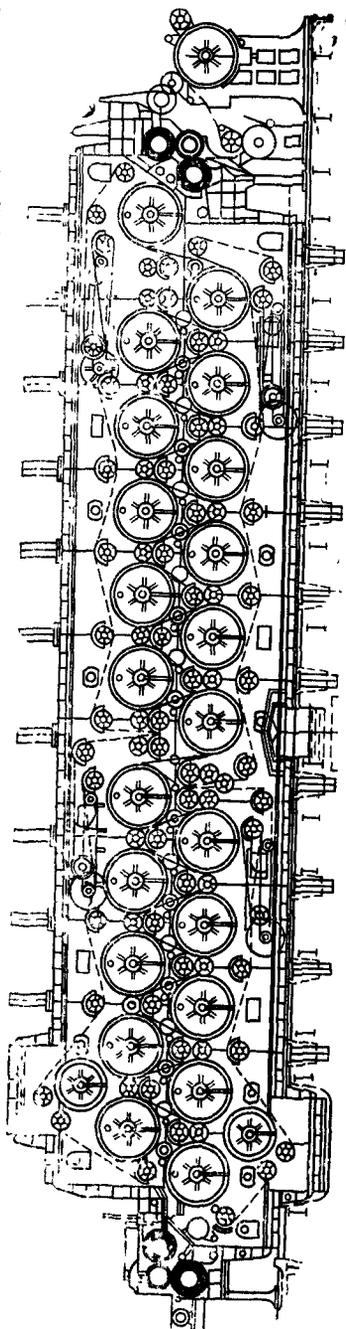
Кроме расхода пара на сушку целлюлозы, в зимних условиях известное количество пара затрачивается на подогрев вентиляционного наружного воздуха даже в том случае, если применяется вентиляционная система с регенерацией тепла отработанного воздуха или, вернее, паровоздушной смеси. Для выявления этого количества тепла составляется тепловой баланс зала сушильных машин в зимних условиях работы, и если этот баланс обнаруживает недостаток тепла, то эту разницу и должен покрыть расход пара на дополнительный подогрев вентиляционного воздуха. Подробно методика этих расчетов излагается в курсе технологии бумаги [5, с. 542], и мы их здесь касаться не будем. Укажем лишь, что в расчете на 1 кг испаренной воды дополнительный расход пара на вентиляцию в зимних условиях может достигать в нашем климате $0,5$ — $0,6 \text{ кг}$, а среднегодовой расход около $0,25 \text{ кг}$ [12, с. 619].

Рис 75 Вакуумная сушильная часть типа Минтона

Суммарный удельный расход пара на 1 кг испаренной воды на сушку и вентиляцию колеблется при сушке целлюлозы на цилиндрах от 1,35—1,5 кг летом до 1,95—2,1 кг зимой [12, с. 620].

2.3.6. Сушка целлюлозы на цилиндрах под вакуумом

Еще в 1920-х годах американец Минтон предложил производить сушку целлюлозы, на цилиндрах под вакуумом, заключая сушильную часть машины в герметически закрытую камеру и создавая внутри ее пониженное давление с помощью вакуум-насоса и установленного перед ним конденсатора для водяных паров. На рис. 75 показано устройство сушильной части типа Минтона. Вакуумная камера собирается из отдельных чугунных плит, покрытых слоем тепловой изоляции. Величина вакуума, создаваемого мощным вакуум-насосом, достигает 70—80 кПа, что соответствует температуре испарения воды 38—40°C. При этой температуре и ведется процесс сушки. Герметичность камеры гарантирует от попадания внутрь ее воздуха из помещения, а вентиляционный воздух в нее совершенно не подается, и лишь очень небольшое количество воздуха может проникать в камеру через входной затвор с целлюлозой. Для обеспечения герметичности ввод и вывод целлюлозного полотна производятся через специальные уплотняющие устройства, состоящие каждое из трех валиков: двух крайних с бронзовой или хромированной рубашкой и одного среднего, обрезиненного, прижимаемого к крайним валикам давлением наружного воздуха. Для улучшения прижима целлюлозного полотна к цилиндрам и уменьшения опасности обрывов сушильная часть снабжена сукнами, а также приспособлениями для автоматической заправки и автоматического регу-



лирования натяжения полотна. Внутреннее пространство камеры с помощью отводящего трубопровода присоединено к спиральному холодильнику, из которого конденсат удаляется насосом, а содержащийся в парах воздух отсасывается сухим вакуум-насосом. Подсчеты показывают, что испарительная способность составляет около 18 кг воды с 1 м² полезной поверхности в час, т. е. в 1,5—2 раза больше, чем на обычной открытой части. В этом и заключается основное преимущество сушки под вакуумом. К ее преимуществам относится также низкая температура полотна, что предохраняет от ухудшения свойств целлюлозы. Термический коэффициент полезного действия при вакуумной сушке весьма высок и приближается к 100% (96—97%). Объясняется это тем, что потери тепла в окружающее пространство вследствие низкой температуры внутри камеры весьма незначительны, а подвод воздуха и затрата тепла на его нагрев вовсе отсутствуют. Поэтому расход пара на сушку близок к теоретическому и составляет около 1,2 кг на 1 кг испаренной влаги.

Вакуумная машина суточной производительностью 140 т воздушно-сухой целлюлозы имеет 32 сушильных цилиндра диаметром 1500 мм и два сушильных сукна длиной по 106 м; мощность электродвигателя вакуум-насоса составляет 44 кВт. Машина производительностью 240 т целлюлозы в сутки имеет 52 цилиндра диаметром 1500 мм и четыре сукна длиной по 78 м; мощность электродвигателя вакуум-насоса 75 кВт. Несмотря на свои преимущества, вакуум-сушильные машины распространения не получили из-за их высокой стоимости и невозможности заправки целлюлозного полотна при обрывах без остановки и разгерметизации камеры [15, с. 376], что сильно осложняет эксплуатацию.

2.4. СУШКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ВОЗДУШНЫХ СУШИЛКАХ

2.3.1. Горизонтальный и вертикальный сушильные шкафы первых типов

Первые воздушные сушилки для целлюлозы появились в 1920-х годах. Исключительное положение в области строительства воздушных сушилок заняла шведская фирма «Флектфабрикен». Сушилки системы Флект первоначально строились двух конструктивных модификаций — горизонтальные ленточные сушилки с конвейерами и вертикальные сушильные шкафы, которые использовались как добавление к обычной сушильной цилиндровой части.

На рис. 76 показана схема устройства горизонтальной сушилки типа Флект. Ленточная сушилка типа Н рассчитана на производительность 120 т сульфатной небеленой целлюлозы в сутки. Ширина целлюлозного полотна составляет 4250 мм, скорость 24—28 м/мин. Размеры шкафа: ширина 4,9 м, высота 5,1 м, длина 32 м. Шкаф выполнен из стальных листов на каркасе из профильных балок. Снаружи листы покрыты слоем тепловой изоляции. В торцевых передней и задней стенках устроены застекленные, открывающиеся наружу рамы, которыми пользуются при ручной заправке целлюлозного полотна. Для удобства обслуживания

ния со стороны торцевых стенок имеются автоматически поднимающиеся и опускающиеся платформы. Внутри сушильный шкаф разделен 11 горизонтальными перегородками, не доходящими на 1,2 м до торцевых стенок, на 12 каналов высотой по 350 мм (высота верхнего и нижнего каналов несколько больше). Для поддержания и продвижения целлюлозного полотна внутри камеры расположены 13 цепных конвейеров. Цепи получают движение со скоростью 24—28 м/мин от приводных звездочек через систему шестерен и конические шкивы, связанные ремнями с главной трансмиссией пресспата.

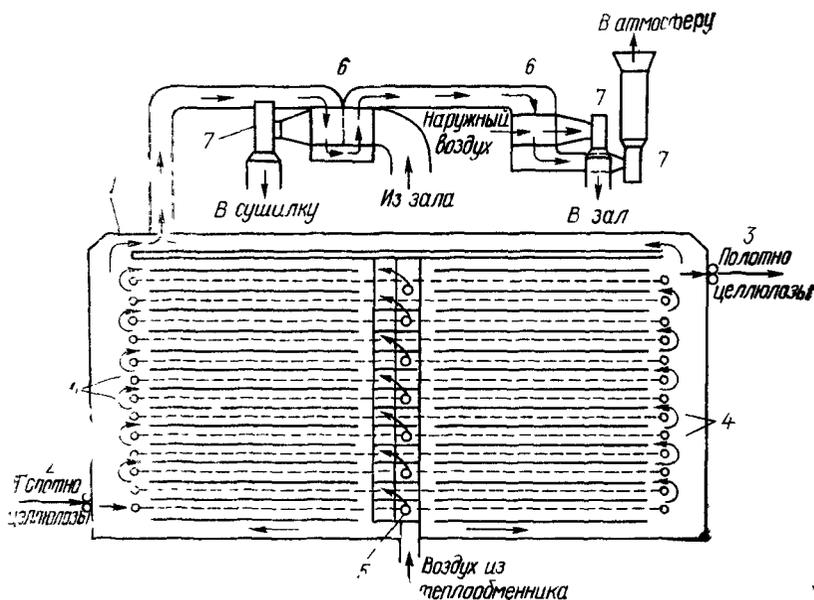


Рис 76. Схема горизонтального сушильного шкафа с конвейерами (типа Н):

1 — сушильный шкаф; 2 — ввод полотна целлюлозы; 3 — вывод полотна целлюлозы; 4 — цепные конвейеры; 5 — циркуляционные вентиляторы; 6 — воздушные теплообменники; 7 — вентиляторы

Целлюлозное полотно после прессовой части с сухостью 40—42% проходит через гофрировальные вальцы, что уменьшает вероятность обрыва его в камере, вводится через щель в торцевой стенке шкафа и по нижнему конвейеру движется к противоположному его концу. В конце канала полотно во время заправки перекидывают через валик с принудительным вращением и передают на второй снизу конвейер, движущийся в обратном направлении. В конце второго канала его передают таким же образом на третий конвейер и т. д. По окончании заправки привод огибающих вали-

ков выключается и они вращаются за счет трения о целлюлозное полотно. Окончательно высушенная лента выходит в конце 13-го конвейера из верхнего этажа сушилки через щель в торцевой стенке шкафа со стороны сухого конца. Для нагрева воздуха в камере под каждой из перегородок расположены паровые калориферы из ребристых труб, разделенные на две батареи. Калориферные батареи питаются паром давлением до 0,5 МПа от двух стояков, установленных по концам шкафа.

Для распределения воздуха по каналам шкафа посередине его снаружи пристроены две коробки трапецидального сечения, разделенные горизонтальными стенками пополам. Каждая из половин разделена вертикальной перегородкой, в которой имеются два отверстия, куда вставлены крылатки осевых вентиляторов. Всего установлено восемь циркуляционных вентиляторов, по четыре с каждой стороны машины. Постепенно поднимаясь от нижних каналов к верхним, воздух нагревается от паровых калориферов и отдает свое тепло на испарение влаги из целлюлозного полотна. Из верхнего канала отработанную паровоздушную смесь отбирают при температуре выше 100°C, что обеспечивает ее высокое влагосодержание. Воздуховод подводит отработанный воздух к тепло-регенерационной установке (см. рис. 76). Паровоздушная смесь поступает в двухходовой алюминиевый пластинчатый теплообменник площадью 730 м², где она отдает свое тепло свежему воздуху. Частично охлажденный воздух проходит ступень окончательного охлаждения во втором пластинчатом теплообменнике площадью 767 м², где он нагревает свежий наружный воздух, подаваемый после подогрева в помещение сушильного зала.

Испарительная способность составляет 1,5—2 кг испаряемой воды в час на 1 м² поверхности испарения, считая за эту поверхность суммарную площадь обеих сторон листа. Удельный расход воздуха при влагосодержании уходящего из шкафа воздуха 200 г/кг равен 5—6 кг на 1 кг испаренной воды. Малый удельный расход воздуха и пониженная средняя температура сушки (60—65°C) способствуют повышению термического КПД до 90—92% и снижению удельного расхода пара на 1 т целлюлозы. Однако недостатками этого типа сушилок являются низкая рабочая скорость пресспата, ручная заправка полотна при пуске, недостаточно надежная работа цепных конвейеров.

Кроме горизонтальных сушилок, фирмой «Флектфабрикс» ранее строились вертикальные сушильные шкафы, которые выполняли роль досушивающих устройств после обычной цилиндрической сушильной части. Сушка на цилиндрах производилась в подобных случаях до сухости 65—70%, после чего целлюлозное полотно приобретает достаточную прочность, позволяющую проводить его через воздушную сушилку без суконов и каких-либо транспортных устройств. Примером является вертикальный сушильный шкаф типа W, досушивающий целлюлозное полотно после 20 сушильных цилиндров. Рабочая ширина полотна составляет 3200 мм, скорость пресспата 24—28 м/мин, су-

точная производительность 100 т воздушно-сухой целлюлозы. Сушильный шкаф имеет размеры: ширина 3,9 м, высота 5 м, длина 7,3 м. Внутри шкафа расположены 16 целлюлозоведущих валиков — по 8 внизу и вверху. Валики имеют привод через ведущие звездочки, шестеренную передачу и конические шкивы от трансмиссии. Целлюлозное полотно с сухостью около 65% вводится в шкаф через щель внизу передней стенки и заправляется на нижний целлюлозоведущий валик, затем поднимается вверх и перекидывается через верхний валик, проводится зигзагообразно через шкаф и выводится через выпускную щель в задней стенке шкафа, обращенной к саморезке. Для обогрева воздуха между каждой парой валиков установлены вертикальные гладкие калориферы, к которым подается пар давлением 0,25 МПа. Воздух, подогретый в теплообменном устройстве до 80—85°C, подается вентилятором производительностью 9000 м³/ч. Второй такой же вентилятор отсасывает паровоздушную смесь из-под верхней крышки шкафа и нагнетает ее в теплообменник регенерационной установки, снабженной паровым калорифером для подогрева наружного воздуха в зимнее время. Так же, как и в горизонтальных сушилках, температура уходящего из шкафа воздуха поддерживается выше 100°C, что дает возможность обеспечить высокое его влагосодержание (выше 200 г/кг) и низкий удельный расход воздуха на 1 кг испаренной воды. Циркуляция воздуха в сушилке осуществляется двумя вентиляторами осевого типа.

Удельный расход пара на 1 т целлюлозы гораздо ниже, чем в горизонтальных сушилках, поскольку сушка в вертикальном шкафу начинается при высокой сухости целлюлозы. В среднем при начальной сухости 65% удельный расход пара может составить 0,25—0,3 т/т целлюлозы. Термический КПД для вертикального шкафа не превышает 88—90%. Вертикальные шкафы благодаря относительно высокой сухости и, следовательно, более высокой прочности целлюлозного полотна могут успешно работать при скорости прессага 90—100 м/мин и при массе 1 м² полотна до 700—800 г [15, с. 379].

2.4.2. Горизонтальные сушилки с воздухоопорным движением полотна

С 1956 г. фирма «Флектфабрикен» начала строить горизонтальные воздушные сушилки для целлюлозы с воздухоопорным движением полотна или, как их иначе называют, сушилки на воздушной подушке. Одна из первых таких сушилок производительностью 450 т целлюлозы в сутки была установлена на американском заводе Катамба [23]. На советских предприятиях работают несколько сушилок с сушкой целлюлозы на воздушной подушке. До конца 1960-х годов выпускались воздухоопорные сушилки типа Л, а затем — сушилки типа РС, несколько усовершенствованной конструкции.

На рис. 77 изображена в упрощенном виде схема воздухоопорного сушильного шкафа типа Л. Шкаф представляет собой многоярусную воздушную сушилку, вдоль которой целлюлозное полотно проходит взад-вперед нечетное число раз. Сушилки типа Л могут иметь от 9 до 17 ярусов (чаще всего 15—17). В отличие от сушилок типа Н целлюлозное полотно вводится

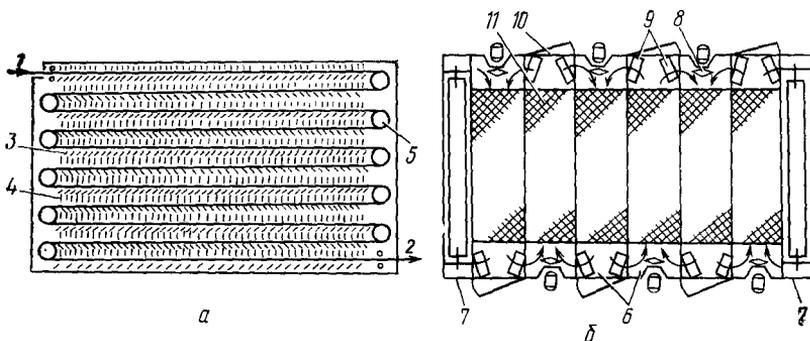


Рис. 77. Схема устройства горизонтального сушильного шкафа с воздухоопорным движением полотна:

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

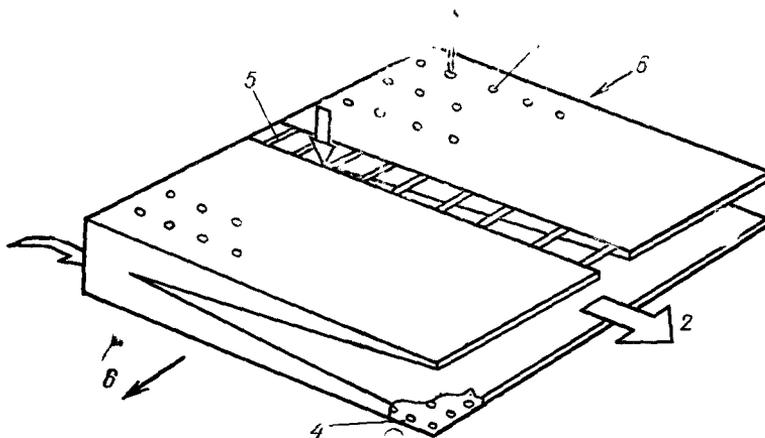


Рис. 78. Устройство воздушного ящика воздухоопорной сушилки типа L:

1 — подвод нагретого воздуха; 2 — отвод воздуха; 3 — отверстие в верхней крышке; 4 — отверстие в нижней крышке; 5 — решетка; 6 — направление движения целлюлозного полотна

в верхний этаж и выходит из шкафа вниз. Нумерация ярусов в связи с этим ведется сверху вниз. Передача полотна из этажа в этаж производится с помощью приводных поворотных валиков, что освобождает от необходимости ручной заправки полотна при пуске сушилки в работу. В каждом ярусе целлюлозное полотно движется между двумя рядами алюминиевых воздушных коробов и ящиков, установленных в поперечном направлении плотно друг к другу. Воздушный ящик (рис. 78) прямоугольной плоской

формы шириной около 1,25 м, как бы расклинены на верхнюю и нижнюю части и имеет перфорированные крышки. Отверстия в верхней крышке овальной формы, в нижней — круглые. Своими боковыми сторонами ящик подсоединен к воздушным коллекторам для подвода и отвода воздуха, причем у соседних ящиков воздух подводится и отводится попеременно то с рабочей, то с приводной стороны машины [1]. Создаваемое вентиляторами давление воздушных струй, выходящих из отверстий верхних крышек воздушных ящиков, достаточно для того, чтобы поддерживать на весу целлюлозное полотно, проходящее над ними. Таким образом, между плоскими верхними крышками воздушных ящиков и проходящим над ними целлюлозным полотном возникает прослойка несколько уплотненного воздуха, или воздушная подушка, коэффициент трения о которую целлюлозного полотна крайне незначителен. По данным специалистов фирмы, толщина воздушной подушки составляет всего около 2 мм, а для движения целлюлозного или бумажного полотна даже со скоростью 500 м/мин достаточно продольного усилия, равного 25Н (2,5 кгс) на 1 м ширины полотна, при длине сушилки 25 м. Это усилие создается частично заправочными, частично поворотными и главным образом выгрузочными валиками, вытягивающими полотно из сушилки. Во избежание обрывов в верхних ярусах, начальная сухость полотна должна составлять не менее 43%. По этой причине сушка лиственной целлюлозы в этих сушилках встречает затруднения.

При проходе через каждый ярус, целлюлозное полотно обдувается с обеих сторон: снизу за счет циркуляции воздуха в воздушной подушке и сверху через отверстия в нижней крышке выше расположенного ящика. Часть воздуха из воздушной подушки уходит на циркуляцию через свободный промежуток посреди верхней крышки каждого ящика, прикрытой решеткой (см. рис. 78). Циркуляционные вентиляторы установлены у каждой вертикальной пары воздушных ящиков поочередно с рабочей и приводной сторон пресспата. Каждый вентилятор снабжен паровым калорифером с установленным перед ним фильтром; калориферы обогреваются паром давлением 1 МПа, что позволяет поддерживать температуру уходящего из сушилки воздуха порядка 130°C. Конструкция сушилки разборная. Она состоит из двух концевых секций с поворотными и заправочными или извлекающими валиками и 20—30 средних одинаковых секций. В случае необходимости срочного ремонта каждая секция может быть отсоединена и выдвинута из сушилки, а на ее место поставлена запасная секция. Для использования тепла паровоздушной смеси, отбираемой из верхнего яруса сушилки, устанавливается двухступенчатый вентиляционный агрегат, устройство которого принципиально не отличается от вентиляционно-регенерационных установок старых сушилок (см. рис. 76).

Скорость движения целлюлозного полотна в сушилках типа L достигает 90—150 м/мин. По данным фирмы «Флектфабрикен», удельный расход тепла в воздухоопорных сушилках составляет

2600—2850 кДж/кг испаренной воды против 3000—3150 кДж/кг в сушилках типа Н. Кроме того, в сушилках с воздушной подушкой благодаря интенсивному двустороннему обдуву поверхности полотна удельная испарительная способность примерно в 2 раза больше, чем в сушилках с конвейерами, и составляет 3—4 кг испаряемой воды с 1 м² в час.

В качестве примера упомянем сушильный шкаф типа Л, установленный на одном из заводов, производительностью 400 т воздушно-сухой целлюлозы в сутки. Габаритные размеры шкафа составляют: длина 45 м, ширина 8 м, высота 8 м. Сушилка имеет 17 рабочих ярусов. Ширина целлюлозного полотна во влажном состоянии 5100 мм, в высушенном состоянии 4900 мм. Максимальная скорость движения полотна по приводу 90 м/мин, наибольшая рабочая скорость 80 м/мин. Масса 1 м² полотна колеблется в пределах от 700 до 1000 г. Давление пара в калориферах допускается до 1 МПа, рабочее давление составляет 0,5 МПа. Целлюлозное полотно, поступающее на сушку, имеет сухость 43—45% и температуру не ниже 45°C. Сухость полотна, выходящего из шкафа, поддерживается на уровне 88—90%. Если принять, что при скорости 80 м/мин вырабатывается полотно массой 1 м² 700 г и шириной 4,9 м, то часовую производительность шкафа получим $60 \cdot 700 \cdot 80 \cdot 4,9 : 100 = 16\,450$ кг. Абсолютно сухой целлюлозы вырабатывается $16\,450 \cdot 88 : 100 = 14\,500$ кг/ч. При сухости поступающей на сушку папки 44% количество испаряемой воды составит

$$14\,500 \cdot \left(\frac{56}{44} - \frac{12}{88} \right) = 16\,500 \text{ кг/ч.}$$

При ширине полотна 5 м и расстоянии между поворотными валиками 40 м поверхность испарения с обеих сторон будет равна $17 \cdot 5 \cdot 40 \cdot 2 = 6800$ м². Испарительная способность, следовательно, равна $16\,500 : 6800 = 2,43$ кг испаряемой воды с 1 м² в час. Температура воздуха составляет: на входе в сушилку 75—80°C, в нижней зоне шкафа 95—100°C, в верхней 110—120°C, на выходе из шкафа до 140°C. Шкаф состоит из двух концевых и 33 средних секций длиной 1,25 м. Каждая секция имеет 17 воздушных ящиков типа изображенного на рис. 78, пять циркуляционных осевых вентиляторов с электродвигателями по 5,6 кВт и 14 калориферов (концевые секции имеют по 7 калориферов). Расход тепла на 1 кг испаряемой воды составляет 2850 кДж, расход пара (давлением 0,5 МПа) 1,36 кг.

Начиная с 1970-х годов фирма «Флектфабрикен» выпускает воздухопорные сушилки типа FC. Эти сушилки пригодны не только для сушки целлюлозы, но и для сушки бумаги, например мешочной из 100% сульфатной целлюлозы [14, 22]. Основное отличие сушилок типа FC от сушилок типа Л заключается в устройстве воздушных ящиков. Ширина секций, из которых собирает-

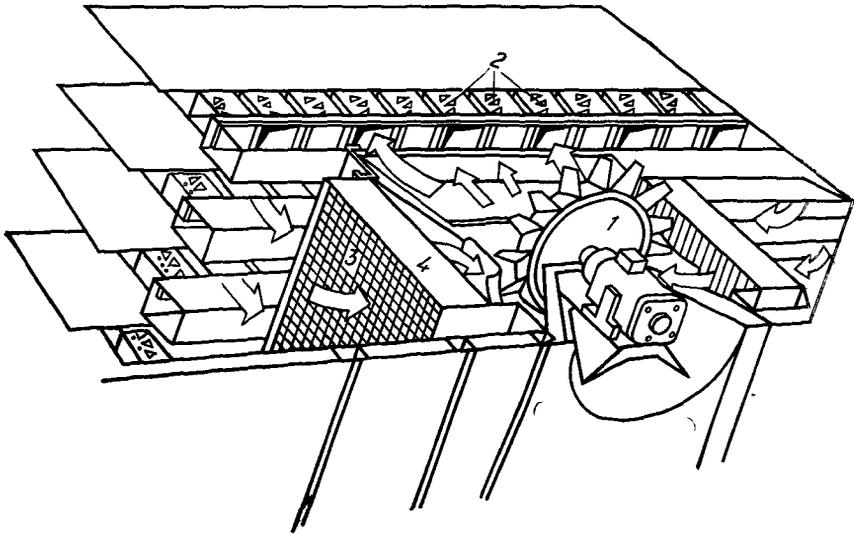


Рис. 79. Устройство секции сушилки типа FC:

1 — циркуляционный вентилятор; 2 — воздушные ящики; 3 — фильтр; 4 — калорифер

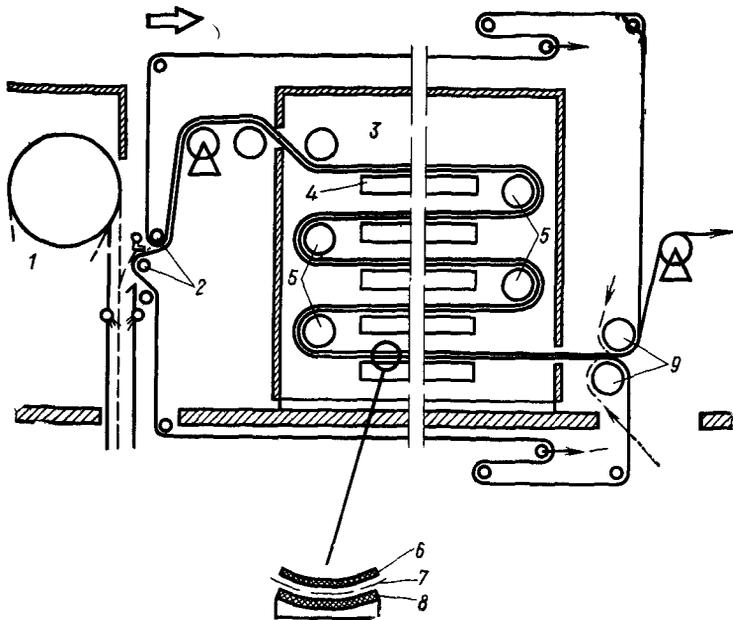


Рис. 80 Схема движения целлюлозного полотна в сушилке:

1 — предварительный цилиндр 2 — заправочные валики, 3 — сушильная камера; 4 — воздушный ящик, 5 — поворотные валики, 6 — верхняя заправочная лента 7 — целлюлозное полотно, 8 — нижняя заправочная лента, 9 — вытяжные валики

ся сушильный шкаф, увеличена до 1,5—2,5 м. Так же, как и в сушилках типа L, воздушные ящики располагаются поперек шкафа, но длина их, а вернее, ширина (по направлению хода полотна) значительно уменьшена, так что в каждой секции имеется не 1 ящик, занимающий всю ее длину, а 5—6 ящиков, установленных с небольшими промежутками между ними (рис. 79). Нижние днища воздушных ящиков отверстий не имеют, а отверстия в верхних крышках наполовину прикрыты колпачками в форме века человеческого глаза, обращенными поочередно вперед и назад по отношению к направлению движения полотна. Благодаря этому воздушные струи, выходящие из сопел, направлены не перпендикулярно, а под острым углом к поверхности ящиков, и появляется составная сила, заставляющая целлюлозное или бумажное полотно плотнее прилегать к этой поверхности (так называемый эффект Бернулли), а воздушная подушка делается более стабильной и равномерной. Часть воздуха через промежутки между ящиками уходит в нижний ярус и используется для обдувки верхней поверхности целлюлозного полотна. Подвод и отвод воздуха устроен так же, как и в сушилках типа L, с помощью коллекторов и циркуляционных вентиляторов, поочередно расположенных по обе стороны сушильного шкафа.

Из других отличий сушилок типа FC надо отметить изменение системы заправки полотна в сушилку при ее пуске в работу. В сушилках типа L для заправки используется пластиковый «воздушный змей», прикрепляемый с помощью зажимов к кромке полотна и имеющий длину вдвое большую, чем шкаф. «Змей» снабжен по длине карманами, которые раздуваются потоком воздуха и помогают полотну пройти сквозь верхний ярус, в конце которого «змей» отцепляется от полотна и последнее уже самостоятельно проходит все остальные ярусы. Эта система на практике не вполне себя оправдала из-за довольно частых срывов полотна в ниже расположенных ярусах. В сушилках типа FC «змей» заменен двойной бесконечной пластиковой лентой, надвигаемой на кромку полотна и проходящей с ним по всем ярусам шкафа, после чего ветви ее возвращаются по направляющим валикам обратно к месту заправки (рис. 80). В значительной мере благодаря этому устройству оказалось возможным применять сушилку типа FC для сушки бумаги [20, с. 75]. В остальном сушилки типа FC не имеют принципиальных отличий от своего прототипа и эксплуатационные показатели их одинаковы, за исключением того, что сушилки типа FC, в особенности в том случае, когда они используются для сушки бумаги, могут работать при значительно больших скоростях (вплоть до 500 м/мин).

Воздухоопорную сушилку типа FC можно с успехом использовать для увеличения производительности действующей сушильной цилиндрической части бумагоделательной машины или пресспата путем установки ее в первом этаже здания под

сушильной частью (рис. 81). В этом случае целлюлозное или бумажное полотно высушивается в первой половине сушильной части, допустим, до сухости 55—60%, затем поступает на заправку в воздушную сушилку, высушивается там до 75—80%, возвращается на оставшиеся сушильные цилиндры и досушивается на них до окончательной стандартной сухости. Такие комбинированные сушильные установки работают на некоторых зарубежных предприятиях.

Кроме сушилок типа Флект, используются и некоторые другие конструкции воздухоопорных сушилок. На Усть-Илимском ЦБК установлена крупная воздухоопорная сушилка типа Эр Эн-дюстри производительностью 840 т воздушно-сухой белевой

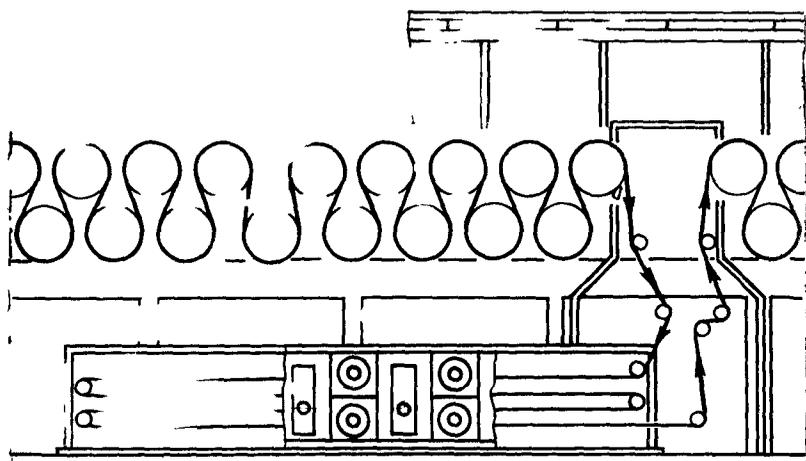


Рис. 81. Установка воздушной сушилки в дополнение к цилиндровой сушильной части

сульфатной целлюлозы в сутки. Габаритные размеры шкафа составляют: длина 31,4 м, ширина 11,6 м, высота 13,4 м. Шкаф 15-ярусный, по длине разделен на 20 секций шириной 1,6 м. В каждом ярусе размещены два ряда воздушных ящиков: верхний ряд ящиков имеет сопла в верхних крышках, нижний — в нижних, и соответственно воздушная подушка у ящиков верхнего ряда образуется на верхних крышках и целлюлозное полотно по ней скользит, а у ящиков нижнего ряда воздушная подушка или, вернее, тонкая пленка слегка разреженного воздуха образуется на поверхности нижних крышек и полотно к ней присасывается и продвигается, переходя от одного ящика к другому. Сухость полотна на входе в сушилку составляет 42%, на выходе — 90%, расчетное количество испаряемой воды 40,8 т/ч. Если принять среднюю ши-

рину целлюлозного полотна при проходе через сушилку 6,6 м и длину его между поворотными валиками 30 м, поверхность испарения с обеих сторон папки получим $6,6 \cdot 30 \cdot 15 \cdot 2 = 5950 \text{ м}^2$, а испарительная способность равна $40\ 800 : 5950 = 6,8 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. В каждой секции имеются шесть циркуляционных вентиляторов с электродвигателями мощностью 18,5 кВт, которые автоматически включаются при пуске сушилки в ход и выключаются при обрывах полотна. Часовая производительность сушилки при 23 ч работы в сутки составляет $840 \cdot 1000 : 23 = 36\ 500 \text{ кг}/\text{ч}$. При массе полотна $750 \text{ г}/\text{м}^2$ и средней его ширине 6,6 м рабочая скорость движения полотна должна составлять $36\ 500 : 60 \cdot 0,75 \cdot 6,6 = 123 \text{ м}/\text{мин}$. После сушилки целлюлозное полотно пропускается через охладитель, обслуживаемый четырьмя вентиляторами для охлаждающего воздуха. Длина охладительной камеры 10,6 м, высота 3,15 м; внутри ее три яруса для зигзагообразного прохода полотна. На выходе из охладителя установлен приводной двухвальный пресс, который протягивает целлюлозное полотно через сушильную и охладительную камеры.

2.4.3. Расчет воздушной сушки

Для того, чтобы лучше усвоить разницу между сушкой на цилиндрах и воздушной сушкой, сделаем расчет материального и теплового балансов для воздушной сушилки типа ЕС, описанной в предыдущем параграфе. Как обычно, расчет будем вести на 1 т воздушно-сухой целлюлозы.

Принимаем следующие исходные данные: начальная влажность целлюлозы 43%, конечная 88%; начальная температура целлюлозы $\Theta_1 = 55^\circ\text{C}$ (предполагается подогрев полотна в прессовой части), температура сушки $\Theta_2 = 60^\circ\text{C}$ (средняя по всей сушилке); начальная температура воздуха $t_1 = 80^\circ\text{C}$ (подогревается в теплоэнергетическом агрегате), конечная $t_2 = 135^\circ\text{C}$, влагосодержание уходящего из сушилки воздуха $x_2 = 0,25 \text{ кг}/\text{кг}$ сухого воздуха.

Количество испаряемой воды на 1 т воздушно-сухой целлюлозы составит

$$W = 88 \cdot \left(\frac{57}{43} - \frac{12}{88} \right) = 1050 \text{ кг}.$$

Параметры внешнего воздуха принимаем как для летних условий: температура 20°C , относительная влажность $\phi = 60\%$. По диаграмме $I-x$ влагосодержание его равно $x_1 = 0,0095 \text{ кг}/\text{кг}$ сухого воздуха. Необходимый расход воздуха в сушилке $L = 1050 : (0,25 - 0,0095) = 4360 \text{ кг}/\text{т}$ воздушно-сухой целлюлозы.

Удельный расход воздуха на 1 кг испаряемой воды

$$l = 4360 : 1050 = 1 : (0,25 - 0,0095) = 4,15 \text{ кг}/\text{кг}.$$

Если эту цифру сопоставить с удельным расходом воздуха при сушке целлюлозы на цилиндрах (см. 2.3.5), то можно наглядно видеть, что удельный расход воздуха при воздушной сушке в 5—6 раз меньше, что позволяет существенно увеличить термический КПД сушки.

Рассчитаем тепловой баланс и расход пара. Определяем полезные затраты тепла.

1) Расход тепла на нагрев абсолютно сухой целлюлозы до средней температуры сушки

$$Q_1 = 880 \cdot 1,34 \cdot (60 - 55) = 5900 \text{ кДж.}$$

2) Расход тепла на нагрев воды в целлюлозе до температуры сушки

$$Q_2 = 880 \cdot \frac{57}{43} \cdot 4,19 \cdot (60 - 55) = 24\,500 \text{ кДж.}$$

3) Расход тепла на испарение воды. При 60° теплота испарения воды составляет 2360 кДж/кг. Следовательно,

$$Q_3 = 1050 \cdot 2360 = 2\,480\,000 \text{ кДж.}$$

Общий полезный расход тепла

$$Q_0 = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 5900 + 24\,500 + 2\,480\,000 = 2\,510\,400 \text{ кДж.}$$

Определим потери тепла.

4) Расход тепла на нагрев вентиляционного воздуха

$$Q_4 = 4360 \cdot (1,0 + 1,93 \cdot 0,0095) \cdot (135 - 80) = 244\,000 \text{ кДж.}$$

5. Потери тепла теплоотдачей в помещение сушильного зала. Воздушные шкафы типа Флект имеют весьма совершенную систему тепловой изоляции: боковые стенки, верхняя и нижняя крышки камеры покрываются специальными теплоизоляционными плитами, и лишь торцевые стенки имеют застекленные рамы для наблюдения за ходом целлюлозного полотна. В этих условиях можно считать, что тепловые потери не превысят 2% от полезного расхода тепла

$$Q_5 = 0,02 \cdot 2\,510\,400 = 50\,200 \text{ кДж.}$$

Общий расход тепла на воздушную сушку 1 т воздушно-сухой целлюлозы

$$Q = Q_0 + Q_4 + Q_5 = 2\,510\,400 + 244\,000 + 50\,200 = 2\,804\,600 \text{ кДж.}$$

Термический КПД процесса воздушной сушки

$$\eta = 2\,510\,400 : (2\,804\,600) \cdot 100 = 89,5\%.$$

Для определения расхода пара примем, что сушилка обогревается насыщенным паром давлением 0,5 МПа, имеющим энтальпию 2750 кДж/кг, а температура конденсата, вытекающего из calorиферов нижней зоны сушилки, составляет 80°C , что отвечает теплоте жидкости 335 кДж/кг.

Удельный расход пара на 1 т воздушно-сухой целлюлозы получим

$$D = 2\,804\,600 : (2750 - 335) = 1160 \text{ кг.}$$

На 1 кг испаряемой воды расход пара составит

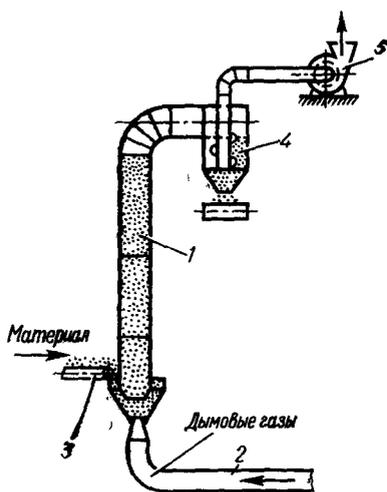
$$1160 : 1050 = 1,1 \text{ кг.}$$

2.4.4. Аэрофонтанные сушилки для целлюлозы

Для сушки целлюлозы в виде лепестков еще в довоенное время применялись аэрофонтанные сушилки, в которых сушка велась в потоке горячего воздуха во взвешенном состоянии. Подобные сушилки отечественной конструкции были установлены на небольших сульфитцеллюлозных заводах, вырабатывавших полубеленую лепестковую целлюлозу, предназначенную для переработки в нитроцеллюлозу для производства бездымного пороха. Однако широкое применение аэрофонтанных сушилок началось значительно позже — в 1960—1970-х годах, когда фирма «Флектfabрик» стала выпускать комплектные установки для аэрофонтанной сушки целлюлозы и древесной массы. Сушка целлюлозы в виде

Рис. 82. Принципиальная схема пневматической (аэрофонтанной) сушилки для гранулированных материалов:

1 — рабочий участок; 2 — подвод газов; 3 — подача материала; 4 — циклон; 5 — вентилятор



лепестков небольшого размера во взвешенном состоянии в потоке горячего воздуха или газа отличается чрезвычайно малой продолжительностью. Чтобы интенсифицировать процессы тепло- и массопередачи, применяют высокие температуры воздуха, вплоть до 350—400°C.

Теория работы аэрофонтанных, или пневматических, сушилок достаточно хорошо разработана [4, с. 82]. На рис. 82 представлена принципиальная схема пневматической сушилки для твердых частиц в восходящем потоке горячих газов.

Если принять, что твердая частица имеет шарообразную форму, то уравнение ее ускоренного движения в потоке газа будет иметь вид

$$\frac{\pi d^3}{6} (\gamma_m - \gamma_r) + \frac{\pi d^3}{6} \cdot \frac{(\gamma_m - \gamma_r)}{g} \cdot \frac{dv}{d\tau} = c \cdot \frac{\tau a^2}{4} \cdot \frac{\gamma_r \omega_{01}^2}{2},$$

а ее скорость в конце разгонного участка можно определить из условия равенства силы тяжести и силы трения частицы в газовой среде

$$\frac{\pi d^3}{6} (\gamma_m - \gamma_r) = c_{\text{вит}} \frac{\tau d^2}{4} \cdot \frac{\gamma_r \omega_{2\text{вит}}^2}{2}.$$

в этих формулах d — диаметр частицы, м; γ_m и γ_r — соответственно плотность материала и газа, кг/м³; $\omega_{01} = \omega_r - v$ — относительная скорость газов, м/с; v и ω_r — соответственно скорости частиц и газа в конце разгонного участка, м/с; $\omega_{\text{вит}}$ — скорость витания частиц, м/с; τ — продолжительность движения частицы в газовом потоке, с; c и $c_{\text{вит}}$ — текущее и равновесное значения коэффициента лобового сопротивления частиц газовому потоку.

Если поделить друг на друга написанные выражения, получим суммарное уравнение

$$1 + \frac{1}{g} \cdot \frac{dv}{d\tau} = \frac{c}{c_{\text{вит}}} \left(\frac{\omega_{01}}{\omega_{\text{вит}}} \right)^2 = C \left(\frac{\omega_{01}}{\omega_{\text{вит}}} \right)^2.$$

После интегрирования получается выражение, которое позволяет рассчитывать для данных условий движения газа и частиц продолжительность разгона τ . По расчетам П. А. Жучкова [4,

с. 86], участок разгона занимает 6—11% от высоты сушильной трубы. В конце участка разгона частица приобретает постоянную скорость, а относительная скорость газов становится равной скорости витания частицы $\omega_{от} = \omega_{вит}$. При этом коэффициент лобового сопротивления также приобретает постоянное значение, равное $c_{вит}$. При диаметре комочков влажной целлюлозы около 10 мм скорость газов, достаточная для преодоления силы тяжести частиц, должна быть порядка 12—15 м/с, и, следовательно, с такой скоростью смесь газов и частиц целлюлозы должна двигаться по сечению сушилки.

Ниже представлены опытные данные, полученные в работе Ю. П. Яхнова [21], относительно скоростей витания различных по размерам и по форме кусочков белой сульфитной целлюлозы в воздушном потоке, имеющем температуру 20°C и влажностное содержание 0,09 кг/кг.

Фракция	1	2	3	4
Массовая доля фракции, кг/кг	0,44	0,47	0,09	0
Линейные размеры, мм:				
максимальный	2,8	8,0	17,2	20,0
минимальный	0,03	0,20	0,38	0,50
Удельная поверхность сушки, м ² /кг	24,7	25,3	25,1	24,1
Скорость витания, м/с	0,91	1,62	2,32	2,91

Из этих данных видно, что фактическая скорость витания даже крупных лепестков целлюлозы (до 20 мм) не превышает 3 м/с, когда форма их неправильна. Но даже при таких скоростях движения смеси газов с частицами целлюлозы продолжительность пребывания частиц в сушилке исчисляется секундами.

Общие закономерности кинетики при аэрофонтанной сушке сохраняются такими же, как и при обычной воздушной сушке. В первом периоде скорость сушки остается постоянной при данной разности температур, а поверхность целлюлозы насыщена водой, которая вскипает при соприкосновении с горячими газами. Температура влажной целлюлозы остается постоянной и близкой к температуре мокрого термометра (60—70°C), а температура газов адиабатически падает вследствие расхода больших количеств тепла на испарение воды из лепестков целлюлозы. Во втором периоде сушки по мере уменьшения влажностного содержания скорость сушки замедляется, и чтобы сократить его продолжительность, полезно для сушки использовать новые порции свежего газа, т. е. строить процесс как двухступенчатый. Именно так организован процесс аэрофонтанной сушки в установках типа Флект-фабрикен.

На рис. 83 показана схема такой установки. Через напорные бачки 1 и 2 целлюлозная масса концентрацией 3—5% и температурой 50—70°C поступает для обезвоживания на пресс 3 типа Вента-Нип, отжимающий ее до сухости 45—50%. Далее целлюлозная

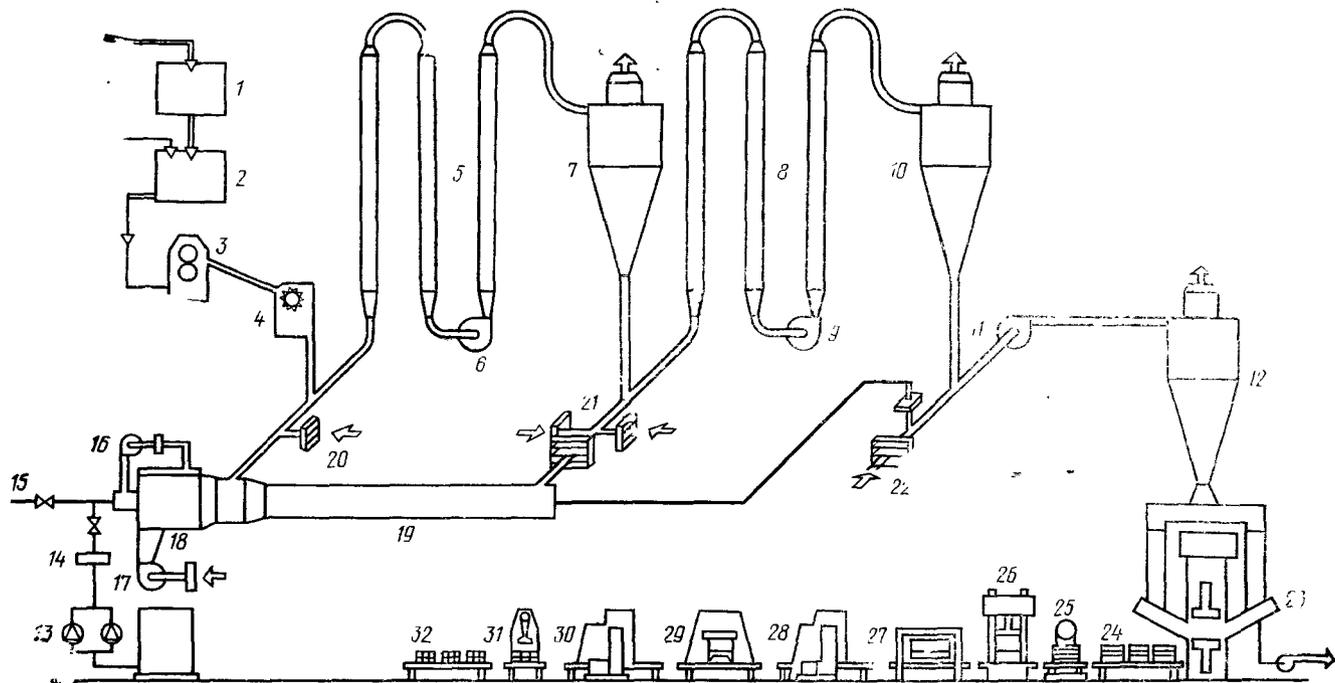


Рис. 83. Схема установки типа Флектфабрикен для аэрофон танной сушки целлюлозы

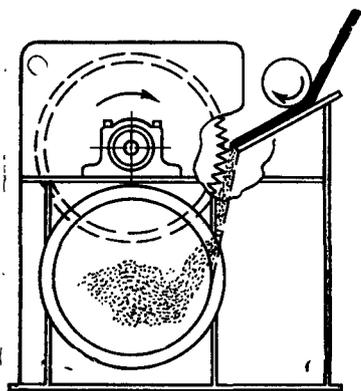
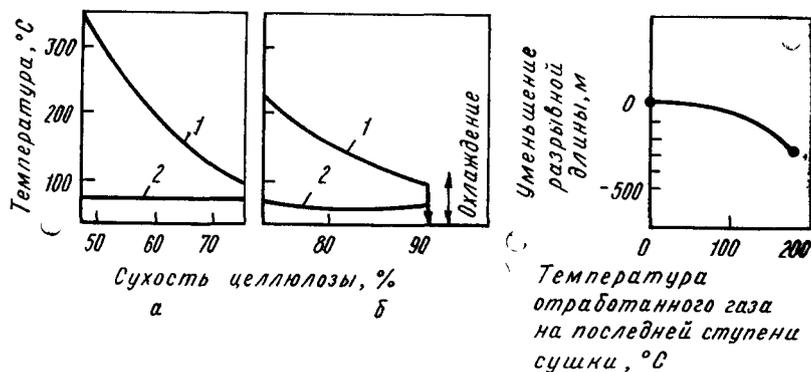


Рис. 84. Устройство одновального разрывателя для целлюлозы

Рис. 85. Изменение температуры газов и целлюлозы во время первой (а) и второй (б) ступеней сушки:

1 — температура газов; 2 — температура целлюлозы

Рис. 86. Влияние температуры газа на разрывную длину целлюлозы из древесины хвойных пород



папка попадает в одновальный разрыватель 4, имеющий устройство, показанное отдельно на рис. 84. Разрыватель, вал которого снабжен острыми зубцами, измельчает папку на кусочки размером примерно 10×10 мм, которые ссыпаются непосредственно в воздухопровод для смеси горячего воздуха и дымовых газов, пневматически транспортирующих целлюлозу в сушильные башни 5 (см. рис. 83) первой ступени сушки. Температура газовой смеси перед первой ступенью сушки составляет $350\text{--}400^\circ\text{C}$. Первую ступень составляют три полых башни, работающих последовательно — две с восходящим потоком газа и одна (средняя) с нисходящим. Необходимые разрежение в двух первых и напор в третьей башне создаются вентилятором 6, установленным между второй и третьей башнями. Высота сушильных башен составляет около 30 м, и если принять, что средняя скорость газов равна 5 м/с, то смесь газов с лепестками целлюлозы проходит сквозь первую ступень сушки за 20 с. За это время сухость целлюлозы повышается

примерно до 75%, а температура газов падает практически до 100°C (рис. 85). Вместе с тем температура целлюлозных лепестков не повышается более чем до 65°C, что соответствует точке мокрого термометра влажных газов, выходящих из третьей башни [7]. С такими параметрами смесь выбрасывается в циклон 7 (см. рис. 83), где влажные газы отделяются и уходят в атмосферу, а лепестки целлюлозы из нижнего конуса циклона падают в питательный газоход второй ступени сушки, устроенной совершенно так же, как и первая: она состоит из трех сушильных башен 8, вентилятора 9 и разделительного циклона 10. Однако температура газовой смеси перед второй ступенью поддерживается более низкая — порядка 150—200°C. Это делается с целью обеспечить более мягкие условия сушки во втором периоде, когда сухость целлюлозы поднимается примерно от 75 до 90%, и существует некоторая опасность ухудшения физико-механических свойств целлюлозы под действием повышенных температур (рис. 86). Существенного повышения температуры целлюлозы, однако, не происходит, а температура влажных газов на выходе из третьей башни снижается примерно до 100°C так же, как и в конце первой ступени (см. рис. 85). По окончании сушки в циклоне 10 (см. рис. 83) происходит отделение влажных газов от кусочков целлюлозы, которые падают в газопровод охладительной системы, состоящей из вентилятора 11 и циклона 12.

Горячие дымовые газы получают в газогенераторе, отапливаемом нефтью. Нефть к форсункам подается насосами 13 через подогреватель 14, распыление нефти производится паром, подводимым по трубопроводу 15. Вентилятор 16 подает необходимый для горения воздух, который подогревается в охладительной рубашке генератора. Второй вентилятор 17 обеспечивает подвод разбавляющего воздуха, с помощью которого регулируется температура газов, получаемых в газогенераторе 18. Непосредственно за газогенератором расположен широкий газоход 19, который служит дожигательной камерой и из которого отбирается газ для второй ступени сушки и для охладительной системы. Отбираемые из газогенератора и из дожигательной камеры горячие дымовые газы смешиваются в необходимой пропорции с наружным воздухом перед их подачей в сушильные башни. Свежий воздух в некоторой степени увлажняет газы и в большой степени снижает их температуру. Перед первой ступенью сушки разбавительный воздух подается в газоход через специальный увлажнитель 20, перед второй для смешения газов с воздухом установлен смеситель 21. Такой же смеситель 22 имеется на газоходе, ведущем к охладительной системе. Перед вводом воздуха в смесители, а также в отопительную систему газогенератора установлены фильтры для улавливания пыли.

Высушенная лепестковая целлюлоза, сопровождаемая небольшим количеством влажных газов, из нижнего конуса охладительного циклона ссыпается в плитный пресс 23, который превращает

ее в плиты прямоугольной формы плотностью 200—250 кг/м³. Плиты транспортерным столом 24 подаются на весы 25 и далее поступают на второй пресс 26, прессующий их в кипы плотностью около 1000 кг/м³. Кипы заворачиваются в оберточную бумагу на станках 27 и 29, обвязываются проволокой на станках 28 и 30, маркируются на станке 31 и принимаются на столе готовой продукции 32.

Описанная схема является типовой для аэрофонтанных установок для сушки целлюлозы и товарной древесной массы, которые строятся производительностью от 50 до 300 т/сут. К сожалению, в нашем распоряжении нет сведений об эксплуатационных показателях этих установок, в частности об удельном расходе топлива, воздуха, электроэнергии и тепла на 1 т целлюлозы, а также об их термическом КПД. Расход тепла может быть существенно сокращен при использовании отходящей от циклонов паровоздушной смеси для нагрева воздуха в теплорегенерационном вентиляционном агрегате. По некоторым данным [21], концентрация абсолютно сухой целлюлозы в газовой смеси может составлять 0,05—0,06 кг/кг, иными словами, на 1 кг волокна в ней содержится 20—25 кг газа и воздуха. Поскольку в аэродинамической сушилке происходит только адиабатическое охлаждение газовой смеси, термический КПД ее от расхода воздуха не зависит, но расход топлива в газогенераторе, конечно, будет прямо пропорционален количеству нагреваемого воздуха.

Кроме аэрофонтанных сушилок типа Флектфабрикен, в США получили некоторое распространение сушилки типа Ритца и Америкен Продактс [25], имеющие аналогичные принципиальные схемы устройства. Последняя, например, отличается тем, что каждая из двух ступеней сушки снабжена отдельным газогенератором, отапливаемым природным газом. При суточной производительности установки 125 т сульфатной небеленой целлюлозы теплопроизводительность первого генератора составляет 19 000 МДж/ч, второго — 8500 МДж/ч. Суммарная удельная теплопроизводительность, таким образом, составляет 19 000+8500: 125/24=5300 МДж/т целлюлозы. На первой и второй ступенях установлены по три сушильные башни диаметром 1100 мм и высотой 23 м. Циклоны обеих ступеней имеют диаметр соответственно 4 и 3 м, высоту 15 и 12 м. Башни, циклоны и вентиляторы изготовлены из нержавеющей аустенитовой стали. Вентилятор первой ступени имеет производительность 1160 м³/мин, второй — 780 м³/мин и ступени охлаждения 430 м³/мин. Суммарная их производительность: 1160+780+430=2370 м³/мин или 142 000 м³/ч. Расход воздуха на 1 т целлюлозы, следовательно, составляет 142 000: 125/24=27 300 м³, а на 1 кг — 27,3 м³. Мощность электродвигателей вентиляторов соответственно равна 150, 92 и 75 кВт, что дает удельный расход энергии (150+93+75): 125/24=61 кВт·ч/т целлюлозы. Сушка производится до конечной сухости целлю-

лось, 95—96%. Отходящая парогазовая смесь от всех трех циклонов смешивается вместе и направляется в скруббер, орошаемый оборотной водой от прессы Вента-Нип; полученная горячая вода присоединяется к оборотной воде очистного отдела завода. По опыту американского завода «Луфкин», где работает эта установка, качество целлюлозы в процессе аэрофонтанной сушки практически не изменяется, но в высушенной целлюлозе наблюдается образование узелков. Для снижения содержания узелков рН массы, поступающей на сушку, поддерживают на уровне 7,0 путем добавки небольшого количества серной кислоты в буферный бассейн.

В 1980-х годах появились сообщения [24], что шведская фирма «Му-Ду-Кемитикс» разработала способ парофонтанной сушки целлюлозы во взвешенном состоянии перегретым водяным паром. Первая такая установка производительностью 150 т/сут смонтирована на заводе «Рокхаммер». Целлюлозная масса сначала нагревается паром низкого давления до 60—75°C в бассейне и обезвоживается до 40—50% в вальцевом прессе, разбивается на комочки в разрыхлителе, а затем подается винтовыми питателями в виде плотной пробки в сушильный аппарат, работающий под давлением 1,5 МПа. Внутри аппарата волокнистая пробка снова разрыхляется, и комочки целлюлозы смешиваются с паром. Сушильный аппарат представляет собой трубчатый теплообменник, состоящий из девяти стояков, диаметром 600 мм и высотой около 20 м, соединенных последовательно. Внутри каждого стояка имеется трубчатка из труб диаметром 100—150 мм, по которым с помощью вентилятора со скоростью 30 м/с транспортируется смесь перегретого пара и целлюлозных волокон под давлением 0,3—0,4 МПа. В межтрубное пространство подается греющий пар давлением 0,8—1,5 МПа, передающий свое тепло смеси пара и целлюлозы, движущейся внутри трубок. В результате вода, содержащаяся в целлюлозе, также превращается в пар. Процесс сушки заканчивается, когда сухость целлюлозы достигает 90—93%, что соответствует равновесной влажности в атмосфере перегретого пара. Высушенная целлюлоза перед выходом из сушильного аппарата с помощью винтового пресса превращается в пробку плотностью 350—400 кг/м³, предотвращающую прорыв пара из труб. Перегретый пар, отделенный от волокна, вновь возвращается в сушильный аппарат и повторно используется для транспортировки целлюлозы. Греющий пар высокого давления в межтрубном пространстве превращается в конденсат, возвращаемый в котельную. Расход греющего пара составляет около 1,2 т/т целлюлозы, а за счет испарения воды из целлюлозы образуется около 1 т/т целлюлозы отработанного пара низкого давления, который может быть использован на различные цели. Указывается, что общий расход энергии при парофонтанной сушке примерно на 10% меньше, чем при аэрофонтанной. При этом исключается возмож-

ность окислительной деструкции целлюлозы, так как волокно не прикасается только с паром.

По-видимому, методы аэрофонтанной и парофонтанной сушки получат широкое применение в ближайшем будущем. Большим достоинством этих установок является экономия капитальных затрат из-за относительной простоты оборудования и возможности располагать сушильные установки вне здания.

2.5. РЕЗКА И УПАКОВКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

2.5.1. Резка целлюлозы на листы и рулоны

После сушки на цилиндровой сушильной части или в сушильном шкафу целлюлозное полотно охлаждают на холодильных цилиндрах и подают на саморезку для разрезания на листы или на продольно-разрезной станок для резки на рулоны. Формат листов, на которые разрезается целлюлозное полотно на саморезке, может быть различным, если это не оговорено специально в соответствующих стандартах на готовую продукцию. В частности, при выработке вискозной или кордной целлюлозы установлен формат листов, который соответствует размеру плит мерсеризационных прессов. Чаще всего формат составляет 600×800 или 650×850 мм.

У тихоходных пресспатов ротационная саморезка устанавливается в конце машины и получает привод от общей трансмиссии или от отдельного электродвигателя. Целлюлозное полотно сначала проходит через закрепленные на расстоянии, соответствующем длине листа, дисковые ножи, которые разрезают полотно на продольные полосы. Затем эти полосы перерубаются поперечным ножом, закрепленным на валу, скорость вращения которого регулируется таким образом, чтобы длина отруба соответствовала желаемой ширине целлюлозного листа. Через саморезку целлюлозное полотно проводится с помощью сукна или поддерживающих тесемок. Отрубленные листы собирают в пачки на приемном столе (самокладе), откуда по мере накопления рабочие-листохваты переключают их на весы.

На современных сушильных машинах целлюлозное полотно, как правило, сматывают на накате в рулоны, которые затем краями переносятся на отдельно стоящие станки для продольного и поперечного разрезания. Рис. 87 показывает устройство наката пресспата для выпуска товарной целлюлозы в виде рулонов: целлюлозное полотно после холодильных цилиндров пропускается через продольно-резательный станок и разматывается в рулоны на накате, в данном случае четырехвальном, снабженном подъемным приспособлением с крюками. Накат обслуживается отдельным приводом с электродвигателем, передачей и регулятором скорости.

На рис. 88 изображена схема отдельно стоящей двухфор-

Рис. 87. Устройство наката прес-спата для выпуска рулонной целлюлозы

1 — продольно-резательный станок, 2 — накат

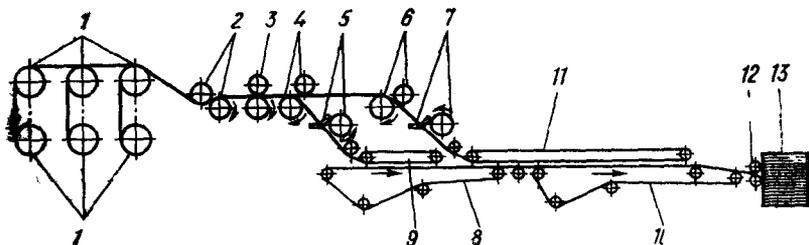
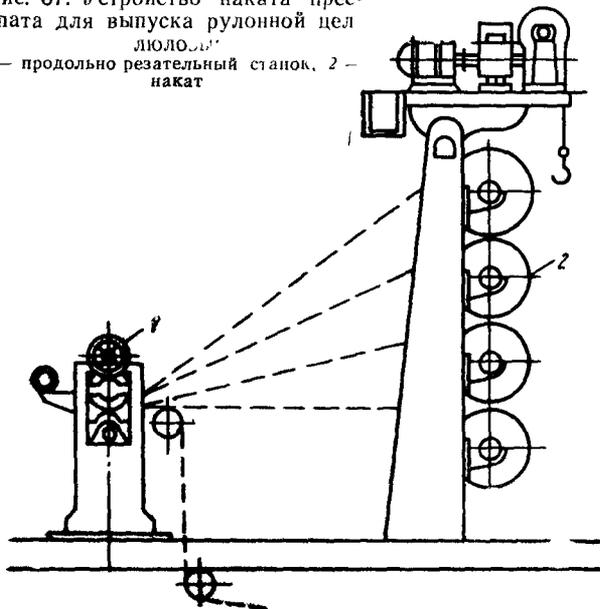


Рис. 88. Схема двухформатной ротационной саморезки

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

матной автоматической ротационной саморезки [20, с. 87]. В этом случае целлюлозное полотно наматывается на накате машины без предварительного разрезания на продольно-резательном станке в тамбуры полной рабочей ширины. Тамбуры переносятся краном на саморезку, которая устанавливается в нижнем этаже здания. Для разрезания полотна на саморезке, осуществляемого одновременно с нескольких тамбуров (на схеме показано шесть), полотно предварительно выравнивается по кромкам. Далее полотно с нескольких тамбуров подается на устройство для продоль-

ного разрезания, состоящее из нескольких пар круглых ножей. Один из ножей в каждой паре тарелочный, другой — дисковый. Разрезанное полотно тяговыми валиками подается в ротационное поперечно-резательное устройство, состоящее из ножевого барабана, которому в зависимости от формата придается нужная скорость вращения. Ножи на барабане закреплены под небольшим углом и имеют косой профиль; они изготавливаются из стали, наваренной в режущей части легированной инструментальной сталью. Под ножевым барабаном устанавливается неподвижный упорный нож. Частота отрубов составляет до 150 мин^{-1} .

Саморезка оборудована столом, автоматически опускающимся по мере накопления листов в кипах. Скорость резания регулируется в пределах от заправочной до максимальной рабочей (100 м/мин). Описываемая саморезка — двухформатная: машина разделена на две секции для разрезания полотна на два формата. В каждой секции установлено по 10 пар ножей. Разрезанные листы подаются транспортными лентами на горизонтальный конвейер, с которого автоматически перегружаются на подъемник. По мере накопления листов он опускается, а на его место выдвигается металлическая гребенка. После этого сразу включается поворотный конвейер, и кипы автоматически следуют на дальнейшую обработку. Освобожденный от кип подъемный конвейер возвращается в верхнее положение и принимает на себя пачки листов, скопившиеся на гребенке. Гребенка автоматически убирается в предназначенный для нее паз в станине саморезки. Затем цикл повторяется. Управление всеми узлами саморезки может осуществляться автоматически с общего пульта. Рабочая ширина саморезок описанного типа достигает $6,4 \text{ м}$. Размер листов в отрубе — от 400 до 800 мм при массе 1 м^2 полотна от 400 до 1000 г . Допускаемое отклонение от формата составляет не более $\pm 2\text{—}3 \text{ мм}$, а допускаемая косина отруба не более $0,2\%$ от продольного размера листа.

2.5.2. Упаковка целлюлозы

Взвешенные на автоматических весах кипы целлюлозных листов после саморезки роликовым конвейером подаются на гидравлический пресс, оборудованный плунжерным насосом, способным развивать давление до 20 МПа . На нижней плите прессы смонтировано устройство, которое, после того как кипа надвинулась на плиту, передает команду верхней плите, и последняя начинает опускаться. Кипа прессуется, и когда будет достигнута заданная ее высота, давление в прессе еще продолжает поддерживаться на максимуме в течение некоторого времени с помощью реле. Затем верхняя плита прессы возвращается обратно в верхнее положение и одновременно автоматически включается устройство, выталкивающее спрессованную кипу из прессы на приемный роликовый конвейер, по которому она направляется на упаковку. В это время на нижнюю плиту прессы надвигается новая кипа, и про-

цесс прессования повторяется. Помимо автоматического управления на месте, работой пресса можно управлять с пульта. В качестве жидкости для создания гидравлического давления применяют эмульгаторное масло или просто воду. При площади стола $1,1 \times 1,2$ м общая сила, сдавливающая кипу, достигает 1000 т. Длина хода гидравлического поршня составляет около 1000 мм. Мощность электродвигателя поршневого устройства должна быть не менее 50 кВт. Плиты и станина пресса изготавливаются из высокопрочной стали.

Спрессованная кипа по роликовому конвейеру подается на упаковочный станок. Захватные приспособления упаковочного станка обертывают кипу в оберточную бумагу, после чего она передается следующим конвейером к обвязывающим станкам. Вся система работает автоматически. Кипа целлюлозы, поступающая по конвейеру к обвязывающему станку, останавливается в нужном месте конечным выключателем, и тотчас же включается механизм обвязки. Обвязанная с одной стороны проволокой кипа поднимается площадкой станка, поворачивается под прямым углом, опускается и обвязывается проволокой с другой стороны. На маркирующем станке на каждую кипу наносится трафаретом надпись, в которой указывается номер кипы, марка целлюлозы, масса 1 м^2 папки, масса кипы, название предприятия и т. п.

Вся работа упаковочной линии, кроме заправки рулона целлюлозы в саморезку и регулирования некоторых операций, происходит без участия рабочего. Готовые, автоматически сосчитанные и взвешенные кипы целлюлозы по ленточным или роликовым конвейерам направляются на склад для хранения перед отправкой потребителям. Количество брака при резке и упаковке в нормальных условиях не превышает 1—2%.

2.6. УСТРОЙСТВО СУШИЛЬНЫХ ОТДЕЛОВ

2.6.1. Производственный контроль и организация труда в сушильном отделе

Текущий производственный контроль в сушильном отделе ведут обслуживающий персонал, лаборанты и отдел технического контроля, который ведет учет готовой продукции и проверяет соответствие качества продукции стандартным показателям. Лаборатория отбирает пробы на влажность массы, поступающей после регистровой части, после отсасывающих ящиков, после гауч-пресса и после каждого из мокрых прессов. Пробы весьма целесообразно отбирать по крайней мере в трех точках по ширине полотна: посередине и обом краям полотна. Одновременно отбирают и пробы сточных и оборотных вод для определения в них содержания волокна.

В производственный журнал сеточник заносит показания вакуумметров на отсасывающих ящиках и гауче, амперметров у электродвигателей соответствующих вакуум-насосов, манометра на паровой магистрали, термометров (в случае воздушной сушки) и другие показания, которыми он руководству-

ется в работе. В журнале отмечаются все случаи простоев и их причины, регистрируется смена одежды машины и записывается выработка за смену по числу кип. При возможных колебаниях влажности выходящей с сушильной части целлюлозы количество и масса полученных за смену кип дает лишь приблизительное представление о выработке, вследствие чего особенно тщательно должен быть организован контроль конечной влажности. С этой целью в течение всей смены дежурный лаборант отбирает контрольные пробы готовой целлюлозы на влажность. По этим определениям составляется спецификация отправляемой заказчику партии целлюлозы и производится с ним все расчеты. Для определения качества данной партии целлюлозы отбираются пробы, которые направляют на анализ. Определяются сорность, белизна, жесткость, физико-механические свойства, вязкость, содержание альфа-целлюлозы, лигнина, смолы, золы и т. п. в зависимости от требований ГОСТа.

Рабочая бригада по обслуживанию сушильной машины или пресспата состоит в каждой смене из старшего рабочего (сеточника или машиниста), прессовщика, сушильщика, накатчика и резчика. Сеточник полностью отвечает за всю работу машины и за выполнение плана выработки, а также за качество вырабатываемой целлюлозы, производственные потери и технологический режим. Прессовщик следит за работой мокрых прессов, предупреждает возникновение брака в мокрой части машины, участвует в смене сетки и прессовых сукон. Сушильщик отвечает за режим сушки целлюлозы, распределение пара и вентиляционного воздуха, заправляет целлюлозное полотно в сушильную часть. Накатчик следит за работой наката, производит смену тамбуров, отбирает пробы целлюлозы для анализа. Резчик регулирует работу саморезки, производит смену и подточку ножей, предупреждает образование брака при резке, следит за работой упаковочной линии.

При обслуживании сушильных машин совершенно обязательно строжайшее выполнение всех правил техники безопасности, так как большое количество открытых движущихся частей создает повышенную опасность для обслуживающего персонала. Обслуживание сушильной машины сильно облегчается при оборудовании ее системами автоматического контроля и регулирования. В частности, для регулирования процесса сушки целлюлозы имеются достаточно надежные конструкции автоматических устройств, датчиком в которых являются влагомеры целлюлозного полотна, устанавливаемые непосредственно на машине. В недалекой перспективе вполне реальна и полная автоматизация работы сушильных машин с применением программного управления и использованием электронно-вычислительных машин.

2.6.2. Брак на сушильной машине и его переработка

Брак в готовой целлюлозе в виде грязных, черных, рыжих или просвечивающих пятен часто имеет своим происхождением мокрую часть машины. Обрывы полотна на прессах или в сушильной части могут происходить по ряду причин: из-за плохой промывки напускного ящика застоя массы в трубопроводах, неравномерности работы привода отдельных частей машины, скопления грязи на прессовых валах и прессовых сукнах, засмоления сетки и т. п. Загрязненные прессовые сукна вызывают брак в виде серых продольных полос на целлюлозном полотне, обнаруживаемых на накате или при резке.

При износе прессового сукна на целлюлозном полотне образуются дробленые полосы [20, с 92]. Дробление полотна может быть вызвано также неравномерным или чрезмерным прессованием, особенно если вырабатывается папка с пониженной массой 1 м². При неравномерном износе резиновой облицовки прессовых валов на полотне могут образоваться серые полосы, вызывающие морщины и складки при сушке и затрудняющие намотку полотна на накате. Образование морщин и складок возможно также из-за неравномерного увлажнения прессовых сукон и неравномерного нагрева сушильных цилиндров

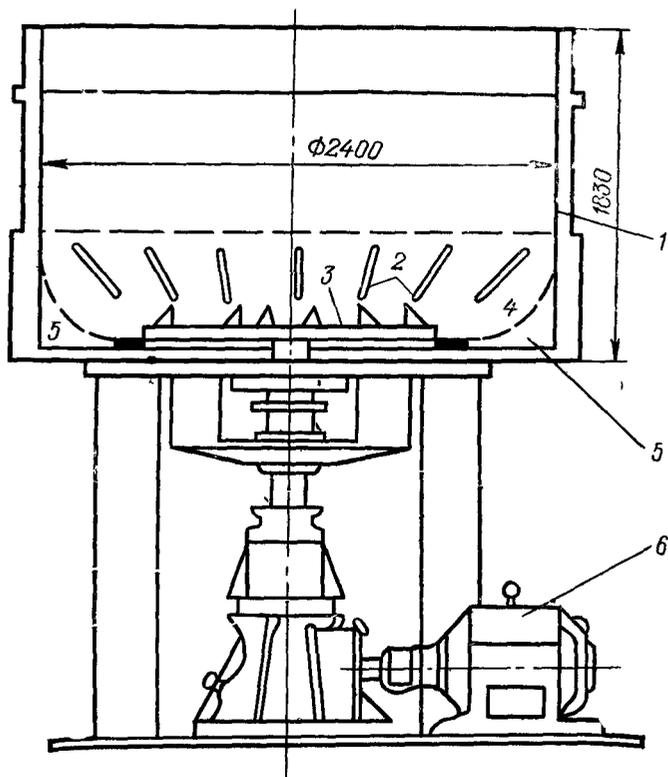


Рис 89 Гидроразбиватель для размола оборотного брака

1 — ванна 2 — неподвижные планки 3 — ротор диск с лопастями 4 — плоское перфорированное сито, 5 — кольцевое пространство, 6 — электродвигатель

по ширине. При слабом натяжении полотна в сушильной части в полотне образуются складки, а при очень сильном натяжении полотна, особенно если оно влажное, возможен обрыв. Рыжие и грязные пятна могут образовываться на полотне в результате попадания ржавчины с сушильных цилиндров или попадания пыли при плохой очистке вентиляционного воздуха. Пожелтение блененой целлюлозы с поверхности часто бывает результатом чрез-

мерно высокой температуры сушильных цилиндров, особенно в последней группе.

К видам брака при резке целлюлозы относятся косина, неформатные листы, «хвосты» в кипах, разрывы упаковки, загрязнение кип на конвейерах и в упаковочных прессах. Сухой брак с сушильной машины, от резки и упаковки целлюлозы распускается в гидроразбивателе и возвращается в массные бассейны. Гидроразбиватель (рис. 89) состоит из ванны 1, на стенках которой закреплены неподвижные планки 2, вращающегося ротора-диска 3 и перфорированного днища-сита 4. Гидроразбиватель работает при концентрации массы 2—4%. Образующаяся волокнистая масса непрерывно проходит через перфорированное днище, задерживающее неразбитые комки, и выводится из ванны. При нормальной работе общее количество оборотного брака не превышает 5%. В зависимости от вида и сорта целлюлозы, до 10—15% разбитой массы можно присоединять к общему потоку без какого-либо сортирования. Загрязненный брак можно использовать для производства оберточной или упаковочной бумаги. Гидроразбиватели строятся разных размеров с ванной диаметром от 1,2 до 6 м и производительностью от 20 до 200 т целлюлозы в сутки. Удельный расход электроэнергии составляет 25—35 кВт·ч/т.

2.6.3. Техничко-экономические показатели работы сушильного отдела

К числу важнейших технико-экономических и производственно-технических показателей, характеризующих работу сушильного отдела, относятся удельные расходы пара, электроэнергии, тепла и вентиляционного воздуха на 1 т воздушно-сухой целлюлозы и на 1 кг испаренной воды, а также некоторые величины, характеризующие производительность оборудования и режим работы машины. О многих из этих величин выше уже упоминалось. Современный пресспат с цилиндрической сушкой обеспечивает съем воздушно-сухой целлюлозы с 1 м² сеточного стола 150—200 кг/ч, а расход воды в мокрой части 20—30 м³/т целлюлозы. Концентрация массы при выпуске на сетку колеблется в пределах 0,7—1,2%, в конце регистровой части 2,5—4%, после отсасывающих ящиков 8—13%, после отсасывающего гауча 20—23%, после обычной прессовой части 42—43%, после пресса высокого давления 50%.

Промой волокна по мокрой части машины, естественно, зависит от схемы использования оборотных вод. Как правило, регистровые воды, содержащие 40—80 г волокна на 1 м³, и сифонные воды концентрацией 10—30 г волокна на 1 м³, полностью используются для разбавления массы в напорном ящике и в смесительном насосе. То же относится и к водам отсасывающих валов гауча и первого пресса, содержание волокна в которых составляет обычно не более 20 г/м³. Вода, отжимаемая на обычных прессах, нередко бывает загрязнена маслом из подшипников и поэтому не используется в обороте. Вместе с водой от смывков полов и спрысковой водой от промывки сукон количество сточных вод, направляемых на

станцию очистки, может составить 10—15 м³/т целлюлозы, а без-возвратный промой волокна, уходящий с ними, 2—3 кг/т.

Теоретический расход тепла на испарение 1 кг воды в сушильной части представляет собой более или менее постоянную величину, равную от 2500 до 2700 кДж/кг. Общий расход тепла и пара на сушку зависит от сухости поступающей целлюлозы и потерь тепла на нагрев вентиляционного воздуха. Удельный расход пара (давлением 0,35 МПа) на 1 т воздушно-сухой целлюлозы колеблется примерно от 1,25 до 1,75 т для цилиндрической сушильной части и от 1,15 до 1,35 т для сушильных шкафов типа Флекта. Съем испаряемой воды с 1 м² полезной поверхности сушильных цилиндров для различных видов целлюлозы составляет от 8 до 16 кг/ч; съем воды с 1 м² целлюлозного полотна, сушимого в воздушно-сухом шкафу, может составлять 2—3 кг/ч и более. Удельный расход электроэнергии в сушильном отделе с прессатом обычного типа равен 175—200 кВт·ч/т целлюлозы, для сушильных отделов с воздушными шкафами 100—125 кВт·ч/т.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ И РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баклерт Б. Сушилка для целлюлозы типа «L» с поддерживаемым на воздушной подушке полотном: Доклад R 741/866a/AB Svenska Fläktfabriken.— 1970.
2. Башмаков И. К. Канальная сушилка Флектфабрикен//Бумажная промышленность.— 1938.— № 8.— С. 21—31.
3. Бушмелев В. А., Вольман Н. С. Процессы и аппараты целлюлозно-бумажного производства.— 3-е изд., перераб.— М.: Лесная промышленность, 1974.— 350 с.
4. Жучков П. А. Процессы сушки в целлюлозно-бумажном производстве.— М.: Лесная промышленность, 1965.— 248 с.
5. Иванов С. Н. Технология бумаги.— 2-е изд., перераб.— М.: Лесная промышленность, 1970.— 696 с.
6. Исследование методом ЯМР действия воды с волокнами химически обработанной целлюлозы/Д. М. Фляте, Ю. Б. Грунин, А. А. Стрельникова и др.// Новое в технологии получения волокнистых полуфабрикатов: Сб. тр./Л.: ВНИИБ, — 1978.— С. 116—118.
7. Калтин В. А. Аэрофонтанная сушильная установка системы Флект, обеспечивающая экономичную и мягкую сушку целлюлозы/Материалы фирмы AB Svenska Fläktfabriken.— 1977.— R 1359A.
8. Коган В. Б., Волков А. Д. Процессы и аппараты целлюлозно-бумажной промышленности.— М.: Лесная промышленность, 1980.— 576 с.
9. Красников В. В. Контактная и комбинированная сушка тонких капиллярнопористых материалов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук/МТИ пищевой пром-сти.— М., 1958.
10. Кузусев И. Д. Теория процессов отлива и обезвоживания бумажной массы.— М.: Лесная промышленность, 1967.— 264 с.
11. Лыков А. В. Теория сушки.— М.: Госэнергоиздат, 1950.— 352 с.
12. Неленин Н. Н. Технология целлюлозы. Т. 1: Производство сульфитной целлюлозы.— М.—Л.: Гослесбумиздат, 1956.— 748 с.
13. Пелевин Ю. А. Промывка, очистка, отбелка и сушка сульфитной целлюлозы: Учебное пособие.— Л.: ЛТА им. С. М. Кирова, 1979.— 116 с.
14. Ситрон Б., Густавсон Р. Бумажосушильная машина марки Флект с поддерживаемым на воздушной подушке полотном/AB Svenska Fläktfabriken — 1975 — N 742/976a — S. 32.

15. *Справочник* бумажника: В 3-х т. Т. 1 — 2-е изд., перераб. — М.: Лесная промышленность, 1964. — 842 с.
16. *Стерлигов А. А.* Новые способы сушки целлюлозы//Материалы ЦНИИБ. — 1933. — Вып. 2 (10). — С. 194—230.
17. *Тихонравова Г. Г.* Исследование некоторых вопросов сушки измельченной древесины в аэрофонтанных сушильных аппаратах: Автореф. дис. канд. техн. наук/ЛТА им. С. М. Кирова. — Л., 1968
18. *Фляте Д. М.* Свойства бумаги. — 3-е изд., перераб. и доп. — М.: Лесная промышленность, 1986. — 680 с.
19. *Фляте Д. М.* Технология бумаги. — М.: Лесная промышленность, 1988. — 440 с.
20. *Шкарин С. А.* Обезвоживание, сушка и упаковка целлюлозы — М.: Лесная промышленность, 1975. — 104 с.
21. *Яхлов Ю. П.* Исследование процесса аэрофонтанной сушки диспергированной целлюлозы: Автореф. дис. ... канд. техн. наук/ЛТА им. С. М. Кирова. — Л., 1968.
22. *Backlert Bror.* Drying of airborne pulp web/AB Svenska Fläktfabriken 1975. — N 741/974a. — S. 28.
23. *Diehl W. F.* Drying of pulp with warm air//Pulp and Paper International. — 1959. — Vol. 1. — № 9. — P. 115—118.
24. *Drying of pulp by dry vapor*//Pulp and Paper International. — 1980. — № 6. — P. 93—99 (сокращ. перевод: Бумажная промышленность. — 1981. — № 8. — С. 13).
25. *Flash drying comes on strong at Southland Paper Mills*//Paper Trade Journal. — 1973. — Vol. 157. — № 32. — P. 26—28.
26. *Gudéhus T.* Entwässerungsprofile für Presswalzen//Wochenblatt für Papierfabrikation. — 1987. — Bd. 115. — H. 16. — S. 699—718.
27. *Mc-Cready D. W.* Drying of pulp and paper. 111: Mechanism of drying of pulp slabs on heated surfaces//Paper Trade Journal. — 1935. — Vol. 101. — № 13. — P. 112—120.
28. *Seborg C. O., Stamm A. F.* Sorption of water vapor by papermaking materials//Industrial and Engineering Chemistry. — 1931. — Vol. 23. — № 11. — P. 115—121.
29. *Strauss F., Rudolph S., Przybysz K.* Papierbahnen — entwässerung durch Pressen//Zellstoff und Papier. — 1988. — Bd. 37. — H. 4. — S. 127—131.
30. *Wahlstrom B.* Dewatering process in the moisture presses//Pulp and Paper Magazine of Canada. — 1960. — Vol. 61. — № 9. — P. T—418.

Глава 3

ТЕОРИЯ ОТБЕЛКИ И ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

3.1. ОТБЕЛИВАЮЩИЕ РЕАГЕНТЫ

3.1.1. Хлор и его свойства

Для отбеливания целлюлозы используются многие химические реагенты, главнейшим из которых является хлор. Свойства хлора и его соединений изучаются в курсе неорганической химии, и приводимые ниже сведения имеют целью лишь напомнить некоторые из них. Сразу следует заметить, что хлор и его соединения обладают высокой токсичностью по отношению к живой природе и применение их для отбеливания целлюлозы по этой причине является нежелательным.

Свободный хлор при нормальных условиях представляет собой тяжелый газ зеленовато-желтого цвета с едким запахом и удушающим физиологическим действием. Атомная масса хлора равна 35,46, молекулярная масса 70,92. Предельно допустимая концентрация хлора в воздухе производственных помещений (ПДК) составляет 0,001 г/м³. Хлор-газ в 2,5 раза тяжелее воздуха, плотность его равна 3,22 кг/м³ при температуре 0°C и атмосферном давлении. При температуре -33°C и атмосферном давлении хлор сжижается, превращаясь в зеленоватую жидкость; плотность жидкого хлора при этих условиях равна 1,56 г/см³. При температуре -102°C жидкий хлор твердеет. Удельная теплоемкость жидкого хлора равна 0,95 кДж/(кг·°C). Теплота испарения жидкого хлора при 0°C составляет 246 кДж/кг, при 30°C — 225 кДж/кг. Давление насыщенных паров хлора при 0°C составляет 0,36 МПа, при 20°C — 0,66 МПа, при 40°C — 1,15 МПа. Железнодорожные цистерны, служащие для перевозки жидкого хлора, должны быть рассчитаны на давление 2,2 МПа; заполнять их разрешается не более чем на 80% их объема.

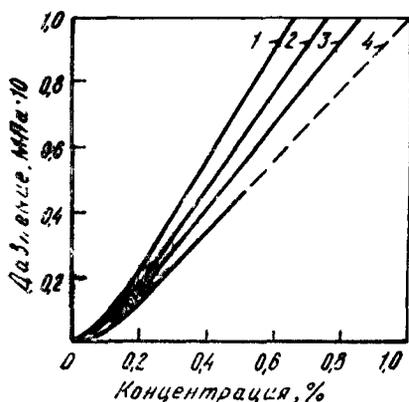


Рис. 90. Растворимость хлора в воде в зависимости от температуры:
1 — 25 °C; 2 — 20 °C; 3 — 15 °C; 4 — 10 °C

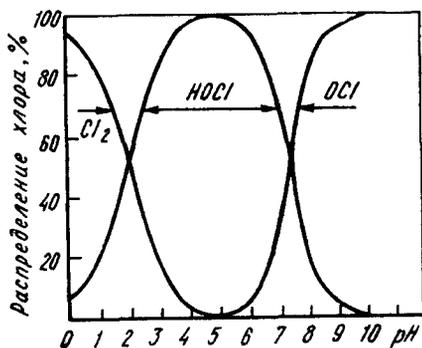
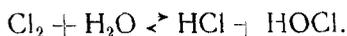


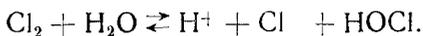
Рис. 91. Влияние pH на состав водных растворов хлора и гипохлоритов

В присутствии влаги хлор оказывает сильное корродирующее действие на многие металлы и материалы [31, с. 636]. Удовлетворительно сопротивляются коррозионному действию хлора такие металлы, как серебро, свинец и титан, а также некоторые сплавы, например, хромоникелевый сплав (47% Ni, 32% Cr) с присадками молибдена и вольфрама. Хорошо противостоят действию хлора глазурованный кирпич и плавленый кремнезем. Резина быстро разрушается при соприкосновении с сухим хлором, но удовлетворительно противостоят действию водных растворов хлора.

Хлор ограниченно растворяется в воде с образованием так называемой хлорной воды. Максимальная растворимость хлора в воде, равная 0,96 г/дм³, достигается при температуре 9,6°С. С повышением температуры до 100°С растворимость практически падает до нуля (рис. 90), а при снижении температуры ниже 10°С растворимость также снижается (до 0,45 г/дм³ при 0°С). Последнее объясняется образованием хлоргидрата Cl₂·8H₂O, растворимость которого меньше, чем самого хлора. При температуре —0,24°С насыщенный раствор хлора замерзает с выделением кристаллов хлоргидрата и льда. Теплота растворения хлора в воде равна 20,8 кДж/моль [46, с. 16]. На практике избегают готовить крепкие растворы хлора, ограничиваясь концентрацией 3—5 г/дм³. Одним из важнейших свойств хлора является его способность гидролизоваться в водном растворе, образуя смесь соляной и хлорноватистой кислот:



Поскольку степень диссоциации слабой хлорноватистой кислоты очень мала, а соляной, напротив, значительна, это уравнение можно переписать в виде



Константу гидролиза хлора впервые определил русский химик А. А. Яковкин; при 25°С она равна

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{H}^+][\text{Cl}^-] \cdot [\text{HOCl}]}{[\text{Cl}_2]} = 4,84 \cdot 10^{-4}.$$

Степень гидролиза хлора в водном растворе увеличивается с повышением температуры и уменьшается с повышением концентрации. При концентрации около 1 моль/100 дм³ воды и при температуре 25°С она равна 0,85. В присутствии хлоридов (ионов Cl⁻) и кислот, в особенности соляной кислоты, степень гидролиза хлора существенно уменьшается. Из других факторов на состав водных растворов хлора существенное влияние оказывает рН [68, с. 921]. Как можно видеть из рис. 91, при повышении рН до 3 и выше хлорная вода практически не содержит молекулярного хлора: соляная кислота нейтрализуется, и весь остальной хлор превращается в хлорноватистую кислоту (при 25°С).

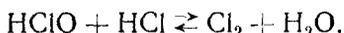
Хлор получают электролизом раствора поваренной соли по диафрагменному или ртутному методу. Некоторые целлюлозно-бумажные предприятия имеют собственные хлорные заводы для производства хлора.

3.1.2. Гипохлориты

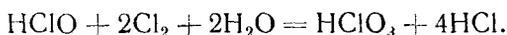
В недавнем прошлом гипохлориты являлись основным реагентом для отбеливания целлюлозы [31, с. 661]. Но и в современных схемах многоступенчатой отбеливания целлюлозы гипохлориты кальция и натрия находят себе достаточно широкое применение. Гипохлориты являются солями очень слабой хлорноватистой кислоты. Хлорноватистая кислота (HOCl) в свободном виде не выделена, но она существует в водном растворе. Константа электролитической диссоциации ее при 20°C равна $3,7 \cdot 10^{-8}$, а степень диссоциации около 0,0003. Свободная хлорноватистая кислота является сильным окислителем: она легко разлагается с выделением кислорода, превращаясь в соляную кислоту:



Появление соляной кислоты в растворе хлорноватистой кислоты ведет к возникновению молекулярного хлора:



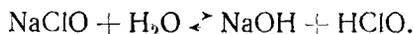
Хлор может реагировать с HClO с образованием хлорноватой кислоты:



Суммарно процесс саморазложения хлорноватистой кислоты может быть представлен уравнением



Так как гипохлориты являются солями слабой кислоты и сильного основания, в водном растворе они гидролизуются по уравнению (для примера взят гипохлорит натрия):



или, представляя это уравнение в ионном виде:

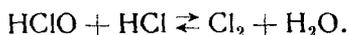


Константа равновесия гидролиза при 25°C равна

$$K_{\text{гипр}} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{HClO}]}{[\text{ClO}^-]} = 10^{-8},$$

но с повышением температуры на каждые 10°C она возрастает в 1,76 раза. При разбавлении степень гидролиза увеличивается — примерно в 30 раз при переходе от 1 н раствора к 0,001 н раство-

ру. Кроме температуры и концентрации, на состав гипохлоритных растворов сильное влияние оказывает рН. При добавке щелочи равновесие реакции гидролиза сдвигается в сторону образования гипохлорита, при добавке кислоты — в сторону образования HClO и молекулярного хлора, который возникает в результате взаимодействия



Общий характер зависимости состава гипохлоритных растворов от рН сохраняется таким же, как и для растворов хлора (см. рис. 91). Появление гидроксильных ионов в результате гидролиза обуславливает щелочную реакцию гипохлоритных растворов (рН 10—11). Забуферивание этих растворов щелочью обеспечивает

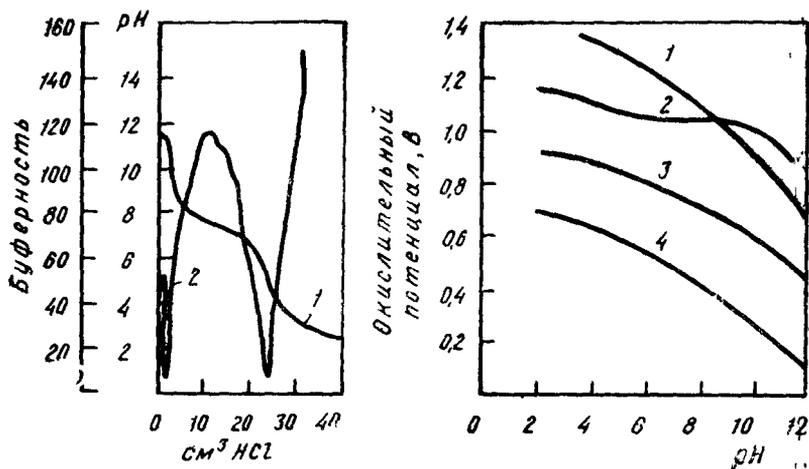


Рис. 92. Изменение рН гипохлоритного раствора при потенциметрическом титровании:

1 — рН; 2 — буферность

Рис. 93. Окислительный потенциал отбелных растворов

1 — гипохлорита; 2 — диоксида хлора, 3 — хлорита; 4 — пероксида водорода

поддержание высокого значения рН при гипохлоритной отбелке. Без добавки щелочи буферность гипохлоритных растворов ограничена и проявляется главным образом в нейтральной области рН. Для иллюстрации на рис. 92 изображена кривая потенциметрического титрования раствора гипохлорита кальция при 15°C, полученная И. С. Хуторщиковым [по 31, с. 642]. Наиболее устойчивая буферность проявляется в зоне рН от 8,0 до 6,5. На рис. 92

нанесена кривая, которая представляет собой изменение буферности, вычисляемой из выражения

$$P = \frac{10x}{11}$$

где x — число мл 1 н раствора HCl, израсходованного на титрование; ΔpH — соответствующее изменение pH раствора.

Кроме пика в нейтральной области, эта кривая имеет второй пик в кислой области при pH 3,0—3,5.

Окислительный потенциал растворов гипохлорита удерживается на уровне примерно в 1,4В в пределах значений pH, не превышающих 3, а затем с повышением pH довольно быстро снижается вплоть до 0,6 В при pH 12 (рис. 93). Низкий окислительный потенциал в щелочной области pH является благоприятной предпосылкой, гарантирующей от существенного ухудшения вязкости, СП и физико-механических свойств целлюлозы при проведении гипохлоритной отбелки в этих условиях.

Подобно растворам хлора и хлорноватистой кислоты водные растворы гипохлоритов способны к саморазложению. В кислой среде процесс протекает как реакция первого порядка, причем скорость его увеличивается примерно в 2,5 раза при повышении температуры на каждые 10°C. В щелочной среде саморазложение происходит медленно, причем процесс идет в двух направлениях: по первому направлению образуется кислород, по другому хлорит, быстро превращающийся в хлорат.

В обоих случаях разложение протекает как реакция второго порядка. Скорость его прямо пропорциональна степени концентрации водородных ионов. Саморазложение гипохлоритных растворов ускоряется в присутствии нейтральных солей, под действием света, а также при перемешивании и при соприкосновении с воздухом.

Концентрацию растворов гипохлоритов, так же как и растворов хлора, принято выражать в единицах активного хлора, под которым понимается количество хлора, эквивалентное способному участвовать в реакциях окисления количеству кислорода, входящего в состав гипохлорита или HClO, образующейся при его гидролизе.

3.1.3 Диоксид хлора

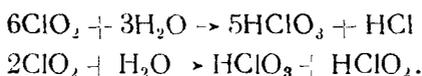
Диоксид хлора ClO₂ (старое название — двуокись хлора) в последние годы очень широко применяется для отбелки целлюлозы, в особенности сульфатной.

Диоксид хлора при нормальных условиях представляет собой газ зеленовато-желтого цвета (более темного оттенка, чем хлор), по запаху напоминающий хлор и обладающий сильным удушающим и ядовитым действием. Запах

диоксида хлора в воздухе ощущается человеческим обонянием при концентрации 0,0017%. Плотность газообразного диоксида хлора в 2,38 раза больше плотности воздуха. При температуре -11°C и атмосферном давлении диоксид хлора сжижается, образуя жидкость красного цвета плотностью около $1,7 \text{ г/см}^3$, которая твердеет при -59°C . Теплота испарения жидкого ClO_2 составляет 27 кДж/моль , теплота растворения газообразного диоксида хлора $27,7 \text{ кДж/моль}$. Растворимость ClO_2 в воде лучше, чем хлора: при 0°C —2,85, при 20°C — 1,75 г/100 г воды.

Для отбелики целлюлозы используются водные растворы ClO_2 концентрацией 5—7 г/дм³, вполне взрывобезопасные и достаточно устойчивые.

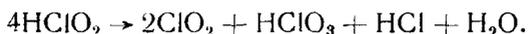
При нагревании газообразный диоксид хлора со взрывом разлагается на хлор и кислород. Взрыв может произойти под действием света, электрической искры или в присутствии некоторых органических веществ. При разбавлении воздухом до концентрации 15—16% диоксид хлора относительно устойчив. Водные растворы ClO_2 наиболее устойчивы в кислой среде. С повышением pH диоксид хлора гидролизуетеся с образованием хлорноватой, хлористой и соляной кислот:



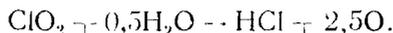
В сильнощелочном растворе образуются хлорат и хлорит:



В кислой среде хлорит разлагается и вновь образуется диоксид хлора:



При реакциях окисления диоксид хлора выделяет 2,5 эквивалента кислорода на 1 моль:



Поскольку молекулярная масса ClO_2 равна 67,5, а хлора 71, то в пересчете на активный хлор 1 г ClO_2 по своей окислительной способности эквивалентен $2,5 \cdot 71 : 67,5 = 2,63 \text{ г Cl}_2$.

Взрывоопасность диоксида хлора исключает его транспортировку как в сжиженном состоянии, так и в виде концентрированных водных растворов. Поэтому диоксид хлора для отбелики целлюлозы получают на месте, в специальном цехе целлюлозного завода (см. 4.1.4 в главе 4).

3.1.4. Пероксид водорода

Пероксид водорода H_2O_2 в чистом виде представляет собой бесцветную, сиропообразную жидкость плотностью около $1,5 \text{ г/см}^3$. При температуре $-0,5^\circ\text{C}$ жидкий пероксид застывает, а при нагревании, а также под действием щелочи разлагается на воду и кислород. Добавка кислоты стабилизирует пероксид водорода, присутствие некоторых металлов (Cu, Mn и др.) способствует его разложению. По своим химическим свойствам пероксид водорода является слабой кислотой и сильным окислителем. С водой пероксид водорода смешивается в любых соотношениях и в водных растворах в слабой степени подвергается диссоциации: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$. Образующийся анион HO_2^- оказывает отбеливающее действие на органические вещества, окисляя их хромофорные группировки. Водный раствор пероксида водорода концентрацией 50% имеет рН около 2,5, плотность его при 20°C равна $1,2 \text{ г/см}^3$. Крепкие водные растворы при попадании на кожу вызывают ожоги. Теплота растворения пероксида водорода в воде значительна — около 1930 кДж на 1 кг воды.

В чистом виде пероксид водорода взрывоопасен, поэтому транспортируют его в виде 30—35%-ного водного раствора, или пергидроля, залитого в алюминиевые цистерны. К пергидролю для стабильности добавляют небольшое количество серной кислоты, и рН его составляет около 4,5—5,0.

3.1.5. Кислород

В связи с развитием в последние годы метода кислородно-щелочной отбелки целлюлозы к числу отбеливающих реагентов добавился молекулярный кислород, применяемый в газообразном виде [2]. Плотность газообразного кислорода при 0°C и атмосферном давлении равна $1,43 \text{ кг/м}^3$, теплоемкость его при постоянном давлении составляет $0,915 \text{ кДж/(кг}\cdot^\circ\text{C)}$. Растворимость кислорода в воде низкая: при 0°C растворяется $0,074 \text{ кг O}_2$ в 1 м^3 воды, при 15°C — $0,052$. При температуре -183°C кислород сжижается; скрытая теплота парообразования при атмосферном давлении составляет 213 кДж/кг . При испарении из 1 м^3 жидкого кислорода образуется 800 м^3 газообразного кислорода. Растворение кислорода в кислых водных растворах сопровождается частичным образованием пероксида водорода. При растворении в щелочных водных растворах возникает некоторое количество оксидных ионов O^- и пероксидных ионов HO_2^- а также бирадикалов $\cdot\text{O}-\text{O}\cdot$, которые оказывают окислительное воздействие на лигнин и целлюлозу при отбелке.

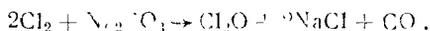
Для отбелки целлюлозы пользуются так называемым технологическим кислородом, содержащим от 90 до 98% чистого O_2 , а также техническим кислородом с содержанием 99,2—

99,7% O₂. И тот и другой вид кислорода получают в криогенных установках путем сжижения атмосферного воздуха, с последующим разделением смеси жидких кислорода и азота методом ректификации. На предприятия кислород поступает в виде газа в цистернах и баллонах под давлением 4—5 МПа. Молекулярный кислород не относится к числу токсичных и взрывоопасных веществ, однако обращение с ним требует точного соблюдения правил техники безопасности, так как в атмосфере кислорода способны воспламеняться многие материалы (например, смазочные материалы, масла, скипидар и т. п.).

3.1.6 Прочие отбеливающие реагенты

Кроме упомянутых, для отбелики целлюлозы испытаны и могут применяться еще некоторые химические реагенты, пока не получившие широкого промышленного применения по различным причинам, главным образом экономического порядка.

Монооксид хлора Cl₂O, являющийся ангидридом хлорноватистой кислоты, был синтезирован еще в 1834 г. При обычной температуре (выше 2°C) монооксид хлора представляет собой газ красновато-желтого цвета, значительно менее токсичный и взрывоопасный, чем диоксид хлора [1]. В лабораторных условиях монооксид хлора получают взаимодействием хлора с оксидом ртути: $2Cl_2 + 2HgO \rightarrow Cl_2O + HgO \cdot HgCl_2$. Реакция проводится в среде инертного растворителя (например, четыреххлористого углерода). Хотя Cl₂O получается с высоким выходом (до 95%), а оксид ртути может регенерироваться, промышленного оформления этот метод не получил. В производственных условиях монооксид хлора получают путем хлорирования карбонатов или бикарбонатов щелочных металлов



Недостатком метода является низкий выход Cl₂O. Отходящая газовая смесь содержит до 20% Cl₂O и значительную примесь хлора. Стоимость монооксида хлора ниже, чем диоксида хлора, но выше, чем гипохлорита. При растворении в воде Cl₂O гидролизуется и дает HClO, а в щелочной среде — гипохлорит. Поэтому применять монооксид лучше всего при отбелике целлюлозы во взвешенном состоянии. Благодаря меньшей взрывоопасности концентрация Cl₂O в смеси с инертными газами может быть в 3 раза выше, чем диоксида хлора, что обеспечивает большую скорость реакции.

Хлорит натрия NaClO₂ в послевоенные годы применялся для отбелики сульфатной целлюлозы в промышленном масштабе на нескольких американских заводах. Интересные работы, посвященные изучению белящих и делигнифицирующих свойств хлорита, были проведены в лаборатории проф. Джайме [78].

Хлорит можно получить путем окисления диоксида хлора пероксидом натрия $ClO_2 + Na_2O_2 \rightarrow 2NaClO_2 + O_2$. Твердый кристаллический хлорит натрия известен в двух формах: в виде безводного хлорита NaClO₂ и в виде триводного гидрата NaClO₂·3H₂O. Безводный хлорит устойчив при хранении, но взрывается при нагревании в присутствии органических веществ. Технический хлорит выпускался в США в виде плиток коричневого цвета под названием

«текстон», содержащего около 80% NaClO_2 . Хлорит хорошо растворяется в воде: насыщенный водный раствор при 5°C содержит 34% NaClO_2 , при 60°C —55% NaClO_2 [12]. Разбавленные растворы NaClO_2 концентрацией 0,5% очень устойчивы и могут храниться на свету в течение нескольких дней без разложения. Повышение щелочности еще более увеличивает устойчивость водных растворов NaClO_2 .

Окислительный потенциал NaClO_2 выше, чем пероксида водорода, но меньше, чем ClO_2 (см. рис. 93). В кислой среде, когда возникает свободная хлористая кислота, обладающая константой диссоциации $1,1 \cdot 10^{-2}$, окислительный потенциал NaClO_2 возрастает. В щелочной среде, в которой окислителем является ион ClO_2^- , хлорит окисляет слабее. Хлорит практически всегда присутствует в растворах ClO_2 , так же как и диоксид хлора всегда присутствует в растворах NaClO_2 . Хлорит натрия и хлористая кислота, несмотря на то, что их окислительный потенциал ниже, чем у ClO_2 , окисляют при обычной температуре в 4 раза больше глюкозы, чем эквивалентное количество диоксида хлора может окислить за неделю. Возможно, что окислительное действие диоксида хлора надо объяснять гидролизом его до хлористой кислоты (во всяком случае в кислой среде).

Хлорат натрия NaClO_3 является солью сильной хлорноватой кислоты (триоксихлората водорода). Твердый хлорат натрия имеет плотность $2,49 \text{ г/см}^3$ и плавится при температуре 248°C [46, с. 52]. При 20°C растворимость хлората натрия в воде составляет 49 мас.%, или 680 г/дм^3 . Теплота растворения равна 22 кДж/моль . Химическим путем можно получить хлорат натрия при хлорировании растворов гидроксида или карбоната натрия при повышенной температуре. При этом происходят следующие реакции:



Оптимальной температурой хлорирования является 50 — 55°C . При этом получаются растворы, содержащие около 150 г/дм^3 NaClO_3 при выходе хлората до 96%. Хлорат получают также электрохимическим путем — посредством горячего электролиза растворов поваренной соли. Однако электрохимический метод получения хлората требует значительно больших капитальных затрат, нежели химический метод. Выход хлората по току обычно составляет 60—70% [46, с. 55].

Из других малоупотребительных отбеливающих реагентов заслуживают упоминания озон (O_3), оксиды азота (NO_2 и N_2O_4), перуксусная кислота (CH_3COOOH), пербораты и персульфаты, трихлоризоциануровая кислота и некоторые другие. Краткие сведения о них сообщены далее в 3.3.7 при рассмотрении соответствующих методов отбелики.

3.2. ЗАДАЧА ОТБЕЛКИ И ОБЩАЯ СХЕМА ПРОЦЕССА ОТБЕЛКИ

3.2.1. Цель и задачи отбелики

Основной целью процесса отбелики является придание целлюлозе белого цвета, т. е. повышение ее степени белизны. Как известно из физики, белизна какой-либо поверхности опре-

деляется коэффициентом отражения световых лучей: чем выше коэффициент отражения, тем больше степень белизны, воспринимаемая человеческим глазом. На рис. 94 показано, как изменяется величина коэффициента отражения [68, с. 841] у некоторых образцов небеленых, полубеленых и беленых целлюлоз в широком диапазоне длин волн синего цвета. Как видно, в области более коротких волн разница между образцами относительно более заметна. По стандарту ТАППИ за степень белизны образца принимается коэффициент отражения синих лучей при длине вол-

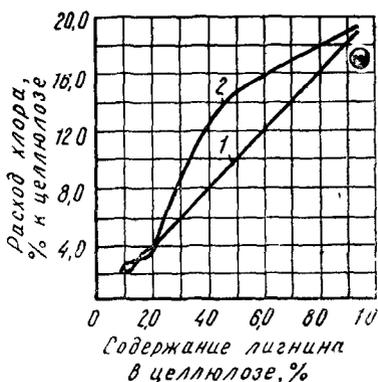
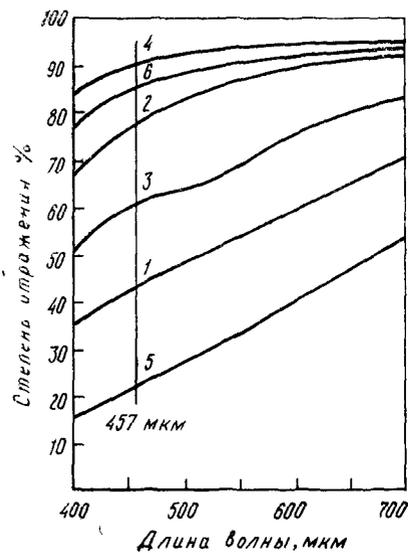


Рис 94 Кривые отражения синего цвета образцами целлюлоз

1 — небеленая лиственничная сульфатная
2 — полубеленая лиственничная сульфатная, 3 — небеленая еловая сульфитная, 4 — беленая еловая сульфитная, 5 — небеленая хвойная сульфатная, 6 — беленая хвойная сульфатная

Рис 95 Расход хлора на отбелку еловой целлюлозы в зависимости от содержания лигнина

1 — сульфатная целлюлоза 2 — натронная целлюлоза

ны 457 мкм, определенный на фотометре системы «Дженерал Электрик» (ДЭ). В качестве эталона сравнения при этом методе используется пластинка из сульфата магния, белизна которой принимается за 100%. Белизна целлюлоз, выраженная в процентах по методу ДЭ, широко используется в международных стандартах и в зарубежной специальной литературе. У нас в стране белизну целлюлоз определяют при синем свете на лейкометре, причем в качестве эталона сравнения используется пластинка из сульфата бария, белизна которой принимается равной 100%.

Носителем цветности в небеленых целлюлозах является в основном остаточный лигнин, содержащий различные хромофорные группы (главным образом хинонные). Небеленая суль-

фиговая и бисульфитная целлюлозы имеют серый или слегка красноватый (у лиственных целлюлоз) оттенок. В синем свете степень их белизны составляет обычно 60—65% (см. рис. 94). Их остаточный лигнин представляет собой частично свободные, частично нейтрализованные катионами основания лигносульфоновые кислоты различной степени сульфонирования и полимеризации [31, с. 660]. Жесткая сульфитная целлюлоза, сваренная с избытком SO_2 , который полностью насыщает карбонильные группы лигнина, имеет сравнительно светлую окраску, несмотря на высокое содержание остаточного лигнина. Грудно белится целлюлоза, полученная при ненормальной варке, сопровождавшейся конденсацией остаточного лигнина. Нормально сваренная, мягкая сульфитная целлюлоза всегда заметно светлее по цвету, чем жесткая. Кроме остаточного лигнина, на цвет небеленой целлюлозы влияет адсорбция других веществ, содержащихся в конечном щелоке, присутствие смолы, заключенной в мелких клетках паренхимы, наличие красящих веществ, свойственных химическому составу древесины данной породы или образовавшихся при варке. Например, тополевая сульфитная целлюлоза при одном и том же содержании остаточного лигнина имеет обычно более светлый цвет, чем еловая.

Сульфатная и натронная целлюлозы по сравнению с сульфитной и бисульфитной имеют более темный, коричневый цвет. На рис. 95 изображены данные о расходе хлора на отбелку в зависимости от содержания остаточного лигнина для еловой сульфитной и натронной целлюлозы [29, с. 662]. Как можно видеть, для очень мягкой (с содержанием 2% лигнина и менее) и очень жесткой (с содержанием лигнина 9% и выше) натронной и сульфитной целлюлоз разницы в расходе хлора практически не наблюдается. Однако для целлюлоз средней и нормальной жесткости (содержащих от 3 до 7% лигнина) расход хлора на отбелку натронной целлюлозы оказывается на 30—50% более высоким, чем для сульфитной целлюлозы. Сульфатная целлюлоза из древесины хвойных пород, в особенности если варка ведется со щелоком повышенной сульфидности [29, с. 665], отбеливается несколько труднее, чем натронная целлюлоза из той же древесины. Кроме высокой сульфидности, потемнению сульфатной целлюлозы и увеличению расхода хлора на отбелку способствует возврат на варку больших количеств черного щелока. Степень белизны небеленой сульфатной целлюлозы из древесины хвойных пород не превышает 25—30%, а из лиственных 45—50% (см. рис. 94), причем последняя часто имеет розоватый оттенок. Натронная лиственная целлюлоза заметно светлее сульфатной и по степени белизны приближается к еловой сульфитной.

Коричневый цвет и относительно большой расход хлора на отбелку сульфатной и натронной хвойной целлюлозы по сравнению с сульфитной в свое время послужили поводом предполагать существование в сульфатной целлюлозе особых окрашивающих веществ. Последующие работы, однако, не подтвердили

этого предположения. Шварц, Мак-Карти и Хибберт [74] убедительно показали, что трудность отбелки сульфатной целлюлозы обусловлена особыми свойствами остаточного лигнина. Этот вывод подтвердил В. Ф. Максимов [19] в целлюлозно-бумажной лаборатории ЛТА, который выделял окрашивающие вещества из сульфатной целлюлозы путем продолжительной экстракции амиловым спиртом. Сопоставление состава этих веществ с сернистым щелочным лигнином, выделенным из черного щелока той же варки, свидетельствует об их идентичности.

Сульфидность варочного щелока, %	10	32	5'
Окрашивающие вещества, экстрагированные из целлюлозы, %:			
OCH ₃	14,72	13,34	14,0
S	1,7	2,46	2,66
Сернистый щелочной лигнин, высаженный из черного щелока, %:			
OCH ₃	11,84	12,64	12,21
S	1,69	2,23	2,80

Высказывалось предположение, что трудность отбелки сульфатной целлюлозы следует объяснять большей степенью конденсированности ее остаточного лигнина, по сравнению с остаточным лигнином сульфитной целлюлозы. Однако специальные исследования [35] показали, что кривые распределения молекулярной массы и средняя молекулярная масса остаточного лигнина у хвойных сульфитных, сульфатных и натронных целлюлоз весьма близки между собой. Таким образом, нет оснований полагать, что щелочная варка вызывает относительно большую степень конденсированности остаточного лигнина по сравнению с сульфитной. По-видимому, остаточный лигнин в сульфатной целлюлозе структурно, а возможно, и химически сильнее связан с углеводной частью, что затрудняет его удаление при реакциях отбелки [29, с. 665].

Кроме повышения степени белизны целлюлозы, при отбелке необходимо обеспечить стабильность белизны, т. е. сохранение белизны на достигнутом уровне в течение длительного времени в продолжении хранения, практического использования и дальнейшей переработки целлюлозы на белые виды бумаги и картона. Для характеристики стабильности белизны пользуются понятием реверсии белизны целлюлозы при ее искусственном старении. Реверсия белизны характеризует собой относительное падение белизны после искусственного старения (нагревания в течение 72 ч при температуре 105°C) и вычисляется из выражения

$$P_c = \frac{(100 - R_2)^2}{2R_2} - \frac{(100 - R_1)^2}{2R_1},$$

где R_1 и R_2 — степень белизны соответственно до и после искусственного старения.

Высокая устойчивость белизны достигается при применении на последних стадиях отбелики таких реагентов, как диоксид хлора и пероксид водорода, тогда как после гипохлоритной отбелики не удастся обеспечить достаточно устойчивой белизны. Повышению устойчивости белизны способствует кислотка массы после отбелики.

Для собственно отбелики целлюлозы, т. е. для повышения степени ее белизны, было бы достаточно разрушить хромофорные группировки остаточного лигнина и других компонентов небеленой целлюлозы. Такая отбелика носит название оптической, и она широко используется для отбелики полуфабрикатов высокого выхода — полуцеллюлозы и древесной массы. При отбелике целлюлозы подобная обработка недостаточна; для достижения высокой и стабильной белизны необходимо завершить процесс делигнификации, начатый при варке. При этом нужно иметь в виду, что речь идет уже не об удалении лигнина срединной пластинки, но преимущественно лигнина, глубоко залегающего во внутренних слоях клеточной стенки между целлюлозными макромолекулами. Удалить этот лигнин без повреждения целлюлозы невозможно. Практически при отбелике целлюлозы делигнификация происходит полностью: в беленой целлюлозе обычными методами обнаруживаются лишь следы лигнина. Кроме лигнина, при отбелике удаляются в значительном количестве смолы (из сульфитной целлюлозы) и другие экстрактивные вещества, зольные элементы, часть гемицеллюлоз. Суммарные массовые потери вещества целлюлозы при отбелике для бумажного производства в зависимости от содержания остаточного лигнина в небеленой целлюлозе могут оставлять от 6 до 10%.

Технические приемы отбелики недостаточно совершенны, поэтому отбелика в той или иной степени сопровождается окислительно-гидролитическим воздействием на целлюлозу, вызывающим соответствующее изменение ее физико-химических свойств. Целенаправленное изменение физико-химических свойств беленой целлюлозы в соответствии с ее назначением наряду с достижением высокой и стойкой белизны является одной из задач процесса и достигается путем подбора условий проведения отдельных стадий отбелики — концентрации массы, расхода и концентрации реагентов, температуры, рН среды и т. д. В особенности при получении беленых целлюлоз, предназначенных для химической переработки, приходится заботиться о строгом регулировании условий отбелики с целью соблюдения всех требований потребителя к качеству целлюлозы. Например, при производстве сульфитной вискозной целлюлозы необходимо получать беленую целлюлозу низкой зольности и смолистости, имеющую высокое содержание альфа-целлюлозы, строго определенную и пониженную вязкость, низкое содержание пентозанов и т. п.

Таким образом, задачи процесса отбелики целлюлозы

включают: повышение степени белизны; завершение делигнификации целлюлозы; придание беленой целлюлозе определенных физико-химических свойств в соответствии с ее целевым назначением.

3.2.2. Общая схема процесса отбелки

В настоящее время в целлюлозном производстве применяются исключительно методы комбинированной многоступенчатой отбелки с использованием на отдельных ступенях процесса различных отбеливающих и делигнифицирующих реагентов [51, 54, 67]. Между отдельными ступенями отбелки производится промывка целлюлозы водой (обычно горячей) для удаления из массы продуктов реакции и отработанных отбельных растворов, а затем — смешение целлюлозной массы с другими, свежими реагентами. Типовой аппаратурой для проведения отдельных ступеней отбелки являются вертикальные отбельные башни непрерывного действия, через которые целлюлозная масса при определенной концентрации (от 3 до 18%) проходит в направлении снизу вверх или сверху вниз. Для промывки целлюлозы между ступенями отбелки используются чаще всего барабанные фильтры различных конструкций или диффузоры непрерывного действия, для смешения массы с реагентами — динамические или статические смесители. Если при какой-либо обработке требуется повышение температуры, используют прямой паровой нагрев. Операции кислородно-щелочной отбелки и горячего щелочного облагораживания требуют повышенного давления; их проводят в герметически закрытых стальных башнях.

Число ступеней отбелки в общей ее схеме составляет от 3 до 10. Наиболее простые схемы применяют при получении полубеленой сульфатной целлюлозы и при отбелке листовенной сульфитной целлюлозы. Наиболее сложные схемы приходится использовать при получении целлюлозы для химической переработки — вискозной, ацетатной, кордной, причем в этих случаях в общую схему включаются и операции облагораживания целлюлозы. Следует заметить, что в последнее время обозначилась тенденция к укорочению схем многоступенчатой отбелки [63]. Понятно, что при более коротких схемах уменьшаются капитальные затраты на сооружение отбельного отдела целлюлозного завода.

В основном в современных схемах многоступенчатой отбелки целлюлозы используются следующие виды обработки: хлорирование (Х), щелочение (Щ), гипохлоритная отбелка (Г), отбелка диоксидом хлора (Д), отбелка пероксидом водорода (П), горячее облагораживание (ГО), холодное облагораживание (ХО), кислородно-щелочная обработка или отбелка (КЩО), кисловка (К). Кроме того, в последнее время получила широкое распространение щелочная обработка после хлорирования в присутствии кислорода (ЩО_2) и некоторое применение имеет обработка озоном (O_3) и не-

которыми другими реагентами (оксидами азота, перуксусной кислотой и др.). Общую схему многоступенчатой отбелки можно разделить на две части: первичную обработку, задачей которой является завершение делигнификации целлюлозы, и окончательную отбелку, или собственно отбелку или добелку, задачи которой сводятся к приданию целлюлозе необходимой степени белизны и нужных потребителю физико-химических свойств.

Наиболее распространенным методом первичной обработки небеленой целлюлозы является ее хлорирование с последующим щелочением (Х—Щ), что обеспечивает достаточно полное удаление остаточного лигнина. Иногда, главным образом при отбелке относительно жестких сульфатных целлюлоз, хлорно-щелочную обработку производят в две ступени (Х—Щ—Х или Х—Щ—Х—Щ), что дает возможность несколько сократить расход химикатов (хлора и щелочи) и обеспечить практически полную делигнификацию при минимальном снижении вязкости и показателей механической прочности целлюлозы. Следует заметить, что хлорно-щелочная обработка служит основным источником сильно загрязненных сточных вод, образующихся при отбелке, так как в этих водах содержится хлорированный лигнин и некоторое количество особенно токсичных для живой природы хлорфенолов и хлордиоксинов. Для снижения количества окисляющихся и токсичных органических веществ, попадающих в сточные воды отбельных отделов, на многих сульфатцеллюлозных заводах стали применять методы варки, обеспечивающие «углубленную делигнификацию» целлюлозы при сохранении высокой механической прочности (см. 4.1.2 во втором томе «Технологии целлюлозы»). В этом случае на отбелку направляется среднемягкая целлюлоза (число Каппа около 20), содержащая относительно небольшое количество остаточного лигнина. Другой путь избавления от неприятных стоков — замена первичной хлорно-щелочной обработки на кислородно-щелочную обработку (КЩО).

Кислородно-щелочная первичная обработка как первая ступень многоступенчатой отбелки используется многими современными предприятиями, в особенности сульфатцеллюлозными. Отработанные щелоки от КЩО, очевидно, не содержат хлора и не являются токсичными. При отбелке лиственной сульфатной целлюлозы КЩО иногда устраивают непосредственно после варки без промывки, продолжая процесс делигнификации. В этом случае переходящие в раствор при КЩО органические вещества попадают в черный щелок и передаются вместе с ним на регенерацию. При отбелке хвойной сульфатной целлюлозы с помощью КЩО полностью завершить делигнификацию без вреда для качества целлюлозы практически невозможно. В подобных случаях после КЩО производится дополнительная хлорно-щелочная обработка с небольшим расходом активного хлора (КЩО—Х—Щ). Следует указать, что для усиления эффективности обычной хлорно-щелоч-

ной обработки хлорирование в последнее время часто производят с добавкой диоксида хлора (Х/Д), а при щелочении в массу добавочно вводят кислород (ЩО₂), гипохлорит (Щ/Г) или пероксид водорода (Щ/П) [53, 77].

Схемы окончательной отбелки или добелки очень разнообразны и определяются назначением белевой целлюлозы, т. е. требованиями к ее конечной степени белизны и другим физико-химическим показателям. При производстве полубеленых сульфатных целлюлоз, используемых в композиции газетной бумаги, добелка большей частью ограничивается одной ступенью отбелки гипохлоритом (Г) или диоксидом хлора (Д), что обеспечивает достижение степени белизны от 65 до 75%. Для отбелки сульфитной еловой и сульфатной лиственной целлюлозы, предназначенной для выработки писчих и печатных бумаг широкого назначения, применяют двух- и трехступенчатые схемы добелки, например: Г—Г, Г—Д, Г—П, Г—Д—К, Д—Щ—Д, Г—Щ—Д, Д—Щ—П и т. п. Конечно, схема и режим добелки в сильной степени зависят от схемы и режима предыдущей стадии — первичной обработки: чем глубже проведена делигнификация при предварительной обработке, тем относительно проще схема окончательной отбелки и меньше расход отбеливающих реагентов [55, 73].

При выработке высокобеленых товарных сульфатных целлюлоз, имеющих стойкую белизну порядка 90%, применяются трех-, четырех- и даже пятиступенчатые схемы добелки с обязательным включением ступеней отбелки диоксидом хлора или пероксидом водорода. Примером подобных схем могут быть: Г—Д—Щ—Д (классическая схема), Г—Д—П, Д—Щ—Д, Г—Щ—Д—П, Г—Щ—Г—Д, Г—Д—Щ—Д—П, Г—П—Г—П. Согласно отечественной номенклатуре получасмая с белизной не менее 88% белевая сульфатная целлюлоза из древесины хвойных пород обозначается маркой АС-О. Такая целлюлоза используется для выработки высших сортов печатной, картографической, долговечной, чертежной прозрачной и ряда других видов бумаги. Белевая сульфатная целлюлоза белизной не менее 84% отнесена к марке АС-1; она применяется для выработки тонких прозрачных видов бумаги-основы копировальной, этикеточной, парафинированной и др. Добелку в этом случае производят по схемам Г—Г, Г—Д, Г—Щ—Г, Г—Щ—Г—П, Г—Щ—Д.

Сульфатная лиственная целлюлоза белится легче хвойной, и схемы добелки для нее проще. Однако нужно сделать оговорку в отношении березовой целлюлозы, которая имеет всегда красноватый оттенок в небеленом виде и белится почти так же трудно, как и сосновая; схемы добелки выбираются чаще всего одинаковые.

При получении белевой облагороженной целлюлозы, предназначенной для химической переработки, операции горячего и хо-

лодного щелочного облагораживания включаются в схему окончательной отбели. Для отбели вязкой сульфитной целлюлозы применяются схемы: X—Щ—ГО—Г—Г—Д—К, X—Щ—Х—ГО—Г—Г—К, КЩО—Г—Г—Д—К (КЩО — здесь означает кислородно-щелочное облагораживание), X/Д—ЩО₂—ГО—Г—Д—Г—К и др. Для отбели кордной сульфатной предгидролизной целлюлозы используют схемы: X—Щ—Х—Щ—Г—Г—Д—К, X—Щ—ХО—ГО—Г—Г—Д—К (для целлюлозы «супер-супер»), X—Щ—Г—ХО—ГО—Д—Д—К и др. Последние схемы особенно сложны.

3.3. ТЕОРИЯ ПРОЦЕССОВ ОТБЕЛКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

3.3.1. Хлорирование целлюлозы

Молекулярный хлор, содержащийся в водном растворе, очень активно реагирует с остаточным лигнином небеленой целлюлозы: реакция происходит как топочимическая при обычной температуре и практически завершается за несколько минут. Продукт реакции хлорирования лигнина условно называется хлорированным лигнином или хлорлигнином. По мере хлорирования отличается избирательностью: хлор присоединяется только к лигнину и почти не реагирует с целлюлозой и гемицеллюлозами. На практике хлорирование протекает медленно в кислой области pH, как показывает рис. 96 [31, с. 683]. При pH 2 из общего количества активного хлора в виде молекулярного хлора присутствует около 40%, а 60% подвергаются гидролизу. Кроме pH, на

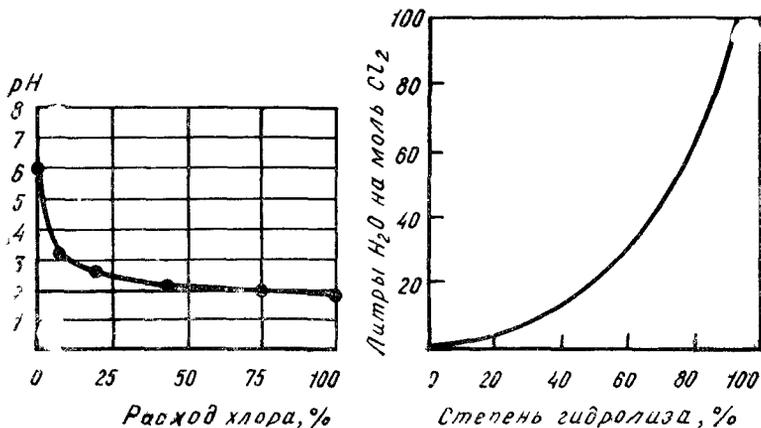
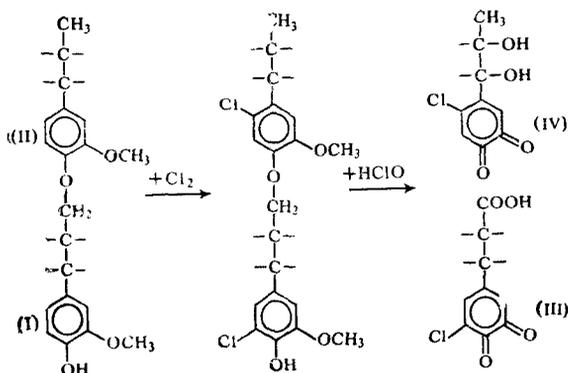


Рис 96 Изменение pH при хлорировании по мере расходования хлора (сульфитная целлюлоза жесткостью 90 по перманганатному числу)

Рис 97. Диссоциация хлора в отбельном растворе

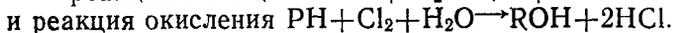
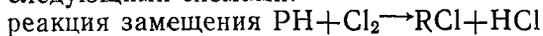
степень гидролиза влияет концентрация хлора в отбелном растворе (рис. 97).

Молекулярный хлор, реагируя с лигнином, вступает с ним в реакции присоединения и замещения. Присоединение происходит по месту двойных связей в пропановых боковых цепочках фенолпропановых единиц лигнина, число которых в остаточном лигнине небеленой целлюлозы очень невелико. Основной поэтому является реакция электрофильного замещения, происходящая в бензольных кольцах лигнина. По схеме, предложенной Хиббертом [по 29, с. 669], атом хлора замещает водород у пятого углеродного атома бензольного кольца, если фенольная группа этого кольца не имеет заместителей (*I*), и у шестого углеродного атома, если фенольная группа связана с другой фенолпропановой единицей (*II*):



Образовавшийся хлорированный лигнин под действием имеющейся в растворе хлорноватистой кислоты подвергается деметоксилированию и окислению, в результате чего возникают структуры типа ортохинонов (*III*) или дикетонов (*IV*), придающие целлюлозе темную окраску — желто-бурую у сульфитной и красно-бурую у сульфатной целлюлозы. Дальнейший процесс заключается в деполимеризации деметоксилированного и частично окисленного хлорлигнина, причем часть его переходит в раствор. По данным Ф. П. Комарова [по 29, с. 670], сульфитный хлорлигнин на 85—90% растворим в кислом водном растворе, сульфатный — на 60—65%.

Н. Н. Непенин и В. В. Якиманский [28] предложили простой способ оценки относительного участия реакций замещения и окисления в процессе хлорирования. Эти реакции упрощенно можно представить следующими схемами:



Нетрудно заметить, что в результате реакции окисления весь

активный хлор превращается в соляную кислоту, тогда как при реакции замещения в соляную кислоту превращается лишь половина хлора. Поэтому об относительном участии этих реакций можно судить по количеству образовавшейся соляной кислоты: $y = 2 \cdot (100 - x)$, где y — относительный расход хлора, %, на реакцию замещения; x — количество HCl, обнаруженной в растворе после хлорирования, % от общего расхода хлора. Получается следующий ряд цифр:

x	100	90	80	70	60	50
y	0	20	40	60	80	100

Практическим условием проведения процесса хлорирования сульфитной целлюлозы соответствует относительная доля расхода хлора на реакцию замещения $y = 60 \dots 70\%$, иными словами, около $2/3$ от общего расхода хлора участвует в реакциях собственно хлорирования лигнина и около $1/3$ — в реакциях окисления хлорлигнина. Появление в растворе больших количеств соляной кислоты в результате обеих реакций создает буферность в кислой области и объясняет быстрое падение pH и удержание величины его на уровне около 2 (см. рис. 96).

На рис. 98 показаны типичные кривые расхода активного хлора на реакции замещения и окисления, а также общего расхода хлора при хлорировании. Из рисунка видно, что в начальный период, в течение первых 5—10 мин, происходит быстрая топокхимическая реакция замещения, а затем она практически прекращается и медленно развивается реакция окисления. На практике продолжительность хлорирования обычно составляет 50—60 мин, причем применяют низкую концентрацию массы (2,5—3,5%), что обеспечивает хороший доступ хлора к поверхности волокон. Расход активного хлора, соответствующий периоду его быстрого поглощения в начальный период хлорирования, когда происходит реакция замещения, называют естественной поглотительной способностью целлюлозы по отношению к хлору. Для сульфитной целлюлозы естественная поглотительная способность составляет 60—75% от общей потребности активного хлора на отбелку, для сульфатной 40—50%. Следовательно, процесс хлорирования сульфатной целлюлозы происходит заметно труднее, чем сульфитной, что, очевидно, надо объяснять специфическими свойствами сульфатного остаточного лигнина. Абсолютная величина естественной поглотительной способности целлюлозы, конечно, зависит от содержания остаточного лигнина и для жесткой целлюлозы всегда больше, чем для мягкой. Средний удельный расход хлора на хлорирование составляет около 1,5 г на 1 г лигнина для сульфитной целлюлозы и около 2 г/г лигнина для сульфатной.

Некоторые исследователи [36, с. 37] считают, что реакции замещения водорода хлором идут не только в бензольном ядре, но

и в алифатической части молекул лигнина, если после хлорирования ядра в растворе остается достаточный избыток хлора. Электрофильное замещение в боковой цепи зависит от природы функциональных групп у альфа-углеродных атомов. Например, группа сульфоновой кислоты, возникающая у альфа-углеродного атома при сульфитной варке, при хлорировании не отщепляется от ядра, но реагирует с хлором, выделяя серу, способную в кислой среде образовывать серную кислоту. Промежуточные формы моно- и дихлоркатехинов способны реагировать с хлором до полного насыщения. Кроме того, предполагается, что в процессе хлорирова-

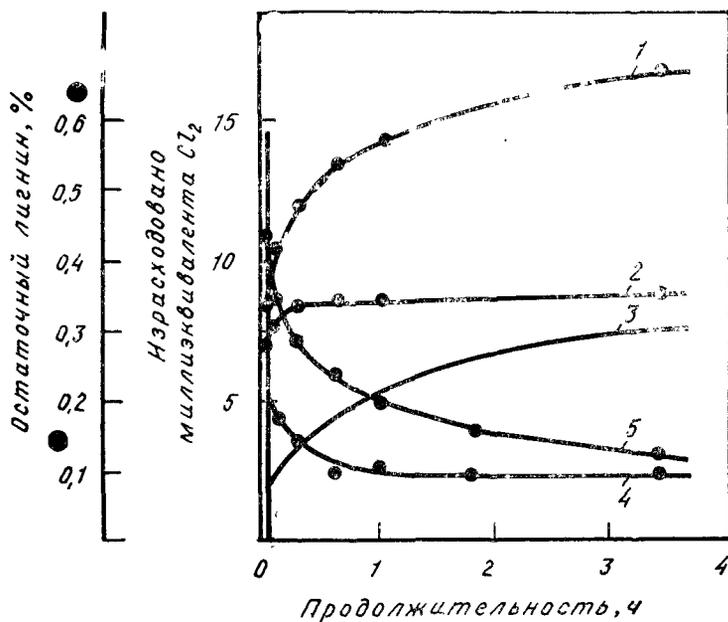


Рис. 98 Хлорирование сульфитной целлюлозы с избытком хлора:

1 — общий расход хлора, 2 — расход хлора на реакции замещения; 3 — расход хлора на реакции окисления; 4 — растворимость хлорлигнина в растворе щелочи; 5 — растворимость хлорлигнина в воде

ния лигнина в результате дегидрогенизации частично может происходить образование димерных структур, плохо растворимых в воде. Этот процесс относительно сильнее проявляется при хлорировании сульфатной целлюлозы.

Как указывалось выше, хлор реагирует с остаточным лигнином небеленой целлюлозы достаточно избирательно, но это не означает, что углеводная часть сое, шенно лим не разрушается, в особенности в сульфатной целлюлозе. Замечается возникновение кар-

боксильных и карбонильных групп в углеводах в результате окислительного воздействия хлорноватистой кислоты. В результате разрыва ацетальных связей за счет кислого гидролиза в растворе появляются альдоновые кислоты и альдозы. Разрыв полуацетальных связей может сказываться на механической прочности волокна. У сульфатной целлюлозы при хлорировании заметно снижается вязкость и средняя степень полимеризации. Степень полимеризации и вязкость сульфитной целлюлозы снижаются лишь при хлорировании с большим избытком хлора, чего, по понятным причинам, избегают.

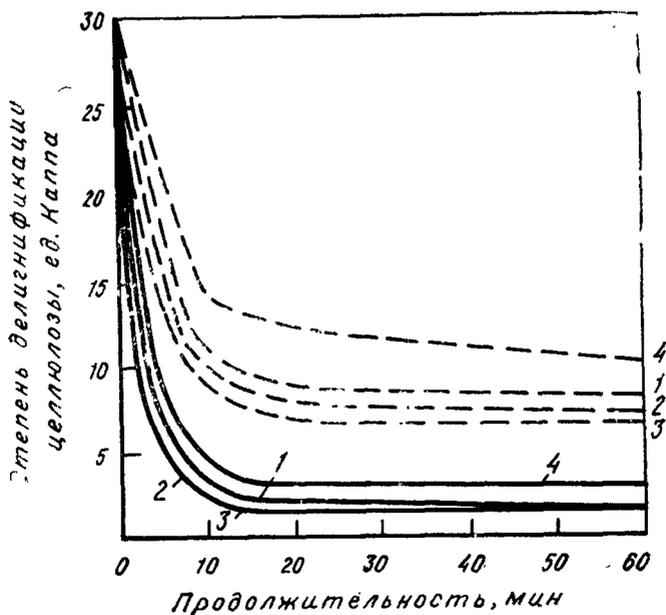


Рис. 99. Изменение числа Каппа при хлорировании сульфитной (—) и сульфатной (---) целлюлозы:
 1 — температура 20 °C; 2 — 30 °C; 3 — 40 °C; 4 — 50 °C

Из факторов, оказывающих влияние на процесс хлорирования и свойства целлюлозы, следует упомянуть температуру, концентрацию массы, расход хлора, pH раствора и применение некоторых химических добавок. Повышение температуры заметно ускоряет процесс хлорирования. Например, при температуре 50°C и выше продолжительность активного реагирования хлора с лигнином составляет около 1 мин. Но при повышенных температурах

видимое снижение жесткости целлюлозы прекращается раньше, чем при более низких температурах (рис. 99). Особенно ясно это проявляется при хлорировании сульфатной целлюлозы. Кроме того, при повышении температуры неизбежно усиливается окислительно-гидролитическое воздействие хлорной воды на целлюлозу. Все же в последнее время делаются попытки вести хлорирование при 30—40°C, сокращая при этом продолжительность хлорирования до 10—15 мин и применяя добавки диоксида хлора, что дает возможность избежать ухудшения свойств целлюлозы.

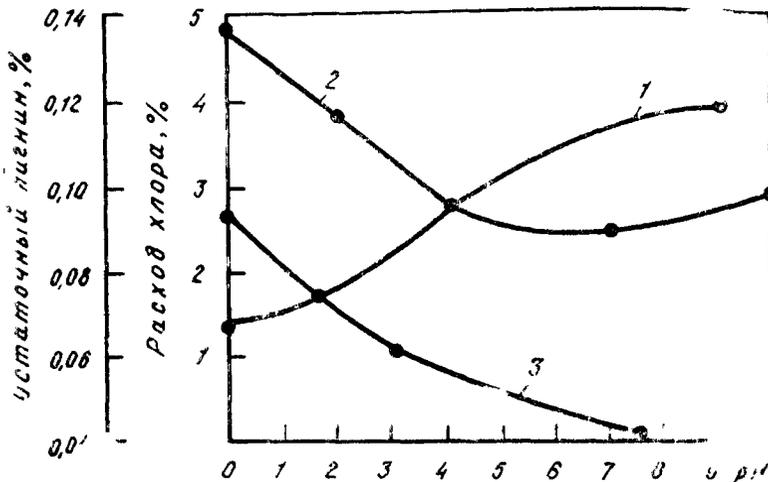
Концентрация массы, как указано выше, при хлорировании поддерживается на уровне около 3% для обеспечения быстрого контакта с хлорной водой каждого волокна, что при топочимическом характере реакции имеет большое значение. Имеются предложения вести хлорирование при высокой концентрации массы (порядка 25—30%), используя хлор в виде газа и организуя процесс по аэрофонтанному методу, что дает возможность сократить продолжительность хлорирования до 20—30 с и существенно снизить расход хлора [60]. Производственных установок такого типа, однако, в эксплуатации еще нет. Но появились установки, в которых хлорирование производится при средней концентрации массы порядка 10%, что позволяет осуществить технологию массы средней концентрации на всем производственном потоке отбельного отдела. Следует иметь в виду, что реакция хлорирования — процесс экзотермический и сопровождается выделением значительных количеств тепла (около 2 кДж/г хлора). При средней и высокой концентрации массы повышение температуры за счет экзотермического тепла может составить 5—10°C. Повышение температуры усиливает окислительное действие хлора на целлюлозу [67].

Расход хлора на хлорирование зависит, конечно, от содержания остаточного лигнина в целлюлозе. Удельный расход хлора на хлорирование составляет 1,5—2% на 1% лигнина в целлюлозе или 0,15—0,2% на 1 единицу числа Каппа. От общей потребности активного хлора на полную отбелку на хлорирование жесткой целлюлозы расходуют обычно 70—80%, на хлорирование среднежесткой 60—65, мягкой хвойной около 50, мягкой лиственной около 40%. Эффективность хлорирования оценивается по уровню делигнификации целлюлозы, определяемой после щелочения, которая колеблется примерно в пределах от 5—6 (для целлюлозы, предназначенной для химической переработки) до 8—10 единиц Каппа (для белевой сульфатной целлюлозы). Усилить делигнификацию при хлорировании можно, повышая расход хлора, т. е. работая с избытком хлора. В табл. 11 приведены результаты опытов целлюлозно-бумажной лаборатории ЛТА по хлорированию мягкой сульфитной целлюлозы, которые показывают, как изменяются химические показатели целлюлозы при повышении расхода хлора на хлорирование.

Таблица 11

Расход хлора на хлорирование, % от массы а. с. волокна	Содержание, %			Вязкость медноаммиачного раствора целлюлозы, мПа. с
	лигнина	пентозанов	метоксилов	
0,0	1,42	6,45	0,79	94,2
1,27	0,92	6,02	0,44	94,0
3,07	0,21	6,05	0,39	94,9
3,91	0,14	6,20	0,39	72,0
4,68	0,08	6,10	0,41	63,5

Как легко заметить, существенное углубление делигнификации в данном случае было достигнуто при расходе хлора 3,07% от массы а. с. волокна. Начиная с этого расхода хлорирующее действие фактически прекратилось, о чем свидетельствует постоянное содержание метоксилов. Дальнейшее увеличение избытка хлора усиливает его окислительное действие и несколько углубляет делигнификацию, но ценой существенного падения вязкости целлюлозы. Следует отметить, что содержание пентозанов в целлюлозе оставалось почти неизменным. Из примера вытекает, что при хлориро-



Фиг. 100. Влияние pH раствора при хлорировании сульфитной целлюлозы на делигнификацию и расход хлора:

1 — остаточный лигнин после щелочения; 2 — общий расход хлора; 3 — расход хлора на реакцию замещения

вании не следует переходить за некоторый предел расхода хлора, отвечающий естественной поглотительной способности небеленой целлюлозы при данном содержании лигнина. С другой стороны, для решения основной задачи — по возможности полного удаления лигнина — поглотительная способность целлюлозы по отношению к хлору должна быть исчерпана до конца. Хлорирование с недостатком хлора имеет своим следствием повышение рас-

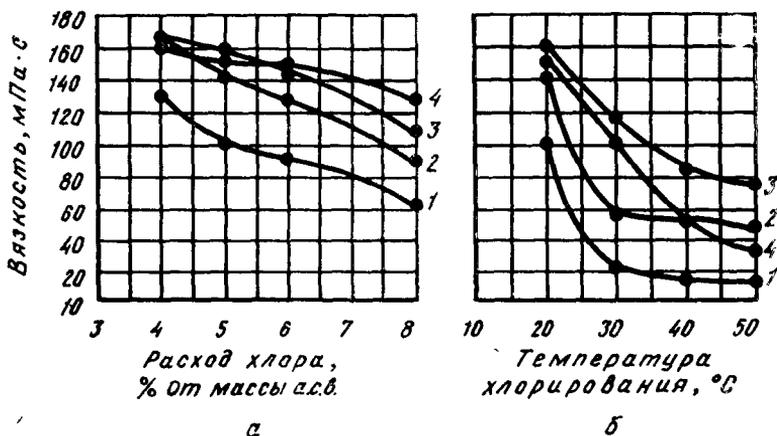


Рис. 101. Влияние химических добавок при хлорировании сульфатной березовой целлюлозы на ее вязкость

а — при изменении расхода хлора; б — при изменении температуры хлорирования; 1 — хлорирование без добавок; 2 — с добавкой 0,25% сульфаминовой кислоты; 3 — с добавкой 0,05% сульфата аммония; 4 — с добавкой 0,15% диоксида хлора

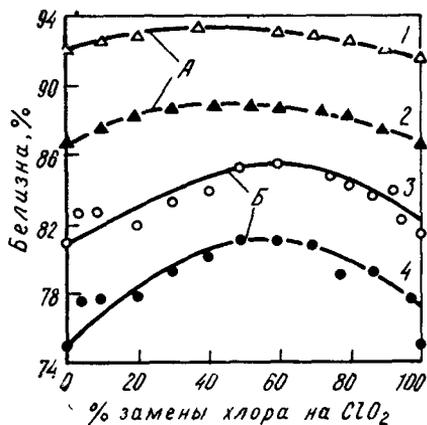


Рис. 102. Влияние замены хлора на диоксид хлора в стадии хлорирования на окончательную белизну хвойной (1, 3) и лиственной (2, 4) сульфатной целлюлозы:

А — схема отбелки Х—Щ—Д—Щ—Д; Б — схема отбелки Х—Щ—Д

хода хлора на добелку, что снижает качественные показатели беленой целлюлозы.

Величина рН раствора, в котором находится целлюлозное волокно во время хлорирования, оказывает влияние на процесс делигнификации и расход хлора. Для примера на рис. 100 показано, как влияет рН на эти показатели при хлорировании сульфит-

ной еловой целлюлозы [75]. Как видно, повышение величины рН вплоть до нейтральной области ухудшает делигнификацию, но сокращает расход хлора как общий, так и расход на реакции замещения. Последний при рН 7 становится равным нулю, иными словами, в нейтральной среде происходят только реакции окисления под действием хлорноватистой кислоты. Как указывалось, естественное значение рН раствора во время хлорирования быстро устанавливается около 2. Как видно из рис. 100, при рН 2 обеспечивается достаточно успешная делигнификация.

Чтобы избежать ухудшения физико-химических свойств целлюлозы, в частности сульфатной, применяют различные химические добавки при хлорировании или используют частичную замену хлора на диоксид хлора. Из числа испытанных химических добавок надо упомянуть: сульфаминовую кислоту ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) и ее натриевую соль ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{Na}$), задаваемые при хлорировании в количестве до 0,2—0,6% от массы волокна; аммониевые соли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и др. в количестве до 0,1—0,3% от массы целлюлозы; диоксид хлора в очень малых количествах — порядка 0,05—0,1% от массы волокна. Эти добавки вызывают понижение окислительно-восстановительного потенциала системы до минус 500—800 мВ, что и способствует уменьшению деградации углеводов. Для иллюстрации приводим рис. 101, на котором показано влияние добавок сульфаминовой кислоты (в количестве 0,25% от а. с. волокна), сульфата аммония (0,05%) и диоксида хлора (0,15%) при хлорировании сульфатной березовой целлюлозы на вязкость полубеленой целлюлозы после щелочной обработки [30]. Как видно, защитное действие указанных добавок проявляется в относительно большей степени при меньшем расходе хлора.

При частичной замене хлора на диоксид хлора последние вводят в количестве до 50% от общего расхода хлора (считая по активному хлору). Этот метод является наиболее эффективным и практически полностью исключает снижение СП и вязкости целлюлозы, но несколько удорожает процесс, так как диоксид дороже хлора. Согласно исследованиям Рэпсона [66], для поддержания максимальной вязкости беленой целлюлозы достаточно замена 10% Cl_2 на диоксид хлора, но для получения максимальной белизны целесообразно заменять 50% хлора на диоксид (рис. 102). По результатам, полученным в целлюлозно-бумажной лаборатории ЛТА при хлорировании сульфатной березовой целлюлозы [30], максимальная делигнификация обеспечивалась при соотношении $\text{Cl}_2 : \text{ClO}_2$ равном 50 : 50%, что же касается вязкости целлюлозы, то в пределах эквивалентного соотношения $\text{Cl}_2 : \text{ClO}_2$ от 100 : 0% до 50 : 50% вязкость растет почти на 50%, а при дальнейшем увеличении доли диоксида несколько снижается. Исследовалась возможность обработки небеленой целлюлозы диоксидом хлора перед хлорированием. В этом случае [75, с. 66] уже при расходе 0,1% ClO_2 на 1 ед. Роэ вязкость целлюлозы существенно возрастает по сравнению с хлорированием без предварительной обра-

ботки, но при расходе 0,4% ClO_2 на 1 ед. Роз эффект предварительной обработки такой же, как и достигаемый при добавке диоксида хлора на стадии хлорирования.

Кроме обработки диоксидом хлора, в зарубежной практике в производственных условиях была испытана предварительная обработка целлюлозы гипохлоритом перед хлорированием (способ Сунессона). Однако этот метод [29, с. 682] не дает сколько-нибудь заметного улучшения прочности и белизны целлюлозы, и в настоящее время его не применяют.

Чтобы избежать вредного действия избытка хлора и в то же время усилить делигнифицирующее действие хлорирования, этот процесс на некоторых предприятиях, вырабатывающих сульфатную беленую целлюлозу, а также целлюлозу для химической переработки, разбит на две ступени с обязательным промежуточным щелочением. Двухступенчатое хлорирование дает возможность сократить расход хлора на окончательную отбелку, а также общий расход хлора и способствует повышению белизны и прочности целлюлозы, но, конечно, требует дополнительной аппаратуры. По этой причине на новых заводах его избегают. Современной тенденцией является снижение лигнина в подвергаемой отбелке целлюлозе путем углубленной делигнификации во время варки, которое достигается без заметного снижения прочности целлюлозы. Хлорирование более мягкой целлюлозы, естественно, существенно снижает загрязненность стоков, получаемых при промывке хлорированной целлюлозы. Эти воды имеют темно-коричневый цвет и, кроме хлорлигнина, содержат ряд других органических веществ, в том числе высокотоксичных. Например, в одном из шведских источников [75, с. 70] называются следующие количества растворенных органических веществ в отработанных сточных водах от хлорирования (на 1 т целлюлозы): метанола 4,6 кг, муравьиной кислоты 1,2, уксусной кислоты 0,1, нелетучих кислот 0,3, углеводов 0,4, хлорофенолов $2,3 \cdot 10^{-3}$ кг. Хлорофенолы представляют собой чрезвычайно токсичные вещества, предельно допустимая концентрация (ПДК) которых в сточных водах установлена очень низкая. Дэс, Рид и др. [по 75, с. 75] показали на атлантической сельди, что тетрахлоро-о-бензохинон, содержащийся в стоках от хлорирования, токсичен в концентрации 20 мг/дм³.

3.3.2. Щелочная обработка целлюлозы после хлорирования

После завершения хлорирования целлюлоза промывается водой для удаления избытка соляной кислоты и перешедших в раствор органических продуктов. Как говорилось выше, хлорлигнин в кислой водной среде при хлорировании растворяется далеко не полностью, в особенности при хлорировании сульфатной целлюлозы,

и для его удаления необходима щелочная обработка, которая как правило, ведется при высокой концентрации массы (12—16%) и продолжается 2—3 ч. При щелочной обработке хлорированной сульфитной целлюлозы повышение температуры не обязательно, поскольку количество лигнина, остающегося в целлюлозе после хлорирования, относительно невелико, и этот хлорлигнин в значительной мере деградирован. При щелочении сульфатной хлорированной целлюлозы необходим подогрев массы до 40—60°C, так как сульфатный хлорлигнин растворяется в щелочи с известным трудом. [Расход NaOH при щелочной обработке хлорированной сульфитной целлюлозы составляет 1—1,5%, сульфатной 2—3% от массы волокна.] Для связывания переходящего в раствор

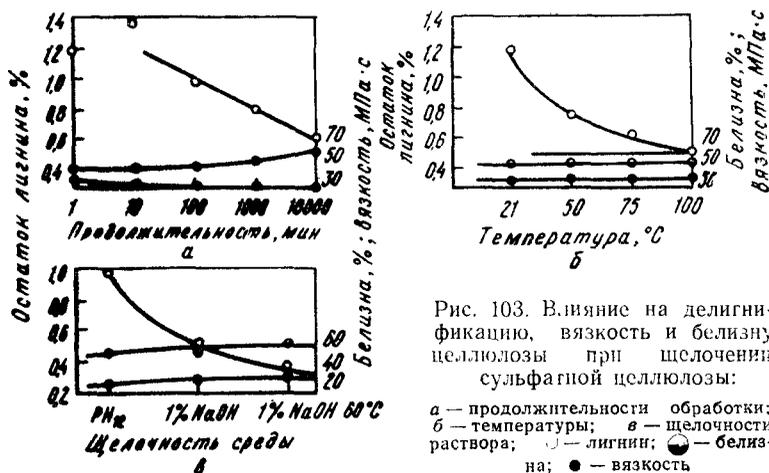


Рис. 103. Влияние на делигнификацию, вязкость и белизну целлюлозы при щелочении сульфатной целлюлозы:

а — продолжительности обработки; б — температуры; в — щелочности раствора; ○ — лигнин; ◐ — белизна; ● — вязкость

хлорлигнина требуется гораздо меньшее количество щелочи: примерно 0,3—0,6% NaOH для сульфитной и 0,6—1,2% NaOH для сульфатной целлюлозы. Избыток щелочи затрачивается на нейтрализацию соляной кислоты, удержанной волокном после промывки, и создание щелочной среды (рН 11—12), необходимой для растворения хлорлигнина. Теоретический расход составляет, по Лёшбрандту [по 29, с. 674], 1 г на 3 г хлорлигнина, но для удержания лигнина в растворенном состоянии необходим избыток щелочи. Щелочерастворимая часть хлорлигнина представляет собой высокомолекулярную фракцию. Эта же часть лигнина обладает выраженными хромофорными свойствами; поэтому после щелочной обработки и промывки цвет целлюлозы делается значительно светлее. Высокая концентрация массы (14—16%) особенно желательна при щелочной обработке сульфатной хлорированной целлюлозы, так как при этом сокращается расход пара на подо-

грев массы и повышается концентрация щелочи в растворе, что способствует более полной экстракции хлорлигнина.

Влияние основных факторов при щелочной обработке сульфатной целлюлозы — продолжительность обработки, температуры и щелочности раствора — на процесс делигнификации, вязкость и белизну целлюлозы иллюстрирует рис. 103 [29, с. 674]. Наиболее важным фактором является температура, и это подтверждает, что основную роль при извлечении хлорлигнина из волокна играет процесс диффузии. По данным Ф. П. Комарова [по 29, с. 675], повышение расхода щелочи и температуры при щелочной обработке хлорированной сульфатной целлюлозы приводит к незначительному снижению жесткости и вязкости целлюлозы, но существенно улучшает конечную белизну целлюлозы после добелилки. В этой же работе выяснено, что улучшению конечной белизны целлюлозы способствуют добавки небольших количеств окислительных реагентов, например пероксида водорода или гипохлорита. Такие добавки широко практикуются в производственных условиях.

Механизм перехода хлорлигнина в щелочной раствор недостаточно выяснен. Показано, что растворению способствует наличие в хлорлигнине карбоксильных, фенольных групп и связанного хлора. Считается, что основную роль играет коллоидное растворение, но несомненно, что щелочная обработка сопровождается рядом химических реакций, способствующих деструкции молекул хлорлигнина и уменьшению его средней молекулярной массы. Хлорлигнин, содержащий примерно 2 атома хлора на 1 группу OCH_3 , теряет при щелочной обработке на холоду 0,8 Cl/OCH_3 [68, с. 930]. Алифатически связанный хлор отщепляется щелочью значительно легче, чем ароматически связанный. В слабоокисленной среде, возникающей при щелочной обработке, в боковых цепочках могут образовываться карбоксильные группы, помогающие растворению остального хлорлигнина. Главной реакцией, по-видимому, является гидролиз атомов хлора в пятом положении в бензольных кольцах, причем образующиеся гидроксильные группы нейтрализуются щелочью. Эта реакция, вероятно, служит основной причиной перехода хлорлигнина в раствор. Подсчитано, что на 1 г лигнина минимально необходимо иметь при щелочении 0,5 г NaOH , что отвечает 2—3 молекулам NaOH на каждый фенилпропановый мономер. Это количество щелочи нужно для отщепления хлора, связанного в пятом положении в бензольных кольцах, и для нейтрализации образующихся карбоксильных и гидрохинонных групп. На рис. 104 показана примерная схема реакций хлорирования и последующей щелочной обработки сульфитного лигнина, предложенная Иванчицем и Рюдхольмом [68, с. 932]; согласно этой схеме на один мономер лигнина расходуются три молекулы хлора при хлорировании и две молекулы NaOH при щелочной обработке. Следует подчеркнуть, что при расщеплении большинства алкиларильных эфирных связей фрагментация до мономеров (рис. 104) необязательна из-за наличия в молекулах лигнина прочных углерод-углеродных связей, в особенности между альфа-углеродными атомами одного мономера и пятым или шестым углеродным атомом бензольного кольца в другом мономере.

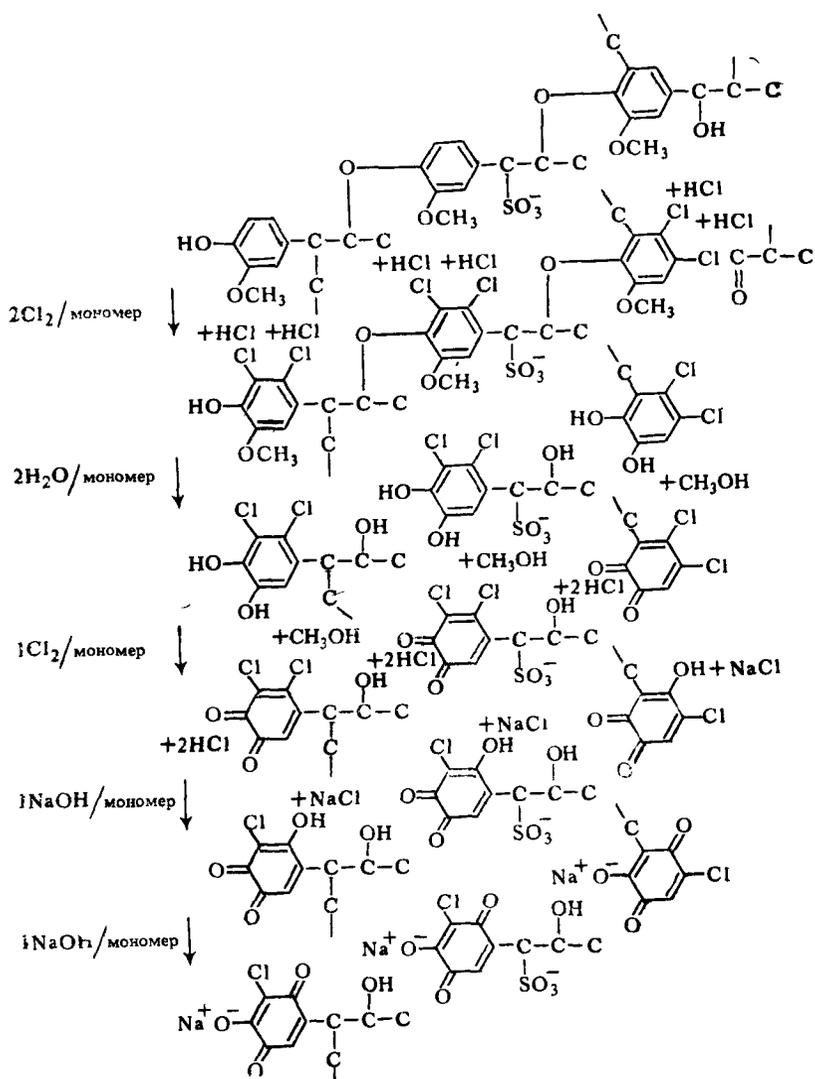


Рис. 104. Вероятные структурные изменения остаточного лигнина сульфитной целлюлозы во время хлорирования и щелочения

Отработанный шелок после щелочной обработки, как и после хлорирования, имеет темно-коричневый цвет. Целлюлоза после обработки и последующей промывки горячей водой сохраняет серовато-желтоватый оттенок и степень ее белизны невысока.

Щелочная обработка, даже на холоду, в некоторой степени

оказывает действие на гемицеллюлозы и целлюлозу. В цепевидных молекулах углеводов возникают карбонильные и карбоксильные группы, происходит частичный разрыв гликозидных связей, а короткие цепи частью переходят в раствор. Это находит свое выражение в некотором повышении средней СП и вязкости целлюлозы, небольшом снижении содержания пентозанов и некотором повышении содержания карбонильных групп в целлюлозе после щелочной обработки. Из побочных процессов, происходящих при щелочной обработке хлорированной целлюлозы, следует отметить растворение смолистых веществ (которые связывают некоторое количество хлора), что ведет к снижению содержания общей и вредной смолы в целлюлозе. Снижается также содержание золы

Выше упоминалось, что присутствие окислительных реагентов оказывает благоприятное влияние на конечную белизну целлюлозы и в лучшей степени позволяет сохранить вязкость и механическую прочность целлюлозы. В последние годы исключительное распространение получило применение кислорода при щелочной обработке целлюлозы после хлорирования, в особенности при отбелке сульфатной целлюлозы. Метод окислительной щелочной обработки в присутствии кислорода (ЩО_2) в 1987 г. применяли 80% всех отбельных установок в Канаде [52]. Щелочную обработку в этом случае ведут при температуре 60—70°C, но без повышения давления в башне; концентрация массы чаще всего около 10%, расход кислорода порядка 0,5% к массе волокна, расход щелочи такой же, как при обычной щелочной обработке. Для примера в табл. 12 приведены данные Либерготта и ван Лиеропа о свойствах целлюлозы и стоков после окислительного щелочения [60]. Хлорированию подвергалась хвойная сульфатная целлюлоза с числом Каппа 35 и вязкостью 39 мПа·с. Для сопоставления приведены результаты обработки X—Щ (без добавки окислительных реагентов) и при добавке к щелочи кислорода (O_2), пероксида водорода (П) и гипохлорита (Г).

Таблица 12

Схема обработки	Расход реагентов, % от массы волокна					Целлюлоза после щелочения			Стоки после щелочения	
	Cl_2	NaOH	NaOCl	H_2O_2	O_2	Число Каппа	Вязкость мПа·с	Белизна, %	БПК	ХПК
X—Щ	6,8	4,0	—	—	—	6,2	32	30	18	77
X—Щ/Г	6,8	4,0	1,0	—	—	5,9	32	41	18	75
X—Щ—П	6,8	4,0	—	0,6	—	6,0	33	34	17	75
X—Щ O_2	6,8	4,0	—	—	0,5	4,3	29	41	16	74

Как легко заметить, в присутствии окислительных реагентов, в особенности кислорода, после хлорно-щелочной обработки достигается более глубокая делигнификация целлюлозы и более высокая ее белизна при сохранении достаточно высокой вязкости и некотором снижении показателей БПК и ХПК сточных вод. Очевидно, окислители участвуют в процессе разрушения лигнина и обесцвечивания его хромофорных групп. Введение в схему отбелики щелочной окислительной обработки позволяет повысить окончательную белизну хвойной и лиственной сульфатной целлюлозы до 85—89%, уменьшить расход диоксида хлора на добелку и сократить загрязненность стоков от щелочения на 25—30% [60]. Расход кислорода на ступень ЩО_2 составляет около 5 кг/т целлюлозы, экономия в расходе диоксида хлора на добелку — около 3 кг/т [51].

Применение ступени ЩО_2 особенно целесообразно при короткой схеме отбелики, например, если добелка производится путем одной ступени отбелики диоксидом хлора [50]. Ниже приводим сведения о расходе реагентов при короткой схеме отбелики сульфатной целлюлозы (Х/Д— ЩО_2 —Д) при различной жесткости исходной небеленой целлюлозы [77].

Число Каппа небеленой целлюлозы	20	26	30
Расход хлора, кг/т целлюлозы	32	43	48
Расход диоксида хлора, кг Cl_2 /т целлюлозы	25	32	37
Расход NaOH, кг/т целлюлозы	30	33	36
Расход кислорода, кг/т целлюлозы	5	5	5
Общий расход хлора, кг/т целлюлозы	57	75	85
Белизна целлюлозы, %	89	89	89

Как видно, применение стадии ЩО_2 позволяет с одинаковым успехом получать высокую степень белизны при колебаниях числа Каппа небеленой целлюлозы от 20 до 30. Одновременно обеспечивается и конечная стабильность белизны. Основным же преимуществом такой схемы является сокращение количества и токсичности загрязнений в сточных водах от хлорирования и щелочной обработки.

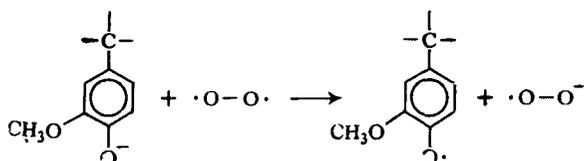
3.3.3. Кислородно-щелочная отбелика

Кислородно-щелочной способ отбелики целлюлозы предложили в 1956 г. В. М. Никитин и Г. Л. Аким [33], однако он не был защищен патентом, и в 1960-х годах Робер [65] в несколько усовершенствованном виде (с добавкой в щелок магниевых солей в качестве стабилизирующих реагентов) вторично предложил кислородно-щелочную отбелику, причем передал свой патент шведским фирмам, в дальнейшем развивавшим технологию способа. Первая промышленная установка для кислородно-щелочной отбелики сульфатной целлюлозы производительностью 200 т/сут

была введена в эксплуатацию на южноафриканском заводе Энстра в 1970 г. Известны две основные разновидности установок для кислородно-щелочной отбели (КЩО): установки типа «Му-Ду-сил» (фирмы «Сунд») и типа «Сапоксаль» (фирмы «Камюр»). В мире эксплуатируются уже несколько десятков установок этих типов, в том числе две у нас в стране. Кроме того, отечественное машиностроение выпустило установку для КЩО оригинальной конструкции, сооруженную на Амурском ЦБК.

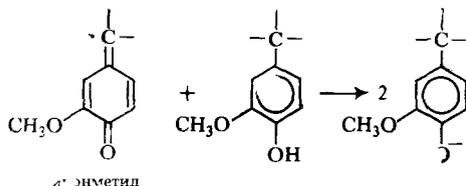
Кислородно-щелочная обработка небеленой целлюлозы имеет важное преимущество перед хлорно-щелочной обработкой в том отношении, что отработанный щелок после КЩО не содержит вредных соединений хлора и хлорлигнина [4]. Кислородно-щелочная обработка (отбелка) целлюлозы сочетает щелочную обработку целлюлозы при повышенной температуре (90—140°C) с мягким окислительным воздействием молекулярного кислорода: В отличие от хлорно-щелочной обработки белизна целлюлозы после КЩО не понижается по сравнению с небеленой целлюлозой, а повышается до 50—60%.

Делигнификация во время КЩО является результатом совместного действия на остаточный лигнин кислорода и щелочи. Вследствие плохой растворимости кислорода в горячей щелочи, обработку приходится проводить при повышенном давлении (от 0,3 до 1 МПа) в герметически закрытых реакторах. Считается, что в щелочном водном растворе окислителем является не кислород, окислительный потенциал которого невысок (кислород не способен окислять даже концевые карбонильные группы), а возникающие по цепному механизму органические радикалы и пероксиды. Молекула кислорода O_2 в щелочной среде легко превращается в бирадикал $\cdot O-O\cdot$, который может реагировать с фенолпропановыми единицами лигнина с образованием феноксильных радикалов:



Образование феноксильных радикалов является первой стадией окисления лигнина кислородом, которая дает начало ряду цепных превращений, в ходе которых возникают органические пероксидные ионы типа HOO^- и ROO^- , обладающие мягким окислительным действием, и оксидные пероксидные радикалы типа $RO\cdot$ и $ROO\cdot$, отличающиеся высокой окислительной активностью. Пероксидные ионы разрушают хромофорные группировки лигнина, что способствует повышению степени белизны целлюлозы. Пероксидные радикалы оказывают деструктурирующее действие не только на лигнин, но и на гемицеллюлозы и целлюлозу. Разрушение

лигнина и переход его в раствор при кислородно-щелочной отбелке в значительной мере происходит под действием горячей щелочи — так же, как при щелочной варке целлюлозы. В некоторой степени может протекать и обратный процесс частичной конденсации и уплотнения лигнина, например, по хинонметидному механизму:

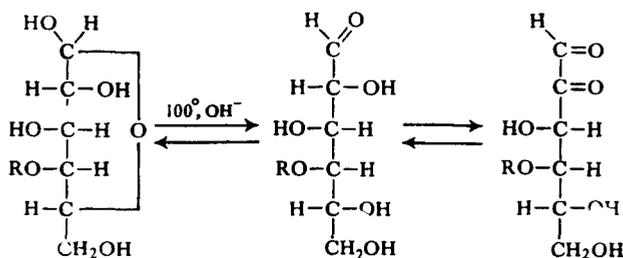


Однако конденсация не играет существенной роли в условиях окислительной среды. Лигнин переходит в раствор главным образом в виде низкомолекулярных фрагментов вплоть до мономеров, содержащих карбонильные и карбоксильные группы, и в виде молекулярных продуктов его разрушения — ароматических и алифатических карбоновых кислот вплоть до щавелевой и муравьиной.

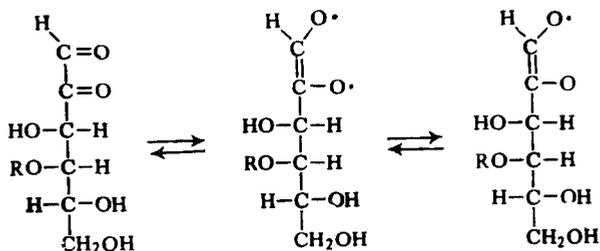
Изучавшие процесс разрушения лигнина в условиях КЩО на модельных веществах и различных препаратах лигнина М. Я. Зарубин и В. С. Султанов [45] пришли к выводу, что в зависимости от наличия в структурных единицах различных функциональных групп могут происходить следующие реакции: карбоксилирование, гидроксילирование и даже гидрирование ароматического ядра; алкилирование фенольных гидроксильных групп, гидратация, деметилирование, деметоксилирование; декарбоксилирование, а также реакции конденсации, полимеризации и реакции Канищаро. Был отмечен высокий выход угольной кислоты; например, при кислородно-щелочном воздействии на пирокатехин выход CO_2 составлял до 60% от массы исходного модельного вещества. Это свидетельствует об интенсивном разрушении ароматических колец в условиях КЩО.

Самуэльсон [70] провел модельный опыт кислородно-щелочной обработки хлопковой целлюлозы, пропитанной сульфатным щелочным лигнином, и обнаружил в щелочном растворе смесь следующих кислот: арабиновой (15%), эритровой (45%), α-гликоновой (27%), α-манноновой (27%), α-рибонической (2%). Часть кислот несомненно являлась продуктом разрушения целлюлозы. Первичным продуктом кислородно-щелочного окисления α-глюкозы, по данным Самуэльсона [69, 72], является α-глюкозон (α-арабиногексозулоза), который в присутствии кислорода в щелочном горячем растворе подвергается щелочному гидролизу и дает глюконовую, манноновую, арабиновую, муравьиную кислоты, а также формальдегид. Во всяком случае можно считать, что продуктами деградации целлюлозы в условиях КЩО являются многие органические кислоты и оксикислоты. Тот же самый процесс деградации происходит в еще большей степени с гемицеллюлозами [71].

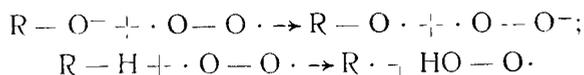
Как говорилось в главе 1 второго тома «Технологии целлюлозы», основными реакциями, ведущими к разрушению углеводов в процессе щелочной варки, считаются реакции отщепления (peeling) и щелочного гидролиза. Первая развивается примерно при температурах от 100 до 150°C, вторая — при температуре выше 150°C. Кислородно-щелочная обработка производится при температурах, как правило, от 90 до 130°C и при более низких концентрациях щелочи, чем при щелочной варке целлюлозы, но участие кислорода в значительной степени активизирует процессы щелочной деградации полисахаридов, которые происходят, как считают, в основном под действием оксидных и пероксидных радикалов типа RO и ROO. Г. Л. Аким [2] указывает, что спектр ЭПР дают только углеводы со свободной карбонильной группой и незаблокированным гидроксилем в α -положении к ней. Предполагается, что окисление целлюлозы в щелочной среде происходит через образование активных центров, способных взаимодействовать с бирадикалом кислорода [47]. Первой стадией, как и в случае реакции отщепления, являются внутримолекулярные таутомерные перегруппировки в концевом звене, приводящие к образованию структуры типа α -дикетона:



Дальнейшая перегруппировка приводит к возникновению в α -положении активного центра с повышенной электронной плотностью, т. е. к появлению свободных радикалов, способных реагировать с $\cdot\text{O}-\text{O}\cdot$:



При взаимодействии бирадикала кислорода, окислителя относительно слабого, с активными центрами свободных радикалов образуются гидропероксидные радикалы:



Эти радикалы являются более сильными окислителями и способны вызывать статистическую деструкцию целлюлозы [3]. При развитии реакционной цепи образуется значительное количество гидропероксидов, которые могут распадаться вновь как по ионному, так и радикальному механизму. От того, по какому пути пойдет распад пероксидов, в значительной степени зависит глубина деструкции целлюлозы. На соотношение между скоростью образования и распада пероксидов влияет концентрация щелочи

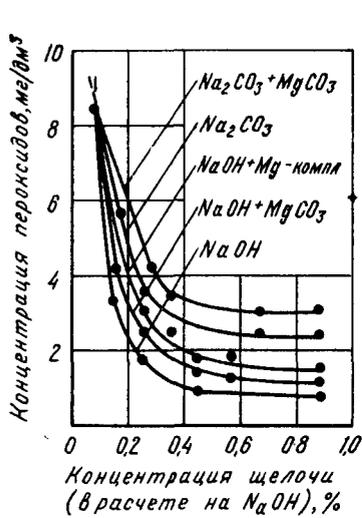


Рис. 105. Зависимость концентрации пероксидов от концентрации щелочи и присутствия стабилизатора в растворе

Рис. 106. Схема окислительно-восстановительной системы образования оксидов и пероксидов при КЩО

в растворе (рис. 105). Положительное влияние на стабилизацию образующихся пероксидов оказывает снижение рН системы (например, путем замены гидроксида натрия на карбонат) и введение соединений магния.

В целом приходится отметить, что кислородно-щелочная обработка, по сравнению с хлорно-щелочной, обладает значительно

худшей избирательностью, т. е. затрагивает не только лигнин, но в значительной степени и гемицеллюлозу — в этом заключается ее недостаток. Во избежание значительных массовых потерь углеводов делигнификацию сульфатной хвойной целлюлозы при КЩО практически можно вести лишь наполовину, оставляя другую половину лигнина для удаления путем хлорно-щелочной вторичной обработки, либо путем добелки. Рэпсон [66] указывает, что делигнификацию сульфатной хвойной целлюлозы после КЩО во избежание снижения показателей механической прочности необходимо останавливать на уровне числа Каппа 17—20 и ни в коем случае нельзя уменьшать число Каппа до 8, что является нормой для хлорно-щелочной обработки. Помимо снижения механической прочности целлюлозы, при делигнификации ниже числа Каппа 17 заметно увеличиваются массовые потери волокна.

Процессы окислительной щелочной деструкции полисахаридов, в том числе целлюлозы, в сильной степени катализируются в присутствии соединений тяжелых металлов — железа, меди, никеля, кобальта. Дело в том, что ионы металлов переменной валентности катализируют радикальный распад пероксидов, которые реагируют с ними попеременно как восстановители и как окислители. Лимитирующей по скорости стадией является восстановление [3]. Во время кислородно-щелочной обработки целлюлозы в растворе появляется большое количество органических восстановителей, таких, как альдегиды, диенолы, фенолы, которые могут реагировать с ионами металлов в высшей валентной форме. В результате возникает обратимая окислительно-восстановительная система (рис. 106).

Согласно этой схеме, при появлении восстановителей процесс деструкции полисахаридов будет усиливаться за счет повышения концентрации свободных радикалов. Этим, по-видимому, надо объяснять усиление деструкции целлюлозы в присутствии лигнина — факт, установленный Самуэльсоном [70]; лигнин в данном случае выступает как восстановитель. Однако введение таких соединений, как формальдегид, уротропин, триэтаноламин, тринатрийфосфат, задерживает образование радикалов и в известной степени препятствует окислительной деструкции углеводов.

Наилучшим ингибитором щелочной деструкции целлюлозы при КЩО практически оказались соли магния — $MgCO_3$, $MgSO_4$, $MgSiO_3$ и в особенности комплексные магниевые соли (рис. 107). Под действием ионов магния происходит дезактивация каталитического превращения ионов тяжелых металлов. Чтобы такое действие проявилось, достаточно добавлять в массу от 0,05 до 0,4% ионов Mg^{2+} от массы абсолютно сухой целлюлозы (рис. 108). Кроме соединений магния, Шёстрем [76] исследовал действие сульфата церия $CeSO_4$ и ацетата урана $U(CH_3COO)_2$, но их благоприятное влияние оказалось заметно слабее, чем солей магния; еще слабее действует хлорид сурьмы $SbCl_2$. Наиболее сильное ин-

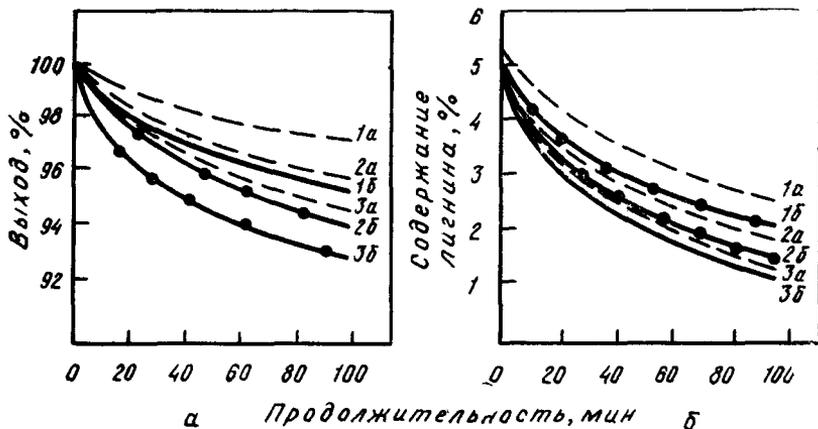
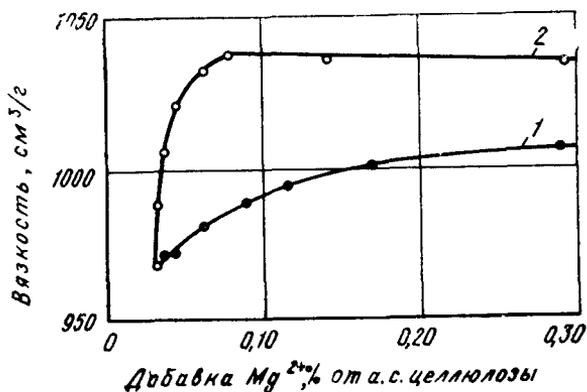


Рис. 107. Защитное действие добавок солей Mg^{2+} при КЩО сульфатной целлюлозы с числом Каппа 17:

1 — добавка $MgCO_3$; 2 — добавка комплексных солей Mg^{2+} .

Рис. 108. Влияние продолжительности КЩО сульфатной хвойной целлюлозы на изменение выхода (а) и содержания остаточного лигнина (б):

1а и 1б — при $95^\circ C$; 2а и 2б — при $115^\circ C$; 3а — при $125^\circ C$; с добавкой $MgSO_4$; 3б — при $125^\circ C$ без добавки $MgSO_4$.

гибирующее влияние, как установил Г. Л. Аким [3], оказывает смесь солей Mg^{2+} с триэтаноламином. Соли серебра оказывают заметное стабилизирующее влияние, но в количестве не менее 0,3% Ag^+ к массе волокна, что экономически невыгодно. Следует заметить, что добавка солей Mg^{2+} , Ce^{2+} и U^{2+} в заметной степени задерживает делигнификацию во время КЩО, и с этим приходится считаться.

Важнейшими технологическими факторами при

КЩО являются температура, концентрация NaOH в растворе, концентрация массы, расход щелочи и кислорода по отношению к волокну. Повышение температуры до 130—140°C способствует ускорению делигнификации, но уменьшает растворимость кислорода и требует повышения давления кислорода до 0,8—1 МПа и более. Для примера на рис. 108 показано влияние температуры КЩО в пределах 95—125°C на выход и скорость делигнификации небеленой сульфатной целлюлозы из смеси хвойных пород Западной Сибири. Опыты проводились при концентрации массы 9%, расходе щелочи 4,5% NaOH к массе волокна, с добавкой 1% MgSO₄ в качестве ингибитора (кривые *a* на рисунке) и без добавки (кривые *b*). Как видно из рис. 108, *a*, повышение температуры заметно снижает выход в отсутствие ингибитора. Абсолютные значения потерь волокна при КЩО, однако, не очень велики: при содержании лигнина в небеленой целлюлозе около 5% максимальные потери в опыте *3б* составили примерно 7%. Из рис. 108, *b* следует, что процесс делигнификации ускоряется примерно вдвое при повышении температуры КЩО на 20°C. Л. Э. Якоб [49] в работе, выполненной в целлюлозно-бумажной лаборатории ЛТА, пришла к выводу, что делигнификация при КЩО протекает по закону второго порядка. Эффективная энергия активации в опытах с добавкой MgSO₄ составила 33 кДж/моль, без добавки стабилизатора — 24 кДж/моль.

В отношении концентрации массы необходимо заметить, что в настоящее время в технике КЩО сложились две тенденции: работа при высокой концентрации (25—30%), что соответствует практике КЩО, установившейся с 1970-х годов, и применение средней концентрации (10—12%), что дает возможность осуществить в отбельном отделе очень удобную технологию средней концентрации (МС — medium consistency). Высокая концентрация позволяет снизить расход щелочи и пара, но требует мощных обезвоживающих устройств и более дорогого оборудования, средняя упрощает работу, но увеличивает количество стоков. При данном расходе щелочи повышение концентрации массы означает значительное увеличение концентрации щелочи в растворе. Высокая концентрация щелочи в растворе ускоряет делигнификацию и дает возможность за этот счет сократить продолжительность обработки, но ведет к усилению деструкции целлюлозы, что находит свое выражение прежде всего в снижении вязкости. В условиях КЩО, когда в массу, кроме раствора NaOH, нужно ввести значительные количества газообразного кислорода, применение высокой концентрации массы приводит к необходимости вести отбелку в газовой фазе, и масса в реакторе представляет собой распушенную на мелкие кусочки влажную целлюлозу, окруженную газом. Согласно опытам фирмы «Сунд», объемная плотность массы в реакторе зависит от глубины слоя (рис. 109), увеличиваясь примерно вдвое на глубине 6—7 м.

Расход гидроксида натрия по отношению к абсолют-

но сухому волокну является наиболее важным фактором КЩО. Теоретический расход щелочи, очевидно, определяется содержанием лигнина в небеленой целлюлозе: чем оно больше, тем больше расход щелочи. Примерно можно считать, что на 1% остаточного лигнина для делигнификации необходимо расходуется 0,5% NaOH для сульфатной и 0,6% для сульфитной целлюлозы (при отбелке сульфитной целлюлозы щелочь должна нейтрализовать группы лигносульфоновой кислоты). Сверх теоретического нужно задавать довольно большой избыток щелочи, необходимый для нейтрализации кислых продуктов деградации углеводов. Однако слишком большой избыток способствует деструкции, снижает вязкость и механическую прочность целлюлозы. Практически в зависимости от степени провара небеленой целлюлозы расходуют от 2 до 6% NaOH к массе целлюлозы. Для примера на рис. 110 показано, как

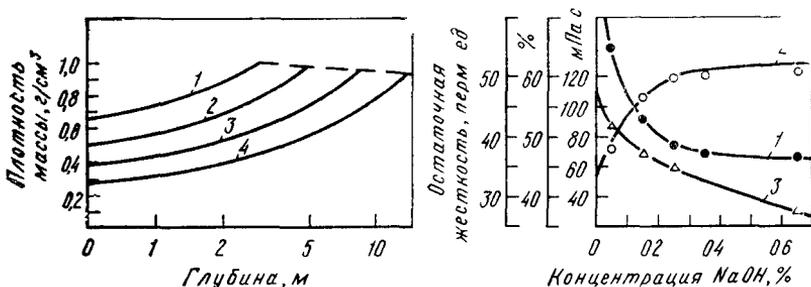


Рис. 109. Плотность массы в кислородном реакторе в зависимости от глубины слоя и концентрации массы
1 — 16%, 2 — 19%, 3 — 25% 4 — 32%

Рис. 110. Влияние расхода щелочи при КЩО сульфитной целлюлозы (концентрация массы 10%)
1 — на остаточную жесткость 2 — на белизну 3 — на вязкость целлюлозы

изменяются вязкость, белизна и перманганатная жесткость целлюлозы после КЩО в зависимости от расхода щелочи [5]; обработке подвергалась сульфитная целлюлоза с исходной жесткостью 60 перм. ед. при концентрации массы 10%

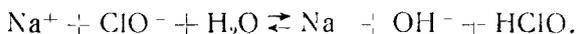
Расход кислорода несколько варьируют в зависимости от содержания лигнина в целлюлозе. Практически он колеблется примерно от 1,5 до 3% от массы целлюлозы. Увеличение расхода кислорода заметно улучшает белизну целлюлозы после КЩО, но требует соответственного повышения давления в реакторе, которое в отдельных случаях может достигать 1,2—1,5 МПа. Продолжительность кислородно-щелочной обработки колеблется в пределах от 30 до 90 мин, а чаще всего составляет около 1 ч. Увеличение продолжительности сверх этого срока практически не

усиливает делигнификацию и не повышает белизну целлюлозы, а лишь без нужды усиливает деструкцию целлюлозы.

Таким образом, для КЩО при высокой концентрации массы (25—30%) характерны примерно следующие условия обработки: температура от 90 до 130°C, продолжительность 1 ч, расход NaOH от 2 до 6%, концентрация NaOH в растворе 1—2%, расход кислорода 1,5—3% от массы целлюлозы, давление кислорода 0,8—1,0 МПа, добавка Mg²⁺ 0,05—0,4% от массы целлюлозы.

3.3.4. Гипохлоритная отбелка

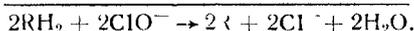
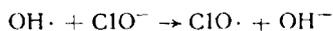
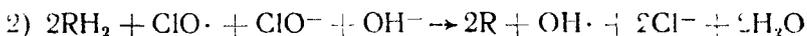
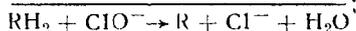
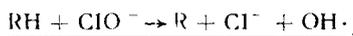
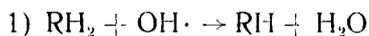
При рассмотрении свойств гипохлоритных растворов упоминалось, что для процесса отбелки особое значение имеет гидролитическое равновесие, устанавливающееся в гипохлоритном растворе



Уравнение показывает, что в растворе гипохлорита одновременно присутствуют свободная хлорноватистая кислота, катион основания, гипохлоритные ионы и гидроксильные ионы, концентрация которых определяет щелочную реакцию раствора. Окислительное действие гипохлоритного раствора на лигнин связывается преимущественно с присутствием хлорноватистой кислоты, являющейся сильным окислителем. В значительно меньшей степени окислительная способность свойственна гипохлоритному иону ClO⁻. Этим может быть объяснено замедление процесса гипохлоритной отбелки при забуферивании раствора щелочью, когда равновесие смещается влево. По Кауфману [по 31, с. 661], реакции окисления в гипохлоритном растворе имеют радикальный механизм. Активатором окислительного действия гипохлорита является хлорноватистая кислота:



В результате в отбельном растворе появляются радикалы — хлороксил-радикал ClO· и гидроксил-радикал OH·, вступающие в цепные реакции окисления с лигнином и другими органическими веществами по схемам (RH₂ — исходное вещество, RH — промежуточный продукт окисления, R — продукт полного окисления):



В конечном счете ионы гипохлорита расходуются на реакции окисления, отдавая свой кислород и превращаясь в хлорид-ионы, которые накапливаются в отбельной ванне. Из схемы видно, что особое значение имеет наличие в растворе гидроксильных ионов. По ходу процесса концентрация их уменьшается, так как OH^- -ионы расходуются на нейтрализацию органических кислот, образующихся в результате окислительного распада лигнина и углеводов. Вследствие этого рН отбельной ванны падает, вплоть до нейтральной области, если раствор не забуферен добавкой щелочи. Когда гипохлорит полностью израсходуется на реакции окисления лигнина и углеводов и на нейтрализацию органических кислот и рН отбельной ванны становится близким к нейтральному, в реакциях окисления принимает активное участие хлорноватистая кислота, которая, отдавая свой кислород, превращается в соляную. Это вызывает появление свободного молекулярного хлора:



В результате наряду с реакциями окисления начинают происходить реакции хлорирования лигнина. Реакции хлорирования возможны в некоторой степени и в щелочной среде. Например, И. С. Хуторщиков [по 31, с. 663] путем отгонки в вакууме установил наличие молекулярного хлора в гипохлоритном растворе при значениях рН выше 7,5. Бергквист [по 31, с. 663], исходя из констант равновесия, теоретически рассчитал для случая гипохлоритной отбели жесткой сульфитной целлюлозы, что при начальном рН гипохлоритного раствора около 9 в реакциях хлорирования участвует 2—6% активного хлора (что составляет 3—9% от заданного количества) и даже при начальном рН 11 (что обычно для забуференной гипохлоритной отбели) небольшое количество хлора расходует на реакции хлорирования. Однако необходимо подчеркнуть, что основную роль при гипохлоритной отбелке при любом значении рН играют реакции окисления. В этом — основное отличие гипохлоритной отбели от хлорирования целлюлозы, обусловленное наличием в отбельном растворе ионов основания. По этой причине содержание органически связанного хлора в стоках (фильтратах) гипохлоритной отбели относительно невелико. В одной из работ [31, с. 663] было найдено, что в виде органически связанного хлора в ванне одноступенчатой гипохлоритной отбели содержится 3—6% от заданного его количества. Даже если к этому добавить примерно 5% от общего расхода, остающиеся в связанном виде в целлюлозе, ясно, что реакция хлорирования лигнина при гипохлоритной отбелке имеет лишь второстепенное значение.

Реакция окисления лигнина гипохлоритом в начальной стадии протекает быстро, а затем замедляется, причем скорость медленной стадии управляется закономерностями реакции второго порядка. Как установили Рихтценхайн и Альфредссон [36, с. 93], при быстрой реакции расход активного хлора составляет

от 2 до 11 моль/моль CH_3O . При относительно большом расходе в УФ-спектре лигнина исчезает полоса поглощения при 280 мкм, что указывает на разрушение ароматической структуры, и лигнин делается растворимым в щелочи. По-видимому, гипохлорит разрушает лигнин через свободные фенольные группы или через сложные фенольные эфиры в α или β -положении в фенилпропано-вых мономерах [36, с. 93]. Процесс растворения лигнина при гипохлоритной отбелке несомненно носит топохимический характер, причем доступная воздействию раствора поверхность лигнина (в отличие от процесса хлорирования) постоянно восстанавливается, пока среда остается щелочной, так как образующиеся продукты хорошо растворимы в щелочи. Процесс окисления в массе лигнина протекает весьма неравномерно, поэтому наряду с образованием высокомолекулярных продуктов частично происходит «сгорание» молекул лигнина до щавелевой и угольной кислот. Выделение пузырей углекислого газа при гипохлоритной отбелке можно наблюдать визуально.

Окисление в заметной степени затрагивает и гемицеллюлозы, в особенности ту их часть, которая химически связана с лигнином. Что касается трудногидролизуемых гемицеллюлоз, то их разрушение и переход в раствор, по-видимому, возможны лишь при разрушении самой целлюлозы. Это происходит в заметной степени в конце отбелки, когда (в случае незабуференной среды) кислотность растет и pH отбелочной ванны смещается в нейтральную область. Целлюлоза в результате окисления гидроксильных групп частично превращается в оксигемицеллюлозу. Е. Д. Каверзнева и В. И. Иванов [10] на примере сульфитной целлюлозы показали, что окисление целлюлозы сопровождается появлением новых альдегидных, карбоксильных, кетонных групп, причем при гипохлоритной отбелке в кислой и нейтральной средах наблюдается преимущественное образование карбонильных — оксикетонных и альдегидных — групп, а в щелочной среде — карбоксильных групп. Накопление карбоксильных и карбонильных групп в целлюлозе ухудшает ее химическую устойчивость, что выражается в понижении вязкости и содержания альфа-целлюлозы и в повышении медного числа. Реакция окисления, происходящие при гипохлоритной отбелке, сопровождаются выделением довольно значительных количеств термодинамического тепла: по данным Раухберга [по 31, с. 664], выделяется около 4600 кДж/г израсходованного при отбелке хлора. Исследование кинетики гипохлоритной отбелки, проведенное Вл. Вълчевым и Е. Вълчевой [6] показало, что реакция окисления лигнина в среднем имеет порядок 1,7, и что ей предшествует очень быстрая стадия адсорбционного поглощения хлора целлюлозой, скорость которой определяется концентрацией активного хлора в растворе.

Химические потери органических веществ при гипохлоритной отбелке на каждый 1% затраченного активного хлора составляют 0,7—0,8% от массы волокна, из которых примерно половина или немного более приходится на долю лигнина и вторая половина или немного менее — на долю углеводов (гемицеллюлоз

и целлюлозы). При отбелке в нейтральной среде потери несколько возрастают, в щелочной — сокращаются. При одноступенчатой гипохлоритной отбелке сульфитной целлюлозы 1% активного хлора удаляет 0,5—0,55% лигнина. Для сульфатной хвойной целлюлозы соответствующая цифра немного меньше и в среднем равна 0,4—0,45%.

Общий ход процессов и изменения свойств целлюлозы при одноступенчатой незабуференной гипохлоритной отбелке показан на рис. 111. Диаграмма относится к отбелке сульфитной целлюлозы жесткостью 70 перм. ед. при расходе хлора 4,6% от массы

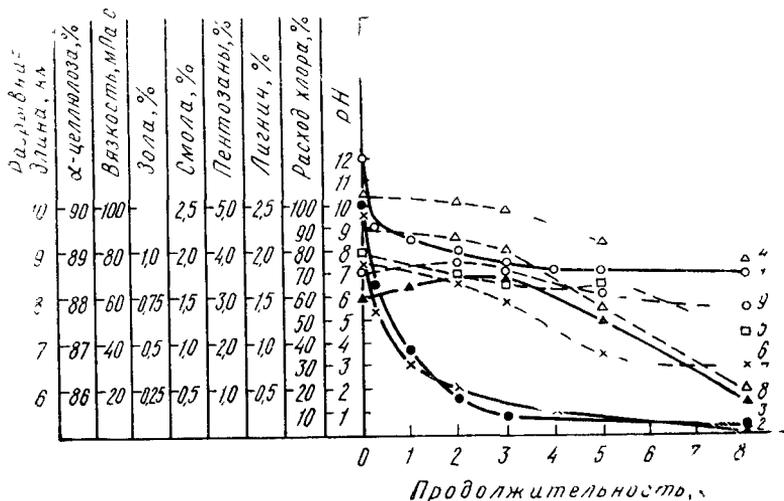


Рис. 111. Изменение основных показателей целлюлозы и отбельного раствора в процессе незабуференной гипохлоритной отбелки сульфитной целлюлозы:

1 — рН раствора; 2 — расход активного хлора; 3 — лигнин в целлюлозе; 4 — пентозаны в целлюлозе; 5 — смола в целлюлозе; 6 — зола в целлюлозе; 7 — вязкость целлюлозы; 8 — содержание α-целлюлозы; 9 — разрывная длина

целлюлозы; концентрация массы составляла 8%, температура 35°C, начальное значение рН около 12. Ясно бросается в глаза, что процесс отбелки можно разделить на два периода. Первый период, охватывающий примерно 3 ч, характеризуется быстрым падением рН примерно до значения 9 и дальнейшим его постепенным снижением до 7,5. В течение этого периода была израсходована основная часть активного хлора — около 85% от заданного количества. Второй период отбелки протекал в зоне значений рН 7,5—7, т. е. в нейтральной среде. Буферность отбельной ванны в этой области объясняется образованием большого количества углекислоты и слабых органических кислот как конечных продуктов окисле-

ния лигнина и гемицеллюлоз. Следует также напомнить, что в области рН от 6 до 8 гипохлоритный раствор обладает наибольшей буферностью. Растворение лигнина (см. рис. 111) начинается с первого момента отбелки, в течение 3-часового периода протекает относительно быстро и в основном завершается. Содержание пентозанов уменьшается за время отбелки всего на 1—1,5%, главным образом во втором периоде, когда создается нейтральная среда. Показатели смолистости и зольности целлюлозы также изменяются мало; содержание золы и смолы в беленой целлюлозе в большей степени зависит от зольности и смолистости исходной небеленой целлюлозы, чем от условий гипохлоритной ступени отбелки. Вязкость целлюлозы, напротив, падает значительно: более медленно в начальном периоде и более быстро в конечном. Аналогично изменяется средняя СП целлюлозы. Содержание альфа-целлюлозы в начальный период показывает небольшое повышение, которое, очевидно, является результатом удаления некоторой части гемицеллюлоз и продуктов распада низкомолекулярных фракций целлюлозы; во втором же периоде отбелки в нейтральной среде происходит сильное снижение содержания альфа-целлюлозы. Разрывная длина целлюлозы (см. рис. 111) в начальном периоде отбелки, как и содержание альфа-целлюлозы, несколько возрастает, но затем начинает снижаться, оставаясь, однако, на достаточно высоком уровне, если чрезмерно не затягивать процесс. Как видно из этого рассмотрения, процесс незабуференной гипохлоритной отбелки характеризуется довольно значительным ухудшением показателей целлюлозы во время второго периода, который проходит при рН около 7, когда концентрация хлорноватистой кислоты в растворе делается максимальной. Поэтому гипохлоритную отбелку ведут обязательно с забуфериванием раствора щелочью.

К числу факторов, влияющих на скорость гипохлоритной отбелки, белизну, прочность и другие свойства целлюлозы, относятся: рН отбельного раствора, температура, концентрация массы, вид катиона (Na^+ или Ca^{2+}). Как ясно из предыдущего изложения, значение рН раствора во время гипохлоритной отбелки является определяющим фактором. (Изменение рН влечет за собой изменение состава гипохлоритного раствора по активному хлору (см. рис. 91) и изменение окислительного потенциала.) Низкий окислительный потенциал, достигаемый вследствие образования HSO_2^- и высокая концентрация слабого окислителя (ClO^-) в щелочной среде определяют возможность получения после забуференной гипохлоритной отбелки при рН 10—11 целлюлозы достаточно высокой белизны с относительно хорошими физико-химическими свойствами. Однако при отбелке в щелочной среде продолжительность отбелки возрастает. В кислой среде при рН 3—4 гипохлоритная отбелка ускоряется, но цвет отбеленной целлюлозы заметно ухудшается вследствие развития реакций хлорирования лигнина и ухудшения его растворения. Наиболее опасна отбелка

в нейтральной среде при рН 5—7 вследствие максимальной концентрации HClO .

Вопросу о наивыгоднейшем значении рН при гипохлоритной отбелке посвящено много работ, результаты которых подтверждают, что для качества как хлопкового, так и древесно-целлюлозного волокна наиболее опасной является среда близкая к нейтральной. Кауфман [по 31, с. 671] полагал, что наиболее сильное окислительное действие гипохлорита должно проявляться при оптимальном соотношении между концентрациями гипохлорит-иона и хлорноватистой кислоты, способствующей образованию радикалов. По вычислениям Кауфмана, такое соотношение соответствует значению рН около 8, чем и объясняется повреждение целлюлозы при отбелке в среде близкой к нейтральной. В производственной практике, как указывалось, гипохлоритную отбелку ведут при рН 10—11, применяя для щелочного забуферивания добавку гидроксида натрия. Расход NaOH , в зависимости от расхода хлора, составляет 1—2% от массы волокна.

Температуру при гипохлоритной отбелке, как правило, поддерживают на уровне 30—35°C. Повышение температуры до 40—45°C, т. е. на 10°C, сокращает продолжительность процесса в 2,5—2,8 раза, однако при этом ухудшается белизна целлюлозы, падают ее СП, вязкость и механическая прочность. На практике повышение температуры до 45°C применяют при отбелке вискозной целлюлозы с целью снижения ее вязкости до необходимых по стандарту пределов. Более высокие температуры при гипохлоритной отбелке не используют из-за разложения гипохлорита и сильного ухудшения качества целлюлозы.

Концентрация массы определяет концентрацию активного хлора в растворе, так как расход хлора дозируется по отношению к абсолютно сухому волокну, а количество сопровождающей его воды зависит от концентрации массы. Например, если расход активного хлора по отношению к сухому волокну составляет 4%, то при концентрации массы 6% концентрация хлора в растворе составит

$$\frac{4 \cdot 6}{100} : \frac{100 - 6}{6} = 0,115\%$$

а при концентрации массы 18% концентрация хлора увеличится до

$$\frac{4 \cdot 18}{100} : \frac{100 - 18}{18} = 0,16\%$$

т. е. возрастет в 10 раз. В результате, по закону действующих масс, при отбелке в высокой концентрации массы возрастает прежде всего скорость реакции. Однако в сторону замедления реакции должны действовать уменьшение степени гидролиза гипохлорита и ухудшение условий диффузии органических продуктов из волокна в раствор. При опытном изучении влияния концентрации мас-

сы [31, с. 673] было установлено, что ускорение отбелки наблюдается до концентрации массы 18%. Дальнейшее повышение концентрации не оправдывает себя, так как возрастают трудности равномерного смешения массы с реагентом и увеличивается расход энергии на сгущение и перемешивание массы, что перекрывает экономию от сокращения расхода пара.

При отбелке при высокой концентрации массы заметно снижается расход хлора, так как в меньшей степени развиваются побочные реакции разложения гипохлорита. Возможная экономия в расходе хлора при повышении концентрации массы от 6—7 до 18—20% может составить 10—12%. Преимущества гипохлоритной отбелки при высокой концентрации массы в полной мере проявляются при отбелке до невысокой степени белизны (70—75%), когда такая отбелка используется например, в первой ступени. Если же добиваться высокой белизны (80—85%), тогда неизбежны увеличение расхода хлора, повышение химических потерь волокна и ухудшение механической прочности целлюлозы, как показывает следующий пример отбелки сульфитной целлюлозы жесткостью 50 перм. ед. (табл. 13).

Таблица 13

Конечная степень белизны, %	Концентрация массы, %	Продолжительность отбелки, ч/мин.	Расход активного хлора, % от волокна	Химические потери волокна, %	Показатели механической прочности при 60° ШР		
					Число двойных переломов	Фактор сопротивления продаванию	Фактор сопротивления разрыву
70	5,0	4—00	3,7	1,6	2200	111	94
72	17,0	2—10	3,5	1,3	2700	106	102
83	5,0	10—30	5,3	2,0	2150	106	84
84	17,0	4—25	6,5	2,5	855	90	66

Причиной такого ухудшения, вероятнее всего, являются неблагоприятные условия диффузии продуктов реакции в конечном периоде отбелки, когда цвет целлюлозы доводится до высокой белизны. К преимуществам отбелки в высокой концентрации, помимо упомянутых, надо отнести возможность снижения температуры до 20—25°C, так как процесс происходит достаточно быстро, а во время отбелки температура поднимается на 7—9°C за счет экзотермического тепла реакции. В результате достигается значительная экономия в расходе пара. Наконец, с увеличением концентрации массы и сокращением продолжительности процесса, естественно, уменьшаются размеры отбельных башен и достигается экономия производственной площади.

Среди применяемых для отбелики гипохлоритов — кальция и натрия — предпочтение надо отдать гипохлориту натрия, обладающему лучшей растворимостью. Это способствует уменьшению зольности целлюлозы и благоприятно сказывается на переводе в раствор продуктов окисления. Практические данные [31, с. 675] подтверждают, что отбелика гипохлоритом натрия при несколько меньшем расходе хлора дает целлюлозу с более высокой белизной, значительно меньшей зольностью и смолистостью. Гипохлорит натрия обязательно используют при отбелике целлюлоз, предназначенных для химической переработки.

Нередко гипохлоритную отбелику осуществляют в две ступени с обязательной промежуточной промывкой целлюлозы. При двухступенчатой отбелике заметно снижается общий расход активного хлора. Получаемая экономия в расходе хлора составляет 15—20%. Кроме того, при двухступенчатой отбелике достигается улучшение белизны и химических и физико-механических свойств целлюлозы, а при отбелике целлюлозы для химической переработки облегчается регулирование этих свойств, особенно вязкости и СП. Общий расход активного хлора между первой и второй ступенями распределяется примерно таким образом: 60—65% хлора задают на первую и 35—40% на вторую ступень. По отношению к волокну расход хлора во второй ступени не должен превышать приблизительно 1% во избежание ухудшения физико-механических свойств целлюлозы. Это правило в равной степени справедливо как для сульфитной, так и сульфатной целлюлозы. Чтобы избежать перебелики целлюлозы во второй ступени, иногда для разрушения избытка активного хлора перед концом отбелики дают антихлор — небольшое количество водного раствора SO_2 .

3.3.5. Отбелика целлюлозы диоксидом хлора

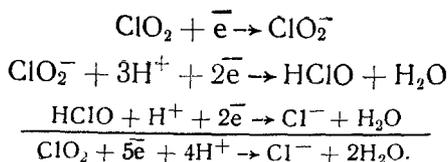
Диоксид хлора ClO_2 получил широкое применение для отбелики целлюлозы, в особенности сульфатной, с целью получения беленой целлюлозы высокой белизны (87—90%). Кроме отбелики после хлорно-щелочной или кислородно-щелочной обработки, диоксид применяют в смеси с хлором для первичной обработки небеленой целлюлозы и в редких случаях — как самостоятельный реагент вместо хлора.

Диоксид хлора как окислитель отличается высокой избирательностью и реагирует главным образом с лигнином. Как показано выше (см. рис. 93), окислительный потенциал диоксида хлора мало изменяется в широкой зоне значений pH и остается более низким, чем окислительный потенциал гипохлорита, в зоне наибольшей буферности последнего. Это позволяет вести отбелику диоксидом хлора не только в щелочной, но и в кислой области pH (обычно 3—5), что отвечает естественному pH растворов диоксида. Без вреда для свойств целлюлозы может применяться повышение температуры до 60—80°C, что благоприятно влияет на белизну

и сокращает продолжительность отбелки, которая, однако, остается значительной (3—5 ч). В щелочной среде в водном растворе диоксида хлора возникает окислительно-восстановительное равновесие



В присутствии целлюлозного волокна гидролиз диоксида не доходит до образования иона хлората, так как соответствующий окислительный эквивалент воспринимается лигнином. Кроме того, часть ClO_2 принимает непосредственное участие в реакциях окисления, отдавая все пять электронов и превращаясь в ион хлорида Cl^- :



При понижении рН до 4 в реакциях окисления активное участие принимает ион хлорита ClO_2^- который, отдавая четыре электрона, также превращается в хлорид (две последние реакции). В производственных условиях раствор ClO_2 всегда содержит большее или меньшее количество молекулярного хлора, который, конечно, принимает участие в процессах отбелки. Экспериментально показано, что присутствие молекулярного хлора в количестве до 25% от ClO_2 не оказывает заметного влияния на результат отбелки, а в количестве до 15% способствует улучшению белизны целлюлозы. В кислом растворе ClO_2 , HClO и HClO_2 находятся в подвижном равновесии с молекулярным хлором, и все они участвуют в реакциях, в которых ClO_2 или Cl_2 могут проявить себя как окислители [75, с. 125]. Хлористая кислота возникает при более высоком окислительном потенциале, чем HClO , и может окислять HClO до ClO_2 по реакции: $\text{HClO} + 2\text{HClO}_2 \rightarrow 2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$. Активирующим агентом по отношению к ClO_2 в кислой среде является скорее HClO , чем хлорит. В нейтральной и щелочной среде хлорит стабилен и требуется подкисление, чтобы он проявил окислительное действие.

Окислительные реакции, происходящие между ClO_2 и лигнином, остаются до конца не выясненными [75, с. 123]. Показано, что диоксид хлора трудно реагирует с насыщенными алифатическими соединениями — спиртами, карбоксикислотами, аминами и амидами. Однако ненасыщенные алифатические вещества сравнительно легко окисляются диоксидом хлора. Ароматические гидрокарбоновые соединения нереакционноспособны, в то время как фенольные производные охотно реагируют с ClO_2 . Джианола и Мейбек [по 75, с. 126] показали, что ClO_2 может окислять фе-

нольные эфиры и их производные, не содержащие фенольных или формильных групп, а NaClO_2 реагирует со сложными фенольными эфирами, содержащими формильные группы (например, с вератовым альдегидом). Анализ продуктов реакции ClO_2 и NaClO_2 с модельными соединениями лигнина показал, что при их окислении происходит деметилирование, разрыв бензольных колец, хлорирование и образование пара- и ортохинонов. Хлорит реагирует с лигнином относительно медленно и только с фенолпропановыми мономерами, имеющими неэтерифицированные фенольные группы. Наоборот, диоксид хлора реагирует быстро с мономерами, имеющими как свободные, так и этерифицированные фенольные группы. Линдгрэн [по 75, с. 130] утверждает, что окисление фенольных групп хлоритом или диоксидом происходит по цепному механизму: $\text{фенол} + 2\text{ClO}_2 \rightarrow \text{продукты окисления} + \text{ClO}_2 + \text{Cl}^- + \text{OH}^-$. Эта точка зрения подтверждена на примере окисления гваяцильных соединений.

Применение диоксида хлора на стадиях добелки после хлорно-щелочной обработки возможно в одну или две ступени; в последнем случае между ступенями отбели диоксидом производится обязательная щелочная обработка (Д—Щ—Д) для более полного удаления из целлюлозы образовавшихся на первой ступени продуктов окисления и частичного хлорирования лигнина. Отбелка сульфитной целлюлозы по схеме Х—Щ—Д₁ (с одноступенчатой добелкой ClO_2) обеспечивает получение прочной беленой целлюлозы с белизной порядка 87—90%. При отбелке сульфатной целлюлозы, однако, эта схема гарантирует белизну лишь в пределах 80—85% [75, с. 115]. Лучшие результаты получаются, если целлюлоза после хлорно-щелочной обработки сначала подвергается гипохлоритной отбелке, а затем добеливается ClO_2 , т. е. при 4-ступенчатой общей схеме отбели Х—Щ—Г—Д. Эта схема широко используется в американской практике, обеспечивая для сульфатной целлюлозы белизну порядка 86—87%, а для сульфитной или бисульфитной целлюлозы даже 90—92%. Относительно лучшие результаты обеспечивает 5-ступенчатая схема Х—Щ—Г—Щ—Д, но наиболее распространенной и достаточно дешевой при производстве товарной беленой целлюлозы является 5-ступенчатая схема Х—Щ—Д—Щ—Д, при которой отбелка ведется в две ступени с промежуточной щелочной обработкой. Добелка по схеме Д—Щ—Д обеспечивает достижение белизны 88—92% при почти незаметной потере прочности целлюлозы. Наиболее целесообразно в первой ступени добели (Д₁) расходовать столько ClO_2 (например, 1,3% от волокна), чтобы получить белизну 80—85%, а во второй ступени доводить белизну до требуемой нормы.

На рис. 112 показано, как идет процесс добели ClO_2 сульфитной целлюлозы при одноступенчатой добелке ClO_2 . В течение первого часа белизна быстро возрастает, а затем отбелка происходит медленно. В производственных условиях чаще всего продолжитель-

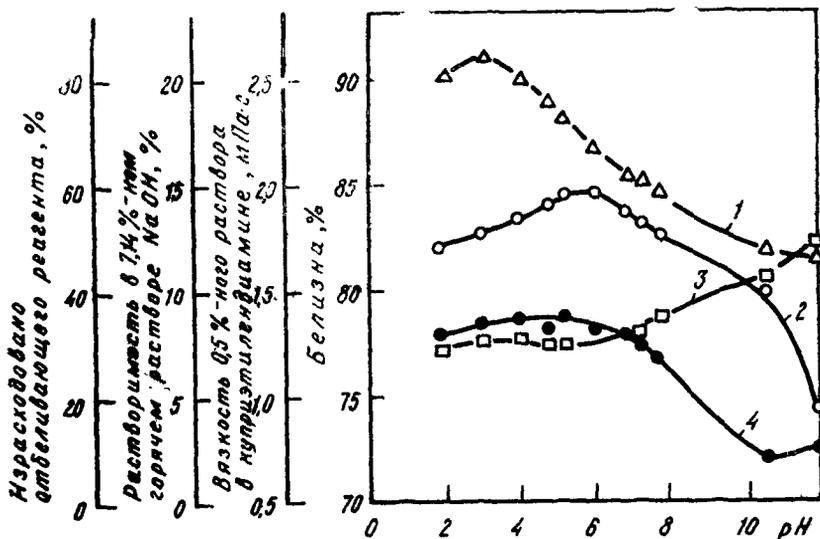
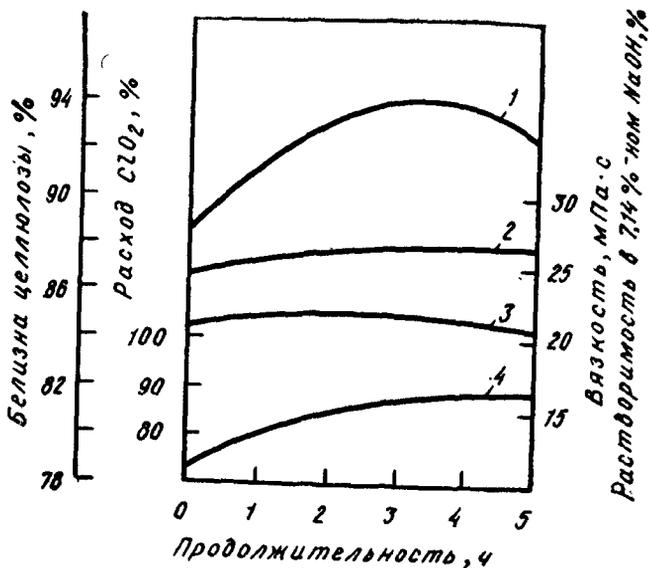


Рис. 112. Изменение расхода ClO_2 и показателей целлюлозы в ходе доделки хлорированной сульфитной целлюлозы:

1 — белизна целлюлозы; 2 — вязкость; 3 — растворимость в горячем 7 %-ном растворе NaOH ; 4 — расход ClO_2 (относительный)

Рис. 113. Влияние рН на результаты отбелки сульфитной целлюлозы диоксидом хлора (концентрация массы 6%):

1 — относительный расход ClO_2 ; 2 — белизна целлюлозы; 3 — растворимость в 7 %-ном NaOH ; 4 — вязкость целлюлозы

ность добелики в завершающей стадии составляет 3 ч; температуру в обеих ступенях поддерживают на уровне 70°C, концентрация массы составляет 11—12%. Величина pH играет большую роль при добелике диоксидом хлора. В табл. 14 показано, как влияет pH, температура и продолжительность добелики полубеленой сульфатной целлюлозы (начальная белизна 72%) на белизну беленой целлюлозы при одноступенчатой добелике с расходом 0,6% ClO_2 от массы волокна [75, с. 140].

Как видно из таблицы, наиболее высокая степень белизны в этом примере достигалась при pH 6,2. Рис. 113 [32, с. 32], на котором изображены результаты отбелики сульфитной целлюлозы при расходе 0,6% ClO_2 к волокну и температуре 60°C в течение 3 ч, также подтверждает, что максимальная белизна достигается при pH около 6. Очевидно, при таком значении pH раствор диоксида хлора оказывает максимальное окислительное действие на хромофорные группы лигнина, поэтому pH около 6 целесообразно поддерживать на конечной ступени добелики (D_2 при двухступенчатой схеме). Для первой ступени отбелики сульфатной целлюлозы

Таблица 14

Температура, °С	Продолжительность добелики ClO_2 , ч	Степень белизны беленой целлюлозы, % при величине pH		
		4,2	6,2	8,0
40	3	83,4	85,9	84,2
	4	84,1	85,5	83,2
	5	83,9	86,0	84,2
6)	3	86,9	87,3	85,1
	4	86,9	87,4	83,8
	5	86,1	87,9	84,6
8)	3	80,7	87,8	84,6
	4	86,0	88,1	84,3
	5	85,9	88,0	84,3

(D_1) оптимальной величиной pH является 3,8, так как при этом наблюдается минимум разложения ClO_2 с образованием хлората и хлорита и обеспечивается минимальная реверсия белизны целлюлозы. Поскольку при отбелике ClO_2 происходит образование многочисленных кислых продуктов, а также HClO и HClO_2 , для забуферивания следует добавлять к массе небольшое количество NaOH . Однако расход более 0,75% NaOH на второй ступени добелики (D_2) снижает конечную белизну целлюлозы.

При отбелике в кислой среде (pH 4—6) диоксид хлора оказывает очень слабое окислительное действие на гемицеллюлозы

и целлюлозу, переводя спиртовые группы в карбонильные, а альдегидные — в карбоксильные. Разрыва гликозидных связей почти не происходит, вязкость и средняя СП целлюлозы уменьшаются в очень небольшой степени, а механическая прочность беленой целлюлозы сохраняется на уровне небеленой. В щелочной среде (рН 10—11) агрессивность диоксида хлора по отношению к полисахаридам заметно возрастает и снижение вязкости целлюлозы может достигать 50% (см. рис. 113). Отбелка в кислой среде предпочтительнее и с точки зрения уменьшения расхода диоксида хлора на побочные реакции его разложения. При рН 4 реакция гидролиза ClO_2 происходит настолько медленно, что за 3 ч вызывает потерю не более 10% ClO_2 , но при рН 7 уже 90% ClO_2 успевает разложиться на хлорат и хлорит (в отсутствие целлюлозы). В присутствии целлюлозы идет процесс: $\text{ClO}_2 + \text{целлюлоза} \rightarrow \text{HClO}_2 + \text{окисленная целлюлоза}$. С повышением рН эта реакция усиливается и диоксид хлора атакует и целлюлозу, и лигнин, и смолы. Хлористая кислота находится в подвижном равновесии $\text{HClO}_2 \rightleftharpoons \text{ClO}_2 + \text{H}^+$, которое сдвигается вправо в щелочной среде, что также способствует развитию окисления целлюлозы.

Повышение температуры до 70—80°C сокращает продолжительность отбелки диоксидом хлора и способствует улучшению степени белизны целлюлозы, но если отбелка в кислой среде при этом не вызывает ухудшения показателей беленой целлюлозы, то при отбелке в щелочной среде повышение температуры до 80°C существенно снижает ее вязкость и СП. Повышение концентрации массы в отличие от гипохлоритной отбелки не дает существенного ускорения процесса, но вполне целесообразно с точки зрения экономии тепла.

Наиболее обычными условиями отбелки диоксидом хлора являются: концентрации массы 12—14%, температура 70°C, рН 4—6, продолжительность 2,5—3,5 ч для сульфитной и 3—4 ч для сульфатной целлюлозы. Расход ClO_2 зависит от содержания лигнина и белизны целлюлозы после хлорно-щелочной обработки и колеблется примерно в пределах 0,6—1,4% к массе целлюлозы для сульфитной и 0,9—1,6% для сульфатной целлюлозы. При двухступенчатой отбелке расход ClO_2 между ступенями распределяется в соотношении 70 : 30 или 80 : 20%. Во второй ступени при отбелке до высокой степени белизны обязательно должен присутствовать достаточно большой избыток ClO_2 .

Как упоминалось ранее, добавки ClO_2 к хлору широко практикуются при хлорировании целлюлозы как в малых дозах, так и в больших количествах вплоть до смесей 50 : 50% по активному хлору. В 1960 г. в университете в Торонто [75, с. 135] впервые исследовалась возможность частичной замены хлора на диоксид хлора при хлорировании, причем был открыт синергический эффект: при применении смеси $\text{Cl}_2 + \text{ClO}_2$ достигалась более высокая белизна целлюлозы после отбелки по схемам Х/Д—Щ—Д и Х/Д—Щ—Л—Щ—Д, чем при использовании одного хлора или

одного диоксида (рис. 114). Одновременно при использовании смеси $Cl_2 + ClO_2$ достигалось некоторое сокращение химических потерь волокна по сравнению с простым хлорированием вследствие меньшей дегградации углеводов.

Многие заводы в настоящее время применяют хлорирование смесью $Cl_2 + ClO_2$, а некоторые сначала добавляют в массу диоксид, затем (без промывки) — хлор. Такое ступенчатое хлорирование позволяет получить более высокую конечную белизну целлюлозы, но прочность ее оказывается худшей. Общий расход хлора на хлорирование снижается прямо пропорционально количеству ClO_2 , заменяющему хлор. Количество органически связанного хлора в стоках быстро снижается до 70%-ной замены хлора на диоксид, что конечно, уменьшает их токсичность.

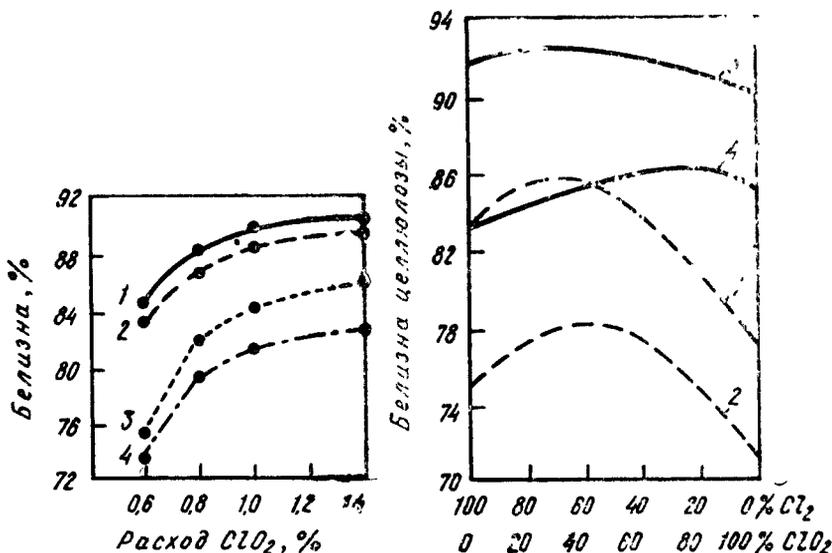


Рис. 114. Влияние замены хлора на ClO_2 при хлорировании сульфатной целлюлозы из гемлока на окончательную белизну целлюлозы после отбелки:

1 и 2 — по схеме Х/Д—Щ—Д, 3 и 4 — по схеме Х/Д—Щ—Д—Щ—Д; 1 и 3 — белизна до старения; 2 и 4 — белизна после старения

Рис. 115. Повышение белизны целлюлозы в результате добавки 0,2% H_2O_2 к диоксиду хлора при добелке:

1 и 3 — по схеме Х/Д—ЩО₂—Д/П (с добавкой H_2O_2); 2 и 4 — по схеме Х/Д—ЩО₂—Д (без добавки)

3.3.6. Отбелка целлюлозы пероксидом водорода

Пероксид водорода обладает значительно более низким окислительным потенциалом, чем у гипохлорита и диоксида хлора (см. рис. 93); его окислительное действие на небеленую и полубе-

леную целлюлозу направлено исключительно на остаточный лигнин, а точнее, на его хромофорные группы, разрушение которых обеспечивает эффективное повышение степени белизны целлюлозы. Применение пероксида водорода, так же как и кислорода, имеет большие преимущества с точки зрения охраны окружающей среды, так как в сточных водах в этом случае полностью отсутствуют соединения хлора. Пероксид водорода применяется на целлюлозных заводах на последних ступенях доделки, после стадий отбеливания гипохлоритом или диоксидом хлора для дополнительного повышения белизны (на 2—3%), поддержания высокой прочности целлюлозы и улучшения стабильности белизны. Кроме того, добавки H_2O_2 для повышения конечной белизны целлюлозы применяются в ступенях щелочения после хлорирования и между ступенями отбеливания диоксидом хлора (например, в схеме Х—Щ—Д—Щ—Д). В последнем случае при расходе 0,2—0,5% H_2O_2 дополнительно достигается экономия в расходе ClO_2 — около 2 кг на 1 кг H_2O_2 [59]. В некоторых случаях промежуточное щелочение между ступенями отбеливания диоксидом полностью заменяют пероксидной отбеливкой (схема Х—Щ—Д—П—Д).

Для иллюстрации влияния добавки H_2O_2 на стадии щелочения после хлорирования приводим данные из статьи Кармихеля и Альтхауза [50]. Хвойная целлюлоза имела число Каппа 35 и при ее хлорировании 7% хлора заменяли на ClO_2 ; лиственная целлюлоза имела число Каппа 12 и при ее хлорировании 55% хлора заменяли на ClO_2 (табл. 15).

Таблица 15

Схема первичной обработки сульфатной целлюлозы	Показатели целлюлозы после первичной обработки			
	Хвойная целлюлоза		Лиственная целлюлоза	
	Число Каппа	Белизна, %	Число Каппа	Белизна, %
Х/Д—Щ	6,2	32	1,7	62
Х/Д—Щ Cl_2	4,7	42	1,4	63
Х/Д—Щ/П	5,1	33	1,3	67
Х/Д—Щ—П	2,8	70	1,1	70

Как видно, добавка H_2O_2 способствует лучшему удалению хлорлигнина при щелочении и улучшает белизну полубеленой целлюлозы, в особенности двойной сульфатной. Рис. 115 из той же работы иллюстрирует повышение степени белизны сульфатной хвойной целлюлозы при введении ступени доделки пероксидом и дополнение к трехступенчатой схеме Х/Д—Щ Cl_2 —Д. При расходе 1,4% ClO_2 на ступени Д добавление четвертой ступени — отбеливания пероксидом с расходом всего 0,2% H_2O_2 — позволило повысить белизну беленой целлюлозы на 2% (опыты 1 и 3) или на 4% (опыты 2 и 4). Пероксидная доделка оказывается особенно эф-

фективной при коротких схемах, которые в настоящее время широко внедряются в практику.

При отбелке пероксидом водорода непосредственное белящее воздействие на целлюлозу, а вернее, на остаточный ее лигнин, оказывает пероксидный ион HO_2 , возникающий в результате гидролитической диссоциации пероксида: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$. Степень диссоциации очень мала ($2,24 \cdot 10^{-12}$ при 25°C), но диссоциация усиливается при повышении температуры и по мере расходования иона HO_2^- на реакции с хромоформными группами лигнина. Диссоциации пероксида способствует щелочная среда, так как при этом нейтрализуются водородные ионы, и равновесие реакции гидролиза сдвигается вправо. Поэтому отбелку пероксидом ведут в щелочной среде, при pH 10—10,5, применяя в качестве щелочного буфера наряду с NaOH чаще всего силикат натрия Na_2SiO_3 (в количестве около 3% от массы целлюлозы). За предел pH 10,5 переходить не рекомендуется, так как при этом усиливаются побочные реакции щелочи с целлюлозой, вызывающие снижение ее белизны.

Весьма вероятно, что окислительные реакции H_2O_2 с лигнином происходят по радикальному цепному механизму, и что в этих реакциях принимают участие, кроме ионов HO_2^- , также органические ионы ROO^- и пероксидные радикалы типа $\text{HOO}\cdot$ и $\text{ROO}\cdot$, аналогично тому, как это имеет место при кислородно-щелочной отбелке (см 3.4.3). Образование радикалов, нежелательно, так как они обладают повышенным окислительным потенциалом. Чтобы воспрепятствовать этому, в массу добавляют в качестве стабилизатора небольшое количество (0,05—0,1% от массы волокна) сульфата магния MgSO_4 , который нейтрализует каталитическое действие ионов тяжелых металлов (Fe, Mn, Cu, Ni), всегда присутствующих в производственной воде. Ионы тяжелых металлов могут образовывать нестойкие пероксиды или комплексные соединения гидропероксидных ионов, ускоряющие разложение пероксида с выделением молекулярного кислорода $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. В щелочной среде эта реакция практически не идет, а в кислой делается весьма заметной. Поэтому вести пероксидную отбелку в кислой среде нецелесообразно. Повышение температуры при отбелке в кислой среде еще более усиливает разложение пероксида, в щелочной же среде можно без опасений поднимать температуру для сокращения продолжительности процесса. При отбелке сульфитной и бисульфитной целлюлозы достаточно поддерживать температуру на уровне 50—60°C; при отбелке сульфатной целлюлозы, чтобы получить высокую белизну (90% и выше), температуру поднимают вплоть до 80—85°C.

Концентрацию массы при пероксидной отбелке желательно иметь высокую, порядка 12—16%; при этом повышается концентрация H_2O_2 в растворе, что способствует сокращению продолжительности отбелки и повышает степень белизны целлюлозы. При указанных концентрациях массы и температурах отбелка пероксидом водорода завершается за 3—4 ч. Расход пероксида со-

ставляет 0,2—0,6% от массы волокна, в зависимости от желаемой степени белизны целлюлозы. Применение пероксидной отбели в последней ступени, после добелики диоксидом хлора, позволяет получить целлюлозу очень высокой и стойкой белизны (91—92%) практически без какой-либо потери механической прочности [50].

В разное время делались попытки использовать пероксид водорода для частичной или полной замены хлора при предварительной обработке целлюлозы с целью избежать образования токсичных сточных вод. Е. Д. Перминов и Т. П. Ласкеева [37] обрабатывали пероксидом небеленую сульфатную целлюлозу жесткостью 110 перм. ед. при температуре 95°C и концентрации массы 10% в течение 1 ч. Рис. 116 отображает влияние расхода H_2O_2 на свойства целлюлозы после обработки. Авторы заключили, что в указанных условиях

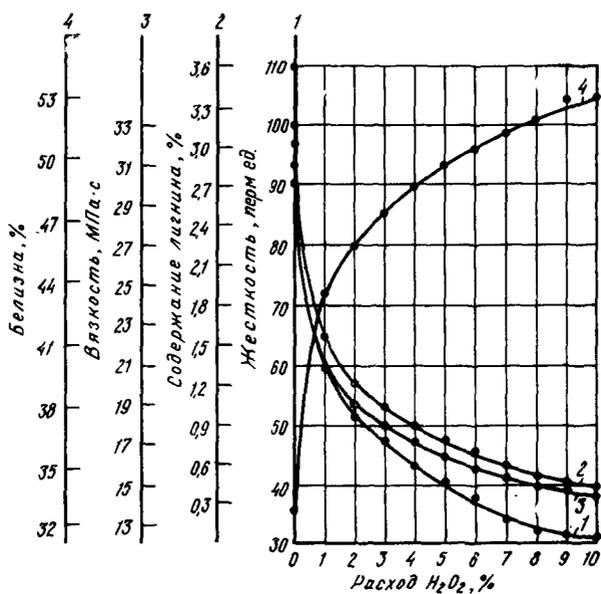


Рис. 116. Влияние расхода H_2O_2 на делигнификацию сульфатной небеленой целлюлозы:

1 — степень провара, перм. ед.; 2 — содержание лигнина в целлюлозе; 3 — вязкость целлюлозы; 4 — степень белизны

не следует переходить за расход H_2O_2 , равный 3—4% от массы целлюлозы; такой расход обеспечивает удаление 60—65% лигнина без заметной окислительной деструкции целлюлозы, а достигаемая белизна составляет 48—50%. Расход NaOH должен составлять 3% от массы целлюлозы, что обеспечивает поддержание pH на уровне 12—12,2. В составе органических веществ щелочков от пероксидной обработки были обнаружены диоксид углерода, летучие кислоты (муравьиная, уксусная), нелетучие кислоты (окси- и полиокси-

сикислоты), небольшое количество дикарбоновых кислот и слабокислых соединений. Сточные воды от пероксидной обработки имели светлую окраску и не содержали токсичных веществ, поэтому можно полагать, что они могут быть использованы как оборотные воды для разбавления массы в различных точках цикла отбелки. Средняя СП целлюлозы в процессе пероксидной обработки снижалась с 1050—1080 до 910—930, вязкость падала менее чем на 50%; других признаков деструкции целлюлозы отмечено не было. На основании полученных результатов было сделано заключение, что применение пероксидной делигнификации небеленой сульфатной целлюлозы вместо хлорно-щелочной обработки вполне целесообразно.

В работе Ю. Г. Бутко и Т. П. Ласкеевой [18] было проведено сопоставление схемы отбелки П—Х/Д—Щ—Д—П, при которой пероксид водорода применяется как для первичной делигнификации, так и для конечной добелки целлюлозы, со стандартной схемой Х—Щ—Г—Д—Щ—Д (табл. 16). Как можно видеть, пероксидная первичная обработка в соединении с пероксидной добелкой в последней ступени дала беленую целлюлозу, которая, при одинаковых химических потерях волокна, по своим показателям не уступает беленой целлюлозе, полученной по стандартной схеме отбелки с хлорно-щелочной обработкой и добелкой диоксидом хлора.

В производственной практике первичная обработка небеленой целлюлозы пероксидом применяется пока на немногих зарубежных сульфатцеллюлозных заводах. Либерготт и ван Лиероп [60] указывают, что для хвойной сульфатной целлюлозы оптимальными условиями делигнификации пероксидом водорода являются следующие: концентрация массы 20%, продолжительность 2 ч, температура от 80 до 100°C, расход NaOH 2%, расход

Таблица 16

Ступени и общая схема отбелки	Свойства и показатели качества целлюлозы							
	Вязкость, мПа·с	Белизна, %	Резервсия белизны	Выход, %	Разрывная длина, км	Сопротивление		
						излому, число двойных перегибов	раздиранию, мН	продавливанию, кПа
Небеленая целлюлоза	31,0	32,5	—	100,0	9,16	2990	940	430
Хлорирование	19,0	38,9	—	97,0	8,80	2700	780	420
Х—Щ—Г—Д—Щ—Д	12,5	89,3	1,69	92,0	8,61	2600	780	333
Пероксидная обработка	21,0	47,6	—	97,5	9,01	2770	800	420
П—Х/Д—Щ—Д—П	12,6	89,1	1,30	92,4	8,63	2570	780	360

H₂O₂ 1% от массы волокна. При этих условиях можно снизить число Каппа от 30 до 18 без заметного ухудшения механической прочности целлюлозы после отбелки по схемам П—Х—Щ—Д—Щ—Д, П—Д—П—Д—П или П—Д—Щ—Д—Щ—Д.

3.3.7. Отбелка целлюлозы озоном, оксидами азота и другими реагентами

Озон известен как отбеливающий реагент для целлюлозы с 1913 г. Тем не менее промышленных установок для отбелки озоном в эксплуатации до сих пор нет.

Результаты, полученные в полувзаводских условиях [60], показывают, что относительно лучшим методом первичной делигнификации озоном хвойной и лиственной сульфатной целлюлозы является проведение обработки в газовой фазе при концентрации массы 35—45% в течение 1—2 мин, при температуре 40°C, с расходом 1—2% O_3 от массы волокна. Перед обработкой массы озоном необходимо подкисление ее серной кислотой до pH 2—4. В указанных условиях содержание лигнина в небеленой целлюлозе удается снизить на 40—45%. Механическая прочность беленой целлюлозы после дообелки пероксидом водорода или диоксидом по схеме Д—Щ—Д оказывается такой же, как у небеленой целлюлозы. Озон, однако, оказался значительно менее эф-

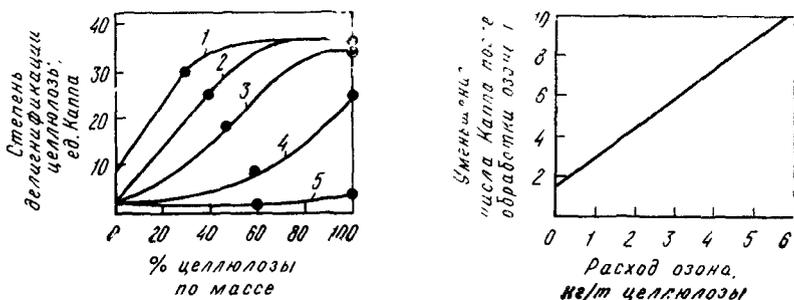


Рис. 117. Распределение целлюлозы по числам Каппа при отбелке озоном в газовой фазе (концентрация массы 40%):

1 — расход O_3 0,55% от а. с. волокна; 2 — расход O_3 1,1%; 3 — расход O_3 2,2%; 4 — расход O_3 4,4%; 5 — расход O_3 7,5%

Рис. 118. Уменьшение числа Каппа бисульфит-сульфитной целлюлозы после обработки озоном и щелочения в зависимости от расхода озона на 1 т целлюлозы

фективным реагентом для отбелки костры, чем хлор и ClO_2 [56]. Практическому применению озона препятствует плохая селективность его окислительного воздействия. Больше перспектив имеет добавка озона при щелочении после хлорирования или между ступенями отбелки диоксидом хлора аналогично тому, как это делается при окислительном щелочении с введением кислорода или пероксида водорода. При этом в значительной мере устраняется загрязнение стоков, снижается их цветность, ХПК и БПК.

Для улучшения избирательности действия O_3 предлагалось производить предварительную кисловку массы, точно регулировать pH при отбелке, применять защитные добавки, однако ни один из этих методов не получил признания на практике. Озон плохо растворяется в воде и медленно реагирует

с сухим волокном, поэтому обработку ведут при концентрации массы 30—40%. Однако и при этих условиях отдельные волокна реагируют с озоном очень неравномерно. Линдхольм [62] провел опыты обработки газообразным озоном сульфатной хвойной целлюлозы, имевшей число Каппа 35,8 и вязкость 1240 см³/г, при концентрации массы 40%. Оказалось, что процесс делигнификации происходит в массе волокон чрезвычайно неравномерно и колебания числа Каппа у отдельных волокон после обработки наблюдались от 10 до 30 и более (рис. 117). Увеличение дозировки озона по отношению к волокну до 4,4 и 7,5% несколько выравнивало степень делигнификации в массе волокон, но при этом усиливалась окислительная деградация волокон, не защищенных лигнином. Для оценки степени гетерогенности массы после ее обработки озоном были сопоставлены свойства целлюлозы, обработанной при разных расходах озона в высокой концентрации массы (40%) и в низкой (1%) (табл. 17).

Таблица 17

Вид целлюлозы	Расход О ₃ , % от массы абсолютно су- хого волокна	Свойства целлюлозы после обработки			
		Число Каппа	Вязкость, см ³ /г	Сопротив- ление рас- рыву, Н·м/г	Белизна, %
Небеленая	—	35,8	1240	144	25,3
Обработанная озоном в газовой фазе	0,55	28,4	1020	148	29,1
	1,10	22,8	885	149	33,5
	2,2	12,1	725	152	43,7
	4,0	5,1	545	139	59,4
	7,4	2,2	345	125	74,3
Отбеленная озоном в низ- кой концентрации массы	0,6	28,7	1170	152	27,8
	1,1	23,5	1020	152	31,0
	2,2	11,3	860	154	39,7
	4,1	3,3	600	156	61,2
	5,8	1,4	500	152	71,5

Цифры таблицы подтверждают, что при отбелке в газовой фазе происходит резкое падение прочности целлюлозы в случае повышения расхода озона до 4% и выше от массы волокна. Отбелка при низкой концентрации массы (1%) дает несколько лучшие результаты, однако не настолько, чтобы оправдать значительное удорожание этого метода вследствие возрастания объемов аппаратуры, расходов энергии и т. п.

На шведском заводе «Му-ок-Думшьё» были проведены лабораторные и промышленные опыты отбелки озоном мягкой бисульфит-сульфитной целлюлозы, которая перед отбелкой пропусклась через фротапальпер в щелочной среде для снижения смолистости [61]. После такой обработки число

Каппа снижалось с 10 до 7—8. Отбелка озоном (стадия O_3) велась при концентрации массы 34% и температуре 23°C. После отбелки производились промывка и щелочение массы (стадия Щ). Рис. 118 показывает снижение числа Каппа целлюлозы в зависимости от расхода озона на 1 т целлюлозы. Отбелка по схеме Щ— O_3 —Щ—Г—Д позволила получить белевую целлюлозу белизной 90,5% при удельном расходе озона 2 кг/т целлюлозы. По сравнению со схемой Щ—Х—Г—Д, применяемой заводом, БПК сточных вод при этой схеме сократилось в 2 раза; общий расход хлора на отбелку сократился, но расход ClO_2 для окончательной отбелки до белизны 90% увеличился вдвое. Смолистость целлюлозы, отбеленной озоном, была значительно меньше, и уменьшилась реверсия белизны. Несмотря на благоприятные результаты этой работы, вопрос о введении отбелки озоном на заводе «Му-ок-Думшьё» остался открытым по экономическим причинам.

Использовать оксиды азота для отбелки сульфитной целлюлозы впервые предложили Кларк и Хейзер в 1944 г. Либберготт, Клейтон и Боукер [59], применяя концентрацию массы 30% и газообразные оксиды азота (N_2O_4 , N_2O_3 , $NOCl$) в количестве 5% от массы целлюлозы, успешно делигнифицировали сульфатную целлюлозу с числом Каппа 32,4 и вязкостью 45 МПа·с до числа Каппа 20 (делигнификация на 40%) при продолжительности реакции 1 мин, без заметного снижения вязкости, несмотря на то, что температура за счет тепла экзотермических реакций поднималась от 28 до 90°C. Полезным оказалось повышение давления сверх атмосферного. Попытка усилить делигнификацию путем увеличения дозировки N_2O_4 до 10% от массы целлюлозы и увеличения продолжительности воздействия до 30 мин при давлении 0,5 МПа привела к получению белевой целлюлозы с числом Каппа 3, но вязкость целлюлозы при этом падала в 10 раз по сравнению с небеленой целлюлозой. Таким образом, осуществить делигнификацию в одну ступень практически невозможно.

Однако вполне возможна добелка диоксидом азота полубеленой сульфитной целлюлозы, прошедшей трехступенчатую отбелку по схеме Х—Щ—Д до белизны 80%. Добелка газообразным диоксидом азота с расходом 2% N_2O_4 от массы волокна при температуре 40°C и избыточным давлением 0,15 МПа в течение 5 мин повышает белизну до 87,5 [59], но вязкость уменьшается в 1,5 раза по сравнению с вязкостью полубеленой целлюлозы. При увеличении дозировки N_2O_4 и повышении температуры до 60°C, а давления до 0,3 МПа можно добиться белизны 90%, но такая обработка ведет к еще более значительному падению вязкости. Уменьшение вязкости является в основном результатом частичного гидролиза целлюлозы под действием смеси кислот HNO_2 и HNO_3 , неизбежно образующихся при растворении оксидов азота в воде.

В недавнее время выяснено, что предварительную обработку небеленой целлюлозы оксидами азота вполне целесообразно проводить перед кислородно-щелочной отбелкой [32]. Замечено, что такая обработка обеспечивает более глубокую делигнификацию на стадии КЩО без заметной деструкции волокна. При совместном воздействии на лигнин N_2O_4 и кислорода протекают реакции деметилирования, окисления (с образованием $COOH$ -групп), нитрации, ведущие к уменьшению количества фенольных гидроксильных групп в лигнине. Окислительный потенциал системы составляет около 1,07 В, т. е. ниже, чем при хлорировании, что и обеспечивает меньшую дегградацию полисахаридов. Предварительная обработка небеленой целлюлозы оксидами азота позво-

ляет создавать укороченные схемы отбелки. Количество NO_2 , используемое для предварительной обработки, составляет около 2% от массы волокна при условии, что масса предварительно пропитывается 0,4 М HNO_3 .

После первичной обработки целлюлозы по схеме NO_2 —КЩО расход хлора на отбелку по схемам X/Д—Щ—Д и Д—ЩП—Д уменьшался почти обратно пропорционально числу Каппа (рис. 119). Различные числа Каппа достигались путем варьирования температуры, продолжительности и расхода щелочи в стадии КЩО. Обработку целлюлозы диоксидом азота и кислородом Фоссум, Линдквист и Перссон [55] проводили при концентрации массы 35% во вращающемся реакторе. Реактор предварительно эвакуировали и впускали туда жидкий NO_2 , который испарялся; несколькими минутами позже вводился кислород при атмосферном давлении порциями через 1 мин и в реакторе устанавлива-

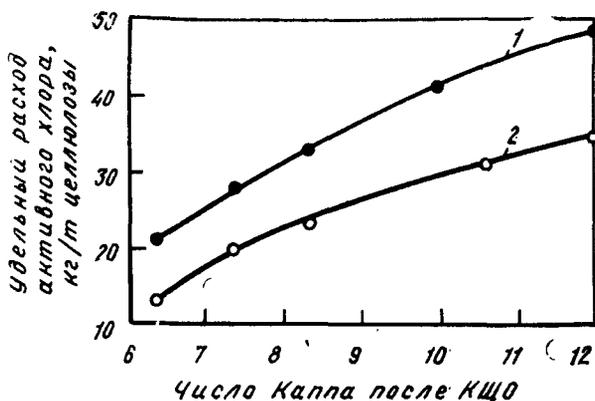


Рис. 119. Удельный расход активного хлора на отбелку до 90 %-ной белизны целлюлозы, подвергнутой обработке NO_2 и КЩО при различном числе Каппа после кислородно-щелочной отбелки:

1 — схема Д—ЩП—Д; 2 — схема X/Д—Щ—Д

лось атмосферное давление. Продолжительность выдержки массы составляла от 10 до 120 мин, температуры от 25 до 55°C, дозировка NO_2 от 0,7 до 4,0% от абсолютно сухого волокна. КЩО проводилась по методу «Му-Ду-сил». Между ступенями обработки масса промывалась. Было констатировано, как и в более ранних работах, что предварительная обработка сульфатной целлюлозы перед КЩО смесью $\text{NO}_2 + \text{O}_2$ позволяет провести делигнификацию в стадии КЩО более эффективно.

Монооксид хлора Cl_2O , как указывалось в 3.1.7, наиболее эффективно действует в газообразном виде. Либерготт и Боуер [59] пробовали применять ClO_2 в виде газа для делигнификации и отбелки сульфатной целлюлозы с числом Каппа 32 при высокой концентрации массы (30%). Расход монооксида хлора составлял 2% Cl_2O от массы целлюлозы, продолжительность реакции — 1 мин. После промывки и щелочения была получена полубеленая целлюлоза с числом Каппа 4,3, вязкость ее во время обработки Cl_2O не изме-

нилась Стоки имели на 52% меньшую цветность и на 35%] меньшее БПК, чем при обычной хлорно-щелочной обработке.

Были также проведены опыты отбелки монооксидом хлора различных целлюлоз после хлорно-щелочной обработки. После отбелки сульфитной целлюлозы в высокой концентрации массы (15—20%) с расходом 0,6% Cl_2O от массы волокна была получена высокобеленая целлюлоза с белизной 94%. Отбелка сульфатных лиственной и хвойной целлюлоз в одну ступень при комнатной температуре в течение 1 мин дала беленую целлюлозу с белизной 84%, а двухступенчатая отбелка после промежуточного щелочения повысила белизну до 94%. Показатели механической прочности беленых целлюлоз оказались такими же, как и при отбелке диоксидом хлора. Кристиансен и Фрио [59] рекомендовали применять монооксид хлора в виде газа в третьей и пятой ступенях обычной схемы отбелки, с предварительной щелочной пропиткой целлюлозы раствором гидроксида натрия для поддержания pH на уровне 7—10

В УкрНИИБе В. П. Заплатин [8] провел довольно обстоятельное изучение отбелки сульфатной осиновой целлюлозы монооксидом хлора в газовой фазе, предварительная делигнификация лепестковой целлюлозы проводилась также в газовой фазе путем обработки хлор-газом и газообразным аммиаком. Работа была завершена ползуаводскими опытами на пилотной установке, сооруженной на Херсонском ЦБЗ. Выводы были сделаны вполне положительные при общей продолжительности процесса 2—3 мин делигнификация и отбелка в газовой фазе завершались получением беленой осиновой целлюлозы с белизной 80—82%, имевшей удовлетворительные показатели механической прочности. Однако лучшие результаты получались при осуществлении добели в газовой фазе в среде диоксида хлора: белизна целлюлозы достигала 85% при более высоких показателях вязкости и прочности.

Результаты, которые получаются при отбелке целлюлозы хлоритом натрия, очень близки к тем, которые наблюдаются при отбелке диоксидом хлора. Так же, как отбелку ClO_2 , отбелку хлоритом ведут в кислой среде (pH 4—6) при температуре 60—80°C, при высокой концентрации массы (10—15%), течение 2—4 ч. Столь же высока и достигаемая степень белизны целлюлозы (до 90%). При этом целлюлоза практически полностью сохраняет свою механическую прочность и вязкость. От отбелки хлоритом на американских предприятиях отказались после освоения промышленных способов приготовления диоксида хлора.

Применение прочих отбеливающих реагентов не вышло за стены лабораторий. Хлорат натрия (NaClO_3) пробовали использовать главным образом для делигнификации небеленой целлюлозы на первой ступени отбелки. Хлорат является достаточно активным окислителем в кислой среде, при активности слабыми кислотами — лимонной, тартариковой или формальдегидом — в присутствии в качестве катализаторов солей Ti, Mo, As, Mn, Cr. Робер [59] показал, что сульфатная целлюлоза хорошо поддается делигнификации хлоратом в присутствии оксида ванадия. Относительно лучшие результаты были получены в случае обработки при концентрации массы 3% и pH 2—3, при температуре от 60 до 100°C в течение 1 ч; концентрация раствора NaClO_3 составляла 1%, V_2O_5 —0,2%.

Обработку хлоратом сульфатной целлюлозы Рэпсон [59] производил при следующих условиях: концентрация массы 10%, температура 54°C, продолжи-

тельность 1 ч, рН 1,0—1,5. После такой обработки целлюлозу щелочили при этой же концентрации массы в течение 1 ч и температуре 60°C, с расходом 3% NaOH от целлюлозы при рН 10,9—11,2. Полученные результаты приведены в табл. 18.

Таблица 18

Расход химикатов, % от массы целлюлозы			Свойства целлюлозы после щелочения		
NaClO ₂	HCl	V ₂ O ₅	Число Каппа	Вязкость 0,5%-ного раствора в куприетиленадиа-мине, МПа·с	Белизна, %
—	—	—	28,5 (исходное)	32,0	22,0
10	20	0,14	7,4	29,8	40,2
20	20	0,14	6,3	29,3	41,7
30	20	0,14	6,0	28,6	42,5

После опытов Рэпсон заключил, что активированный NaClO₂ не может заменить диоксид хлора ни в отношении стоимости, ни в отношении качества беленой целлюлозы.

Перуксусная кислота (CH₃COOOH) имеет несколько более высокий окислительный потенциал, чем NaClO₂ и ClO₂. Использование ее в последней степени доделки целлюлозы позволяет повысить белизну. Оптимальные условия отбели перуксусной кислотой; концентрация массы 12—15%, температура 50°C, продолжительность 3 ч, рН 6,5—7,5. Либерготт [59] показал, что при указанных условиях доделка перуксусной кислотой (ПУ) полубеленой сульфатной целлюлозы (после отбели по схеме X—Щ—Д) позволяет дополнительно поднять белизну с 80 до около 90% (табл. 19).

Таблица 19

Схема отбели	Расход реагентов, % от а. с. целлюлозы		Свойства беленой целлюлозы				
	ClO ₂	ПУ (перуксусная кислота)	Белизна, %	Вязкость, МПа·с	Разрывная длина, км	Сопротивление	
						продолжи- ваню, кПа·м ² /г	разрыва- нню, МН·м ² /г
X—Д—Щ	—	—	80,2	31,7	14,1	12,0	11,9
X—Щ—Д—Щ—Д	0,5	—	91,6	29,3	14,0	11,8	11,6
X—Щ—Д—Щ—ПУ	—	1,0	89,7	26,1	14,0	11,4	12,0

В качестве буфера для поддержания рН при отделке перуксусной кислотой лучше всего применять Na₂CO₃.

Для делигнификации и отбели сульфатной целлюлозы Брукс [59] применил флюорин и флюориновые соединения (F). Делигнификация произво-

дидась при концентрации массы 3% с расходом 5% F от волокна при температуре 18°C в течение 1 ч, после чего целлюлоза подвергалась щелочению. После окончательной отбелики по схеме Г—Щ—Д получена беленая целлюлоза с белизной 90%, однако вязкость ее составляла 28 МПа·с против 58 у небеленой. Установлено, что оксидифлюорид может заменять диоксид хлора на пятой ступени отбелики.

М. И. Перминова с сотрудниками [38] предложила применять для отбелики предгидролизной сульфатной целлюлозы новый реагент — трихлоризоциануровую кислоту (ТХЦК), получаемую путем введения хлора в тример мочевины. Реагент содержит активный хлор в количестве до 90%. ТХЦК представляет собой мелкодисперсный белый порошок с ограниченной токсичностью (3-й класс по ГОСТ 12.1.007—76). В табл. 20 представлен результат опыта 4-ступенчатой отбелики образца сульфатной кордной целлюлозы трихлоризоциануровой кислотой при pH 3,2—5,2 и при температурах 40—60°C в течение 1 ч, с промежуточными щелочными обработками. Расход ТХЦК по ступеням отбелики составил 3,0, 1,5, 0,5 и 0,2% от массы целлюлозы, считая по активному хлору. Расход NaOH на три щелочения соответственно был равен 2,5, 2,0 и 0,3% от целлюлозы; pH при щелочении составлял 9,8—10,5.

Таблица 20

Степень отбелики	Условия отбелики			Свойства целлюлозы после ступеней отбелики			
	Температура, °С	Концентрация массы, %	Продолжительность, м. н.	Степень деградации, перм. ед.	Вязкость, мПа·с	Содержание альфа-целлюлозы, %	Белизна, %
Исходная целлюлоза	—	—	—	80	20,7	93,9	—
I ТХЦК	40	3	60	—	—	—	—
I Щ	60	3	90	21	16,4	93,8	52,4
II ТХЦК	40	10	60	—	—	—	—
II Щ	60	10	90	5	12,5	93,5	78,4
III ТХЦК	60	10	60	—	—	—	—
III Щ	60	10	60	—	10,6	93,3	84,5
IV ТХЦК	60	10	90	—	9,6	93,2	89,6

Как видно, вязкость в процессе отбелики понижается в 2 раза, но для кордной или вязкой предгидролизной целлюлозы это как раз необходимо. Содержание же альфа-целлюлозы удерживается практически неизменным. Таким образом, трихлоризоциануровая кислота может явиться перспективным отбеливающим реагентом (если экономика ее использования себя оправдает).

3.3.8. Кисловка массы

Заключительной стадией при многоступенчатой отбелике многих видов целлюлозы является кисловка массы, которая чаще всего производится в бассейне беленой целлюлозы, после чего

целлюлоза подается на окончательную промывку и на сортирование. Иногда устраивают и специальные башни или бассейны для кисловки.

Назначение кисловки — прежде всего стабилизация белизны целлюлозы за счет более полного удаления окрашенных продуктов и более полного вымывания щелочерастворимых веществ. Кисловка особенно нужна в тех случаях, когда отбелка заканчивается в щелочной среде, например, если последней ступенью является гипохлоритная добелка. Кисловку обычно проводят сернистой кислотой, т. е. водным раствором SO_2 , который просто и дешево готовится на сульфитцеллюлозных заводах, а на сульфатцеллюлозных готовится из привозного диоксида. Если последней стадией являлась отбелка гипохлоритом или диоксидом хлора, то SO_2 выполняет роль антихлора, воспринимаящего на себя остатки активного хлора, который при этом восстанавливается, окисляя SO_2 до сильфата. Введение антихлора прерывает окислительные процессы, которые могут иметь нежелательное влияние на свойства беленой целлюлозы (вызвать перебелку). Кисловка совершенно необходима при выпуске целлюлозы в товарном виде.

В тех случаях, когда одновременно с закреплением высокого белого цвета ставится задача возможно более глубокого снижения зольности, что почти всегда необходимо при выработке целлюлоз для химической переработки, интенсивность кисловки усиливают, используя соляную кислоту вместо сернистой или применяя смесь сернистой и соляной кислот. Наилучший результат дает ступенчатая кисловка: сначала сернистой, а затем соляной и иногда еще щавелевой кислотой. На некоторых предприятиях вместо водного раствора SO_2 для кисловки используют хлорную воду. Расход SO_2 (или хлора) на собственно кисловку, т. е. стабилизацию белизны целлюлозы, относительно невелик. Ф. П. Комаров считает [по 31, с. 696], что для этого достаточно около 0,5% SO_2 от массы волокна; называются и более низкие цифры (0,25% SO_2). Добавочный расход SO_2 на нейтрализацию щелочи и разрушение остаточного хлора, естественно, зависит от содержания их в массе и ориентировочно может быть принят равным 4—5 кг SO_2 на 1 т целлюлозы. Условия проведения кисловки примерно следующие: pH 5,0—5,5, концентрация массы 3—4%, продолжительность 30—45 мин. Необходимо обеспечить достаточно тщательное перемешивание массы при кисловке (поэтому желательна низкая концентрация массы). Нагрев массы не производится, но после кисловки обязательна промывка массы горячей водой. Обычно при кисловке замечается небольшое снижение вязкости целлюлозы (на 5—10 МПа·с).

3.3.9. Кинетика процессов отбелки

Не приходится доказывать, что для всех процессов отбелки целлюлозы имеют большую практическую важность вопросы кинетики. Знание кинетических закономерностей позволяет сознательно управлять факторами, воздействующими на скорость процесса и качество получаемой беленой целлюлозы. Однако приходится отметить, что кинетика процессов отбелки целлюлозы до сих пор изучалась совершенно недостаточно и имеющиеся в литературе данные носят отрывочный характер.

Как справедливо заметила Т. А. Туманова [46, с. 154], реакции замещения и окисления во время хлорирования целлюлозы в жидкой фазе протекают с различной скоростью и соотношение между их скоростями зависит от рН. Порядок этих реакций близок: для реакции замещения он составляет 1,3—1,5, для реакции окисления — 1,1. Зависимость констант скорости от рН иллюстрируется следующими цифрами (в числителе — для рН 2,3, в знаменателе — для рН 3):

$$\text{константа скорости реакции замещения, мин}^{-1} \frac{4,27 \cdot 10^{-1}}{3,16 \cdot 10^{-2}}$$

$$\text{константа скорости реакции окисления, мин}^{-1} \frac{1,17 \cdot 10^{-2}}{6,92 \cdot 10^{-2}}$$

Таким образом, при рН 2,3 быстрее протекает реакция замещения, при рН 3 — реакция окисления.

В. Б. Коган с соавторами [20] вывел уравнения, математически описывающие процесс хлорирования в газовой фазе целлюлозной массы в виде комочков сухостью 29—32%. Были приняты следующие допущения: целлюлозное волокно имеет форму цилиндра и размеры его в процессе хлорирования не меняются; лигнин в волокне распределен равномерно; коэффициент диффузии хлора в волокно уменьшается с увеличением толщины прореагировавшего слоя. Исходным служило дифференциальное уравнение диффузии хлора в волокно:

$$\frac{dN_p}{d\tau} = 2\pi r l Q_p,$$

где N_p — количество хлора в волокне в данный момент времени; l — длина волокна; Q_p — диффузионный поток реагента (хлора), приходящийся на единицу поверхности волокна; τ — продолжительность процесса.

В конечном счете были выведены уравнения для расчета продолжительности хлорирования при достижении определенной степени делигнификации волокна; вид полученных уравнений достаточно сложен, и мы их здесь не приводим. Экспериментальная проверка полученных зависимостей на примере хлорирования газообразным хлором сульфатной целлюлозы со степенью проварки 32 ед. Каппа и вязкостью 75 мПа·с показала удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных данных для продолжительности хлорирования

100 с и более, для начального же периода (первые 50 с) расчетные цифры оказались несколько ниже экспериментальных. Авторы объяснили это тем, что в начальном периоде процесс делигнификации сопровождается рядом побочных процессов (сорбцией, накоплением хлора в капиллярах и т. п.).

Как упоминалось в 3.3.4, Вл. Вълчев и Е. Вълчева доказали, что при гипохлоритной отбелке химическим реакциям окисления предшествует физико-химический процесс адсорбции активного хлора целлюлозным волокном. Этот факт был подтвержден термодинамическими расчетами [79], показавшими, что свободная энергия адсорбции активного хлора возрастает с повышением температуры и уменьшением концентрации его в растворе. Что касается окислительных процессов, происходящих при гипохлоритной отбелке, прежде всего реакции окисления лигнина, то Вл. Е. Вълчевы полагают, что их можно рассматривать как гетерогенную реакцию, происходящую на неоднородной поверхности, скорость которой подчиняется общему выражению

$$V = V_0 e^{-2,3\alpha(c_0 - c)},$$

где V_0 — начальная скорость процесса; c_0 — концентрация активного хлора в начальный момент времени; c — концентрация активного хлора в данный момент времени; α — коэффициент неомогенности, зависящий от температуры;

$$\alpha = \frac{B}{2,3RT} - \alpha_0,$$

где B — константа.

Достижимая при гипохлоритной отбелке белизна целлюлозы, как оказалось, находится в прямо пропорциональной зависимости от расхода активного хлора, а скорость процесса, напротив, не зависит от расхода активного хлора, если между константами, входящими в выше написанное уравнение, наблюдается зависимость $\alpha_0 = B/(RT)$. В общем случае для скорости гипохлоритной отбелки остается справедливым эмпирическое кинетическое уравнение вида $V = Kc^n$, где K — константа скорости, n — порядок реакции, зависящий от начальной концентрации активного хлора c_0 .

Наибольший практический интерес имеют кинетические зависимости, выведенные Н. Н. Калининым [11] и справедливые для процессов хлорирования, гипохлоритной отбелки и отбелки диоксидом хлора целлюлозного волокна в жидкой среде. Было принято, что механизм процесса складывается из следующих стадий: диффузии реагента к внешней поверхности волокна; диффузии реагента в порах волокна, химической реакции на поверхности пор волокна; диффузии продуктов реакции по внутренним порам к поверхности волокна; диффузии продуктов реакции через

наружную ламинарную пленку в раствор. Процессы внешней и внутренней диффузии должны подчиняться уравнению одномерной нестационарной диффузии (второму закону Фика):

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2},$$

где c — концентрация реагента; τ — продолжительность; x — расстояние.

При граничных условиях $\tau=0, c=c_0; x=0, c=c_F; x \rightarrow \infty, c=c_0$ решение уравнения Фика дает выражение

$$m_{\tau} = 2F(c_0 - c_F) \sqrt{D/\pi} \sqrt{\tau},$$

где m_{τ} — количество реагента, прореагировавшего к моменту τ ; D — коэффициент диффузии; F — поверхность, через которую происходит диффузия.

Если вместо m_{τ} воспользоваться относительным количеством прореагировавшего реагента $x = m_{\tau} / m_0$, а начальное количество его выразить как $m_0 = c_0 V$ и представить волокно в виде цилиндра длиной l и диаметром d , то после подстановок получается уравнение

$$x = 8c / (\rho d) \sqrt{D/\pi} \sqrt{\tau},$$

где ρ — плотность жидкой фазы.

Принимая коэффициент диффузии D постоянным, получаем линейную зависимость $x = K\sqrt{\tau}$ где постоянная величина $K = 8c / (\rho d) \sqrt{D/\pi}$.

Следовательно, если кинетика процесса определяется скоростью внешней или внутренней (внутри волокна) диффузии, то экспериментально должна существовать прямо пропорциональная зависимость между x и $\sqrt{\tau}$. На рис. 120 изображена полученная Н. Н. Ка-

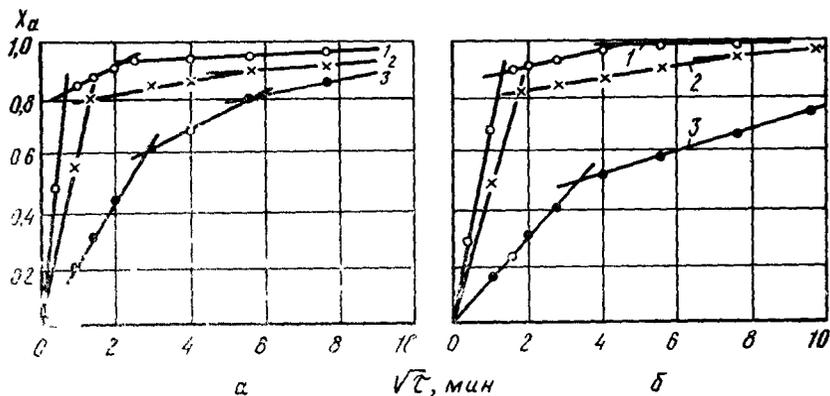


Рис 120. Зависимость $x - \sqrt{\tau}$ для процессов отбелки сульфитной (а) и сульфатной (б) целлюлоз в жидкой среде:

1 — хлором; 2 — диоксидом хлора; 3 — гипохлоритом натрия

лининым [11] зависимость между x и τ для процессов отбелки сульфитной (а) и сульфатной (б) целлюлозы растворами хлора, диоксида хлора и гипохлорита. На рисунках ясно видны три участка линейных зависимостей, которые, по мысли автора, соответствуют внешнедиффузионному, внутридиффузионному и химическому процессам. Скорость процессов для сульфатной целлюлозы оказывается примерно в 2 раза больше, чем для сульфитной целлюлозы.

3.4. ТЕОРИЯ ПРОЦЕССОВ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

3.4.1. Задачи облагораживания и свойства облагороженных целлюлоз

Задачей облагораживания в широком смысле слова является придание целлюлозе путем дополнительной, облагораживающей обработки таких химических и физико-механических свойств, которые в наилучшей степени отвечают ее целевому назначению. К числу нормируемых химических и коллоидных свойств различных видов облагороженных целлюлоз чаще всего относятся: содержание альфа-целлюлозы, пентозанов, золы и смолы; растворимость в растворах щелочи различной концентрации; реакционная способность по отношению к основным реакциям при химической переработке целлюлозы (вискозообразования, ацетилирования, нитрования и т. п.); вязкость медноаммиачных, кадоксеновых или вискозных растворов; средняя и предельная СП и молекулярное распределение по фракциям с различной СП; способность к набуханию; сорность, прочностные свойства и др.

Область применения облагороженных целлюлоз непрерывно расширяется, охватывая и некоторые виды бумаги. Появился спрос не только на целлюлозу разной степени облагораживания, по своим свойствам более или менее близкую к хлопку, но и на целлюлозу с особыми специфическими свойствами, не типичными для хлопка, но особо ценными для данной отрасли химической или бумажной промышленности.

В Советском Союзе научные работы по изучению свойств и методов получения различных облагороженных целлюлоз были начаты в 1928 г. в Ленинграде в рамках комиссии АН СССР под руководством А. Е. Порай-Кошица. В 1931 г. был опубликован сборник «Облагораживание целлюлозы» [34], в котором изложены результаты работ, проводившихся под руководством профессоров Н. И. Никитина и С. А. Фотиева в ЛТА им. С. М. Кирова и ЛТИ им. Ленсовета. В дальнейшем эти работы вели во ВНИИБе П. С. Ларин, Н. А. Розенбергер и Г. С. Косая, в ЛТА — Н. Н. Непенин, Н. И. Никитин, И. С. Хуторщиков, Н. П. Старостенко. Результаты работ советских авторов широко публиковались в печати.

Из всех качественных показателей облагороженных целлюлоз наиболее важным является содержание альфа-целлю-

лозы, которое характеризует степень облагораживания, или степень химической чистоты целлюлозы. Для примера можно указать, что в облагороженной целлюлозе марки «супер-супер», предназначенной для выработки высокопрочного кордного искусственного волокна, содержание альфа-целлюлозы должно достигать 97—98%, а в обычных видах вискозной целлюлозы для выработки щелка и штапеля оно может составлять 92—93% и менее.

В табл. 21 приведены данные отдельных анализов нескольких образцов сульфитных и предгидролизных сульфатных (а также одной азотнокислой) целлюлоз. Данные таблицы показывают, насколько разнообразны требования, предъявляемые к целлюлозам, относимым к классу облагороженных, и насколько далеко шагнула вперед техника облагораживания, позволяющая получать древесные целлюлозы с содержанием альфа-целлюлозы выше 98%, пентозанов менее 2% и другими показателями, не уступающими показателям хлопковой целлюлозы. В облагороженных целлюлозах, предназначенных для бумажного производства, имеют важное значение такие показатели, как способность к размолу, набуханию и пергаментации, цветность щелочной вытяжки, термостойкость, диэлектрические свойства и ряд других специфических свойств, не отраженных в табл. 21. У целлюлоз, предназначенных для химической переработки, особое значение придается так называемой реакционной способности, которая отражает наиболее ценное потребительское свойство целлюлозы при ее переработке на химических заводах в соответствующие продукты. Для вискозной целлюлозы таким показателем является способность к вискозообразованию, которая оценивается расходом щелочи и сероуглерода на приготовление вискозы: чем оно меньше, тем выше реакционная способность. О реакционной способности целлюлоз для ацетилирования судят по скорости подъема температуры за счет тепла реакции ацетилирования; принимают во внимание также прозрачность ацетатного раствора: чем она выше, тем полнее целлюлоза освобождена от гемицеллюлоз.

Следует особо подчеркнуть, что во всех случаях для облагороженных растворимых (т. е. предназначенных для химической переработки) целлюлоз очень большое значение имеет однородность волокон по всему комплексу их коллоидно-химических свойств, морфологическим особенностям и степени полимеризации. В этом отношении преимущество имеет сульфитная целлюлоза из еловой древесины, остающаяся до сих пор основным полуфабрикатом для получения растворимых целлюлоз для химической переработки. Этому способствует низкое содержание пентозанов, относительно легко удаляемых, более высокий выход мягкой целлюлозы из древесины, относительная равномерность по молекулярной массе. Выход мягкой целлюлозы после натронной или сульфатной варки значительно меньше, такая целлюлоза содержит больше трудногидролизуемых, прочно связанных с клет-

Таблица 21

Род и название целлюлозы	Содержание, %				Растворимость в щелочи (NaOH), %		Белизна, %	Вязкость, Па·с·100 ⁻³	Разрывная длина, км
	альфа-глюкоза	пентозанов	слож	волок	10 %-ной	18 %-ной			
Хлопковые ленте	98,6	1,68	0,40	0,16	—	—	—	20	—
Сульфитные:									
вискозная облагооженная	92,0	—	0,60	0,24	—	—	—	15	—
облагооженная высоковязкая	95,0	4,05	0,14	0,13	—	—	—	26	—
облагооженная низковязкая	91,3	3,67	0,08	0,20	—	—	—	4	—
облагооженная для сумг	92,9	3,70	0,15	0,27	—	—	—	—	6,0
облагооженная для бумаг	85,7	7,00	0,10	0,19	—	—	—	—	8,3
Сульфитные периглицизные:									
вискозная для шп. пеля (из эвкалипта)	94,0	2,50	0,11	—	2,5	4,0	89	9	—
коричневая	96,0	2,00	0,02	—	7,4	5,4	88	20	—
коричневая	95,3	—	0,03	0,03	4,7	3,2	91	64	—
для высокопрочного кода	97,0	1,00	0,05	—	2,4	1,5	88	20	—
для высокопрочного кода	98,1	—	0,01	0,05	1,9	1,2	92	59	—
для высокопрочного кода	96,7	2,80	0,01	0,02	2,0	1,3	—	21	—
Азотно-кислая:									
для нитроцеллюлозы	98,2	1,57	0,58	0,11	—	—	—	31	—

чаткой пентозанов, она трудно отбеливается, и методы облагораживания сульфатной целлюлозы более сложны. Одним из таких методов является двухступенчатая предгидролизно-сульфатная варка, после которой получается небеленая целлюлоза с высоким содержанием альфа-целлюлозы (93—95%), пригодная для химической переработки после отбелики без дополнительного облагораживания.

Лиственная целлюлоза менее пригодна для облагораживания (хотя она легче отбеливается, чем хвойная) из-за неоднородности морфологического строения, высокого содержания пентозанов и наличия мелкого волокна. Необходимо упомянуть, что часто имеет важное значение для химической переработки физическая форма, или агрегатное состояние, целлюлозы. В соответствии с требованиями потребителя облагороженную целлюлозу изготавливают в виде папки определенной толщины и плотности, в виде листов необходимого формата, в виде лепестков, жгутиков, тонкой крепированной бумаги и т. п. Наконец, надо указать, что процесс облагораживания целлюлозы нельзя рассматривать обособленно, вне связи его с процессами варки и в особенности отбелики, а также сортирования, которые в совокупности в значительной мере предопределяют свойства облагороженной целлюлозы.

3.4.2. Способы облагораживания целлюлозы

Несмотря на большое разнообразие требований к свойствам облагороженных целлюлоз и разнообразие способов их достижения, основным требованием остается возможно полное удаление сопровождающих целлюлозу веществ — лигнина, гемицеллюлоз и продуктов распада целлюлозы при одновременном удовлетворении остальных требований потребителя. Чем чище и однороднее исходная небеленая или беленая целлюлоза, тем легче могут быть достигнуты цели облагораживания. В наилучшей степени подходит для облагораживания мягкая, хорошо и равномерно проваренная целлюлоза с небольшим содержанием остаточных гемицеллюлоз, более или менее разрушенных в процессе варки. Желательная степень провара, конечно, должна находиться в соответствии с требованиями большей или меньшей сохранности целлюлозного «скелета», которая отражается в показателях механической прочности, вязкости, степени полимеризации и т. д. Поэтому для получения высоковязких, высокопрочных облагороженных целлюлоз для бумажного производства может оказаться наиболее подходящей исходная небеленая целлюлоза средней или даже повышенной жесткости.

Из довольно многих методов облагораживания наибольшее промышленное значение, в особенности для сульфитной целлюлозы, имеют способы, основанные на обработке целлюлозы натриевой щелочью. Щелочное облагораживание целлюлозы

производят в системе многоступенчатой отбелки, обычно сразу после хлорно-щелочной обработки. Непосредственная задача щелочного облагораживания состоит в удалении гемицеллюлоз, не только легко, но и трудно гидролизующихся (глюкоманнана, глюкуронооксиана и др.), и низкомолекулярных фракций целлюлозы, а также экстрактивных веществ и золы. Этот процесс связан с большими химическими потерями волокна, особенно при горячей щелочной обработке целлюлозы (до 25—30%). Усилить действие щелочи на целлюлозу можно, повышая температуру обработки или повышая концентрацию щелочного раствора. В соответствии с этим различают две основные разновидности щелочного облагораживания: горячий метод и холодный метод. Горячее облагораживание производится при температурах от 90 до 130°C и при относительно невысокой концентрации NaOH в растворе (чаще всего 0,5—1%). Холодное облагораживание ведут, не прибегая к искусственному нагреву массы, при температуре 15—25°C, но при высокой концентрации NaOH в растворе (примерно от 5 до 10%).

В табл. 22 приведены результаты опытов целлюлозно-бумажной лаборатории ЛТА по облагораживанию сульфитной хлорированной целлюлозы в течение 2 ч при концентрации массы 10%, которые показывают влияние температуры и концентрации NaOH в щелочном растворе на содержание альфа-целлюлозы в целлюлозе после облагораживания.

Таблица 22

Температура обработки, °C	Содержание альфа-целлюлозы в облагороженной целлюлозе, % при концентрации NaOH в растворе, %				
	0,5	3,0	6,0	9,0	12,0
20	87,4	93,0	96,4	97,6	98,0
40	87,8	92,1	96,0	97,8	98,2
60	88,1	91,5	95,5	97,6	97,7
80	88,9	90,7	94,3	97,2	97,8

Как можно видеть из приведенных данных, повышение температуры облагораживания от 20 до 80°C при низкой концентрации щелочи в растворе (0,5% NaOH) привело к повышению содержания альфа-целлюлозы в облагороженной целлюлозе с 87,4 до 88,9%. В то же время при высокой концентрации щелочи (от 3 до 12% NaOH) процесс лучше вести при нормальной температуре (20°C), так как повышение температуры приводит к снижению содержания альфа-целлюлозы. Повышение концентрации щелочи до 9—12% NaOH, как видно, дает возможность, не прибегая к подогреву массы, получать высокооблагороженные целлюлозы с содержанием до 98% и выше альфа-целлюлозы. Методом горячего

облагораживания при низких концентрациях щелочи столь высокий эффект получить невозможно; предельным для этого способа при температурах облагораживания 125—130°C можно считать содержание альфа-целлюлозы в облагороженной целлюлозе порядка 96—96,5%.

Кроме указанных двух основных методов щелочного облагораживания, некоторое применение имеет кислородно-щелочное облагораживание, являющееся разновидностью горячего способа.

3.4.3. Горячее щелочное облагораживание

Горячая щелочная обработка дает относительно малый эффект при облагораживании натронных и сульфатных целлюлоз, что вполне понятно, так как горячее облагораживание производится раствором NaOH, имеющим концентрацию не более 2%, при температурах, не превышающих 130°C, тогда как варку натронной и сульфатной целлюлозы ведут при конечных температурах 165—175°C и при концентрациях активной щелочи в растворе 4—5% NaOH. При натронной или сульфатной варке с предгидролизом, обеспечивающей не только достаточную делигнификацию, но и удаление значительной части гемицеллюлоз, горячее облагораживание не включается в схему отбелики предгидролизной целлюлозы, если нет нужды повышать содержание альфа-целлюлозы в беленой целлюлозе выше 95%. После обычной натронной или сульфатной варки горячее облагораживание, включенное в схему многоступенчатой отбелики, например, после хлорирования, при концентрациях щелочи, не превышающих 1% NaOH, может дать очень небольшое повышение содержания альфа-целлюлозы — примерно до 92—93% [41]. На рис. 121 приводим результаты опытов Н. А. Розенбергера, который подвергал горячему облагораживанию предварительно хлорированную сульфатную целлюлозу при концентрации массы 10% в течение 2 ч. Небеленая сульфатная целлюлоза имела степень провара 90 перм. ед., содержание альфа-целлюлозы (без поправки на лигнин) 90,9%, вязкость 44 мПа·с; концентрация раствора была равна 0,87% NaOH, температура обработки изменялась от 20 до 130°C. Как можно видеть, при температуре 60—70°C удалось получить содержание альфа-целлюлозы такое же, как в небеленой целлюлозе (91%), а для того, чтобы увеличить его на 1%, понадобилось вести облагораживание при температуре 120—130°C. При увеличении концентрации щелочи до 3,5% NaOH в опыте с той же целлюлозой содержание альфа-целлюлозы возросло до 92,5% при температуре 120—130°C. Однако такая концентрация щелочи при концентрации массы 10% соответствует удельному расходу $\frac{10 - 10}{1} \cdot \frac{3,5}{100} \cdot 1000 : 880 = 358$ кг NaOH на 1 т воздушно-сухой целлюлозы, что практически неприемлемо.

Вторым недостатком горячего облагораживания сульфатной целлюлозы надо признать трудность удаления из целлюлозы «структурных» пентозанов, связанных с целлюлозой химически. Как видно из рис. 121, даже повышение температуры горячей щелочной обработки до 130°C (при концентрации в растворе 0,87% NaOH) не дало возможности снизить содержание пентозанов в целлюлозе ниже 7,5% (при начальном их содержании в небеленой целлюлозе 9,8%). Для ряда производств по хими-

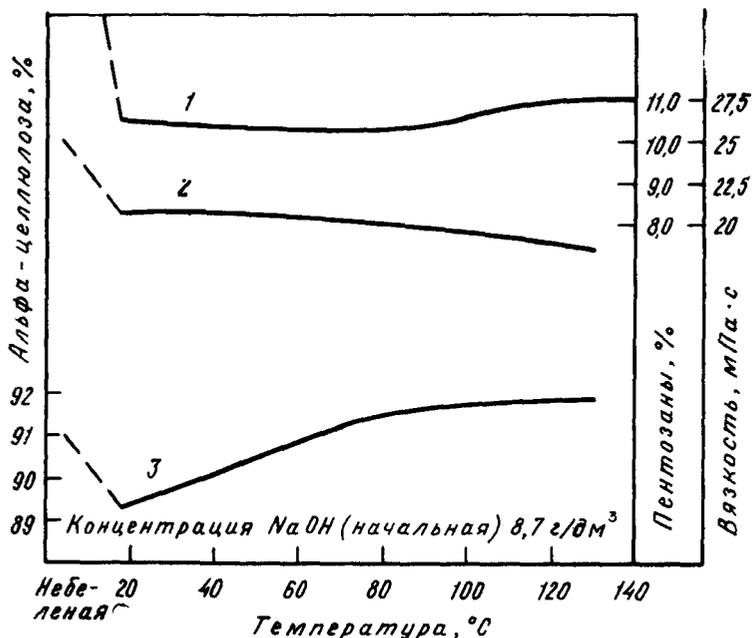


Рис. 121. Влияние температуры при горячем облагораживании сульфатной целлюлозы:

1 — на вязкость целлюлозы; 2 — на содержание пентозанов; 3 — на содержание альфа-целлюлозы

ческой переработке целлюлозы (в частности, на ацетатное волокно) такое высокое содержание пентозанов в облагороженной целлюлозе не может быть допущено.

Горячее облагораживание сульфатной (предгидролизной и обычной) целлюлозы иногда используют в схемах комбинированного холодно-горячего облагораживания, где оно играет роль активирующей обработки, служащей для восстановления реакционной способности целлюлозы, которая падает в процессе холод-

ного облагораживания (см. 3.5.5). Горячее облагораживание сульфитной целлюлозы, напротив, широко используется как самостоятельный процесс в схемах производства многих видов облагороженных целлюлоз для химической переработки, например вискозных, ацетатных, нитратных и др.

В табл. 23 показаны результаты опытов Н. Н. Неленина и В. В. Якиманского в целлюлозно-бумажной лаборатории ЛТА по горячему облагораживанию еловой сульфитной целлюлозы при концентрации массы 5% [31, с. 704]. Как видно из таблицы (см. первые три опыта), повышение температуры от 100 до 125°C при одной и той же концентрации щелочи в растворе позволяет заметно повысить содержание альфа-целлюлозы в целлюлозе после облагораживания, но в результате значительного снижения выхода облагороженной целлюлозы, т. е. увеличением

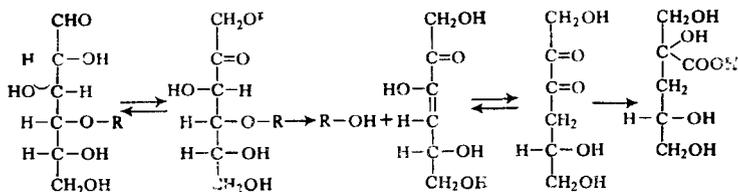
Таблица 23

Температура обработки, °С	Продолжительность, ч	Содержание альфа-целлюлозы, %, при концентрации NaOH в растворе, %			Выход облагороженной целлюлозы, %, при концентрации NaOH в растворе, %		
		0,25	0,5	1,0	0,25	0,5	1,0
100	1	92,2	93,3	94,0	84,0	81,7	81,5
110	1	93,8	94,7	95,9	75,8	75,0	72,2
125	1	95,1	96,0	96,4	—	—	—
100	2	93,2	94,1	94,6	76,9	76,9	76,8
110	2	94,4	95,5	95,7	76,7	68,5	68,9
110	3	95,0	96,1	96,0	76,0	68,2	68,4

химических потерь волокна. Повышение концентрации щелочи в 2 и 4 раза при постоянной температуре обработки также способствует увеличению содержания альфа-целлюлозы в облагороженной целлюлозе, причем в этом случае химические потери волокна возрастают незначительно. Увеличение продолжительности обработки до 2—3 ч (три последние опыта в табл. 23) при одинаковых прочих условиях приносит сравнительно небольшой прирост содержания альфа-целлюлозы, но на практике применяется: башни для горячего облагораживания обычно рассчитываются на пребывание в них массы в течение 2—3 ч; это не вызывает заметного увеличения химических потерь волокна. В целом надо признать, что повышение содержания альфа-целлюлозы при горячем облагораживании достигается ценой значительных потерь вещества технической целлюлозы: для повышения содержания альфа-целлюлозы на 1% приходится увеличивать потери на 3—5%, тем в большей степени, чем выше степень облагораживания. По своей относительной величине химические потери, как видно из

табл. 23, очень велики; например, при получении облагороженной целлюлозы с содержанием альфа-целлюлозы 96% они составляют около $\frac{1}{3}$ от массы исходной целлюлозы, а по отношению к массе облагороженной целлюлозы — 45%. Очевидно, с экономической точки зрения соглашаться на такие огромные потери для получения высокооблагороженной целлюлозы методом горячего облагораживания было бы неразумно. Поэтому практическим пределом степени облагораживания для этого метода является содержание альфа-целлюлозы не выше 93—94%.

Реакции щелочной деградации гемицеллюлоз и целлюлозы, которые происходят при горячем облагораживании, в общих чертах те же самые, что и при щелочной варке (см. 1.2.3 во втором томе «Технологии целлюлозы»), с той, однако, разницей, что они происходят при более низкой температуре (100—130°C). Например, реакция щелочного гидролиза, которая интенсивно развивается при температурах выше 150° во время варки натронной или сульфатной целлюлозы и которая ведет к разрыву β -гликозидных связей в цепевидных молекулах полисахаридов, при горячем облагораживании почти не наблюдается и соответственно не наблюдается снижения вязкости и СП целлюлозы. Практически отсутствуют реакции трансгликозидации [68, с. 1003]. Основной реакцией, которая вызывает деградацию углеводов при горячем облагораживании и ведет к большим массовым потерям вещества целлюлозы, является peeling-реакция, т. е. реакция отщепления от цепевидных молекул их конечных моносахаридов звеньев, в открытой форме содержащих редуцирующие группы. С этих групп начинается процесс многоступенчатой внутримолекулярной перегруппировки, ослабляющий β -гликозидную связь и заканчивающийся тем, что конечное звено отрывается от цепи и по месту отщепления возникает новая редуцирующая группа, с которой вновь начинается реакция отщепления следующего звена и т. д. Горячая щелочь «откусывает» от концов полисахаридных цепных молекул последовательно звено за звеном, которые в растворе превращаются главным образом в молекулы изосахариновых кислот. Время от времени по закону статистики в отдельных молекулах процесс многоступенчатой перегруппировки происходит не в сторону образования изосахариновых, а в сторону возникновения групп метасахариновых кислот в конечном звене, и тогда это звено не отщепляется, так как не происходит ослабления гликозидной связи. Такой процесс называется stopping-реакцией или реакцией торможения. В среднем считается, что на каждые 50 отщеплений приходится один случай торможения. Реакция отщепления при горячем облагораживании затрагивает не только гемицеллюлозы, но и в большой степени целлюлозу (клетчатку). Следующая схема приблизительно показывает, как происходит реакция отщепления конечного звена цепевидной молекулы целлюлозы [68, с. 1004]:



В этой схеме следует отметить передвижку первого углеродного атома с первичной спиртовой группой во второе положение, что и ведет к ослаблению и разрыву β -гликозидной связи; в оторвавшемся звене возникает энол, находящийся в равновесии с дикетоном, который трансформируется в изосахариновую кислоту. Что касается гемицеллюлоз, то эксперименты показали [68, с. 1004], что глюкоманнан менее стабилен по отношению к реакции отщепления, чем глюкан (т. е. целлюлоза), а ксилан, наоборот, более устойчив. Последним обстоятельством надо объяснять тот факт, что содержание пентозанов не только в сульфатной, но и в сульфитной целлюлозе после горячего щелочения снижается не очень значительно.

Принимая во внимание, что основные потери вещества целлюлозы вызваны реакцией отщепления конечных звеньев и не сопровождаются падением вязкости, легко понять, почему массовые потери при горячем облагораживании прямо пропорциональны медному числу целлюлозы (рис. 122). Интересно также, что констатирована полулогарифмическая зависимость между медным числом и растворимостью целлюлозы в горячей 7%-ной щелочи (рис. 123). Конечно, практически вовсе не исключено участие других реакций, кроме реакции отщепления, прежде всего реакции щелочного гидролиза, в общем процессе разрушения углеводов при горячем облагораживании. В результате разрыва цепевидных молекул в произвольных местах, как это происходит при щелочном гидролизе, возникают новые редуцирующие группы, что обуславливает рост восстановительной способности и медного числа целлюлозы. Обрывки цепей, если они переходят в раствор, подвергаются дальнейшей глубокой деградации — вплоть до образования молекул оксикислот, формальдегида и щавелевой кислоты. Некоторое значение могут иметь для гемицеллюлоз процессы набухания и коллоидного растворения их в горячей щелочи. Глубина щелочного распада органических веществ, происходящего в раствор при горячем облагораживании, определяется содержанием в них кислых (карбоксильных) групп, которые целиком нейтрализуются щелочью. Весьма примечательно, что между количеством органических веществ, переходящих в раствор, и количеством связанной с ними щелочи на практике наблюдается прямая пропорциональность (рис. 124). Из приведенного графика [68, с. 1006] можно вычислить, что 25 г растворенных органических

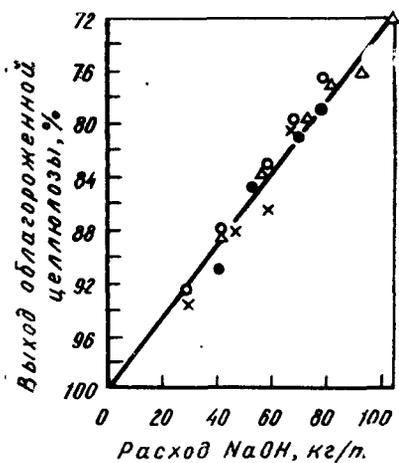
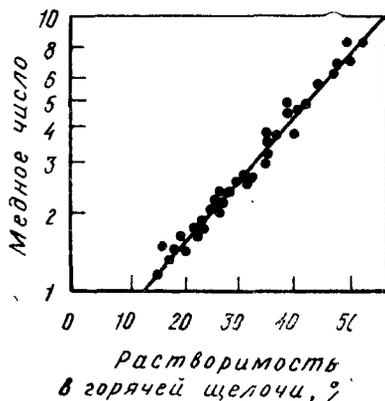
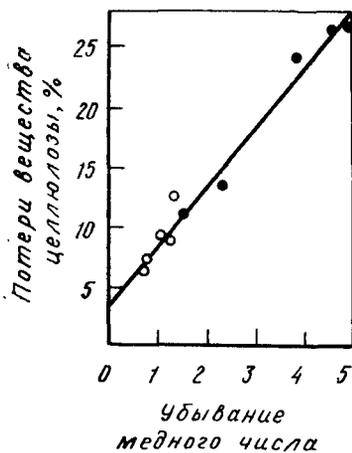


Рис. 122. Потери вещества целлюлозы при горячем облагораживании как функция убыливания медного числа:

● — после гипохлоритной обработки; ○ — при гипохлоритной обработке перед облагораживанием

Рис. 123. Зависимость между медным числом целлюлозы и растворимостью ее в горячем 7 %-ном растворе NaOH

Рис. 124. Зависимость между выходом облагороженной целлюлозы и расходом щелочи на нейтрализацию органических веществ при различной исходной концентрации щелока:

X — 1,39 г NaOH/дм³; ○ — 2,78 г/дм³; ● — 4,16 г/дм³; Δ — 5,55 г/дм³

веществ связывают 100 г NaOH, т. е. теоретический расход щелочи при горячем облагораживании составляет 25% от массы растворенных органических веществ. При щелочной варке целлюлозы теоретический расход щелочи несколько больше и составляет от 33 до 40% NaOH от массы растворенных веществ, в зависимости от глубины провара целлюлозы (см. 1.5.2 второго тома «Технологии целлюлозы»). В отличие от процесса щелочной варки, какой-либо зависимости теоретического расхода щелочи от степени облагораживания не отмечается. В пересчете на эквиваленты количество щелочи, связываемое растворенными веществами, составляет 0,62 на 100 г; это означает, что одна кислая группа

(карбоксил) содержится в $100 : 0,62 = 160$ г растворенных веществ. Если для примера принять, что химические потери при облагораживании составляют 25% от массы исходной целлюлозы, то минимально необходимый расход щелочи должен составить $25,0 \cdot 0,25 = 6,75\%$ NaOH от массы абсолютно сухой исходной целлюлозы. К этому количеству нужно добавить 2—2,5% NaOH в качестве избытка, необходимого для поддержания щелочной среды (рН 12—13) в течение всего времени обработки. Следовательно, общий расход щелочи в нашем примере должен составить около 9% NaOH от массы исходной целлюлозы или $9 : 0,75 = 12\%$ NaOH от массы абсолютно сухой облагороженной целлюлозы.

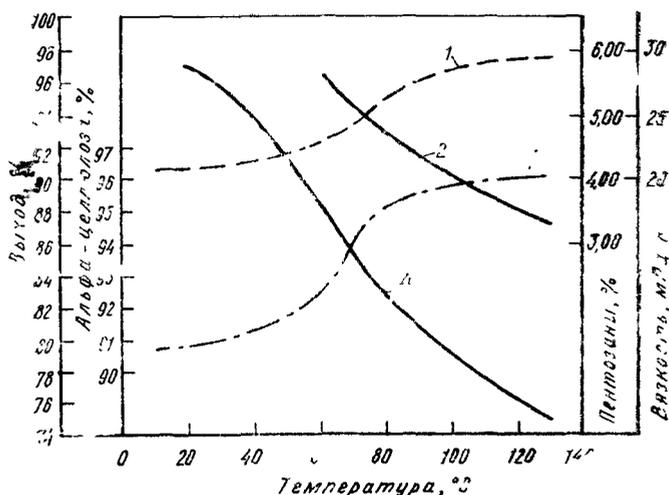


Рис 125. Влияние температуры горячего облагораживания на показатели облагороженной сульфитной целлюлозы:

1 — вязкость целлюлозы, 2 — содержание пентозанов, 3 — содержание альфа-целлюлозы; 4 — выход

Повышение концентрации массы сокращает избыток щелочи, необходимый для поддержания щелочности, и тем самым сокращает расход щелочи. Поэтому горячее облагораживание ведут при высокой концентрации массы, порядка 12—16% и даже выше, если это позволяет имеющееся оборудование. Высокая концентрация массы дает возможность сократить и удельный расход пара.

Рис. 125 показывает, по данным Н. А. Розенбергера [41], как влияет температура при горячем щелочном облагораживании сульфитной целлюлозы, подвергнутой предварительной обработке гипохлоритом (вместо хлорирования), на вязкость выход, содержание в целлюлозе альфа-целлюлозы и пентозанов. Исходная небеленая целлюлоза содержала 4,5% лигнина, 88% альфа-целлюлозы, 5,4% пентозанов и имела вязкость 44 мПа·с. Перед повышением температуры целлюлоза насыщалась раствором NaOH и затем отжималась до концентрации массы 8%. Количество щелочного раствора, оставшегося после отжатия, соответствовало расходу щелочи, равному 10,8—11,1% NaOH от массы целлюлозы. Температура щелочной обработки составляла от 20 до 130°C, продолжительность во всех случаях составляла 2 ч. Как

Таблица 24

Вид щелочи	Концентрация раствора, г NaOH/дм ³	Температура обработки, °С	Выход облагороженной целлюлозы, %	Содержание альфа-целлюлозы, %
NaOH	10	125	75,2	96,0
Na ₂ S	10	125	79,0	96,0
Na ₂ CO ₃	10	125	82,6	94,7
"	20	125	80,6	95,1
"	30	125	77,6	96,0
NaOH	10	150	73,0	96,2
Na ₂ CO ₃	10	150	77,5	95,8
Na ₂ SO ₃	20	150	87,0	93,1
Na ₃ PO ₄	10	150	81,9	94,6

видно из рис. 125, температура обработки играет решающую роль в повышении содержания альфа-целлюлозы; особенно сильно оно увеличивается на отрезке подъема температуры от 60 до 80°C; однако увеличение температуры от 100 до 130°C оказалось относительно мало эффективным.

Многие исследователи пытались уменьшить химические потери при горячем облагораживании путем полной или частичной замены гидроксида натрия натриевыми солями слабых кислот — сульфитом (Na₂SO₃), сульфидом (Na₂S), карбонатом (Na₂CO₃), триагрийфосфатом (Na₃PO₄) и др. Установлено [68, с. 1019], что применение этих щелочей в чистом виде требует или повышения температуры горячего щелочения до 150°C и выше, или увеличения расхода щелочи в 2 раза и более; в противном случае хотя и достигается сокращение химических потерь, но ценой заметного снижения содержания альфа-целлюлозы. Наи-

большой интерес имеет использование Na_2S , который, действуя как восстановитель, способен защищать углеводы от реакции отщепления [27]. В табл. 24 приведены данные, полученные Рихтером [68, с. 1019], из которых следует, что замена гидроксид натрия на сульфид позволяет сократить потери выхода облагороженной целлюлозы на 4% без снижения содержания альфа-целлюлозы. Применение карбоната более эффективно в отношении снижения потерь, но для поддержания высокого содержания альфа-целлюлозы требует или увеличения расхода щелочи (в 3 раза), или повышения температуры от 125 до 150°C, причем потери в этом случае сокращаются незначительно.

На сульфатцеллюлозных заводах вместо NaOH можно использовать для горячего облагораживания белый щелок, идущий на варку целлюлозы. Н. Н. Неленин и М. Г. Элиашберг в лаборатории кафедры целлюлозно-бумажного производства ЛТА использовали для горячего облагораживания сульфитной целлюлозы смесь $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$, а также смесь NaOH и раствора сульфитного плава от сжигания щелоков на натриевом основании [23], содержащую Na_2S и Na_2CO_3 в разных соотношениях. В обеих сериях опытов было отмечено повышение выхода облагороженной целлюлозы и сокращение химических потерь на 2—2,5%. Содержание альфа-целлюлозы в первой серии оставалось практически неизменным, во второй наблюдалось некоторое снижение (около 0,2% на каждые 20% Na_2S в составе щелочи). Дополнительная проверка [24] показала, что при применении белого щелока для облагораживания вместо NaOH потери сокращаются на 0,5—1%, причем содержание альфа-целлюлозы по сравнению с облагораживанием NaOH даже несколько возросло (на 0,7—1%), равно как и вязкость. В 1954 г. на Светогорском ЦБК были проведены заводские опыты облагораживания вискозной целлюлозы белым щелоком, причем были получены две опытные партии, полностью удовлетворяющие всем требованиям ГОСТа на 1-й сорт вискозной облагороженной целлюлозы.

При обычном процессе горячего щелочного облагораживания (с применением NaOH) зольность целлюлозы, а также смолистость существенно понижаются, что имеет большое значение при производстве растворимых целлюлоз для химической переработки — вискозных, ацетатных и др. Для дополнительного снижения смолистости применяют добавки к щелоку поверхностно-активных веществ, таких, как отечественные ОП-7, ОП-10, тринатрийфосфат (Na_3PO_4) и др. Добавка 15—20 кг Na_3PO_4 на 1 т целлюлозы снижает общую смолистость на 20—25%; кроме того, наблюдается снижение вредной смолистости.

3.4.4. Кислородно-щелочное облагораживание

Кислородно-щелочное облагораживание является частным случаем горячего облагораживания, а вместе с тем его можно квалифицировать как частный случай кислородно-ще-

лочной отбелки (КЩО) целлюлозы. Кислородно-щелочное облагораживание, также как и КЩО, было впервые предложено В. М. Никитиным и Г. Л. Акимом в 1956 г. [33].

Очевидно, что кислородно-щелочное облагораживание должно соединять в себе характерные черты горячего облагораживания и КЩО. Многолетние обстоятельные исследования Г. Л. Акима [3, 4] привели к выводу, что кислородно-щелочное облагораживание (КЩ) может заменить собой три ступени в обычной схеме отбелки вискозной целлюлозы: хлорирование (делигнификацию), горячее облагораживание и первую ступень гипохлоритной добели. В табл. 25 приведены результаты сопоставления различных схем отбелки и облагораживания осиновой вискозной целлюлозы, которые подтверждают, что по крайней мере в отношении лиственной целлюлозы этот вывод вполне справедлив.

Таблица позволяет отметить некоторые характерные особенности кислородно-щелочного облагораживания. Прежде всего это более высокий выход облагороженной целлюлозы и соответственно меньшие химические потери при КЩ по сравнению

Таблица 25

Схема отбелки и облагораживания	Расход активного хлора, % от массы волокна	Выход облагороженной целлюлозы, %	Свойства облагороженной целлюлозы					
			Содержание альфа-целлюлозы, %	Вязкость, мПа·с	Средняя СП	Содержание пентозанов, %	Содержание смолы, %	Белизна, %
Небеленая целлюлоза . .			86,7	24,3	1068	5,68	3,53	68
КЩ (кислородно-щелочное облагораживание) .	—	82,0	93,3	19,5	972	3,66	0,52	86
КЩ—Г—К	0,8	80,4	92,2	11,9	822	2,94	0,44	89
Д—Х—ГО	2,4	76,2	93,8	32,8	1203	3,37	1,78	79
Д—Х—ГО—Г—Г—К	4,5	75,3	92,6	15,8	809	2,96	1,34	90

с обычным ГО, что надо объяснять присутствием слабого окислителя — кислорода, который успеваеет окислить концевые редуцирующие группы углеводных молекул в карбоксильные еще до того, как они будут вовлечены во внутримолекулярные перегруппировки, ведущие к их отщеплению (по реакции peeling). С другой стороны, при КЩ происходит относительно большее падение вязкости целлюлозы, чем при ГО, и несколько большее падение СП, очевидно, за счет большего развития реакции щелочного гидролиза и соответственно статистической деструкции. Некоторым преимуществом является более эффективное снижение смолистости и зольности, что для вискозной целлюлозы имеет большое значение. Основные же показатели — содержание альфа-целлюлозы, пентозанов и белизна целлюлозы — остаются в обоих случаях примерно одинаковыми.

Наибольшее влияние на процесс КЩ оказывает расход и концентрация щелочи в растворе. Облагораживающее действие щелочи, т. е. повышение содержания альфа-целлюлозы и снижение содержания пентозанов, обнаруживается при концентрации щелочи 0,75—1% NaOH. Несколько меньшее значение имеют температура, давление кислорода и продолжительность обработки. Взаимосвязь между влиянием различных параметров на свойства облагороженной целлюлозы более сложна, чем при КЩО и горячем облагораживании, поскольку в одном процессе КЩ сочетаются несколько явлений: делигнификация целлюлозы под дей-

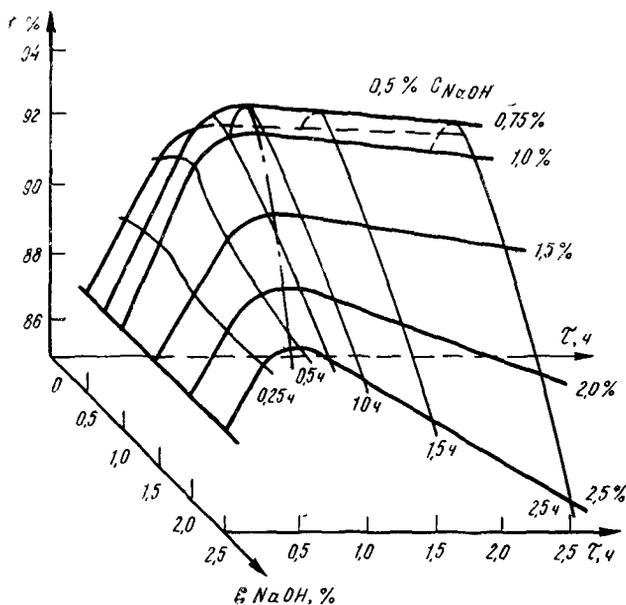


Рис 126 Зависимость содержания альфа-целлюлозы α при кислородно-щелочном облагораживании сульфитной целлюлозы от концентрации щелочи C_{NaOH} и продолжительности обработки τ

ствием горячей щелочи и кислорода, деструкция гемичеселлюлозы и целлюлозы как результат реакций отщепления, щелочного гидролиза и окисления кислородом; растворение низкомолекулярных фракций полисахаридов.

Рис. 126 представляет в трехмерных координатах зависимость содержания альфа-целлюлозы в облагороженной сульфитной целлюлозе от концентрации щелочного раствора и продолжительности обработки [3] при одинаковых условиях контакта с кислородом и одинаковой температуре. Кривые показывают максимум содержания альфа-целлюлозы для каждой концентрации щелочи, после достижения которого содержание альфа-целлюлозы не увеличивается или начинает падать при продолжении обработки.

Для большинства концентраций такие максимумы наблюдаются при продолжительности обработки 0,5—1 ч.

Содержание в целлюлозе карбонильных групп в процессе КЩ уменьшается тем быстрее, чем выше концентрация NaOH в щелочном растворе, а количество карбоксиллов сначала снижается, очевидно, за счет удаления карбоксиллсодержащих цепей, а затем увеличивается за счет окисления карбонильных групп и образования оксикислот.

Существенное влияние оказывает продолжительность действия щелочи до контакта с кислородом. В этот период происходят делигнификация и облагораживание целлюлозы, а окислительная деструкция минимальна. Увеличение продолжительности предварительной обработки массы щелочью способствует уменьшению концентрации щелочи в массе в период обработки кислородом. В результате увеличиваются вязкость и белизна целлюлозы и возрастает содержание в ней альфа-целлюлозы. Что касается температуры КЩ и давления кислорода, то следует иметь в виду, что делигнификация с практически приемлемой скоростью происходит, если температура обработки превышает 80°C, а давление кислорода составляет не менее 0,3 МПа.

В качестве оптимальных условий кислородно-щелочного облагораживания мягкой сульфитной целлюлозы из еловой и осиновой древесины Г. Л. Аким [3] рекомендует следующие параметры: концентрацию щелочи в растворе 0,75—1% NaOH при расходе щелочи 7,5—10% NaOH от массы целлюлозы (концентрация массы 10%), давление кислорода 0,5—0,6 МПа, температуру от 95 до 110°C, продолжительность обработки целлюлозы щелочью до контакта с кислородом 40—50 мин, продолжительность щелочения с кислородом 1,5—2,5 ч. Расход кислорода на окисление остаточного лигнина и целлюлозы находится в пределах 1,3—2% от массы небеленой целлюлозы, в зависимости от содержания в ней лигнина, давления кислорода и температуры. При перечисленных параметрах кислородно-щелочного облагораживания еловой и осиновой вискозной сульфитной целлюлозы достигается содержание альфа-целлюлозы в облагороженной целлюлозе 93—94%, при полной делигнификации и при белизне 83—86%, но при заметном снижении вязкости. При производстве вискозной целлюлозы снижение вязкости может оказаться полезным, а в целом, как упоминалось, КЩ может заменить стадии X—ГО—Г в обычной схеме отбелики вискозной целлюлозы.

3.4.5. Холодное щелочное облагораживание

Путем горячего облагораживания трудно получить облагороженную целлюлозу с содержанием альфа-целлюлозы более 95% и пентозанов менее 2—3% (для сульфитной целлюлозы). Для достижения более глубокого облагораживающего эффекта приходит-

ся прибегать к холодному облагораживанию целлюлозы крепкими растворами щелочи, хотя такая обработка связана с очень большими удельными расходами NaOH, которые в 5—10 раз превышают расходы щелочи при горячем облагораживании.

Для холодного облагораживания используются растворы натриевой щелочи, концентрация которых приближается к той, которая характерна для процесса мерсеризации в вискозном производстве, когда стремятся выделить в виде так называемой щелочной или алкалицеллюлозы почти 100%-ную альфа-целлюлозу. Для мерсеризации применяют растворы щелочи концентрацией 17—18% NaOH, которыми обрабатывают вискозную целлюлозу на холоду. Нерастворенная щелочная целлюлоза представляет собой аддитивное химическое соединение целлюлозы с гидроксидом натрия примерного молекулярного состава $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$ или $C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH$. Не исключается образование алкоголятов типа $C_6H_9O_4 \cdot ONa$. Отмывка щелочи водой ведет к гидролизу этих соединений, причем целлюлоза регенерируется в виде гидратцеллюлозы, имеющей структурную модификацию целлюлозы II, отличную от исходной целлюлозы I. Превращение целлюлозы I в целлюлозу II является результатом внутримицеллярного набухания целлюлозного волокна в крепких растворах щелочи, имеющих концентрацию выше 12% NaOH. При концентрации раствора ниже 12% NaOH набухание охватывает главным образом межмицеллярную область в клеточной стенке, раздвигая кристаллы целлюлозы и вызывая видимое приращение геометрических размеров волокон. Рентгенограмма целлюлозы при этом сохраняется неизменной, что считается признаком сохранения структурной модификации целлюлозы I.

Надо оговориться, что исследования последних лет внесли поправки в эти классические представления. Оказалось, что не существует резкой границы в характере набухания целлюлозы при переходе одной структурной модификации целлюлозы в другую. На самом деле этот переход начинается значительно раньше, чем при концентрации щелочи, равной 12% NaOH и уже при концентрации 5—6% NaOH в набухшей целлюлозе обнаруживается присутствие структурной модификации II. Разработаны достаточно надежные методики определения массовой доли целлюлозы II в целлюлозе после холодного облагораживания (с помощью ИК-спектрографии), и этот показатель используется для качественной характеристики холодно-облагороженной целлюлозы: чем больше содержание целлюлозы II, тем больше показатель массового набухания, меньше плотность целлюлозы в папке или отливке и, как правило, тем хуже такая целлюлоза перерабатывается в химических производствах.

При режимах холодного облагораживания, практикуемых в целлюлозном производстве, применяют растворы щелочи концентрацией ниже 12% NaOH, и молекулярная структура целлю-

лозы изменяется мало, а щелочь проникает в основном в межмикроцеллюлярные области клеточных стенок. Процесс набухания целлюлозы под действием холодной щелочи можно разделить на два периода — гидратацию и осмотическое набухание. Гидратация происходит с выделением тепла и почти не изменяет размеров волокон. Осмотическое набухание не связано с выделением тепла и представляет собой внедрение больших количеств воды в межкристаллитные промежутки, вызывающее увеличение размеров волокон главным образом в поперечном направлении к их оси (а в продольном — некоторое сокращение). Максимум объемного набухания для технических целлюлоз отвечает содержанию NaOH около 11% массовых или 12,5% объемных в водном растворе.

Одновременно с набуханием ориентированной, кристаллической части целлюлозы происходит набухание неориентированной, аморфной ее части, а также набухание гемицеллюлоз, в том числе «стойких» пентозанов. Набухание кристаллической части целлюлозы ограничено пределом, который достигается на холоду в растворе щелочи концентрацией 11—12% NaOH. В отличие от кристаллического «скелета» низкомолекулярная и неориентированная часть клетчатки и все гемицеллюлозы набухают в крепком растворе щелочи неограниченно, превращаются в коллоидное состояние геля, а затем растворяются, переходя в раствор в виде целых или разорванных цепевидных молекул. Сколько-нибудь заметной щелочной деструкции растворяющихся углеводов при этом не происходит: содержание карбонильных и карбоксильных групп в целлюлозе изменяется мало. Максимум набухания практически совпадает с максимумом растворяющего действия крепкой щелочи, т. е. наблюдается в области концентрации 11—12 массовых % NaOH. Набухание целлюлозы при одной и той же концентрации возрастает с понижением температуры. Поэтому при понижении температуры максимум набухания достигается при более низкой концентрации щелочи. Практически это дает возможность вести облагораживание, используя при низких температурах растворы щелочи более низкой концентрации. Например, эффект облагораживания оказывается одинаковым, если при 20°C пользоваться раствором концентрацией 12% NaOH, а при температуре 0°C применить раствор щелочи концентрацией 9% NaOH. Однако повышение температуры выше 15—25°C не имеет практического смысла не только потому, что это требует повышения концентрации раствора щелочи, но и потому, что это ведет к ухудшению процесса набухания. Нижний предел температуры также ограничен: вести облагораживание при 0°C в зимних условиях невозможно из-за того, что масса превращается в гелеобразное состояние.

Концентрацию массы желательно поддерживать не выше 8—10%, так как с повышением концентрации затрудняется равномерное смешение целлюлозы со щелоком. В то же время и понижать

концентрацию ниже 5% нецелесообразно, так как при этом сильно возрастает удельный расход щелочи на 1 т целлюлозы. Коллоидный процесс растворения гемицеллюлоз и низкомолекулярной фракции целлюлозы, несмотря на невысокую температуру обработки, завершается относительно быстро, даже если отсутствует перемешивание массы. Практически продолжительность обработки составляет от 30 до 60 мин.

В табл. 26 показаны результаты опытов холодного облагораживания еловой сульфитной целлюлозы, подвергнутой гипохлоритной отбелке. Обработка велась при температуре 20°C, при

Таблица 26

Целлюлоза	Выход % от исходной	Содержание %		Вязкость, мПа·с	Набухание, %	Плотность папки, г/см ³	Зольность %
		альфа-целлюлозы	пентозанов				
Исходная	100	88,9	4,86	15,7	615	0,60	0,11
Облагороженная при концентрации NaOH, %:							
4	92,9	92,1	—	18,6	750	0,46	0,16
8	88,9	95,7	2,70	20,0	1070	0,37	0,16
10	84,9	97,9	—	23,2	1497	0,33	0,17
12	83,7	98,2	2,30	21,5	1820	0,28	0,16
18	81,6	98,7	2,20	20,9	1830	0,25	0,08

концентрации массы 5%, в течение 2 ч. Данные таблицы подтверждают, что при концентрации щелочного раствора 12% NaOH достигается максимум набухания. Облагораживание при этой концентрации привело к получению облагороженной целлюлозы с содержанием 98,2% альфа-целлюлозы и 2,3% пентозанов, при величине химических потерь волокна 16,3%. Эти цифры подтверждают, что холодное облагораживание концентрированными растворами щелочи дает возможность получать облагороженную целлюлозу с высоким содержанием альфа-целлюлозы, с малым содержанием пентозанов и при меньших потерях выхода, чем при горячем облагораживании. Целлюлоза после холодного облагораживания отличается пухлостью (малая плотность папки) и высоким показателем набухания.

Рис. 127 наглядно демонстрирует влияние концентрации щелочи и температуры холодного облагораживания на содержание альфа-целлюлозы в случае, когда холодной обработке подвергалась сульфитная целлюлоза, предварительно прошедшая горячую щелочную экстракцию [68, с. 1000]. Как видно, оптималь-

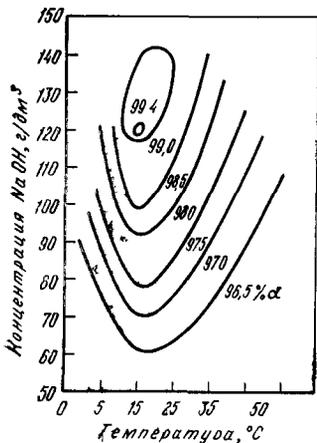


Рис. 127. Зависимость содержания альфа-целлюлозы после холодного облагораживания сульфитной целлюлозы от температуры обработки и концентрации щелочи в растворе (данные Веймана и Шерка)

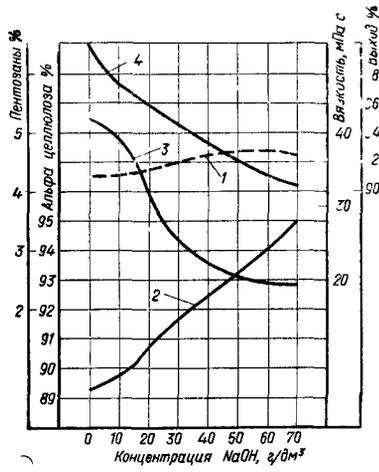
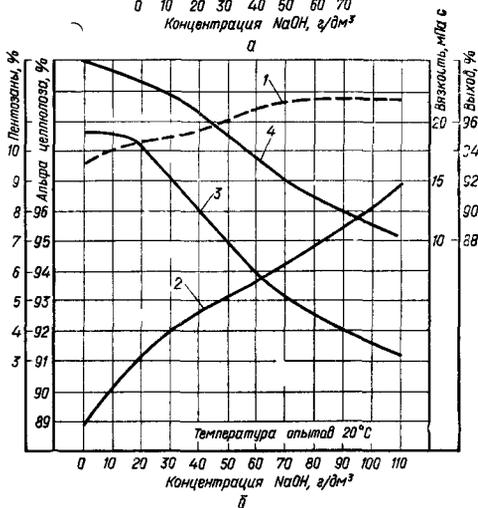


Рис. 128. Влияние концентрации щелочи при холодном облагораживании сульфитной (а) и сульфатной (б) целлюлозы

1 — на вязкость, 2 на содержание альфа-целлюлозы, 3 — содержание пентозанов, 4 — на выход целлюлозы



ной явилась температура 15°C. При этой температуре для достижения данного содержания альфа-целлюлозы требуется минимальная концентрация щелочи, что важно с экономической точки зрения. Очень интересно, что изолинии содержания альфа-целлюлозы имеют ясно обозначенную вершину при концентрации щелочи 125 г NaOH/дм³; в этой точке достигается максимальное содержание альфа-целлюлозы, равное 99,4%. Данные относятся к лабораторным опытам. В производственных условиях можно считать достижимым содержание альфа-целлюлозы порядка 97,5—98, % и пентозанов 2% (для сульфитной целлюлозы).

В поведении сульфатной целлюлозы при холодном облагораживании больших отличий от поведения сульфитной целлюлозы не отмечается. Для иллюстрации приводим две диаграммы

из работы Н. А. Розенберга (рис. 128), на которых показано влияние концентрации щелочного раствора на выход и показатели облагороженных сульфитной еловой и сульфатной сосновой целлюлоз [41]. Как можно видеть, общий ход кривых примерно одинаков. Если сравнить показатели при концентрации щелочи 70 г NaOH/дм³, можно отметить несколько большее содержание альфа-целлюлозы для сульфитной и несколько больший выход для сульфатной целлюлозы. Содержание пентозанов в сульфатной целлюлозе значительно выше, но при концентрации щелочи 110 г NaOH/дм³ его удается снизить до 3%. Вязкость целлюлозы в обоих случаях показывает некоторое повышение в процессе холодного облагораживания, но абсолютные ее значения остаются более низкими для сульфатной целлюлозы. В целом результаты, достигаемые при холодном облагораживании сульфатной целлюлозы (в отличие от горячего), можно признать вполне удовлетворительными, и по мнению многих специалистов, этот процесс можно использовать на практике для получения высокооблагороженных целлюлоз, предназначенных на химическую переработку.

Представляет большой интерес вопрос об облагораживании сульфатной предгидролизной целлюлозы, которая, по существу, уже прошла первичную облагораживающую обработку в варочном котле (см. 4.3.1 второго тома «Технологии целлюлозы»): содержание альфа-целлюлозы в хвойной небеленой предгидролизной целлюлозе составляет около 95%, пентозанов — около 5%. Горячее облагораживание предгидролизной целлюлозы практически не дает никакого эффекта в отношении повышения содержания альфа-целлюлозы и лишь несколько улучшает белизну [16, с. 138]. Напротив, холодное облагораживание оказывается достаточно эффективным и дает возможность существенно повысить содержание альфа-целлюлозы и снизить содержание пентозанов. Ниже приведены результаты опытов Г. С. Косой [16, с. 140], которая сопоставляла холодное облагораживание обычной и предгидролизной сульфатной целлюлозы при различных концентрациях щелочи. Условия опытов были следующие: концентрация массы 8%, температура 15°C, продолжительность 1 ч.

Выход и показатели качества облагороженной целлюлозы

Концентрация NaOH в растворе, %	6,0	8,0	10,0	12,0
Обычная сульфатная целлюлоза:				
выход, % от исходной целлюлозы	—	—	88,0	—
содержание альфа-целлюлозы, %	92,8	94,2	96,1	97,0
вязкость 1 %-ного раствора, мПа·с	44,9	48,0	48,4	51,0
Предгидролизная целлюлоза:				
выход, % от исходной целлюлозы	96,0	—	97,0	—
содержание альфа-целлюлозы, %	96,5	96,4	96,0	97,0
вязкость 1 %-ного раствора, мПа·с	29,2	30,4	30,9	33,2

На практике холодное облагораживание предгидролизной целлюлозы оказывается необходимым для повышения содержания альфа-целлюлозы в высших сортах кордной целлюлозы («супер-супер»). Недостатком его является заметное ухудшение реакционной способности холоднооблагороженной целлюлозы к вискозообразованию. Последующее горячее облагораживание, следующее непосредственно вслед за холодным, дает возможность улучшить реакционную способность, но последняя оказывается все же хуже, чем у целлюлозы, подвергнутой только горячему облагораживанию [16, с. 141].

Выход облагороженной сульфатной целлюлозы из исходной древесины после предгидролиза и облагораживания получается очень низким (32—34% из сосновой древесины). В связи с этим возникает вопрос — не целесообразнее ли получать облагороженную целлюлозу из обычной сульфатной целлюлозы методом холодного облагораживания без предгидролиза. В целлюлозно-бумажной лаборатории ЛТА М. П. Музыченко [22] произвел такое сопоставление, результаты которого приведены ниже.

Целлюлоза	После обычной варки	После варки с предгидролизом	
Небеленая целлюлоза:			
выход из древесины, %	44,8	37,9	37,9
содержание альфа-целлюлозы, %	10,9	94,8	94,8
Холодное облагораживание:			
концентрация NaOH в растворе, %	1)	10	—
концентрация массы, %	5	5	—
температура, °С	18	18	—
продолжительность, ч	1	1	—
Горячее облагораживание:			
концентрация NaOH в растворе, %	0,8	0,8	0,8
концентрация массы, %	5	5	5
температура, °С	110	110	110
продолжительность, ч	2	2	2
Облагороженная целлюлоза:			
выход, % от белой	88,4	97,2	94,0
содержание альфа-целлюлозы, %	97,0	97,7	94,6
выход, % от древесины	38,1	35,8	34,6
выход альфа-целлюлозы, % от древесины	37,1	34,9	32,8

Путем обычной сульфатной варки и варки с водным предгидролизом были получены два образца целлюлозы одинаковой степени провара (96—98 перм. ед.), которые отбеливались по схеме X—Ш—Г и подвергались горячему или комбинированному холодно-горячему облагораживанию. Нетрудно видеть, что выходы облагороженной целлюлозы и альфа-целлюлозы, % от древесины, получаются значительно (на 2—2,5%) больше для обычной целлюлозы по сравнению с предгидролизной. Таким образом, с экономической точки зрения не подлежит сомнению, что по крайней мере холодно-горячий способ облагораживания целесообразно приме-

нять к сульфатной целлюлозе обычной варки (без предгидролиза). Правда, необходимо считаться с тем, что перерабатываться на вискозной фабрике такая целлюлоза будет несколько труднее, чем облагороженная целлюлоза, полученная варкой с предгидролизом.

Лиственная целлюлоза, и сульфитная и сульфатная, после обычной или предгидролизной варки может подвергаться холодному или холодно-горячему щелочному облагораживанию без каких-либо затруднений [17, с. 299]. Однако необходимо учитывать, что высокое содержание пентозанов в лиственной целлюлозе предопределяет более высокие химические потери при облагораживании и более низкое содержание альфа-целлюлозы по сравнению с облагороженной целлюлозой из древесины хвойных пород. Практически считается целесообразным получать из сульфитной лиственной целлюлозы облагороженную целлюлозу, содержащую не более 92% альфа-целлюлозы [17, с. 304], что достижимо при обычном горячем облагораживании. В тех случаях, когда необходимо иметь содержание альфа-целлюлозы порядка 96—98% (например, при производстве ацетатной целлюлозы), приходится применять холодное или, лучше, комбинированное холодно-горячее облагораживание. Н. П. Старостенко с сотрудниками [44] разработала режим получения высокооблагороженной сульфитной целлюлозы из березовой древесины с холодно-горячим облагораживанием после многоступенчатой отбелки. Ниже приведены показатели полученных облагороженных целлюлоз (горячее облагораживание — температура 135°C, концентрация 1% NaOH, продолжительность 2 ч; холодно-горячее — температура 18°C, концентрация 10% NaOH, продолжительность 80 мин + горячее).

Облагораживание	Горячее	Холодно-горячее
Выход из древесины, %	39,8	34,0
Содержание, %		
альфа-целлюлозы	95,6	98,4
пентозанов	2,56	2,22
смолы	0,10	0,11
зола	0,4	0,03
Вязкость 1 %-ного раствора, МПа·с	38	48
Средняя СП	94	1058
Показатель пригодности	8,6	6,2

Заслуживает внимания, что холодно-горячее облагораживание позволило получить целлюлозу с более высоким выходом из древесины при гораздо более высоком содержании альфа-целлюлозы, чем простое горячее.

Следует заметить, что при получении высокооблагороженных целлюлоз методом холодного облагораживания обязательной предварительной операцией перед отбелкой является удаление

из массы мелкого волокна в количестве 3—5% для хвойных и 10—12% для лиственных целлюлоз. Мелочь содержит много смолы, а содержание в ней альфа-целлюлозы и высокомолекулярных фракций всегда ниже, чем в длинном волокне. Конечно, удаление мелочи понижает выход облагороженной целлюлозы, но на это приходится соглашаться для улучшения качества облагороженной целлюлозы.

Удельный расход щелочи на 1 т целлюлозы при холодном облагораживании очень велик. Например, если химические потери составляют 12%, концентрация щелочи 10% NaOH и концентрация массы 9%, то на 1 т воздушно-сухой облагороженной целлюлозы нужно расходовать

$$\frac{100 - 9}{9} \cdot 1000 \cdot \frac{10}{100} \cdot \frac{100}{100 - 12} \cdot 0,88 = 1010 \text{ кг NaOH}$$

Эту щелочь нужно прежде всего в максимальной степени отмыть от набухшей массы, что представляет собой грудную задачу. Процесс промывки ведут ступенчато, по принципу вытеснения крепких щелоков обратными растворами постепенно понижающейся концентрации. Задача промывки несколько упрощается при холодно-горячем методе облагораживания, когда в промытой массе после холодного облагораживания оставляют некоторое количество щелочи (2—4% NaOH), нужное для проведения горячего облагораживания. Отмытый крепкий раствор щелочи возвращать непосредственно на холодное облагораживание нецелесообразно, так как он содержит значительное количество растворенных гемицеллюлоз, присутствие которых при повторном использовании щелока значительно снижает содержание альфа-целлюлозы в холодно-облагороженной целлюлозе (рис. 129). На сульфатцеллюлозных заводах, в особенности если для холодного облагораживания используется белый щелок, имеется возможность направить отработанный щелок после облагораживания на варку целлюлозы. В вискозном производстве для освобождения отработанных щелоков после мерсеризации от гемицеллюлоз применяют диализ через полупроницаемые мембраны, однако при этом происходит сильное разбавление щелоков и для повторного использования их приходится выпаривать, затрачивая большое количество пара. По-видимому, все же можно считать допустимым частичный возврат (30—40% общего количества) отработанного щелока для повторного использования, в особенности если применить специальную его обработку (например, нагрев до 160—170°C) для разрушения растворенных гемицеллюлоз.

Использование для холодного облагораживания белого варочного щелока, так же как и при горячем облагораживании, на сульфатцеллюлозном заводе вполне возможно. Однако разработки ВНПОбумпрома показали, что присутствие Na_2S в щелоке при холодном облагораживании хотя и не

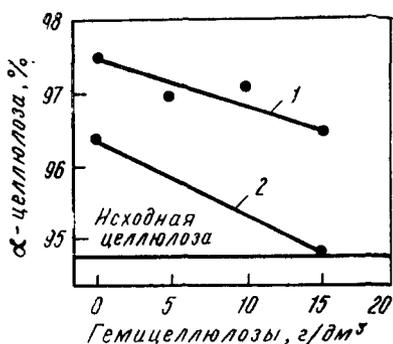


Рис. 129. Влияние содержания гемичеселлюлозы в щелочном растворе на содержание альфа-целлюлозы в холодно-облагороженной целлюлозе (при 25 °С):

1 — концентрация раствора 100 г NaOH/дм³; 2 — концентрация раствора 80 г NaOH/дм³

лозном папки. На этом основании вали применять белый щелок для целлюлозы [40].

влияет на содержание альфа-целлюлозы, но вызывает дополнительную деструкцию целлюлозы и снижает ее вязкость [9]. Кроме того, было констатировано более заметное превращение целлюлозы I в целлюлозу II, что способствует увеличению набухания и снижению плотности целлюлозы

работники ВНПОбумпрома не рекомендуют

облагораживания предгидролизной кордной

3.4.6. Использование отработанных щелоков от облагораживания

Отработанный щелок от горячего облагораживания после промывки облагороженной целлюлозы на барабанных фильтрах имеет невысокую концентрацию общей щелочи: если во время горячего облагораживания в башне она составляет 8—12 г NaOH в 1 дм³, то при промывке за счет разбавления горячей водой она уменьшается до 5—7 г NaOH в 1 дм³. Из общего количества щелочи 15—20% составляет свободная щелочь, а остальная часть связана с кислыми продуктами деградации полисахаридов и в небольшой степени с хлорлигнином. Общее представление о составе сухого остатка щелока легко составить из простого расчета. Допустим, что горячее облагораживание хлорированной сульфитной целлюлозы производится с расходом 10% NaOH от массы целлюлозы, при концентрации массы 12% в хлорированной целлюлозе остается 0,5% хлора, а при облагораживании в раствор переходят 22% органических веществ, из которых на долю лигнина приходится 0,5%. Тогда на 1 т абсолютно сухой облагороженной целлюлозы на облагораживание поступит $1000 \cdot (100 - 22) \cdot 100 = 1280$ кг волокна, потери при облагораживании составят $1280 - 1000 = 280$ кг органических веществ, из которых лигнина $280 \cdot 0,5 : 22 = 6$ кг. Щелочи на облагораживание будет задано $1280 \cdot 10 : 100 = 128$ кг NaOH, из них свяжется с хлором в виде NaCl $1280 \cdot 0,5 : 100 \times 40 : 35 = 7$ кг и останется в свободном и связанном виде $128 - 7 = 121$ кг. Получим состав сухого остатка щелока, приведенный ниже (в числителе — кг/т а. с. облагороженной целлюлозы, в знаменателе — %).

Таким образом, в отработанном щелоке заключено около 400 кг сухих веществ на 1 т абсолютно сухой облагороженной целлюло-

Минеральная часть:	
NaCl	7/1,7
NaOH	121/29,8
Итого	128/31,5
Органическая часть:	
лигнин	6/1,5
продукты разрушения углеводов	260/63,6
экстрактивные вещества	14/3,4
Итого	280/68,5
Всего	408/100,0

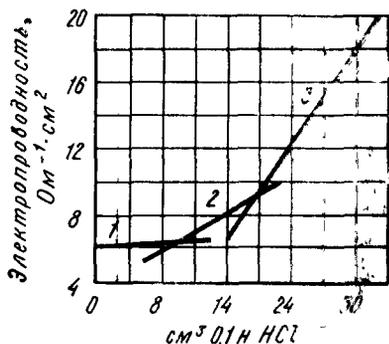
зы, из коих около $\frac{2}{3}$ органических и около $\frac{1}{3}$ минеральных (в виде NaCl, связанного и свободного NaOH). Ни с экономической, ни с экологической точек зрения спуск таких огромных количеств органических и минеральных загрязнений в стоки не может допускаться. Однако положение таково, что отработанные щелоки от горячего облагораживания до сих пор не нашли себе квалифицированного использования и на многих предприятиях спускаются в общий сток без какой-либо обработки.

Среди продуктов щелочной деградации полисахаридов, как упоминалось выше, при горячем облагораживании образуются в основном различные оксикислоты. В работах Ф. Козмала [13, 58], С. А. Сапотницкого и О. И. Игнатьевой [42] и других исследователей аналитически доказано присутствие в щелоках от горячего облагораживания следующих оксикислот: α -D-изосахариновой, β -D-изосахариновой, α -D-глюкоизосахариновой, D, L-C₅-изосахариновой (диокси-три-пентоновой), α -D-глюкометасахариновой, α -D-галактометасахариновой, α , β -D-метасахариновой, D, L-молочной, лактил-молочной, гликолевой. Соотношение количеств этих кислот непостоянно и может широко изменяться в зависимости от условий облагораживания. Кроме оксикислот, в щелоке от облагораживания содержатся предельные органические и летучие кислоты, в том числе пропионовая, уксусная и в особенности муравьиная. Характерный запах, присущий щелоку от горячего облагораживания, объясняется присутствием летучих альдегидов, в том числе метилглиоксаля, глицерала, дигидроксиацетала.

В связи с переводом отечественных сульфитцеллюлозных заводов на варку целлюлозы с кислотой на натриевом основании, кафедра целлюлозно-бумажного производства ЛТА проводила работы по выяснению возможности использования щелоков от облагораживания, содержащих большие количества натриевой щелочи, для приготовления сульфитной варочной кислоты. П. А. Демченков [25] в лаборатории кафедры показал, что содержащиеся в щелоках хлорлигнин, молочная, щавелевая и смоляные кислоты не вызывают заметного разложения бисульфита во время варки и оказывают незначительное влияние на свойства получаемой целлюлозы. Но присутствие муравьиной кислоты, как это ранее было доказано Хэггундом и Стокманом, представляет собой большую опасность. А. Д. Бувевская [26] провела несколько серий лабораторных варок вискозной целлюлозы, из которых вы-

Рис 130. Кривая кондуктометрического титрования пробы щелока от горячего облагораживания (при 95 °С) сульфитной хлорированной целлюлозы:

1 — слабые органические кислоты; 2 — сильные органические кислоты, 3 — HCl



яснилось, что максимальным количеством отработанной щелочи, которое может быть без осложнений введено в состав основания варочной кислоты, является примерно 50%. Если принять во внимание, что на 1 т воздушно-сухой целлюлозы для варки необходимо примерно 50—60 кг NaOH , то 50% этой потребности легко можно удовлетворить за счет отработанной щелочи, имеющейся в щелоках от облагораживания. Т. А. Погожева [39] в лаборатории кафедры подтвердила, что отрицательное влияние на результаты варки вязкозной целлюлозы оказывает наличие в щелоках от облагораживания летучих кислот (около 4 г/дм³), в особенности муравьиной. С целью уменьшить содержание летучих кислот щелок продували паром и после 24 ч продувки удалось полностью от них избавиться. Добавка продутого щелока к варочной кислоте не вызывала осложнений при варке.

Часть щелочи, которая реагирует с SO_2 при приготовлении варочной кислоты, была названа реакционноспособной [26]. Очевидно, она связана с относительно слабыми органическими кислотами, константа диссоциации которых меньше, чем у сернистой кислоты. Рис. 130 показывает кривые кондуктометрического титрования щелока от облагораживания [64]. Ясно видны два отрезка: участок 1 соответствует титрованию реакционноспособной щелочи и участок 2 — титрованию щелочи, связанной с группой более сильных органических кислот; эта часть щелочи, так же как и щелочь, связанная с неорганическими веществами (NaCl и т. п.), не реагирует с сернистой кислотой и поэтому не может быть использована как основание варочной кислоты. Муравьиная кислота, очевидно, относится ко второй группе — более сильных кислот.

Успешной оказалась попытка окислить муравьиную кислоту, содержащуюся в щелоке от облагораживания в виде формиата, с помощью обработки газообразным кислородом, однако для этого потребовалось применить давление в 1 МПа, а температуру поднять до 120°C. После обработки содержание реакционноспособной щелочи увеличилось в 1,5 раза (с 4 до 6 г Na_2O в 1 дм³), и использование такого щелока для приготовления варочной кислоты не вызвало ухудшения результатов варки [39]. Поэтому воз-

можно без осложнений использовать для приготовления варочной кислоты отработанный щелок после кислородно-щелочного облагораживания. Как ясно из изложенного, приготовление варочной кислоты для варки сульфитной целлюлозы позволяет использовать не всю, а только реакционноспособную щелочь, составляющую 40—60% от общего ее количества в щелоке от облагораживания. Для более полного использования щелочи возможно применение методов ионообмена и электролиза.

В ползуаводских условиях К. Н. Малышкин [21] провел опыт извлечения ионов натрия из щелока от горячего облагораживания с помощью сульфоугля, загруженного в катионообменную колонку. Перед пропуском через колонку щелок фильтровали через бязевый и песочный фильтры для освобождения от мелкого волокна. После насыщения катионита ионы натрия отмывали крепким водным раствором сернистой кислоты. При содержании в растворе 10—14% SO_2 удавалось регенерировать около 50% натрия, а при использовании раствора крепостью 16—18% SO_2 — до 75—80% натрия. Анализы показали, что содержание NaOH в щелоке перед колонкой составляло 0,4—0,5 г/дм³, после колонки — 0,01—0,02 г/дм³; иными словами, степень улавливания ионов натрия была порядка 96—98%. После 3—4 циклов регенерации приходилось промывать колонку соляной кислоты от посторонних катионов — кальция, магния, железа и др., но в остальных опытах прошли успешно, а контрольные варки с кислотой на регенерированном натриевом основании дали нормальную вискозную целлюлозу. Ионообменный метод регенерации натрия из щелоков от горячего облагораживания несомненно перспективен.

Электролизный метод подробно исследовался в целлюлозно-бумажной лаборатории ЛТА Б. Н. Филатовым и В. В. Соколовой [43]. На Светогорском ЦБК была сооружена ползуаводская установка производительностью 24 м³ щелока в сутки, основной частью которой был электролизатор, состоящий из двух титановых платинированных электродов размером 40×40 см, между которыми заключены 400 камер, образованных ионоселективными мембранами типа МК-40 и МА-40. Опыты проводились с производственным щелоком от горячего облагораживания, содержащим в среднем 7 г/дм³ сухого остатка и 1,9 г/дм³ щелочи в ед. Na_2O , из коих 50% составляла реакционноспособная щелочь. В табл. 27 приведены некоторые результаты опытов по регенерации натрия из щелоков от облагораживания на ползуаводской установке, проведенных при плотности тока 60 А/м².

Как видно, при работе электролизатора с проектной производительностью (см. последнюю колонку) степень регенерации натрия из щелока составила 87%, а удельный расход электроэнергии был равен 1,8 кВт·ч/кг Na, что можно считать приемлемым. В процессе лабораторных и ползуаводских опытов обнаружилось

некоторые затруднения, в частности забивание мембран органическими и минеральными осадками, которые могут осложнить эксплуатацию промышленных электродиализных установок.

Следует упомянуть предложения направлять щелок от горячего облагораживания на биохимическую переработку. Восстановительная способность, которую обнаруживает этот щелок после гидролиза минеральными кислотами, говорит о том, что часть органических веществ в нем сохраняет характер поли- и олигосахаридов. Хостомски [57] провел опыт ферментативного использования сахаринových кислот щелока от горячего облагораживания при условии их предварительного декатионирования. При аэробном выращивании дрожжей вида *Candida* наблюдалось накопление биомассы за счет оксикислот, в частности масляной кислоты. С. А. Сапотницкий и О. И. Игнатьева [42] показали, что щелок от облагораживания можно биологически перерабатывать на кормовые дрожжи совместно с сульфитными щелоками. При этом удается утилизировать половину всех органических кислот и оксикислот щелока от облагораживания с выходом дрожжей 20—25% или в пересчете 4 кг дрожжей на 1 м³ щелока.

Таблица 27

Расход, дм ³ /ч		Напряже- ние тока, В	Концентрация натрия, г Na/дм ³		Степень регенера- ции на г- раи, %	Расход эл. энер- гии, кВт·ч/кг	Выход по току, %
диализата	католита		в диализа- те	в католите			
120	12	212	0,02	9,5	98,9	17,8	6,9
400	38	188	0,07	9,8	93,0	4,8	22,6
700	65	170	0,11	9,8	90,0	2,7	36,7
1000	93	163	0,13	9,1	87,0	1,8	51,3

Кроме использования отработанной щелочи в качестве натриевого основания сульфитной варочной кислоты, можно, регулируя количество вводимого в щелок SO₂, ограничиваться получением бисульфитного или нейтрально-сульфитного варочного раствора для бисульфитной или, соответственно, нейтрально-сульфитной варки целлюлозы. На эту возможность указал Рюдхольм, и она вполне реальна, так как в этом случае отпадают затруднения с разложением бисульфита, приводящие к неприятным последствиям при сульфитной варке. Из других возможностей можно упомянуть о направлении щелоков от облагораживания в цикл регенерации щелоков сульфатцеллюлозного завода, если в составе комбинации таковой имеется. Но это может вызвать усиление коррозии из-за накопления в системе регенерации хлорида натрия, а кроме того, требуется предварительное упаривание щелоков от облагораживания, что связано с расходом большого количества пара, так как концентрация сухого остатка в них после промывки облагороженной целлюлозы на фильтрах невелика.

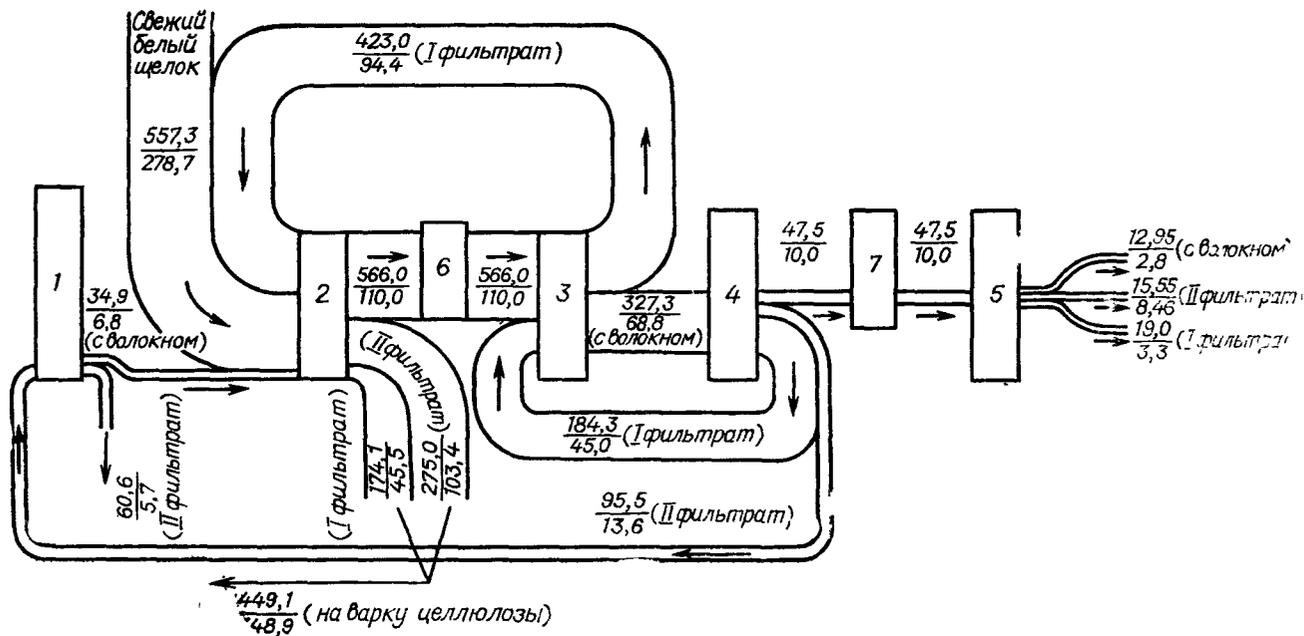


Рис. 131. Баланс щелочи, кг NaOH на 1 т воздушно-сухой облагороженной целлюлозы, при комбинированном холод-но-горячем облагораживании обычной сульфатной целлюлозы (в числителе — кг NaOH, в знаменателе — концентрация растворов, кг NaOH/м³):

1—5 — двухзонные вакуум-фильтры, 6 — башня холодного облагораживания, 7 — башня горячего облагораживания

Вопрос об использовании щелоков от холодного облагораживания и регенерации из них щелочи уже затрагивался ранее. Дополнительно на рис. 131 приводим графический баланс щелочи в кг NaOH на 1 т воздушно-сухой облагороженной целлюлозы, составленный М. П. Музыченко [22] для случая холодного горячего облагораживания обычной сульфатной целлюлозы. Приняты следующие параметры процесса: все промывки ведутся на двухзонных вакуум-фильтрах, в том числе после холодного облагораживания — в две ступени; введение крепкого раствора щелочи в массу производится на двух последовательных вакуум-фильтрах, на которые направляется крепкий фильтрат после холодного облагораживания и добавляется свежий раствор щелочи в виде белого щелока; холодное облагораживание осуществляется 10%-ным раствором NaOH; промывка после облагораживания ведется до концентрации остаточной щелочи в растворе 0,85% NaOH, после чего масса подвигается горячему облагораживанию.

Как видно из рис. 131, расход свежей щелочи по балансу составил 557 кг NaOH на 1 т воздушно-сухой облагороженной целлюлозы. На варку целлюлозы направляются фильтраты из первой и второй зон вакуум-фильтра 2, содержащие в сумме 449 кг NaOH и имеющие среднюю концентрацию 69,5 кг NaOH в 1 м³, что полностью удовлетворяет потребность варочного отдела в белом щелоке. Фильтрат вакуум-фильтра 1, содержащий 60,6 кг NaOH на 1 т целлюлозы, можно направить на щелочение массы после хлорирования, а слабые фильтраты с последнего вакуум-фильтра 5, содержащие в сумме 34 кг NaOH/т, использовать вместо горячей воды для промывки целлюлозы в промывном отделе. Тогда безвозвратные потери щелочи с промытой массой с фильтра 5, ограничатся цифрой 13 г NaOH на 1 т облагороженной целлюлозы, что можно считать вполне приемлемым.

В приведенном примерном балансе (см. рис. 131) сделано допущение, что на холодное облагораживание может быть повторно возвращено 43% щелочи от общего ее количества, поступающего на смешение с волокном. С этим фильтратом будет возвращаться и попадать в башню холодного облагораживания значительное количество гемицеллюлоз, перешедших в раствор при обработке. Присутствие растворенных в щелоке гемицеллюлоз, как указывалось в 3.5.5, ухудшает результат процесса. При этом снижается содержание альфа-целлюлозы в холодно-облагороженной целлюлозе, повышается содержание пентозанов, но снижаются химические потери и показатель набухаемости и возрастает плотность папки (что имеет значение при выработке кордной высокопрочной целлюлозы).

Применение отработанных щелоков от холодного облагораживания для сульфатной варки целлюлозы с предгидролизом, как было показано Г. С. Косой [14], несколько ухудшает качество предгидролизной целлюлозы.

Образец целлюлозы	1-й	2-й	3-й	4-й
Небеленая целлюлоза:				
выход из древесины, %	35,1	35,1	35,9	35,9
степень провара, перм. ед.	94	94	92	92
содержание альфа-целлюлозы, %	95,9	95,9	95,0	95,0
вязкость 1 %-ного раствора, мПа·с	39,0	39,0	39,0	39,5
содержание гемицеллюлоз, %:				
ксилана	2,33	2,33	3,33	3,33
маннана	0,88	0,88	1,08	1,8
Облагороженная целлюлоза:				
содержание альфа-целлюлозы, %	96,4	96,2	95,9	95,9
вязкость 1 %-ного раствора, мПа·с	18,3	18,9	19,0	18,8
содержание гемицеллюлоз, %:				
ксилана	0,47	0,70	0,60	0,86
маннана	0,65	0,74	0,70	—

Примечание: Образцы 1-й и 3-й — насыщение массы производилось белым щелоком; образцы 2-й и 4-й — насыщение смесью белого щелока и оборотного; образцы 1-й и 2-й — варка с чистым белым щелоком; образцы 3-й и 4-й — варка на оборотном белом щелоке после холодного облагораживания, содержащем 2% гемицеллюлоз (от массы древесины).

Ухудшение качества небеленой целлюлозы выражается в уменьшении содержания альфа-целлюлозы (на 0,9%) и в увеличении содержания гемицеллюлоз в предгидролизной целлюлозе. Чтобы этого избежать, Г. С. Косая и И. А. Христюк [15] предложили подвергать термобработке при температуре около 170°C белый щелок, направляемый на варку целлюлозы после холодного облагораживания. При этом гемицеллюлозы деструктурируются до оксикислот, которые не оказывают влияния на качество предгидролизной целлюлозы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ И РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аким Г. Л. Современные достижения и тенденции развития технологии отбелки целлюлозы//Бумажная промышленность. — 1975. — Т. 50. — № 11. — С. 5—9.
2. Аким Г. Л. Применение кислорода в целлюлозно-бумажной промышленности//Бумажная промышленность. — 1977. — № 4. — С. 19—21.
3. Аким Г. Л. Кислородно-щелочная отбелка целлюлозы: Автореф. дис. ... Д-ра техн. наук/ЛТА им. С. М. Кирова. — Л., 1977. — 52 с.
4. Аким Г. Л. Кислородно-щелочная отбелка: За и против//Бумажная промышленность. — 1978. — № 1. — С. 16—19.
5. Вишневецкая Н. С. Отбелка и облагораживание целлюлозы: Пособие к лабораторному практикуму. — Л.: ЛТА им. С. М. Кирова, 1975. — 56 с.
6. Вълчева Е., Велева С., Вълчев В. Термодинамика на хемосорбционния стадий при хипохлоритно обработване на целулоза//Целулоза и хартия. — 1973. — Т. 4. — № 2. — С. 8—12.
7. Добрышин К. Д. Новые отбеливающие вещества. — М.: Лесная промышленность, 1968. — 153 с.
8. Заплатин В. П. Отбелка целлюлозы при высокой концентрации массы (20—40 %) в газовой фазе: Доклад по результатам законченной НИР/Укр-НПОбумпром. — Киев, 1986. — 136 с.
9. Зарудская О. Л. Исследование процесса холодного облагораживания сульфатной предгидролизной целлюлозы: Автореф. дис. ... канд. техн. наук/ЛТИ ЦБП. — Л., 1980. — 19 с.

10. *Каверзнева Е. Д., Иванов В. И., Салова А. С.* Химические превращения целлюлозы в процессе обработки гипохлоритом//Бумажная промышленность. — 1953. — № 7. — С. 6—11.

11. *Калинин Н. Н.* Интенсификация процессов обработки высококонцентрированной целлюлозной массы жидкими реагентами: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук/ЛТА им. С. М. Кирова. — Л., 1988.

12. *Козлов М. П.* Хлориты и их применение при обработке хлопчатобумажных тканей//Текстильная промышленность. — 1945. — № 4. — С. 110—115.

13. *Козмал Ф.* Сопrotивляемость целлюлозы щелочам как теоретическая основа горячего облагораживания: Дис. ... д-ра техн. наук. — Братислава, 1966. — 413 с.

14. *Косая Г. С., Кошелева В. Д.* О сульфатной варке целлюлозы щелоком после холодного облагораживания//Бумажная промышленность. — 1972. — Т. 47. — № 6. — С. 3—4.

15. *Косая Г. С., Кошелева В. Д.* Снижение вредного влияния гемицеллюлоз при производстве сульфатной облагороженной целлюлозы//Бумажная промышленность. — 1975. — № 4. — С. 13—15.

16. *Косая Г. С.* Производство сульфатной вискозной целлюлозы. — М.: Лесная промышленность, 1966. — 182 с.

17. *Коссой А. С.* Использование лиственной древесины в целлюлозно-бумажной промышленности. — М.: Лесная промышленность, 1967. — 316 с.

18. *Ласкеева Т. П.* Совершенствование отбелки сульфатной целлюлозы для бумаги с целью повышения ее качества и уменьшения токсичности сточных вод: Автореф. дис. ... канд. техн. наук/ЛТИ ЦБП. — Л., 1987. — 17 с.

19. *Максимов В. Ф.* Изучение окрашивающих веществ сульфатной целлюлозы//Труды Ленинградского технологического института ЦБП. — 1949. — Вып. 1. — С. 49—60.

20. *Макрокинетика* хлорирования целлюлозной массы/Л. Д. Шохор, А. А. Барам, В. Б. Коган и др.//Бумажная промышленность. — 1980. — Т. 55. — № 11. — С. 15—17.

21. *Малышкин К. Н.* Варка вискозной целлюлозы на кислоте с натриевым основанием, регенерированным из щелока от облагораживания//Варка сульфитной целлюлозы с растворимыми основаниями. — М.: ЦИНТИ бумажной и деревообрабатывающей промышленности, 1961. — С. 96—99.

22. *Музыченко М. П.* Холодно-щелочной метод облагораживания сульфатной целлюлозы//Бумажная промышленность. — 1966. — Т. 41. — № 1. — С. 3—5.

23. *Непенин Н. Н., Элиашберг М. Г.* Сульфитная варка на натриевом основании//Материалы ЦНИИБ. — 1947. — Вып. 34—35. — С. 63—76.

24. *Непенин Ю. Н., Буевская А. Д.* Применение белого сульфатного щелока для облагораживания вискозной целлюлозы//Труды ЛТА им. С. М. Кирова. — 1958. — № 80. — Ч. 11. — С. 19—28.

25. *Непенин Ю. Н., Демченков П. А.* Влияние отдельных компонентов щелока от горячего облагораживания целлюлозы на процесс сульфитной варки//Известия вузов: Лесной журнал. — 1961. — № 6. — С. 129—132.

26. *Непенин Ю. Н., Буевская А. Д.* Исследование состава отработанных щелоков от горячего облагораживания целлюлозы//Известия вузов: Лесной журнал. — 1965. — № 5. — С. 127—132.

27. *Непенин Ю. Н., Пазухина Г. А.* Поведение углеводных компонентов древесины в процессе щелочной варки с добавками восстановителей//Cellulose Chemistry and Technology. — 1967. — Vol. — 1. — № 1. — P. 85—111.

28. *Непенин Н. Н., Якиманский В. В.* Отбелка сульфитной целлюлозы элементарным хлором//Материалы ЦНИИБ. — 1937. — Вып. 22. — С. 80—125.

29. *Непенин Ю. Н.* Технология целлюлозы. Т. II: Производство сульфатной целлюлозы. — М.: Гослесбумиздат, 1963. — 936 с.

30. *Непенин Ю. Н., Бирбровер Н. М.* Отбелка сульфатной березовой целлюлозы для бумажного производства//Cellulose Chemistry and Technology. — 1970. — Vol. 4. — № 2. — P. 227—241.

31. *Непенин Н. Н.* Технология целлюлозы. Т. I: Производство сульфитной целлюлозы. — М.—Л.: Гослесбумиздат, 1956. — 748 с.

32. *Иепенин Ю. Н., Вишневецкая Н. С., Филатов Б. Н.* Отбелка и облагораживание целлюлозы: Лекции.—Л.: ЛТА им. С. М. Кирова, 1987.—52 с.
33. *Никитин В. М., Аким Г. Л.* Отбелка и облагораживание технической целлюлозы кислородом и щелочью//Бумажная промышленность.—1960—Т. 35.—№ 12.—С. 5—7.
34. *Облагораживание целлюлозы: Сборник статей/М. А. Шателен, С. А. Давидович, В. Н. Цвибель и др.*—Л.: ОНТС, 1931.—182 с.
35. *О природе остаточного лигнина/В. И. Захаров, А. К. Иванов, М. А. Лазарева и др.*//Химия древесины.—1989.—№ 2.—С. 109—111.
36. *Отбелка целлюлозы: Монография ТАППИ № 27/Под ред. У. Г. Респсона.—М.: Лесная промышленность, 1968.—284 с.*
37. *Перминов Е. Д., Ласкеева Т. П.* Делигнификация несульфатной целлюлозы перекисью водорода вместо хлорирования//Бумажная промышленность.—1982.—№ 10.—С. 11—13.
38. *Перминова М. И., Брегадзе Т. Б., Лугвищиз Т. П. и др.* Отбелка целлюлозы трихлоризоциануровой кислотой//Бумажная промышленность.—1987.—№ 12.—С. 10—11.
39. *Погожева Т. А.* Использование отработанных щелоков от горячего облагораживания для приготовления сульфитной варочной кислоты: Автореф. дис. ... канд. техн. наук/ЛТА им. С. М. Кирова.—Л., 1969.
40. *Производство кордной целлюлозы холодного облагораживания: Обзорная информация/Н. А. Добрынин, Н. В. Кривцов, Н. М. Бирбровер, О. Л. Зарудская, Е. П. Лисунова; Минлесбумпром СССР.—М.: ВНИПИЭИлеспром, 1984.—48 с.*
41. *Розенбергер Н. А.* облагораживание целлюлозы//Материалы ЦНИИБ.—1940.—Вып. 29—30.—С. 38—82.
42. *Сапотницкий С. А., Игнатъева О. И.* Использование органических веществ щелоков от облагораживания целлюлозы//Техническая информация/ЛТА им. С. М. Кирова.—1969.—№ 24.—С. 2—8.
43. *Соколова В. В.* Исследование электролитического способа регенерации натрия из щелока от горячего облагораживания целлюлозы: Автореф. дис. ... канд. техн. наук/ЛТА им. С. М. Кирова.—Л., 1980.
44. *Старостенко Н. П., Гришунина Т. В., Богданова Е. В.* Получение высокооблагороженной целлюлозы из лиственной древесины//Бумажная промышленность.—1966.—№ 9.—Т. 41.—С. 3—5.
45. *Султанов В. С.* Исследование реакций лигнина в условиях кислородно-щелочной делигнификации на модельных соединениях: Автореф. дис. ... канд. техн. наук/ЛТА им. С. М. Кирова.—Л., 1981.—21 с.
46. *Туманова Т. А.* Физико-химические основы отбелки целлюлозы.—М.: Лесная промышленность, 1984.—216 с.
47. *Шёстрем Е.* Реакции углеводов при кислородной отбелке//Доклады на советско-финском симпозиуме по химии древесины. Киев, 12—13.09.1972.—Киев, 1972.
48. *Энстрем Х.-Э., Смедман Л. О.* Кислородная отбелка целлюлозы: Материалы фирмы «Сунд».—Швеция: Му ок Думшьё, 1975.—38 с.
49. *Якоб Л. Э.* Изучение влияния кислородно-щелочной обработки на свойства сульфатных целлюлоз: Автореф. дис. ... канд. техн. наук/ЛТА им. С. М. Кирова.—Л., 1976.—19 с.
50. *Carmichael D. L., Althouse E. B.* Short-sequence bleaching with hydrogen peroxide//Tappi Journal.—1986.—Vol. 69.—№ 11.—P. 90—94.
51. *Casey J. P.* Bleaching: a perspective//Tappi Journal.—1983.—Vol. 66—№ 7.—P. 95—96.
52. *Ducey M. J.* Pulp bleaching concerns focus on ClO₂ generation, effluent control//Pulp and Paper.—1987.—Vol. 61.—№ 6.—P. 89—92.
53. *Enz S. M., Hallenbeck M. R.* Oxidative extraction: an opportunity for splitting of bleach plant//Tappi Journal.—1984.—Vol. 67.—№ 6.—P. 54—57.
54. *Evaluating process modifications in a bleach plant/G. Carré, L.-Å. Lindström, M. Sundin, M. Sieron//Tappi Journal.—1987.—Vol. 70.—№ 4.—P. 121—124.*
55. *Fossum G., Lindqvist B., Persson L.—E.* Final Bleaching of kraft pulps

delignified to low Kappa number by oxygen bleaching//Tappi Journal. — 1983. — Vol. 66. — № 12. — P. 60—62.

56. *Germgard U., Sjögren B.* Ozone prebleaching and its influence on pulp quality//*Paperi ja Puu.* — 1986. — Vol. 68. — № 4. — P. 307—311.

57. *Hostomský J., Polacká M., Košík M.* Sacharinové kiselinyprodukty alkalickéj destrukcie drevnych polisacharidov//*Papir a celulosa.* — 1967. — N 10. — S. 276—279.

58. *Kozmal F., Hostomský J., Košík M.* Reakcji polisacharidów przy roztwarzaniu alkalicznym//*Zeszyty problemowe postepów nauk rolniczych/PAN — Warszawa.* — 1965. — № 52. — S. 311—321.

59. *Liebergott N., Van Lierop B.* Oxidative bleaching — a review. Part II The brightening operation//*Pulp and Paper Canada.* — 1986. — Vol. 87. — № 9. — P. 49—54.

60. *Liebergott N., Van Lierop B.* Oxidative bleaching — a review. Part I: Delignification//*Pulp and Paper Canada.* — 1986. — Vol. 87. — № 5. — P. 58—61.

61. *Lindqvist B., Marklund A.* Ozone Bleaching of sulfite pulps//*Svensk Papperstidning.* — 1984. — Vol. 87. — № 6. — P. 54—64.

62. *Lindholm C.—A.* Effect of heterogeneity in pulp bleaching with ozone//*Paperi ja Puu.* — 1986. — Vol. 68. — № 4. — P. 283—290.

63. *Lindström L.—A., Näsman L.* Korta bleksekvenser vinner terräng//*Svensk Papperstidning.* — 1987. — Vol. 90. — № 6. — S. 18—20.

64. *Nepenin Ju. N.* Die Verwendung von Ablaugen der Zellstoffheib — veredlung zur Herstellung von Natriumbisulfitkochsäure//*Zellstoff und Papier.* — 1967. — Bd. 16. — № 11. — S. 349—355.

65. *Oxidation de lignine avec l'oxygène dans liqueurs alcaliques/A. Robert, A. Viollet, P. Rérolle, O. Martin—Borret//Revue ATIP.* — 1964. — Vol. 18. — № 4. — P. 166—176.

66. *Rapson W. P.* A critical assesment of oxygen bleaching//*Материалы фирмы «Эрко Эйвиротек», Лтд.* — Л., 1977. (Перевод ВНИОБумпром, № 27—77).

67. *Reeve D. W.* The future of bleaching//*Tappi Journal.* — 1985. — Vol. 68. — № 6. — P. 34—37.

68. *Rydholm S. A.* Pulping Processes. — New York; London; Sydney: Interscience Publishers, 1965. — 1270 p.

69. *Samuelson O., Thede L.* Influence of oxygen upon glucose and cellobiose in strongly alkaline medium//*Acta Chemica Scandinavica.* — 1968. — Vol. 22. — № 6. — S. 1913—1923.

70. *Samuelson O.* Abbau von Cellulose bei verschiedenen Bleichmethoden//*Das Papier.* — 1970. — Bd. 24. — H. 10A. — S. 671—678.

71. *Samuelson O., Stolpe L.* Degradation of carbohydrates during oxygen bleaching//*Svensk Papperstidning.* — 1971. — Vol. 74. — № 18. — S. 545—552.

72. *Samuelson O., Kolmodin H.* Oxygen-alkali treatment of hydrocellulose//*Svensk Papperstidning.* — 1972. — Vol. 75. — № 13. — S. 369—373.

73. *Schleinkofer R. W.* Short sequence bleaching with oxygen//*Tappi Journal.* — 1983. — Vol. 66. — № 7. — P. 51—54.

74. *Schwartz H., Mc-Cready J. L., Hibbert H.* Bleaching of kraft pulps//*Paper Trade Journal.* — 1940. — Vol. 111. — № 18. — P. 30—34.

75. *Singh R. P.* The bleaching of pulp. — Atlanta: TAPPI Press, 1979. — 283 p.

76. *Sjöström E., Vattilä O.* Inhibition of carbohydrate degradation during oxygen bleaching. Part I: Comparison of various additives//*Paperi ja Puu.* — 1972. — Vol. 74. — № 11. — P. 695—705.

77. *Startup* from first three-stage bleaching sequence based on oxygen-alkali extraction/L. Bussar, L.—Å. Lindström, G. Carré, L. E. Näsman//*Tappi Journal.* — 1984. — Vol. 67. — № 6. — P. 58—61.

78. *Vincent G. P.* German research on the use of sodium chlorite in the manufacture of wood pulp and cellulose//*The Paper Industry and Paper World.* — 1945. — Vol. 27. — № 6. — P. 880—890.

79. *Waltscheff W., Waltschewa E.* Physikalisch—chemische Aspekte des Bleichprozesses von Faserstoffen//*Zellstoff und Papier.* — 1981. — Bd. 30. — H. 6. — S. 248—251.

Глава 4

ТЕХНИКА ОТБЕЛКИ И ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

4.1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОТБЕЛЬНЫХ РАСТОРОВ

4.1.1. Хранение жидкого хлора и приготовление хлорной воды

Хлор получают с завода-изготовителя в жидком виде в специальной таре, представляющей собой баллоны, бочки или цистерны на железнодорожном ходу [20, с. 650]. Материалом для их изготовления служит обычная сталь, так как сухой хлор не вызывает коррозии. Вместимость цистерны составляет от 16 до 50 т жидкого хлора. Железнодорожная цистерна на 16 т хлора представляет собой стальной цельносварной барабан диаметром 1600 мм и длиной 7100 мм, с полусферическими днищами (рис. 132, а). По прочности цистерну рассчитывают на давление 15 МПа. Снаружи ее покрывают теплоизоляционным слоем, обшивают стальными листами и окрашивают в светлые тона для отражения солнечных лучей и предохранения от нагревания, что представляет опасность из-за повышения давления. Для отбора жидкого хлора к выпускному вентилю присоединяют вертикальную трубку, опущенную до дна. После опорожнения цистерны внутренность ее продувают воздухом, который должен быть абсолютно сухим; отработанный воздух с остатками хлора пропускается через поглотитель с раствором гидроксида натрия.

Для приема железнодорожных цистерн устраивается отдельный железнодорожный тулик [10, с. 166]. Жидкий хлор хранится в стационарных цистернах или танках (рис. 132, б) такого же устройства, как и железнодорожные, с той разницей, что стенки их изнутри обязательно гуммируются, а вместимость их должна соответствовать вместимости самой крупной железнодорожной цистерны. Танки размещаются под землей или на земле. В последнем случае необходимо защитное обваловывание всей территории склада. Обязательно наличие на складе резервных емкостей: одной — для возможности приема железнодорожной цистерны в любое время суток и второй — для слива всего содержимого рабочего танка, если он окажется в аварийном состоянии. Перелив жидкого хлора из железнодорожных цистерн в стационарные осуществляется по стальным трубопроводам, рассчитанным на давление 15 МПа. Отбор жидкого хлора из танков обычно регулируют на месте потребления. Заполнять танки разрешается не более чем на 80% их объема.

На большинстве предприятий хлор смешивается с целлюлозной массой в смесителях в виде газа, полученного после испарения жидкого хлора в испарителях, обогреваемых теплой водой.

На некоторых заводах газообразный хлор предварительно растворяют в воде, получая хлорную воду, которую и используют для хлорирования целлюлозы. Приготовление хлорной воды облегчает дозировку хлора, так как для измерения расхода жидкости существуют более простые и надежные приборы, чем для дозировки газа. Точность дозировки особенно необходима в тех случаях, ког-

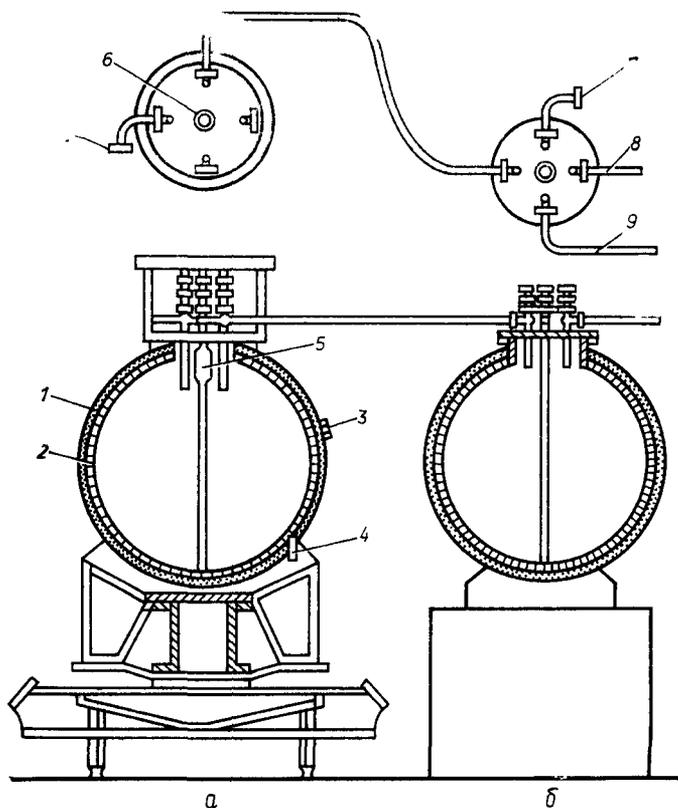


Рис. 132. Устройство цистерн для жидкого хлора:

а — железнодорожная; *б* — стационарная (танк); 1 — цельносварный корпус; 2 — теплоизоляция; 3 — подвод сжатого воздуха; 4 — выпуск воздуха; 5 — шариковый клапан; 6 — предохранительный клапан; 7 — манометры; 8 — подвод сжатого воздуха; 9 — отбор жидкого хлора

да для хлорирования целлюлозы используют смесь хлора и диоксида хлора и нужно точно знать соотношение расходов двух реагентов.

Для приготовления хлорной воды служат чаще всего небольшие абсорберы с керамической облицовкой и насадкой из

колец Рашига. Используют также абсорберы с резиновой облицовкой (гуммированные). Вода для поглощения хлора должна быть, по возможности, холодной, но с температурой не ниже 12°C, во избежание образования кристаллов восьмиводного хлоргидрата $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Концентрация хлорной воды обычно поддерживается на уровне 4—5 кг активного хлора на 1 м³ воды. Необходимый удельный объем насадки составляет около 1,25 м³/т хлора в сутки [20, с. 660].

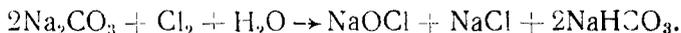
В некоторых случаях хлорную воду готовят в эжекторных установках. Вода в гуммированный эжектор подается насосом под давлением 0,4—0,7 МПа.

4.2.2. Приготовление гипохлоритных растворов

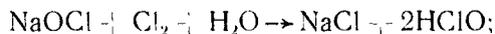
Гипохлорит натрия получают путем хлорирования раствора гидроксида натрия или кальцинированной соды. В первом случае реакция идет по уравнению



При хлорировании раствора кальцинированной соды наряду с гипохлоритом образуется бикарбонат натрия:



В бикарбонат превращается половина карбоната, что вдвое увеличивает расход кальцинированной соды. Поэтому использование ее для приготовления гипохлорита оказывается менее экономичным. Если же реакцию хлорирования кальцинированной соды проводить вплоть до израсходования бикарбоната, то падает pH раствора и гипохлорит разлагается с образованием хлорноватистой кислоты:



Поэтому раствор должен быть использован по возможности сразу после приготовления. Прерывая процесс насыщения хлором содового раствора, можно получить гипохлоритный раствор разной степени щелочности. При полном насыщении в растворе не будет щелочи для связывания HCl, образующейся при разложении HClO: $\text{HClO} \rightarrow \text{HCl} + \text{O}$. В результате может появиться свободный молекулярный хлор $\text{HClO} + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, при применении карбоната вместо гидроксида натрия получаются гипохлоритные растворы, содержащие или половину основания в виде бесполезного бикарбоната, или свободную хлорноватистую кислоту и, следовательно, малостойкие и мало пригодные для отбелики целлюлозы. Чтобы хотя бы

отчасти сохранить преимущества замены дорогого гидроксида натрия на дешевую кальцинированную соду, раствор, полученный после полного насыщения хлором, иногда нейтрализуют гидроксидом натрия:



Для хлорирования растворов NaOH или Na₂CO₃ применяют аппараты различного устройства, периодического или, чаще, непрерывного действия. В первом случае это может быть резервуар, снабженный мешалкой или циркуляционным насосом, во втором — поглотительная башня или абсорбер с керамической насадкой в виде колец Рашига или реактор барботажного типа. Процесс поглощения обязательно контролируется путем периодических анализов получаемого гипохлоритного раствора или с помощью автоматических регуляторов редокс-потенциала, или pH-метров. Концентрацию активного хлора обычно поддерживают на уровне 30—40 г/дм³, pH — на уровне 10—11. Концентрация раствора NaOH или Na₂CO₃, подаваемого на насыщение, должна быть на 8—10% выше, чем эквивалентная по содержанию активного хлора в готовом растворе, что обеспечивает необходимый избыток щелочи для поддержания нужной величины pH. Теоретический расход щелочи на 100 кг хлора составляет $100 \cdot 40 : 35 = 114$ кг NaOH.

Для примера на рис. 133 показана схема установки для хлорирования раствора NaOH с непрерывным хлоратором барботажного типа [29, с. 268]. Следует иметь в виду, что при хлорировании щелочных растворов за счет экзотермического тепла реакции температура гипохлоритного раствора повышается примерно на 0,3—0,4°C на каждый 1 г хлора в 1 дм³, или всего на 10—15°C. Температуру готового раствора стараются поддерживать не выше 40°C летом во избежание разложения гипохлорита и не ниже 10°C зимой во избежание образования нерастворимых кристаллогидратов.

Гипохлорит кальция получают путем хлорирования известкового молока $2\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{OCl})_2 + \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Теоретический расход гидроксида кальция равен 104 кг на 100 кг Cl₂, что соответствует 79 кг CaO. Избыток извести для повышения стабильности гипохлоритного раствора можно принять равным 5% от теоретического расхода. С учетом этого избытка и наличия инертных примесей расход технической извести примерно соответствует 1 кг на 1 кг хлора. Концентрация известкового молока выбирается в соответствии с желаемой концентрацией активного хлора в гипохлоритном растворе, которая, как и при приготовлении гипохлорита натрия, обычно составляет 30—40 г/дм³.

Гашение извести ведут либо в гасильных барабанах, либо в гасителях-классификаторах, применяемых в каустициционных отделах сульфатцеллюлозных заводов. Известь должна быть хорошо обожженной и возможно чистой

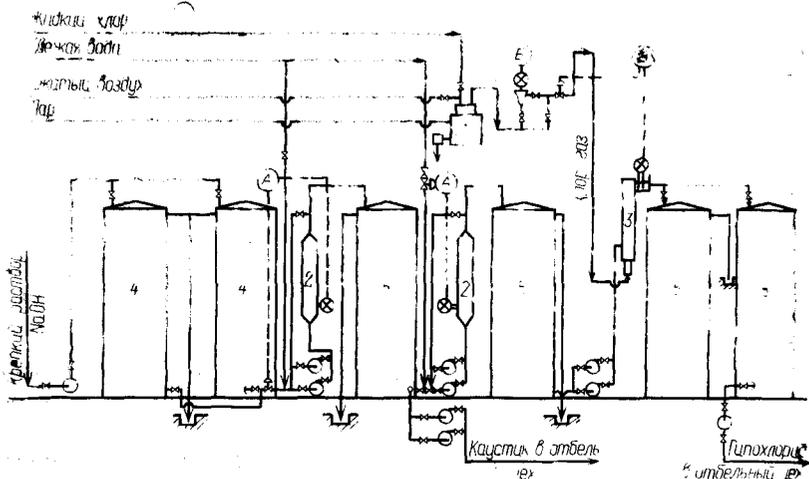


Рис. 133. Схема приготовления гипохлоритного раствора из каустической соды:
 1 — испаритель жидкого хлора; 2 — трубчатые смесители; 3 — реактор непрерывного действия; 4 — баки крепкого раствора NaOH; 5 — баки рабочего раствора NaOH; 6 — баки гипохлоритного раствора; А — регулятор плотности; Б — регулятор редокс-потенциала

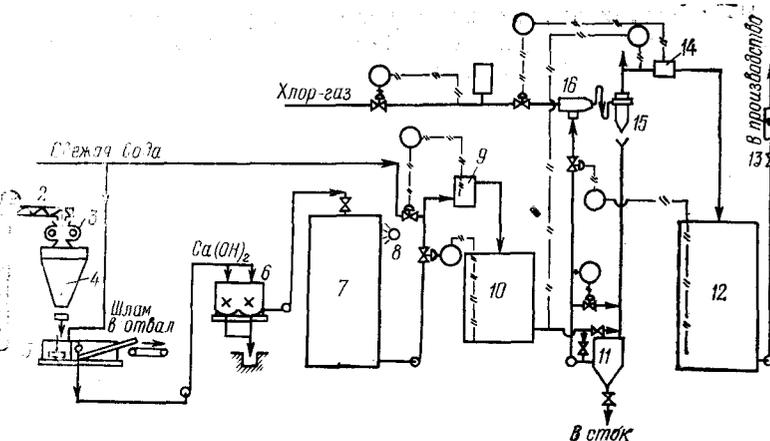


Рис. 134. Схема приготовления гипохлоритного раствора из известкового молока:

1 — элеватор; 2 — винтовой конвейер; 3 — дробилка; 4 — бункер для извести; 5 — гаситель-классификатор; 6 — мешалка; 7 — бак известкового молока; 8 — охлаждающий спрыск; 9 — разбавительный бачок; 10 — бак готового молока; 11 — сборник; 12 — бак гипохлоритного раствора; 13 — ротаметр; 14 — редоксметр; 15 — циклон; 16 — смеситель

по составу (с содержанием CaO 85—90%). Нежелательны примеси MgO (не более 2%), Al_2O_3 , оксидов железа и особенно марганца (допускаются лишь следы), который понижает стабильность гипохлоритного раствора. После гашения известковое молоко очищают от непрогасившихся кусочков и песка в классификаторах и ситчатых барабанах и хранят в мешалках до подачи в хлораторы.

Для хлорирования известкового молока применяют хлораторы периодического или непрерывного действия. На рис. 134 показана схема установки непрерывного действия для хлорирования известкового молока в смесителе с циркуляционным насосом, снабженном автоматическим редокс-регулятором, воздействующим на подачу хлора. Хлорирование известкового молока сопровождается выделением экзотермического тепла, которое повышает температуру раствора примерно на $0,3^\circ\text{C}$ на каждый 1 г хлора в 1 дм^3 . Для очистки полученного гипохлоритного раствора, как показано на рис. 134, можно использовать циклон типа центрифуги. При периодическом способе приготовления гипохлоритного раствора его отстаивают в баке с декантационной трубой. Шлам состоит из избыточного гидроксида кальция и инертных примесей. Перед спуском в сток его обязательно промывают водой (в периодических установках), или известковым молоком, направляемым на хлорирование (см. рис. 134).

4.1.3. Разводка хлорной извести

На небольших предприятиях гипохлоритные растворы готовят путем разводки готового продукта, содержащего активный хлор, — так называемой хлорной извести. Хлорную известь на химических заводах получают действием газообразного хлора на гашеную известь. Известь гасят в пушонку небольшим количеством воды и подвергают действию хлоргаза в герметически закрытых камерах.

Химический состав получаемого продукта в среднем отвечает общей формуле $3\text{CaOCl}_2 \cdot \text{CaO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Комплексное соединение CaOCl_2 рассматривается как смешанная соль соляной и хлорноватистой кислот $\text{Cl}-\text{Ca}-\text{OCl}$. При растворении в воде это соединение распадается на CaCl_2 и $\text{Ca}(\text{OCl})_2$. Растворение хлорной извести происходит с некоторым трудом и никогда не бывает полным. В остающемся шламе, состоящем из избыточного гидроксида кальция и инертных примесей, обычно содержится некоторое количество CaOCl_2 , что вызывает потерю активного хлора. Теоретическое содержание хлора в CaOCl_2 составляет 41,8%; в хлорной извести из-за наличия посторонних примесей, хлоридов и хлоратов содержание активного хлора снижается до 35—37%. Принято называть активным весь хлор, содержащийся в смешанной соли CaOCl_2 , поскольку при определении активного хлора принимается во внимание число всех окислительных эквивалентов в пересчете на хлор, т. е. два, а не один.

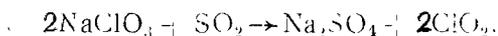
Хлорная известь в виде сухого порошка кремового цвета поставляется затаренная в деревянные бочки вместимостью 250 и 100 кг. Из бочек она выгружается с помощью опрокидывателя в мельницу-рафинёр, куда добавля-

ляется небольшое количество воды для образования кашицы. Полученный жидкий шлам спускается в маятниковые мешалки, где он многократно вышelaчиивается и промывается с расчетом получения готового гипохлоритного раствора концентрацией 20—25 г. активного хлора в 1 дм³.

4.1.4. Получение диоксида хлора

Известно довольно много методов получения диоксида хлора, но промышленное применение нашли сравнительно немногие. Исходным продуктом в большинстве методов является хлорат натрия, который действием различных восстановителей превращается в диоксид хлора [8, с. 7].

В широко применяемом в американской и отечественной практике способе Мэтисона восстановителем служит диоксид серы в присутствии концентрированной серной кислоты, играющей роль катализатора. Реакция протекает согласно уравнению



Одновременно происходит побочная реакция, приводящая к образованию молекулярного хлора,

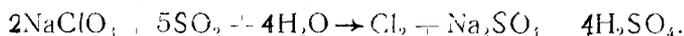


Схема установки типа Мэтисона показана на рис. 135. Реакцию проводят в герметически закрытом реакторе, изготовленном из титана и снабженном водяной рубашкой для поглощения развивающегося экзотермического тепла. Реакционная смесь, состоящая из раствора хлората и серной кислоты, продувается в реакторе сернистым газом, к которому примешивается некоторое количество воздуха, способствующего более полному окислению SO₂ до серной кислоты. Температура в реакторе поддерживается на уровне 32—38°C. Концентрация SO₂ в смеси с воздухом составляет около 8%. Исходный раствор хлората при подаче в реактор должен иметь концентрацию 400—420 г/дм³, концентрация раствора серной кислоты соответствует 8—9 моль/дм³. Размеры реактора при производительности установки 4 т ClO₂ в сутки: диаметр 3 м, высота 2,4 м, объем 16,8 м³. Установка работает непрерывно. Рядом с основным реактором расположен второй небольшой реактор, играющий роль дополнительной реакционной емкости. Исходная смесь подается в основной реактор, где проводится первая ступень обработки. Затем раствор перетекает в дополнительный реактор, где процесс заканчивается и откуда выводится отработанный кислый остаток, содержащий сульфат натрия, избыток серной кислоты, некоторое количество непрореагировавшего хлората и небольшие количества хлорида, хлора и диоксида хлора. Смесь газообразных диоксида хлора и хлора, разбавленная воздухом, отводится из реактора (см. рис. 135) в скруббер, где газы промываются раствором хлората, поступающим затем в реактор. Из скруббера смесь диоксида хлора и хлора поступает в абсорбер,

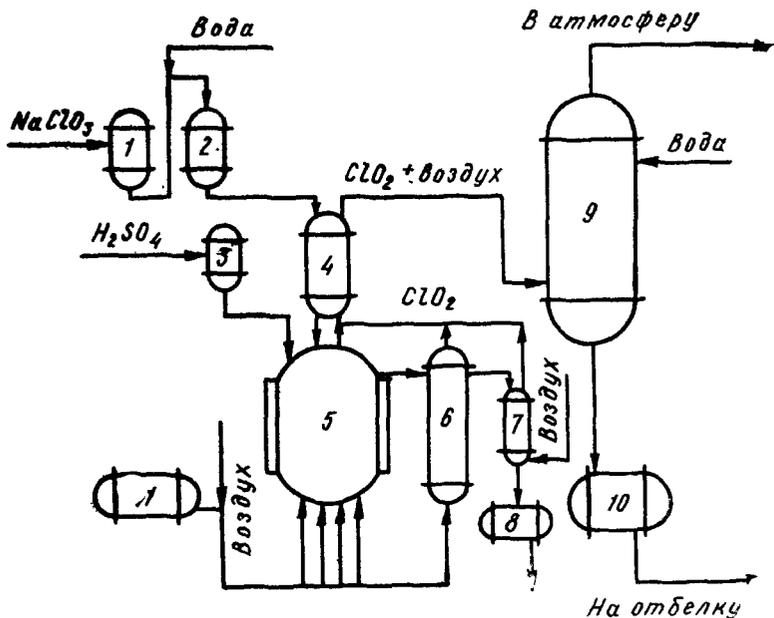
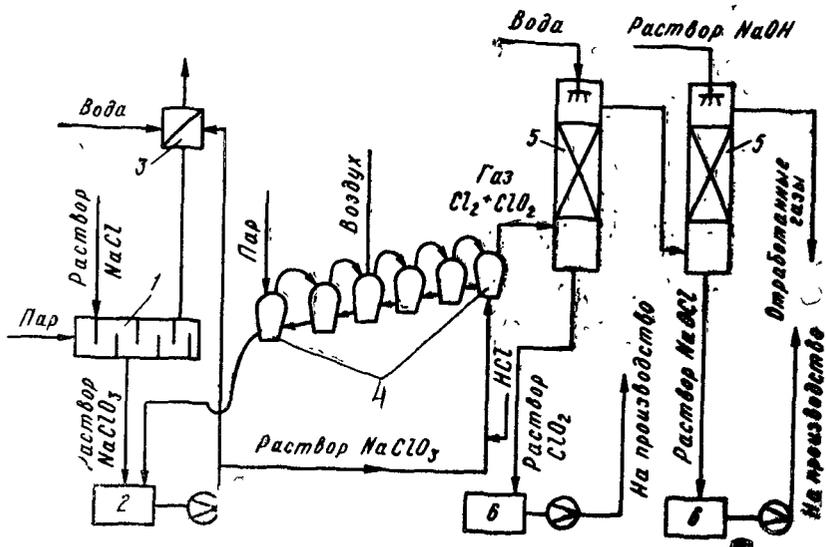


Рис. 135. Схема установки для получения диоксида хлора по способу Мэтисона:

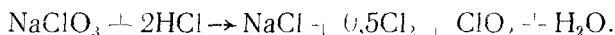
1 — бак для хлората, 2 — напорный бак; 3 — бак для серной кислоты; 4 — колонна; 5 — основной реактор; 6 — дополнительный реактор; 7 — отгонная колонна; 8 — бак кислого остатка; 9 — абсорбер для поглощения ClO_2 ; 10 — сборник раствора ClO_2 ; 11 — цистерна для водного раствора SO_2



орошаемый холодной водой, которая имеет температуру около 5°C. В этих условиях растворимость ClO_2 значительно лучше, чем хлора, что и дает возможность добиться достаточно полного их разделения. Уходящий из абсорбера непоглощенный хлор направляют на приготовление раствора гипохлорита натрия во втором абсорбере, орошаемом раствором NaOH . Полученные в абсорберах растворы диоксида хлора и гипохлорита собираются в баках, откуда перекачиваются на производство.

Недостатком способа Мэтисона является образование довольно больших количеств вредного для окружающей среды кислого остатка. На некоторых сульфатцеллюлозных предприятиях этот отход используют для разложения сырого сульфатного мыла вместо бисульфата и серной кислоты. Однако при этом в систему регенерации вводится заметное количество хлоридов, которые попадают и в варочный котел, вызывая повышенную коррозию.

Другим довольно распространенным способом получения диоксида хлора является способ Дэя и Кестинга (рис. 136). В основе способа лежит реакция восстановления хлората соляной кислотой:

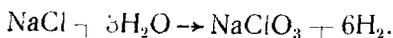


Хлорат получается за счет горячего электролиза поваренной соли, что удешевляет расходы на химикаты, но увеличивает расход электроэнергии. Реакция ведется в батарее керамических реакторов, установленных ступенчато и работающих противотоком: в первый верхний реактор подается смесь горячего раствора хлората из электролизера и концентрированной соляной кислоты, и раствор последовательно перетекает из одного реактора в другой, причем в последний, нижний реактор подается пар для дополнительного подогрева, а в средний — воздух для более полного окисления хлороводорода. Температура в реакторах составляет (начиная с верхнего) 35, 50, 70, 75, 82—83 и 100—102°C. Размеры реакторов: диаметр 1,2 м, высота 1,5 м. Газовая смесь, содержащая хлор и диоксид хлора, из верхнего реактора поступает в абсорбер, орошаемый холодной водой, в которой растворяется диоксид хлора и небольшое количество хлора. Получаемый раствор содержит 3—5 г ClO_2 в 1 дм³. Не поглощенный в абсорбере хлор так же, как и в предыдущей схеме, используется для приготовления гипохлорита. Вся система работает под разрежением, создаваемым вакуум-насосом, установленным на выхлопе отработанных газов в атмосферу. Отработанный раствор из нижнего реактора

Рис 136 Схема приготовления диоксида хлора по методу Дэя и Кестинга:

1 — электролизер для горячего электролиза; 2 — приемный бак; 3 — теплообменник; 4 — керамические реакторы; 5 — абсорберы; 6 — баки

возвращается в резервуар для раствора хлората, поступающего из электролизеров. Часть раствора из этого резервуара прокачивается насосом через теплообменник, охлаждаемый холодной водой. Реакция превращения NaCl в хлорат при горячем электролизе сопровождается образованием больших количеств водорода:



Водород не находит применения и выбрасывается в атмосферу.

Выход диоксида хлора из хлората составляет примерно 85% от теоретического. Удельные расходы на 1 т диоксида хлора составляют: электроэнергии 14 000 кВт·ч, соляной кислоты (в расчете на 100% HCl) 1600 кг, хлората натрия 1700 кг, пара (давлением 0,3 МПа) 4 т. Способ Дзя и Кестинга экономически оправдывается при сравнительно большой производительности установки и наличии дешевой электроэнергии [8, с. 30].

Модификацией этого метода является установка фирмы «Кребс», использованная на Усть-Илимском ЛПК. Установка работает на привозном хлорате; производительность ее составляет 3750 т диоксида хлора в год. Вместо батарей керамических реакторов использован титановый реактор цилиндрической формы диаметром 2,3 м, высотой 10,4 м. Удельные расходы на 1 т диоксида хлора в способе Кребс несколько выше, чем при методе Дзя и Кестинга: хлората натрия 2,1 т, соляной кислоты (на 100% HCl) 2,5 т.

Согласно исследованию К. Д. Добрышина [8, с. 32] при восстановлении хлората соляной кислотой оптимальное молярное соотношение их количеств должно составлять 1:3. Температура в первой стадии процесса должна поддерживаться на уровне 35°C, в конце — не ниже 80°C. Эти условия обеспечивают выход диоксида хлора около 92% от теоретического, а использование хлората достигает 99%.

Кроме упомянутых, некоторое практическое применение для получения диоксида хлора нашли способы Сольвея (восстановление хлората метиловым спиртом в присутствии серной кислоты), Персона (восстановление хлората сульфатом хрома), Рэпсона и Веймана (восстановление хлората хлоридами и диоксидом серы), ЛТИ ЦБП (восстановление хлората кальция хлором) [8, с. 35; 31, с. 70].

4.1.5. Приготовление растворов пероксида и щелочи

Для приготовления раствора пероксида водорода с добавлением всех необходимых химикатов на современных предприятиях применяют непрерывно действующие установки, обычно полностью автоматизированные (рис. 137). Основную часть установки составляет четырехкамерная ванна 1, выполненная из нержавеющей стали [31, с. 70]. Три первые камеры по ходу раствора снабжены мешалками 2. Вода, необходимая для разбавления, дозируется мерником 3. Сухой сульфат магния поступает в камеры ванны 1 через питатель 4. В ту же камеру направляется силикат натрия через дозатор 5. Концентрированный раствор пероксида водорода (пергидроль) через свой дозатор 6 поступает во вторую камеру, где вся смесь перемешивается и откуда

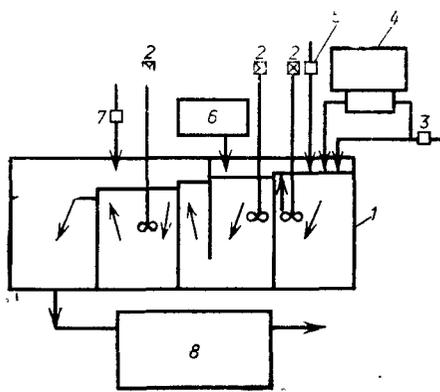


Рис 137. Схема установки для приготовления пероксидных растворов

перекачивает в третью камеру, куда через дозатор 7 подается нужное для регулирования pH количество серной кислоты. Готовый раствор пероксида со всеми добавками, разведенный до нужной концентрации (20—40 кг/м³), собирается в сборнике 8.

Гидроксид натрия (NaOH) может поступать на предприятия в твердом виде в стальных барабанах массой 200 кг или в виде кон-

центрированного водного раствора, залитого в цистерны. Барабан с твердым гидроксидом натрия с предварительно вскрытой крышкой захватывается механическими клещами и передвигается талью к баку-растворителю. Центробежный насос перемешивает воду в растворителе, причем вода подогревается прямым паром. Полученный после растворения крепкий раствор гидроксида натрия при концентрации 300—400 кг/м³ разбавляют в баках в 2—3 раза и оставляют отстаиваться в течение 1—2 суток для осаждения нерастворимых примесей и гидроксида железа. После отстаивания осветленный раствор сливают и перекачивают в расходные баки. При операциях холодного облагораживания целлюлозы концентрацию NaOH в баках поддерживают на более высоком уровне (200—250 кг/м³), чем при расходовании его на другие цели (50—100 кг/м³).

4.2. АППАРАТУРА ДЛЯ ОТБЕЛКИ И ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

4.2.1. Отбельные башни

В недавнем прошлом различали отбельные башни периодического и непрерывного действия, а в качестве периодического отбельного оборудования применяли отбельные роллы [20, с. 712]. В настоящее время в схемах многоступенчатой комбинированной отбелики используют исключительно непрерывно действующие вертикальные отбельные башни различных типов. По направлению движения массы в башне различают башни с движением массы снизу вверх и сверху вниз. По концентрации массы различают башни, работающие при низкой (3—5%), средней (10—12%) и высокой (14—20%) концентрации массы. Кроме того, башни имеют много конструктивных отличий. Понятно, что башни, работающие при низкой концентрации массы, на каждую 1 т проходящей через башню целлюлозы требуют большего удельного объема, чем башни, в которых масса обрабатывается при более высокой концентрации. Общий же объем башен зависит от производительности установки и колеблется в очень ши-

роких пределах: примерно от 80 до 1500 и даже до 2500 м³.

Полезный объем башни, м³, рассчитывается по простой формуле

$$V = \frac{Q100 \cdot 0,88}{24 \cdot c \cdot \gamma} \tau,$$

где Q — производительность отбельной установки, т воздушно-сухой целлюлозы в сутки; c — концентрация массы в башне, %; τ — продолжительность обработки, ч; γ — плотность массы, т/м³.

Отбельные башни всегда выполняются в виде вертикальных цилиндров; стандартное отношение высоты башни к ее диаметру составляет $H:D=3,5$. Поскольку объем цилиндра, м³, равен

$$V = \frac{\pi D^2}{4} H,$$
 то, принимая, что $H=3,5 D$, после подстановки чис-

ленных значений получим $V=2,75 D^3$, откуда $D = \sqrt[3]{V/2,75}$, м

Диаметр башни является основным размером, по которому башню подбирают по каталогу.

Башни изготовляются стальные или железобетонные, как правило, с плоским нижним дном, опирающимся непосредственно на фундамент. Некоторые конструкции башен опираются на специальные колонны или стойки, расположенные по окружности под нижним днищем. Башни, работающие под давлением выше атмосферного, например башни для горячего облагораживания, выполняются только металлическими. В качестве металла для изготовления башен используют нержавеющую сталь различных марок или титан. Углеродистая сталь может применяться только в случае, если стенки башни изнутри защищаются от коррозии путем гуммировки или покрытия стеклотканью на полиэфирной смоле. Такую защиту обязательно имеют башни для хлорирования и гипохлоритной отбели [26, с. 353]. Башни для отбели диоксидом хлора чаще всего целиком изготовляются из титана; в случае изготовления их из обычной стали стенки защищают фарфоровыми плитками на полиэфирной смоле. Стенки железобетонных башен изнутри обязательно защищают фарфоровыми или глазурованными керамическими плитками на химически стойкой замазке или же гуммируют.

Конструкции отбельных башен очень разнообразны. На рис. 138 изображены конструкции стандартных башен, выпускаемых отечественным машиностроением [26, с. 306]. По этой номенклатуре различают три основных типа башен: башни без поглотительной колонки (рис. 138, а, б, в, г, д); башни с внутренней поглотительной колонкой (рис. 138, е, ж); башни с наружной поглотительной колонкой (рис. 138, з).

В башнях без поглотительной колонки масса движется или сверху вниз (конструкции а и б), или снизу вверх (конструкции в, г, д). В первом случае размешивающее устройство располагается в нижней части башни и помогает выгрузке мас-

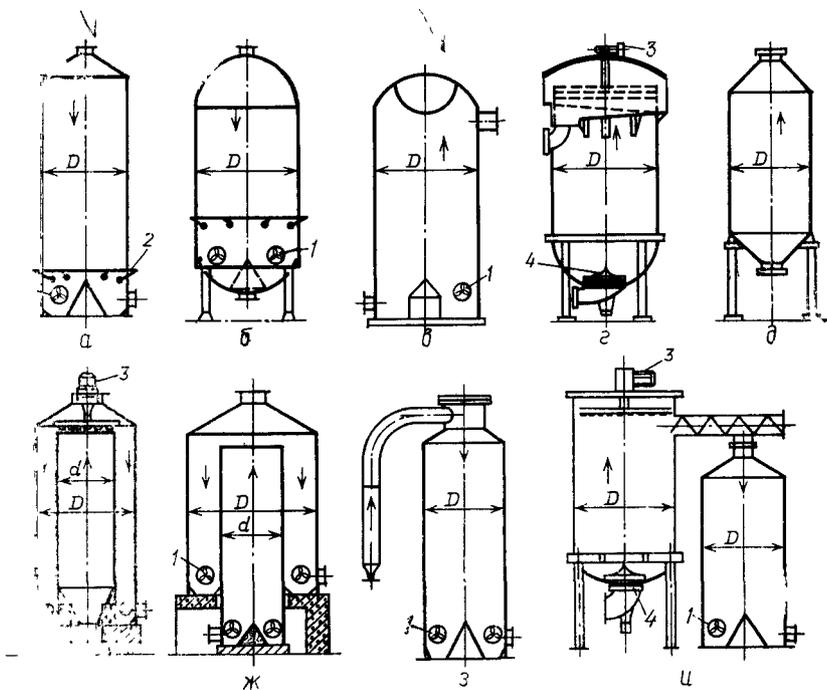


Рис. 138. Типы отбельных башен:

1 — перемешивающее устройство; 2 — разбавительный спрыск; 3 — гребки; 4 — радиальный смеситель

сы из башни. Во втором случае внизу обычно имеются пропеллерные мешалки для облегчения ввода массы и смешения ее с химикатами, а в верхней части могут быть устроены гребки для выгрузки массы (конструкция *г*). Башня типа *д* не имеет ни перемешивающих, ни выгрузочных приспособлений и работает как поглотительная проходная колонка для массы низкой концентрации.

Колонка при башне или внутри ее служит для предварительного смешения массы с реагентом. В башне с внутренней колонкой (конструкции *е* и *ж*) масса совершает два хода: внутри колонки движется снизу вверх, переливается через ее край и спускается вниз по зазору между колонкой и стенками башни. Отношение площадей сечения колонки и башни в стандартных башнях принято равным 0,45 для массы низкой концентрации и 0,2 для массы концентрацией более 8%. Башни с наружной колонкой (тип *з*) используются для хлорирования (при низкой концентрации массы) или для отбеливания диоксидом хлора (при средней концентрации массы). Наличие колонок для предварительного смешения массы с реагентами обеспечивает равномерное прохож-

дение реакции во всем объеме массы и дает возможность сокращать продолжительность пребывания массы в башне.

На рис. 138, и показана схема сдвоенной башни для проведения отбелки гипохлоритом или диоксидом хлора. Масса средней концентрации проходит первую башню снизу вверх и затем без промывки передается винтовым конвейером во вторую башню, где она спускается сверху вниз. Первая башня в нижней части снабжена радиальным смесителем, вторая имеет пропеллерное устройство в нижней части для смешения выходящей массы с разбавительной водой.

Во всех башнях с движением массы сверху вниз продолжительность обработки легко можно изменять регулированием уровня массы в башне, что представляет собой большое преимущество. Эти башни удобней в обслуживании, так как они позво-

Таблица 28

Полезный объем башни, м ³	Внутренний диаметр башни, м			Внутренний диаметр колонки, м	
	без колонки	с внутренней колонкой	с наружной колонкой	внутренний	наружный
80	3,0	—	3,0	—	1,2
100	3,0	—	3,6	—	1,
200	3,6	5,0	3,0	2,2	2,0
250	4,5	5,0	3,0	2,0	2,2
400	5,5	5,0	4,0	3,0	2,6
500	5,0*	6,0	4,0	2,6	2,6
800	6,0	6,	—	3,0	—
1000	7,0	7,0	—	4,5	—
1600	8,0	8,0	—	5,5	—
2000	9,0	9,0	—	6,0	—
2500	10,0	10,0	—	7,	—

ляют вести визуальное наблюдение за поведением целлюлозы (например, за изменением ее цвета) и легко отбирать пробы. Однако они не обеспечивают эффективного поглощения газообразного реагента (хлора, диоксида хлора), если таковой выделяется из массы. Башни с движением массы снизу вверх не имеют этого недостатка, но менее удобны в обслуживании и конструкция их сложнее. В табл. 28 дана характеристика объемов и диаметров некоторых типовых отбельных башен [26, с. 308].

На рис. 139 показаны верхние части башен с восходящим потоком массы низкой и средней концентрации. Башня для массы низкой концентрации (рис. 139, а) имеет в верхней части распре-

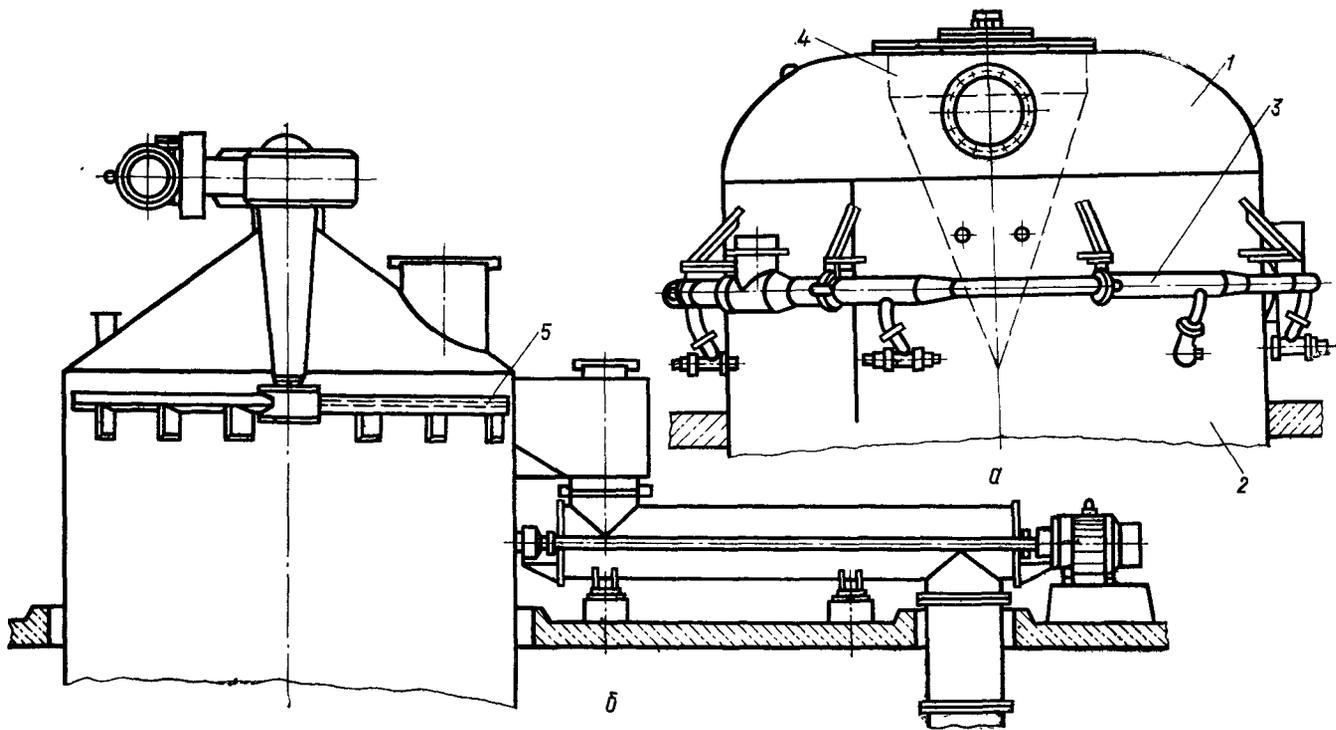


Рис. 139. Верхние части башен с восходящим потоком массы:

a — низкой концентрации; *b* — средней концентрации, 1 — верхнее днище, 2 — корпус, 3 — кольцевой трубопровод; 4 — конус, 5 — гребковое устройство

делительный конус, служащий для выравнивания потока при выходе массы из башни в отводящий массопровод. У башни для массы средней концентрации (рис. 139, б) масса отводится переливом с помощью гребков на коротком вертикальном валу с приводом; верхний конус при этом остается свободным, что облегчает отбор проб через люк.

Нижняя часть башни с пропеллерным перемешивающим устройством показана на рис. 140. Перемешивающее устройство в виде пропеллера на горизонтальном валу расположено тангенциально по отношению к корпусу башни. В центре нижнего днища имеется распределительный конус; диаметр его в основании составляет 0,35—0,5 диаметра башни. Вокруг этого конуса пропеллер и гоняет массу. При нисходящем потоке такое устройство помогает выравниванию концентрации при разбавлении выходящей массы водой, при восходящем потоке — выравнивает поток массы, поднимающийся вверх.

Башни типа *г* (см. рис. 138) с восходящим током массы снабжаются в нижней части радиальным смесителем, представляющим собой роторное колесо с зубцами на коротком вертикальном валу (рис. 141). Смеситель выравнивает поток массы средней концентрации при входе в башню снизу.

Из изображенных выше (см. рис. 138) типовых отбельных башен для хлорирования целлюлозы могут применяться башни с внутренней и наружной поглотительной колонкой (типа *ж* и *з*). Расчетные параметры процесса: концентрация массы 3—4%, температура 20—25°C, концентрация хлора в растворе 1—3 кг/м³, рН раствора 2—2,5. Для щелочной обработки после хлорирования или между ступенями отбелики диоксидом хлора можно использовать башню без колонки типа *а* [38, с. 424]. Условия проведения операции: концентрация массы 10—12%, температура до 60°C, концентрация NaOH в массе 1—2 кг/м³, рН раствора 10—12. Для отбелики гипохлоритом рекомендуется башня без колонки типа *а* или башня с внутренней колонкой типа *е* при соблюдении следующих условий: концентрация массы 10—14%, температура 30—40°C, содержание активного хлора в массе 2—3 кг/м³, рН раствора 8—12. Для отбелики диоксидом хлора рекомендованы: башня без колонки типа *г*, башня с внутренней колонкой типа *ж* или башня с наружной колонкой типа *з*. Параметры процесса: концентрация массы 10—14%, температура 70°C, концентрация диоксида хлора в массе 0,4—0,8 кг/м³ (активного хлора 1—2 кг/м³), рН раствора 4—6. Для кислотной обработки массы на заключительной стадии отбелики можно использовать башню без колонки типа *а* [38, с. 424].

Для горячего облагораживания целлюлозы предназначена герметически закрытая башня без колонки типа *б*, рассчитанная на избыточное давление 0,5 МПа при температуре до 145°C. Расчетные условия процесса: концентрация массы 10—12%,

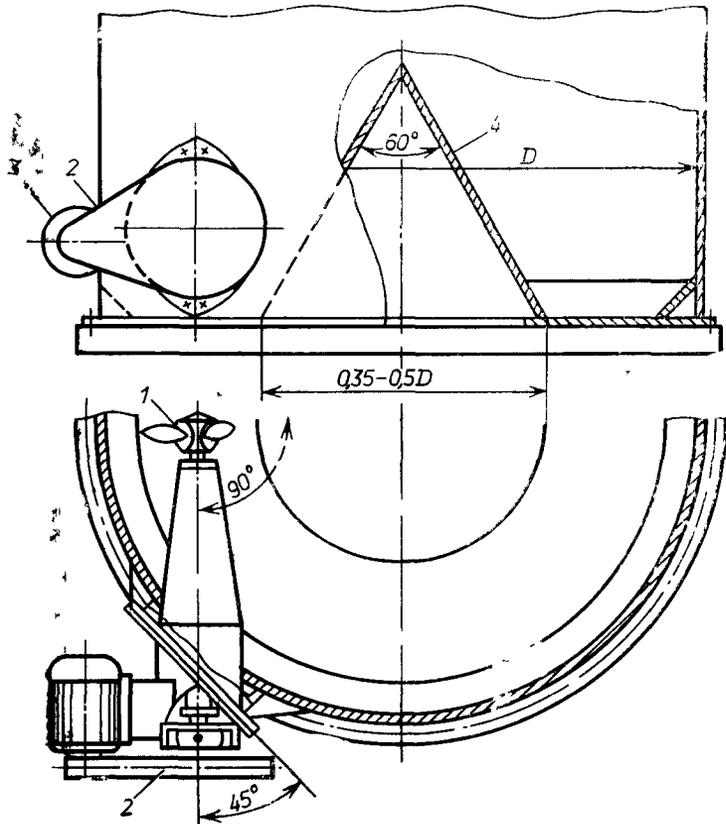


Рис. 140. Расположение в башне перемешивающего устройства пропеллерного типа:

1 — пропеллер, 2 — клиноременный привод; 3 — электродвигатель; 4 — распределительный конус

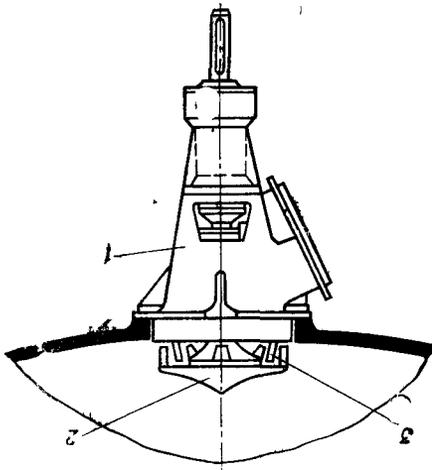


Рис. 141 Радиальный смеситель:
1 — корпус; 2 — ротор, 3 — статор

концентрация NaOH в растворе от 0,5 до 2%, рН раствора 9—12. И наконец, для холодного облагораживания могут использоваться башни без колонки типов а и г и башня с наружной колонкой типа з. Предполагаемые условия проведения холодного облагораживания: концентрация массы — от 5 до 10%, температура 20—25°C, концентрация NaOH в растворе 10—12%. Таким образом, отечественное машиностроение в настоящее время располагает полным набором отбельных башен, обеспечивающих выполнение всех основных операций отбели и облагораживания.

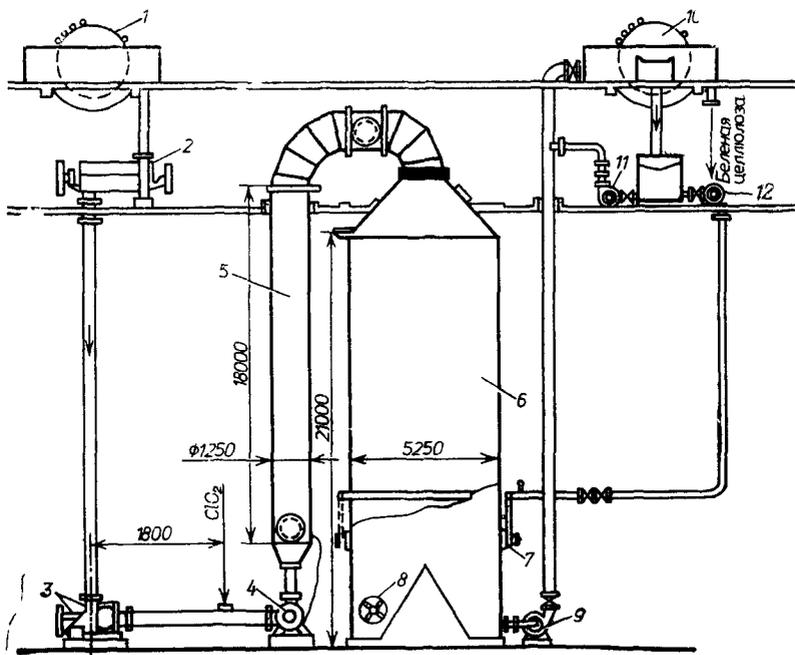


Рис. 142. Башня типа Сунд с комплектуемым оборудованием:

1 и 10 — вакуум-фильтры; 2 — двухвалный смеситель; 3 — питательный насос-дозатор; 4 — смеситель массы с ClO_2 ; 5 — поглотительная колонка; 6 — отбельная башня; 7 — разбавительное сопло; 8 — пропеллерное перемешивающее устройство; 9 — массный насос; 11 и 12 — насосы оборотной воды

Из зарубежных конструкций особенно большую известность приобрели отбельные башни типа Сунд и Камюр. Для примера на рис. 142 изображена башня с наружной поглотительной колонкой типа Сунд для отбели диоксидом хлора вместе со вспомогательным оборудованием [21, с. 693]. Как видно, устройство башни отвечает типу з на рис. 138. Размеры башни, указанные на рис. 142, соответствуют полезному объему около 400 м³, что при concentra-

ци массы 14% и продолжительности обработки 4 ч обеспечивает производительность $Q = \frac{24 \cdot 14 \cdot 40}{4 \cdot 100 \cdot 0,88} = 380$ т воздушно сухой целлюлозы в сутки. Обращает на себя внимание наличие в установке двух смесителей: первый служит для смешения массы с паром для подогрева до 70°C, второй — для смешения с реагентом (ClO₂), расход которого точно измеряется ротаметром.

На рис. 143 показано устройство башни типа Камюр с восходящим потоком массы. Башня снабжена ротационным смесителем

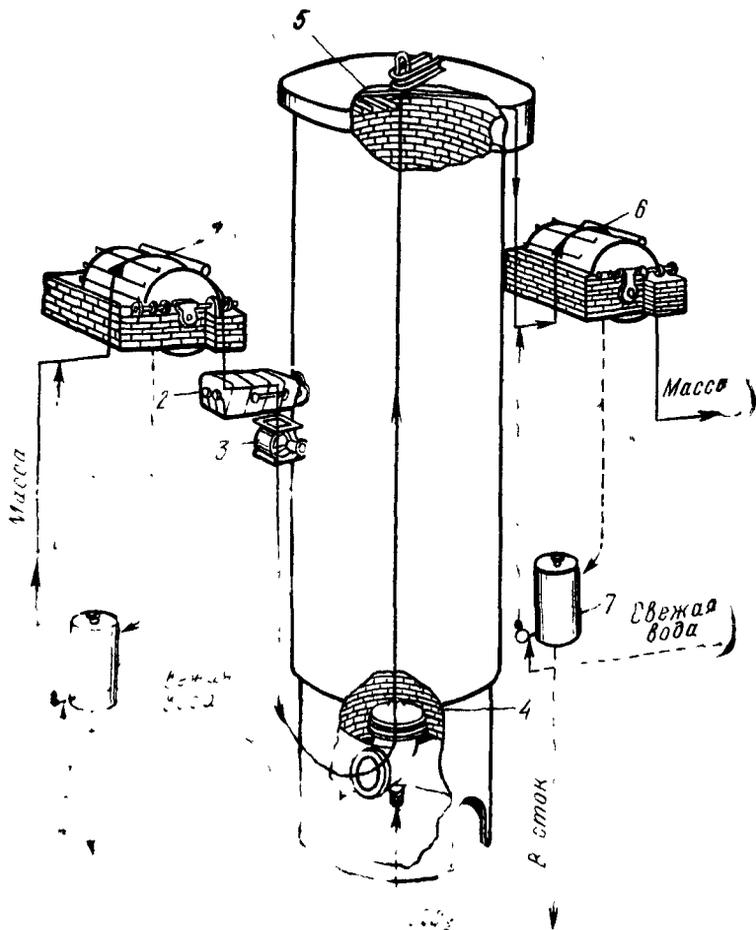


Рис. 143. Отбельная башня типа Камюр для массы средней концентрации:

1 и 6 — вакуум-фильтры; 2 — смеситель; 3 — ротационный дозатор; 4 — радиальное смешительное устройство; 5 — скрепер; 7 — баки для фильтратов

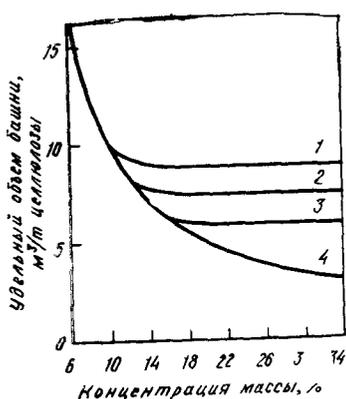
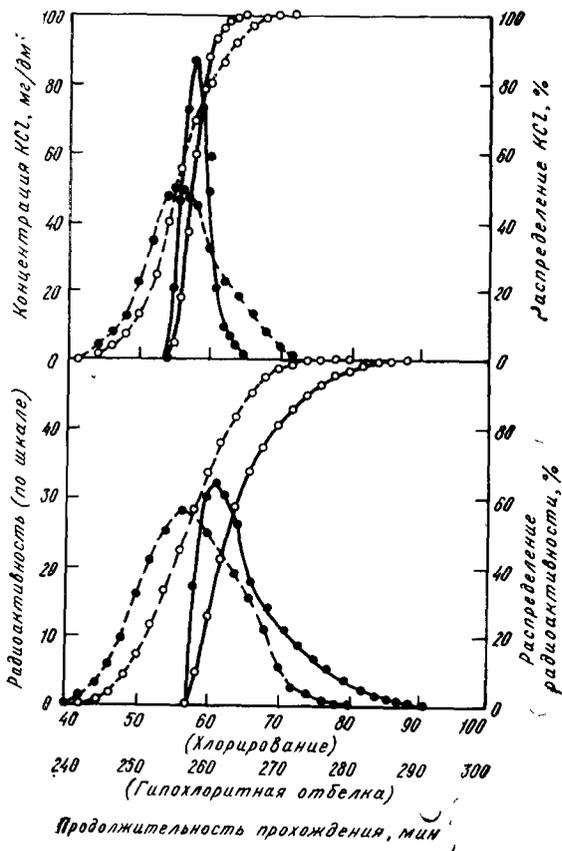


Рис. 144. Удельный объем башни, м³/т еловой целлюлозы, при различной концентрации массы, находящейся под различным гидростатическим давлением:

1 — 15 кПа (глубина 0,3 м); 2 — 50 кПа (1 м); 3 — 150 кПа (3 м); 4 — компактная набивка

Рис. 145. Определение продолжительности прохождения массы через башню с восходящим потоком массы при хлорировании (при низкой концентрации) и при гипохлоритной отбелке (при средней концентрации) двумя методами: по концентрации KCl и с помощью меченых атомов Na^{24} .

○ — интегральные кривые; — кривые концентраций, — хлорирование; — гипохлоритная отбелка



в нижней части и скреперным устройством (гребками) для выгрузки массы в верхней части, что соответствует типу 2 на рис. 138. Такого типа башни фирма предлагает для отбелики либо диоксидом хлора, либо гипохлоритом. Смешение массы с паром производится в смесителе, за которым установлен ротационный дозатор, регулирующий производительность башни по целлюлозе. Реагент (ClO_2 или NaOCl) подается через штуцер, устроенный в нижней горловине башни, и смешивается с массой радиальным смесительным устройством.

Кроме величин, вошедших в приведенную выше упрощенную формулу для расчета полезного объема башни, в реальных условиях надо учитывать степень «упаковки» целлюлозной массы в башне [65, с. 877]. Полезный объем башни восходящего типа используется практически на 100%, тогда как в башне с нисходящим потоком массы только на 75—80% из-за потерь объема на зону разбавления массы, расположенную в нижней части башни. Степень «упаковки» массы близка к 100% в башнях, заполненных массой низкой концентрации, в то время как при заполнении объема башни массой средней и высокой концентрации в ней неизбежно появляется воздух, и чем выше концентрация, тем больше содержит масса воздуха. На плотность упаковки большое влияние оказывает гидростатическое давление столба массы, т. е. высота столба массы в башне. Увеличение степени «упаковки» означает увеличение концентрации массы по мере увеличения высоты слоя. Рис. 144 наглядно показывает, как возрастает плотность упаковки целлюлозной массы по мере увеличения глубины расположения слоя, если считать от верхнего уровня [65, с. 879]. Как видно, в верхних слоях массы, где гидростатическое давление невелико, еще сохраняется концентрация массы около 12%, но в большей части объема башни уплотнение достаточно для того, чтобы концентрация повысилась до 18—20%, хотя надо заметить, что различная масса уплотняется по-разному, а температура и присутствие разных реагентов могут оказать влияние на степень уплотнения. Минимально необходимый удельный объем составляет примерно $5 \text{ м}^3/\text{т}$ целлюлозы, а для башни, работающей с массой средней концентрации, он равен 7—8 $\text{м}^3/\text{г}$. Очевидно, что за счет увеличения концентрации, кроме увеличения продолжительности обработки, достигаются и другие выгоды, такие, как сокращение расхода пара и увеличение скорости реакции.

Распределение скорости массных потоков по высоте одной и той же отбальной башни, проконтролированное с помощью меченых атомов натрия и по изменению концентрации KCl , введенного в массы [65, с. 880], оказалось примерно одинаковым (рис. 145) как при работе на массе низкой концентрации (при хлорировании), так и на массе средней концентрации (при гипохлоритной отбелике), несмотря на то, что продолжительность прохождения башни была различной: 100 мин при хлорировании и 300 мин при гипохлоритной отбелике.

4.2.2. Вспомогательное оборудование отбельных установок

Современные отбельные установки, кроме отбельных башен, включают много различного вспомогательного оборудования. Наружные поглотительные колонки отбельных башен, показанные выше (см. рис. 138, з и 142), представляют собой пустотелые вертикальные трубы большого диаметра (от 1,2 до 2,5 м), внутри которых нет никаких перемешивающих устройств. Колонки изнутри имеют такую же антикоррозийную защиту, как и сами башни, или изготавливаются из титана. Продолжительность пребывания массы в колонке составляет 10—15 мин, а их объем не превышает 5—6% объема отбельной башни. Назначение поглотительной колонки — обеспечить равномерную пропитку массы раствором реагента и равномерный ее прогрев перед входом в башню.

Очень важную деталь отбельной установки представляют собой смесительные аппараты. Для смешения целлюлозной массы с паром и отбельными реагентами применяют главным образом механические смесители самых разнообразных конструкций [26, с. 328; 29, с. 292; 31, с. 133]. Для смешения массы низкой концентрации с газообразным хлором используются конструкции смесителей, изображенные на рис. 146. Смеситель типа Камюр (рис. 146, а) состоит из короткого цилиндрического корпуса, с торца которого по входному патрубку поступает масса концентрацией 3—4%; в патрубок врезан штуцер для ввода газообразного хлора. Внутри смесителя поток массы подхватывается пропеллерно-винтовой мешалкой, энергично перемешивается с хлором и выбрасывается через выходной патрубок в противоположной торцевой крышке. Продолжительность обработки составляет всего несколько секунд. В смесителе типа Пеннсальт (рис. 146, б) поток массы подвергается четырех-пятикратной циркуляции, что увеличивает продолжительность обработки и делает перемешивание более совершенным. Смеситель состоит из вертикального кожуха, разделенного не доходящей донизу перегородкой на две половины; пропеллерная мешалка установлена в отверстии перегородки в верхней ее части. Хлор вводится снизу. Инжекторные смесители (рис. 146, в, вид сверху) очень распространены. Корпус смесителя — горизонтальный цилиндрический; внутри его от электродвигателя с клиноременным приводом вращается ротор; к корпусу примыкают входной и выходной патрубки для массы. Во входной патрубок с помощью инжектора вводится газообразный хлор или хлорная вода. Применяются инжекторные смесители и более простой конструкции, представляющие собой установленную в массопроводе трубу Вентури, в узкое горло которой инжектируется хлор-газ.

Для смешения полубеленой массы с гипохлоритным раствором

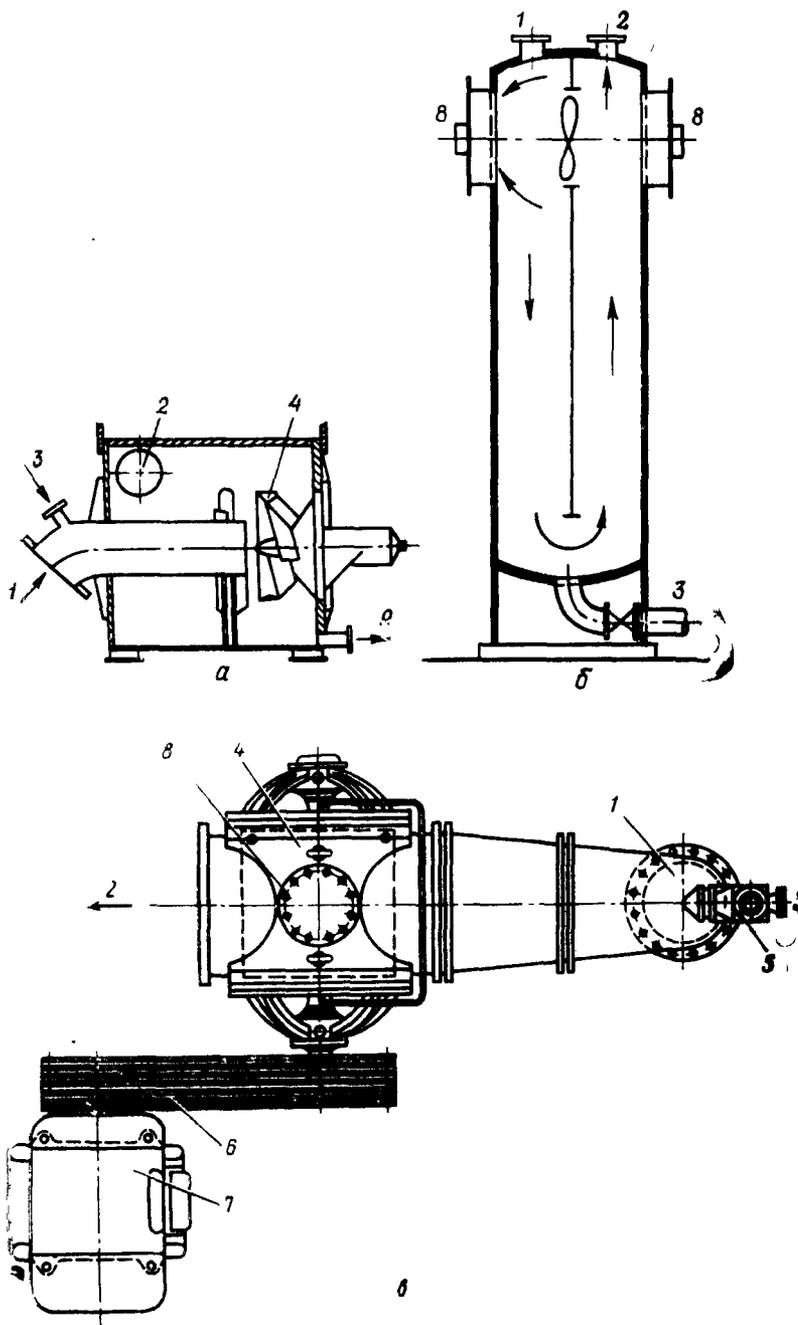


Рис. 146. Типы смесителей для смешения небеленой целлюлозы с хлором: а — смеситель типа Камюр, б — типа Пенясалт; в — инжекторный смеситель; 1 — вход массы; 2 — выход массы; 3 — ввод хлора; 4 — мешальное устройство; 5 — инжектор; 6 — хлорсъемный привод; 7 — элек.родвигатель; 8 — люки; 9 — промывной шланг

очень широко применяются одновалвные (рис. 147, а, б) и двухвалвные смесители (рис. 147, в). Такие смесители выпускаются отечественным машиностроением для установки перед ступенями отбеливки гипохлоритом и диоксидом хлора. Смесители типа б и в позволяют одновременно подогревать массу прямым паром. Одновалвные смесители а и б имеют горизонтальный цилиндрический корпус, внутри которого вращается вал с билами

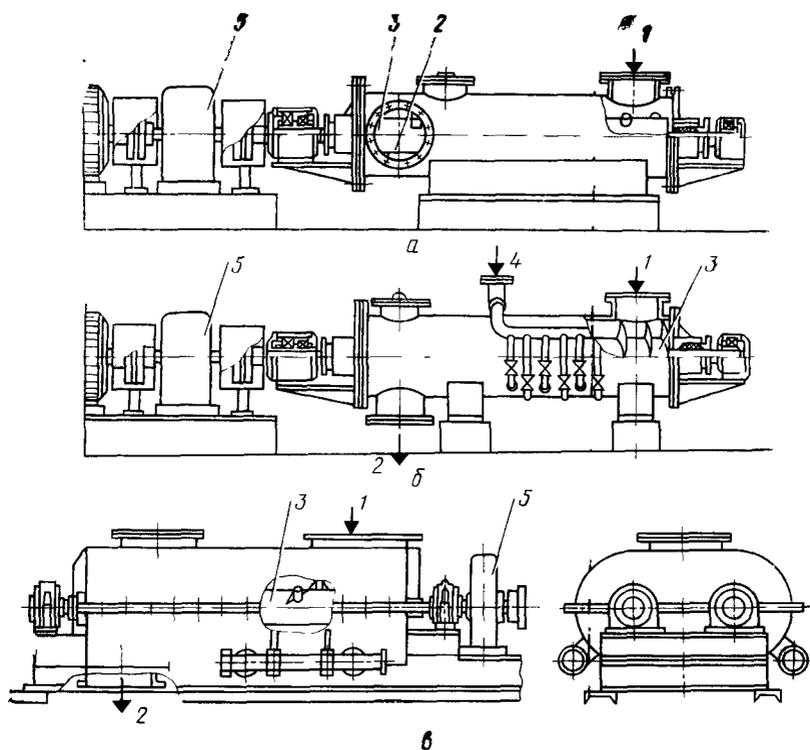


Рис. 147 Смесители отечественной конструкции

а — одновалвный смеситель, б — одновалвный смеситель-подогреватель, в — двухвалвный смеситель-подогреватель, 1 — вход массы, 2 — выход массы, 3 — валы с билами; 4 — подвод пар, 5 — привод

различной формы. Масса входит в корпус через верхний патрубок, выходит через нижний или боковой отводной патрубок. Для подвода пара предусмотрен ряд штуцеров по длине корпуса. Раствор отбеливающего реагента добавляется во входной патрубок смесителя или задается в массу непосредственно после вакуум-фильтра, на котором масса сгущается или промывается перед подачей в смеситель. Одновалвные смесители надежно работают при концентрации массы до 10%, двухвалвные могут ра-

ботать при концентрации 12—16%. Характеристика отечественных одновалных и двухвалных смесителей-подогревателей массы приведена ниже.

Смеситель-подогреватель	Одновалный	Двухвалный	
Производительность, т/сут			
воздушно-сухой целлюлозы	800	200	400
Концентрация массы, %	14	14	145
Объем номинальный, м ³	2,5	1,25	2,5
Расстояние между осями валов, м . . .		0,52	0,52
Мощность привода, кВт	100	55	75
Частота вращения валов, мин ⁻¹ . . .	154	185	185

Расчетный рабочий объем смесителя, м³, если принять, что при работе он полностью заполнен массой, определяется по формуле

$$V = \frac{Q\tau}{3600\gamma c},$$

где Q — производительность, т/ч абсолютно сухой целлюлозы; c — концентрация массы, %; γ — плотность массы, т/м³; τ — продолжительность обработки, с.

При работе на массе низкой концентрации продолжительность смешения τ можно принимать равной 5 с, для массы средней концентрации 20—25 с.

Помимо упомянутых, некоторое применение имеют дисковые смесители, напоминающие по устройству мокрые сепараторы для выдувной массы, радиальные смесители, устанавливаемые непосредственно в отбельных башнях (см. рис. 138, 2), винтовые смесители и статические смесители без движущихся частей, устанавливаемые внутри массопроводов.

На отечественных предприятиях — в отбельных отделах Котласского ЦБК и Сыктывкарского ЛПК — для смешения массы средней концентрации с диоксидом хлора установлены титановые статические смесители конструкции Н. Н. Калинина [13, с. 22]. Смеситель имеет очень простое устройство (рис. 148). Посредине широкого массопровода навстречу потоку массы установлена распределительная труба меньшего диаметра для подвода реагента (раствора ClO_2). Труба заканчивается острым конусом, а по ее длине для выхода реагента устроены узкие щели. Смешение раствора ClO_2 с массой происходит в зазоре между стенками массопровода и распределительной трубой за счет естественной турбулизации потока. Ширина зазора не должна превышать 250—300 мм, иначе слой становится непроницаемым для жидкости.

Статические смесители прошли длительную производственную проверку на Котласском ЦБК [13, с. 25]. Оказалось, что замена обычных смесителей на статические способствовала существенному повышению степени белизны целлюлозы при несколько меньшем удельном расходе диоксида хлора

Из прочих конструкций заслуживает упоминания смеситель роторно-пульсационного типа (рис 149) для смешения массы низкой концентрации с хлором. Смеситель состоит из ротора решетчатого типа, насаженного на вал, вращающийся с частотой около 1000 мин^{-1} , и решетчатого статора, закрепленного на торцевой крышке. Масса входит через центральный патрубок и попадает в пространство между вращающейся и неподвижной решетками, что обеспечивает хорошее разбивание и смешение с хлором-газом. Из смесителя масса выбрасывается под действием центробежной силы через боковой штуцер в корпусе. Наилуч-

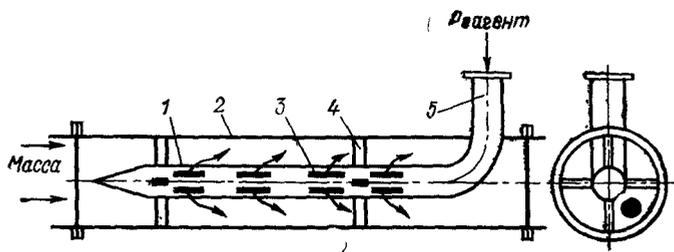


Рис. 148. Схема статического смесителя типа «труба в трубе»:

1 — распределительный патрубок для подачи реагента; 2 — массопровод; 3 — отверстие в распределительном патрубке; 4 — крепление трубы; 5 — вход реагента

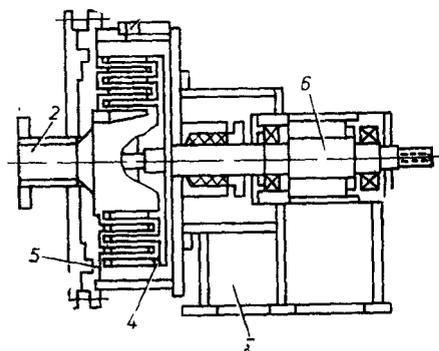


Рис. 149. Роторно-пульсационный смеситель:

1 — корпус; 2 — вход массы; 3 — выпуск массы; 4 — решетчатый ротор; 5 — решетчатый статор; 6 — приводной вал

ший эффект смешения достигается при подаче в массу хлора, предварительно диспергированного в воде с помощью инжектора. Отечественное машиностроение выпускает роторно-пульсационные смесители [26, с. 332] производительностью 400 т целлюлозы в сутки с непосредственным приводом от асинхронного электродвигателя мощностью 75 кВт.

Питатели массные служат для непрерывной подачи массы, смешанной с реагентом, в отбельные башни, работающие под давлением выше атмосферного [26, с. 333]. Используют два основных типа питателей: ротационные и винтовые. Ротационные питатели обслуживают башни для горячего облагораживания целлюлозы, работающие под давлением $0,25\text{--}0,35 \text{ МПа}$ при тем-

пературах до 130—135°C. Питатель представляет собой слегка конический ротор с карманами, вращающийся внутри точно пришлифованного к нему конусообразного кожуха с патрубками для подвода и отвода массы. Опорожнение карманов ротора производится с помощью пара. Масса порциями поступает в отводящий массопровод, а пар из пустых карманов при обратном повороте ротора по специальной трубке отводится в питатель, где используется для предварительного подогрева массы. Окончательный подогрев обычно производится в двухвальном смесителе, который работает под таким же давлением, что и башня, и непосредственно с ней сообщается. Роторный питатель работает при концентрации массы 12—16%.

Винтовой питатель для целлюлозной массы действует таким же образом, как питатель непрерывных варочных установок типа Пандия (см. главу 7 в первом томе «Технологии целлюлозы»). Благодаря спрессовыванию в сужающемся перфорированном кожухе целлюлозная масса при прохождении питателя обезвоживается до 25—30%, образуя пробку, которая проталкивается в камеру, или в так называемый диффузор, куда подается пар для нагрева и раствор реагента. Отжатая сквозь сетчатый кожух из массы вода используется как оборотная. Винтовые питатели применяются, например, для подачи массы в реакторы для кислородно-щелочной отбелки.

В современных схемах многоступенчатой отбелки целлюлоза между ступенями обработки обязательно подвергается промывке для отделения продуктов реакции и освобождения от остатков неиспользованного реагента. Поэтому промывная аппаратура является непременной составной частью отбельной установки. Для промывки целлюлозы между операциями многоступенчатой отбелки наиболее широко применяются барабанные фильтры самых различных конструкций: одно- и двухзонные, низко- и высоковакуумные, фильтры давления и напорные, бесклапанные, с барометрическими трубами и с вакуум-трубками, типа вакуум-сгустителей и др. Описание барабанных фильтров, используемых для промывки небеленой целлюлозы после варки, было дано в главе 5 второго тома «Технологии целлюлозы». Ранее в главе 1 настоящего тома описаны некоторые конструкции барабанных фильтров, используемых в очистных отделах для сгущения небеленой целлюлозы.

Из фильтров советских конструкций [31, с. 121] в отбельных отделах отечественных заводов можно встретить барабанные фильтры типов БгВК (низковакуумные гравитационные), БВУ и БВК (высоковакуумные). Из зарубежных конструкций заслуживают упоминания барабанные фильтры типа Камюр, Сунд, Раума-Репола, Иех, Вяртсиля, Импко, Оливер, Свенсон и др. Многие из них нашли применение на отечественных предприятиях. Следует заметить, что после большинства обработок в отбельном отделе нужна лишь однократная промывка целлюлозы. Таковы

ления. При этом диффузоры размещаются в верхней части отбельных башен с восходящим потоком массы, и масса, поднимаясь вверх, при прохождении через диффузор не изменяет своей концентрации. Наиболее благоприятная концентрация массы для промывки в непрерывных открытых диффузорах составляет 10—12%. Это позволяет при оборудовании всех башен, входящих в отбельную установку, непрерывными диффузорами осуществить технологию средней концентрации, при которой целлюлоза проходит весь процесс отбеливания и промежуточной промывки при одной и той же концентрации массы, например, 10% (рис. 150). Лишь в башне хлорирования надо установить при этом дополнительный диффузор 5 для предварительного сгущения массы от 3 до 10% перед промывным диффузором 4.

Схема открытого промывного диффузора непрерывного действия рассмотрена во втором томе «Технологии целлюлозы» (с. 304). Фильтрующее устройство состоит из нескольких кольцевых двусторонних полых сит, концентрически вставленных одно в другое. Сита подвешены на поперечном коллекторе, соединенном с поршнем гидравлического цилиндра, который медленно поднимает сита вверх на расстояние 150 мм с такой же скоростью, с какой поднимается вверх поток массы. Промывная вода через коллектор и вертикальные сопла подается в промежутки между ситами и вытесняет жидкость из слоя массы внутрь сит, откуда фильтрат по коллектору поступает к сливным трубам. Водяной коллектор вместе с соплами медленно вращается от центрального вала, на котором закреплены скребки, сбрасывающие промывную массу в приемный карман, откуда она поступает к смесителю следующей ступени промывки (см. рис. 150). Поршень гидропривода сит, дойдя до верхнего положения, переключается на быстрое движение вниз, и сита, быстро опускаясь, самоочищаются за счет трения о слой массы. Как видно, диффузор промывает массу в основном за счет вытеснения отработанного раствора промывной водой: расход воды равен количеству вытесненного из массы фильтрата. Большей частью он составляет 8—10 м³/т целлюлозы, что примерно равно тому количеству отработанного раствора, которое сопровождает массу, выходящую из башни при концентрации 10%.

Опыт зарубежных предприятий, применивших непрерывную промывку в диффузорах в системе отбеливания, однако, показывает, что при подобных объемных соотношениях добиться достаточно полной отмывки растворенных веществ от массы за одну ступень промывки в диффузоре не удастся. В частности, при промывке щелочной массы раствор, сопровождающий промывную массу, всегда сохраняет щелочной pH. Поэтому непрерывные диффузоры открытого типа не получили широкого распространения для промывки целлюлозы в процессе отбеливания. На отечественных заводах они не нашли применения.

Больше надежд специалисты связывают с использованием для промывки целлюлозы в процессе отбелики пресс-фильтров и едвоенных фильтр-прессов, устройство которых было описано во втором томе «Технологии целлюлозы». Пресс-фильтр представляет собой вращающийся от привода стальной толсто-стенный перфорированный барабан, плотно охваченный двухсекционной ванной серповидного сечения [5]. В первое отделение ванны под давлением 0,3—0,4 МПа подается и омываемая масса. Жидкость фильтруется внутрь барабана, и на его поверхности образуется уплотненный слой массы, который во втором отделении ванны промывается водой, также подаваемой под давлением. По выходе из ванны промытый слой массы дополнительно отжимается прессовым валом. Простота устройства облегчает обслуживание, а высокое давление, под которым происходят фильтрация и промывка, обеспечивает очень высокую удельную производительность пресс-фильтров, которая достигает 25—35 т воздушно-сухой целлюлозы в сутки на 1 м² поверхности барабана.

Пресс-фильтры получили признание и, будучи очень компактными и эффективными, начинают вытеснять барабанные фильтры в качестве промывных аппаратов в отбельных установках, в частности включающих ступень кислородно-щелочной отбелики. Для примера на рис. 151 изображена «короткая» трехступенчатая схема отбелики Х/Д—ЩО₂—Д на шведском заводе «Норрсундет» [61], где промывка целлюлозы после всех трех ступеней отбелики ведется на пресс-фильтрах. Отделке подвергается хвойная сульфатная целлюлоза, прошедшая предварительную кислородно-щелочную делигнификацию до числа Каппа 20. Схема обеспечивает получение беленой целлюлозы белизной 90% при минимальной сорности (1—2 мг/кг). Кислородно-щелочная отбелика ведется в промывном отделе после двух ступеней промывки целлюлозы от черного щелока на пресс-фильтрах. Из двух ступеней промывки после кислородно-щелочной обработки одна производится также на пресс-фильтрах [67].

Двухбарабанные прессы, называемые также двухбарабанными сгустителями [26, с. 269], применяются для сгущения массы до 20—40% без ее промывки перед ступенью кислородно-щелочной отбелики, если она проводится при высокой концентрации. За рубежом эти прессы изготавливаются фирмой «Сунд» для установок типа «Му-Ду-сил». Устройство двухбарабанных сгустителей отечественного изготовления было описано ранее (см. 1.7.3 в главе 1).

Из другого вспомогательного оборудования отбельных отделов следует упомянуть насосы для перекачки массы средней и высокой концентрации. Насосы типа МС для массы средней концентрации зарубежной конструкции описаны в главе 1. Для перекачки массы высокой концентрации (до 18—20%) могут использоваться насосы шестеренчатого типа (рис 152). Масса в насос загружается с помощью винтового питателя с отдельным приводом. Шесте-

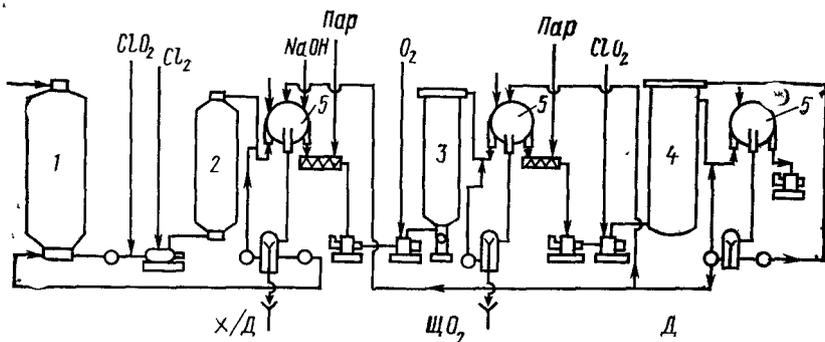


Рис. 151. «Короткая» схема отбелки X/D—ЩО₂—Д на льоде Норр-сундет:

1 — бассейн небеленой целлюлозы, 2 — башня хлорирования 3 — башня висородного щелочения; 4 — башня отбелки ClO₂, 5 — пресс-фильтры

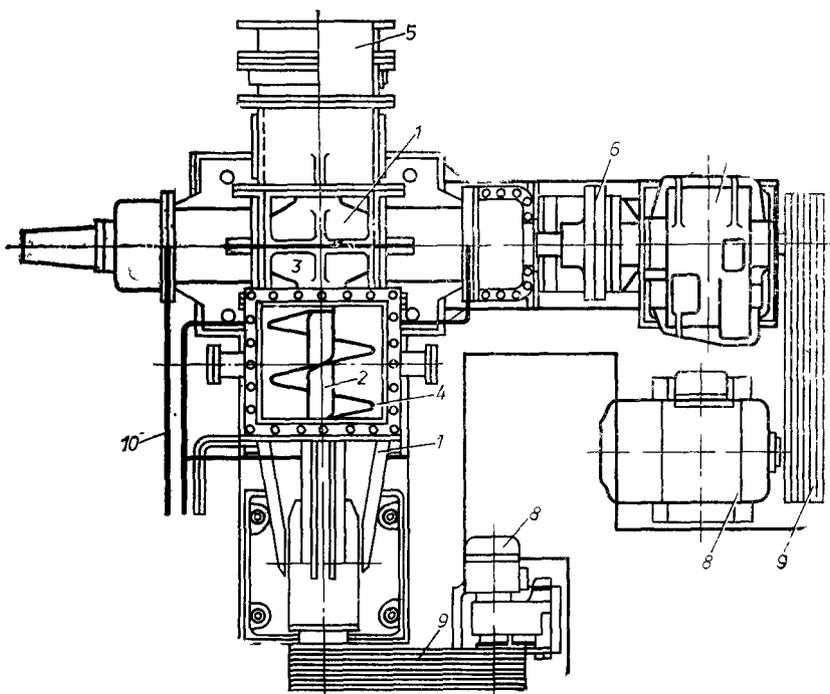


Рис. 152. Насос для перекачки массы высокой концентрации:

1 — корпус, 2 — питательный винтовой конвейер; 3 — шестерня; 4 — вход массы, 5 — выход массы, 6 — муфта 7 — редуктор; 8 — электродвигатели; 9 — клиноременный привод, 10 — подвод воды на уплотнение сальников

ренчатые насосы могут развивать напор до 20 м и подачу до 500 т целлюлозы в сутки. Устройство массных бассейнов в отбельном отделе совершенно такое же, как в очистном отделе (см. 1.8.1 в главе 1).

4.2.3. Установки для кислородно-щелочной отбели

В первые годы промышленного освоения метода кислородно-щелочной отбели целлюлозы сложились два типа установок — типа «Му-Ду-сил» и типа «Сапоксаль» [53, 56]. Схема установки типа «Му-Ду-сил» фирмы «Сунд» показана на рис. 153. Масса обезвоживается на пресс-фильтре 1 до 25—30%, и в винтовом открытом смесителе 2 к ней присоединяют необходимое количество NaOH и добавляют 0,05% $MgCO_3$ в качестве ингибитора.

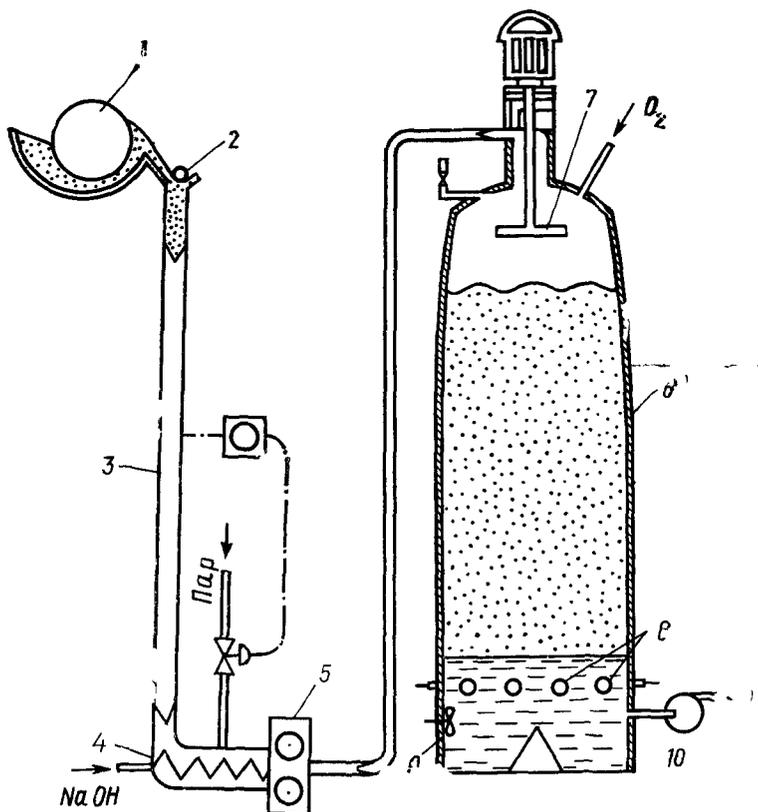


Рис 153. Схема установки для КЩО типа «Му-Ду-сил» фирмы «Сунд»:

1 — пресс-фильтр; 2 — винтовой смеситель; 3 — вертикальный массопровод; 4 — питательный винтовой конвейер; 5 — насос высокого давления; 6 — реактор; 7 — разбрызгиватель; 8 — сопла; 9 — циркуляционное устройство; 10 — насос

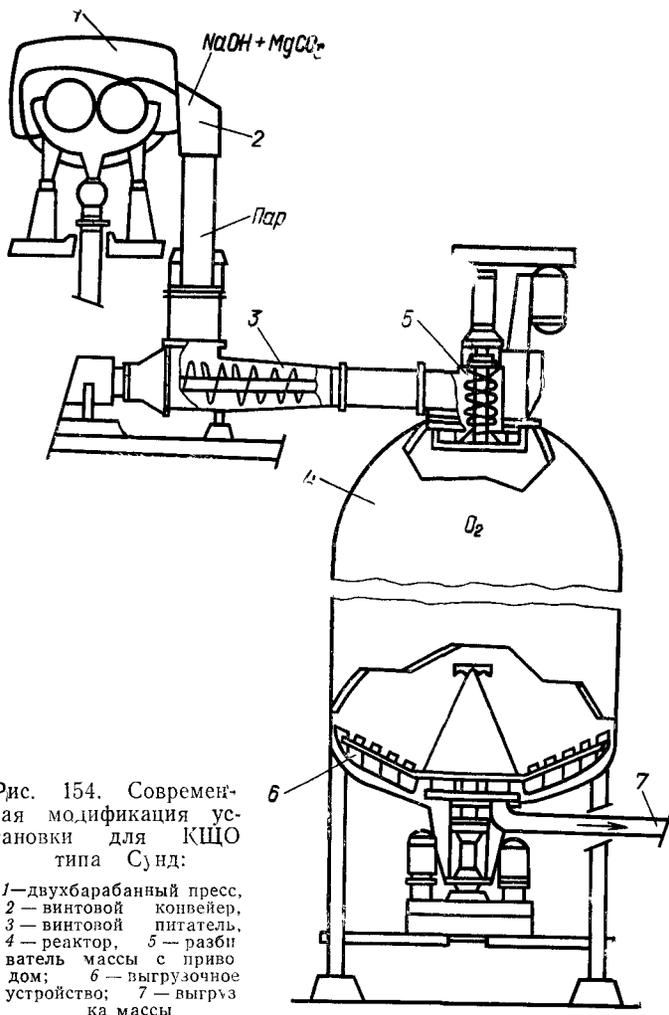


Рис. 154. Современная модификация установки для КЩО типа С₂нд:

- 1 — двухбарабанный пресс,
 2 — винтовой конвейер,
 3 — винтовой питатель,
 4 — реактор, 5 — разбиватель массы с приводом;
 6 — выгрузочное устройство; 7 — выгрузка массы

По вертикальному массопроводу 3, в котором поддерживается постоянный уровень для создания напора около 0,1 МПа, масса спускается в закрытый винтовой питатель 4, куда подаются пар и кислород. Питатель подает массу к насосу высокого давления 5, нагнетающему ее в горловину реактора 6. В горловине на коротком вертикальном валу вращается разбиватель 7, превращающий массу в лепестки, заполняющие реактор примерно на три четверти его высоты. В парогазовое пространство реактора добавляют дополнительное количество пара и кислорода для поддержания заданных давления и температуры. Внутри реактора распушенная

на лепестки целлюлоза свободно спускается вниз, подвергаясь кислородно-щелочной обработке за положенное время. В нижней части реактора масса разбавляется оборотной водой из сопел 8 и перемешивается циркуляционным устройством 9. Насос 10 откачивает обработанную массу на промывку.

Реакторы типа Сунд показали себя достаточно надежными в работе, но конструкция их с течением времени была усовершенствована. Рис. 154 показывает устройство установки типа Сунд в современной модификации. Предварительное обезвоживание массы до 30—35% производится на двухбарабанном прессе, после чего масса с добавленными к ней натриевой щелочью и ингибитором поступает в винтовой питатель; насос высокого давле-

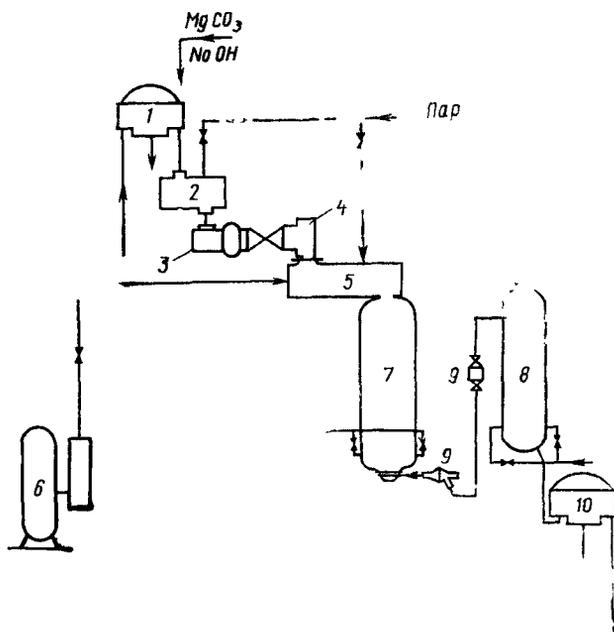


Рис 155. Схема установки для КЩО типа «Сапоксаль» фирмы «Камюр»

ния отсутствует. Винтовой питатель создает плотную пробку массы, проталкиваемую непосредственно в верхнюю горловину реактора. Для облегчения выгрузки массы из нижней части реактора служит специальный выгрузитель с гребками, насаженными на вертикальный вал с приводом. Перед выгрузкой масса разбавляется оборотной водой; откачка массы производится насосом.

Максимальная производительность установок кислородно-щелочной отбелки типа Сунд достигла 920—930 т целлюлозы в сутки.

Фирма «Сунд» использует установки своей конструкции исключительно для предварительной делигнификации небеленой целлюлозы, преимущественно сульфатной, причем в качестве щелочного реагента используется окисленный белый щелок. После кислородно-щелочной отбелки масса промывается на барабанных фильтрах противотоком в три ступени, и отмытый белый щелок вместе с растворенными в нем органическими веществами направляется в систему регенерации, а масса проходит отбелку в пять ступеней с хлорированием чаще всего смесью хлора и диоксида хлора. За счет кислородно-щелочной обработки расход хлора на отбелку снижается примерно вдвое и на столько же снижается загрязненность сточных вод.

Общая схема установки «Сапоксаль» типа Камюр изображена на рис. 155. Обезвоженная на пресс-фильтре 1 до 25—30% масса попадает в смеситель низкого давления 2, куда впускается пар для предварительного нагрева. Щелочь и ингибитор добавляются к массе сразу при сходе с барабана фильтра. Из смесителя масса пересыпается в приемный патрубок насоса высокого давления 3, который проталкивает массную пробку через узкий проход в массопроводе, и она попадает в диффузор 4, находящийся под высоким давлением. Распушенная на комочки масса пересыпается в смеситель высокого давления 5, куда подается острый пар и кислород из ресивера 6. Смеситель непосредственно присоединен к верхней горловине реактора 7, который представляет собой вертикальный резервуар, рассчитанный на давление 0,7—0,8 МПа, внутри которого устроены полки с отверстиями. По центру реактора проходит медленно вращающийся вал с приводом, расположенным под днищем реактора. На валу закреплены высокие скребки, с помощью которых комочки обрабатываемой массы, находящиеся в атмосфере кислорода, постепенно пересыпаются с полки на полку и доходят до низа реактора, где находится зона разбавления массы оборотной водой. Разбавленная до концентрации 4—5% масса выдувается из реактора по выдувному трубопроводу в выдувной резервуар 8. На трубопроводе имеются регуляторы 9 для выпуска массы в соответствии с ее поступлением в реактор и степенью его заполнения. Из выдувного резервуара масса откачивается на промывку на пресс-фильтр 10. Устройство реактора типа Камюр изображено на рис. 156. Из рисунка видно, что скребки занимают всю высоту этажа между полками, а отверстия в полках имеют форму секторообразных вырезов.

На Усть-Илимском заводе в 1987 г. пущена в эксплуатацию установка для кислородно-щелочной отбелки типа Камюр, производительностью 750 т/сут сульфатной беленой целлюлозы. Назначение установки — обеспечить предварительную делигнификацию небеленой хвойной целлюлозы перед отбелкой по схеме X—Щ—Г—Д—Щ—Д с целью уменьшения расхода хлора и сокращения при-

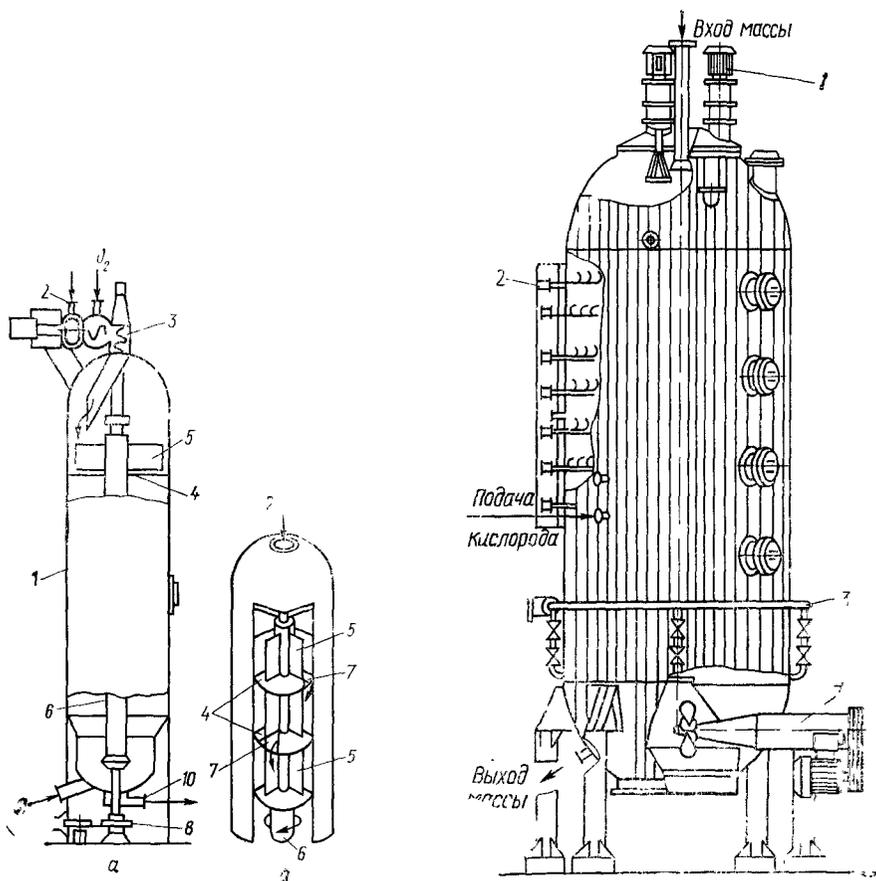


Рис. 156. Реактор для КЩО типа Камюр:

a — общий вид; *b* — внутренний вид; 1 — корпус; 2 — поступление массы; 3 — рычаг; 4 — полки; 5 — скребки; 6 — вертикальный вал; 7 — отверстия в полках; 8 — привод вала; 9 — подвод воды; 10 — выход массы

Рис. 157. Реактор для КЩО конструкции НИИЦмаш:

1 — рычаг; 2 — поворотный желоб; 3 — подвод оборотной воды; 4 — пропеллерная мешалка с приводом

мерно на 50% количества загрязнений в сточных водах. Небеленая целлюлоза поступает на отбелку после горячей 4-часовой промывки в непрерывном варочном котле и домывки в непрерывном диффузоре. Для кислородно-щелочной отбелки используется окисленный белый щелок. Затем масса промывается на барабанном фильтре и трех последовательных пресс-фильтрах типа Камюр. Отмытый щелок присоединяется к черному щелoku и направляется вместе с ним на регенерацию.

Установки для кислородно-щелочной отбелики типа Камюр распространены в мире несколько шире, чем установки типа Сунд, но это нельзя отнести за счет каких-либо их преимуществ. Наоборот, конструкция реактора типа Сунд представляется более простой и, следовательно, более надежной в эксплуатации, чем реактора Камюр.

На Амурском ЦБК введена в эксплуатацию установка для кислородно-щелочного облагораживания сульфитной вискозной целлюлозы конструкции НИИЦмаш, производительностью 400 т целлюлозы в сутки [26, с. 318]. Реактор (рис. 157) полезным объемом 450 м³ изготовлен из титанового биметалла, рассчитан на давление 1 МПа и на работу при концентрации массы до 25—30%. Масса входит в реактор по центральной трубе и разбивается рыхлителями на кусочки, которые падают на полки, устроенные в виде ряда поворотных желобов (рис. 158). Желоба

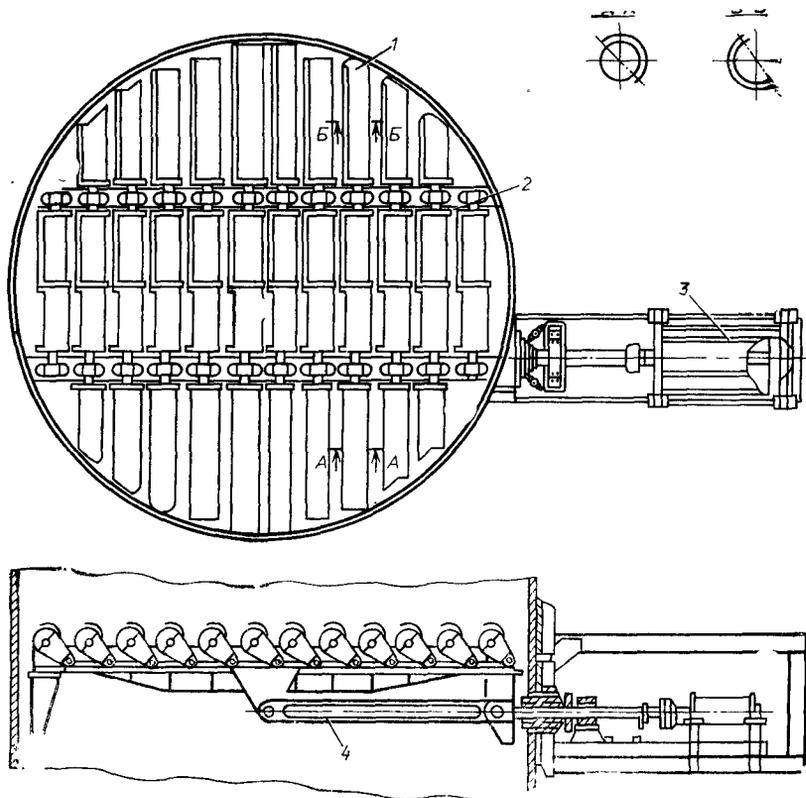


Рис. 158. Устройство поворотных желобов:

1 — желоб; 2 — подшипник; 3 — гидропривод; 4 — приводная тяга

имеют полукруглое сечение и могут поворачиваться на 180° вокруг своей оси с помощью рычагов и тяги, соединенной с установленным снаружи гидроприводом, общим для всех желобов одной полки. Это устройство должно обеспечивать перебрасывание лепестков целлюлозы с полки на полку путем периодического переворачивания желобов. В нижней зоне реактора происходит разбавление массы оборотной водой. Разбавленная масса перемещивается проеллерной мешалкой и откачивается насосом. Кислород вводится в реактор через несколько штуцеров посредине его высоты. Как видно, конструкция реактора НИИЦМаш гораздо сложнее не только по сравнению с реактором типа Сунд, но и по сравнению с реактором типа Камюр.

Общая схема отечественной установки для кислородно-щелочной отбелки и облагораживания массы в высокой концентрации показана на рис. 159. Небеленая целлюлоза, сгущенная на пресс-фильтре 1 до 25—30%, поступает в смеситель низкого давления 2, где к ней примешивают раствор гидроксида натрия, добавляют стабилизатор и нагревают паром до температуры 80—85°C. Винтовым конвейером 3 массу загружают в колонку предварительной обработки 4 объемом 125 м³, где без подачи кислорода ее выдерживают в течение 45—50 мин. В колонку подведен пар для дополнительного повышения температуры до 95—100°C. Выгруженную из колонки массу без изменения концентрации двумя шестеренчатыми насосами 5 перегружают в верхнюю горловину реактора 6, где она разбивается рыхлителем 7 и попадает на поворотные полки. В реактор подводится пар для дальнейшего нагрева до 120—130°C и подается кислород для кислородно-щелочного облагораживания. Из нижней части реактора масса выдувается в выдувной резервуар 8, а оттуда поступает на пресс-фильтр для промывки. На случай использования установки для кислородно-щелочной отбелки беленой сульфатной целлюлозы (тогда предварительная щелочная обработка без кислорода не нужна) имеется питатель высокого давления 9, куда масса поступает непосредственно из смесителя, минуя колонку 4. Опыт работы отечественной установки кислородно-щелочной отбелки на Амурском ЦБК оказался неудачным. Наибольшие трудности вызывала эксплуатация реактора. В конце кошцов установка была отключена из-за неудовлетворительного качества вязкой целлюлозы, получаемой после отбелки, что вызывало нарекания погребителей. Следует заметить, что вся работа на установке производилась с массой средней концентрации (не выше 14—16%), а не высокой, как предполагалось по проекту.

Зарубежный опыт эксплуатации установок для кислородно-щелочной отбелки при высокой концентрации массы привел к однозначному выводу о том, что эти установки относительно дороги и оправдывают себя лишь в тех случаях, когда в них производится предварительная делигнификация небеленной

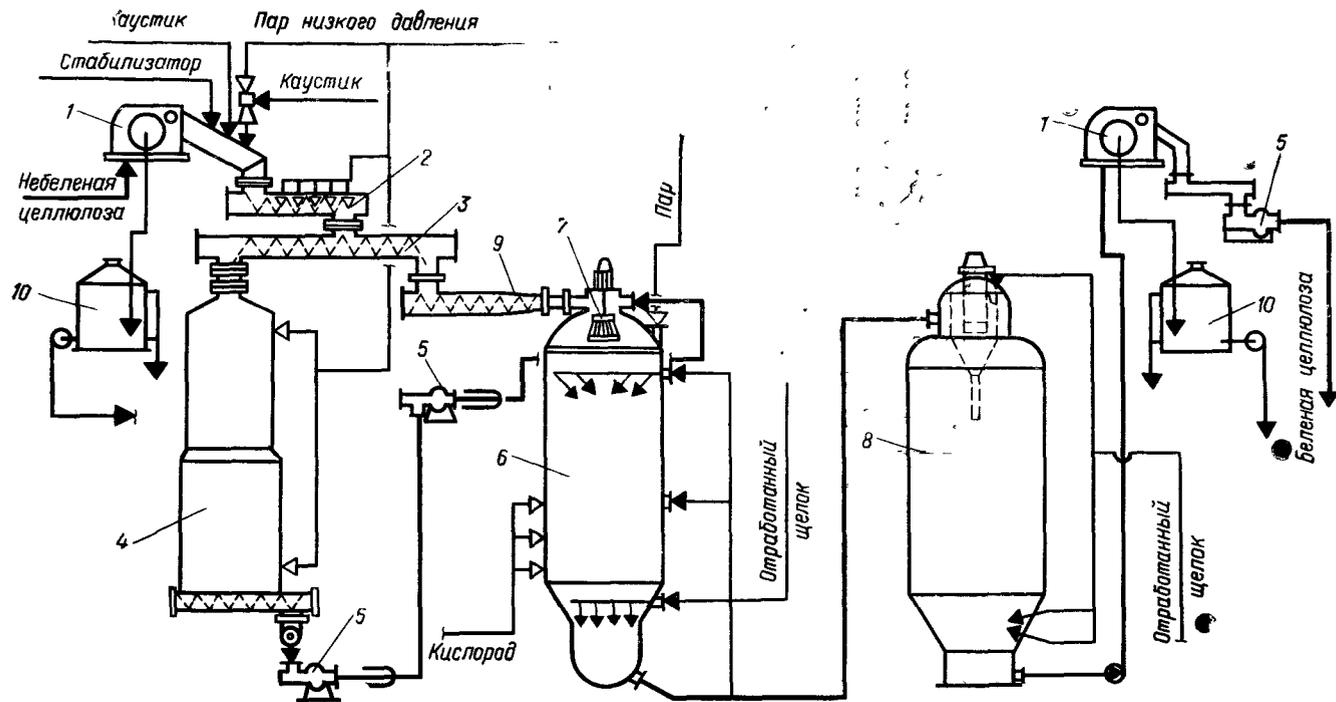


Рис. 159. Установка для кислородно-щелочного облагораживания целлюлозы

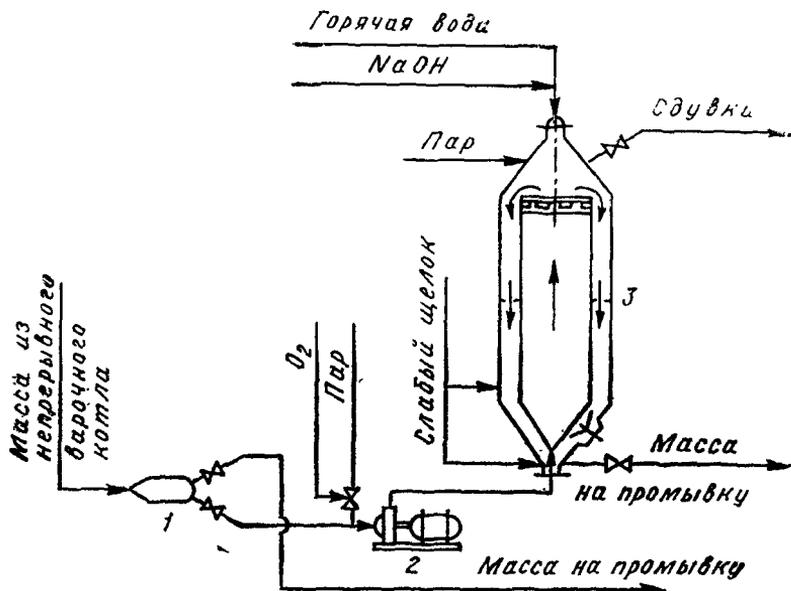


Рис. 160. Схема установки КЩО типа Камюр для массы средней концентрации (10%):

1 — регулятор выдувки; 2 — дисковая мельница; 3 — реактор

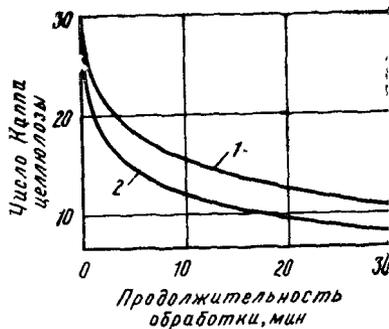


Рис. 161. Влияние присутствия черного щелока во время КЩО на скорость делигнификации сульфатной целлюлозы:

1 — КЩО без добавки черного щелока; 2 — КЩО с добавкой 10 кг черного щелока на 1 м³ массы

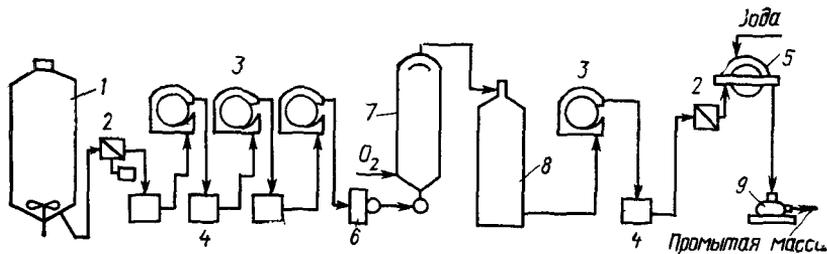


Рис. 162. Введение КЩО в современную схему промывки сульфатной целлюлозы:

1 — выдвухной резервуар; 2 — сортировки; 3 — пресс-фильтры; 4 — массные бассейны; 5 — вакуум-фильтр; 6 — питательный насос; 7 — реактор для КЩО; 8 — выдвухной резервуар реактора; 9 — насос

ленной целлюлозы с целью снижения примерно вдвое числа Каппа перед отбелкой целлюлозы по обычным или укороченным схемам. Отсюда возникло стремление производить кислородно-щелочную обработку возможно раньше по технологическому потоку: либо после промывки целлюлозы, либо еще до промывки, т. е. сразу после варки. Последнее решение вполне целесообразно, во всяком случае для лиственной сульфатной целлюлозы, содержащей, как правило, немного мягкого непровара, который может быть успешно делигнифицирован в процессе кислородно-щелочной обработки, что облегчает последующие очистку и отбелку целлюлозы. Рис. 160 показывает схему подобной установки фирмы «Камюр» для массы средней концентрации, выдуваемой из непрерывного котла с зоной горячей промывки [3].

Конструкция реактора для массы средней концентрации значительно отличается от конструкции реактора типа Камюр для массы высокой концентрации (см. рис. 156). Реактор по форме напоминает варочный котел для периодической варки. Внутри него устроена коническая камера, открытая сверху. Масса из котла выдувается по выдувному массопроводу непосредственно в нижний конус реактора. На выдувном трубопроводе установлена закрытая дисковая мельница, служащая для измельчения непровара и одновременно являющаяся смесителем массы с кислородом и паром, которые вводятся в массопровод перед мельницей. Внутри полого реактора масса при концентрации около 10% поднимается вверх по сечению камеры и, переливаясь через ее край, попадает в зазор между стенками реактора и внутренней камеры, по которому спускается в нижний конус. Щелочь в виде белого щелока частично добавляется в выдувной трубопровод сразу после регулятора выдувки, частично подается в верхнюю часть реактора и присоединяется к массе после прохода внутренней камеры. Обработанная масса из нижнего конуса реактора без разбавления выдувается в выдувной резервуар. Такая схема позволяет осуществить сквозную технологию массы средней концентрации, начиная от варочного котла и кончая последней ступенью отбелки, что само по себе представляет собой большое преимущество, так как позволяет существенно сократить расход свежей воды и объем сточных вод. Присутствие черного щелока во время кислородно-щелочной отбелки, как показали финские исследователи [43], не оказывает вредного влияния, а лишь ускоряет делигнификацию (рис. 161).

Кроме реактора типа Камюр, для кислородно-щелочной отбелки при средней концентрации массы предложены и другие конструкции реакторов [3] и установок. Проведение кислородно-щелочной отбелки массы средней концентрации удешевляет аппаратуру и дает возможность достичь большей равномерности по степени делигнификации отдельных волокон. Установка для отбелки массы средней концентрации вполне может быть внедрена в схему ступенчатой промывки [53]. Рис. 162 показывает такой пример: реактор

Для кислородно-щелочной отбелки массы средней концентрации установлен после трех ступеней промывки сульфатной целлюлозы на пресс-фильтрах; затем промывка осуществляется на одном пресс-фильтре и одном вакуум-фильтре. Если придерживаться умеренного обезвоживания на пресс-фильтрах (например, до концентрации 12%), то, очевидно, при такой схеме можно осуществить сквозную технологию массы средней концентрации в промывном, очистном и отбельном отделах.

На одном из отечественных сульфатцеллюлозных заводов осуществлена кислородно-щелочная отбелка массы средней концентрации непосредственно после варки по принципиальной схеме, показанной выше на рис. 156. Завод вырабатывает 400 т/сут беленой целлюлозы из древесины лиственных пород. Масса выдувается из котла типа Камюр с зоной горячей промывки по выдувному трубопроводу, на котором установлена дисковая мельница. В выдувной трубопровод подается окисленный белый щелок и кислород для кислородно-щелочной обработки. Реактор представляет собой полную емкость в форме цилиндра с конусами. Масса выдувается из котла в низ реактора и выгружается из него в верхней части в выдувной резервуар, где из массы выделяются избыток кислорода и оксида углерода. В качестве ингибитора используется добавка $MgSO_4$ в выдувной трубопровод перед дисковой мельницей. После кислородно-щелочной отбелки целлюлоза промывается в две ступени в открытых диффузорах непрерывного действия, причем отбираемый щелок направляется в регенерацию. Промытая целлюлоза при концентрации массы 5% собирается в бассейне, откуда подается на окончательную промывку на барабанный фильтр. Фильтрат используется для промывки целлюлозы в варочном котле. Число Каппа небеленой целлюлозы после варки составляет 20—22, после отбелки — 11—13, т. е. делигнификация небеленой лиственной целлюлозы во время кислородно-щелочной отбелки происходит примерно на 50%. Отбелка полубеленой целлюлозы после кислородно-щелочной обработки происходит в башне вытеснения по схеме X/Д—Щ—Д—Щ—Д.

4.3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ И РЕЖИМЫ ОТБЕЛКИ И ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ

4.3.1. Получение полубеленой целлюлозы

Полубеленая целлюлоза со степенью белизны 70—80% для сульфитной и 60—70% для сульфатной целлюлозы находит применение в производстве некоторых видов бумаги для печати и письма, картонов для упаковки, молочных пакетов и бутылок, обойной бумаги, газетной бумаги. Производство сульфатной полубеленой целлюлозы для замены жесткой сульфитной целлюлозы в композиции газетной бумаги получило значительное развитие в 1960—1970-х годах в Канаде и Скандинавских странах. Присутствие такой целлюлозы в газетной бумаге увеличивает ее прочность во влажном состоянии, что дает возможность применять высокие скорости бумагоделательных машин.

Полубеленую сульфитную целлюлозу невысокой белизны (70—80%) можно получить, применяя одноступенчатую типохлоритную отбелку или хлорно-щелочную обработку без до-

Белки или с очень слабой гипохлоритной добелкой. Гипохлоритная отбелка в одну ступень возможна как при низкой, так и при повышенной концентрации массы. Гипохлоритную подбелку применяют многие отечественные сульфитцеллюлозные заводы при выработке целлюлозы для нужд собственных бумажных и картонных фабрик, входящих в состав комбината. Следует заметить, что при переработке полубеленой сульфитной целлюлозы на бумажных и картонных фабриках часто наблюдаются смоляные затруднения. Для их уменьшения очень важно проводить отбелку в строго забуференной щелочной среде при pH не ниже 9. Иногда применяют добавку небольших количеств тринатрийфосфата. Если желательная степень белизны целлюлозы близка к 80%, применяют двухступенчатую гипохлоритную отбелку. Первую ступень проводят при высокой концентрации массы (18—20%) без нагрева, с расходом хлора порядка 75% от общего его потребления. Продолжительность обработки составляет 1,5—2 ч. Вторую ступень можно вести как при низкой, так и при средней концентрации (10—12%) массы, с меньшим расходом хлора при обязательном забуферивании раствора добавкой щелочи до pH 9—10.

Получение полубеленой сульфитной целлюлозы путем хлорно-щелочной обработки встречается редко. Такая обработка дает незначительное повышение белизны целлюлозы (на 15—20%), но обеспечивает достаточно полное удаление лигнина и смолы. В нашей стране в 1939 г. были построены пять небольших сульфитцеллюлозных заводов, которые вырабатывали по 30—35 т/сут полубеленой сульфитной целлюлозы для производства пороховой нитроцеллюлозы. К целлюлозе не предъявлялось высоких требований по белизне, но она должна была давать минимальный непронитрованный остаток при ее переработке, для чего необходимо обеспечить достаточно полную делигнификацию. Этому требованию хорошо отвечала отбелка по схеме X—III. Жесткость небеленой целлюлозы составляла 80—90 перм. ед., расход хлора на хлорирование 4—5%, расход NaOH на щелочную обработку 5% от массы волокна. Подогрев массы при щелочении производился до 85—90°C, т. е. щелочение использовалось не только для удаления хлорлигнина, но и как облагораживание. Содержание остатка при пробе на нитрацию не превышало 1%. Сушка полубеленой целлюлозы проводилась в аэрофонтанной сушилке и целлюлоза выпускалась в виде жгутиков.

Сульфатная полубеленая целлюлоза имеет белизну более низкую (65—70%), чем сульфитная, но ввиду того, что белизна исходной небеленой сульфатной целлюлозы значительно ниже (30—35%), чем сульфитной (50—60%), для ее получения приходится применять как минимум трехступенчатые схемы отбелки. Примером может служить отбельная установка одного канадского завода производительностью 200 т целлюлозы в сутки [21, с. 692]. Хлорирование ведется в башне с восходящим потоком массы концентрацией 3% при температуре 15°C и продолжительности 30 мин. При степени провара исходной целлюлозы 25 еди-

ниц Каппа расход хлора составляет 6% от массы волокна. Размеры хлоратора: высота 22,5, диаметр 3,7 м. Хлорированная масса промывается на фильтре с поверхностью барабана 28 м², сгущается до 10% и передается в башню щелочения с ходом массы сверху вниз, где обработка ведется при температуре 80°C в течение 3,5 ч с расходом щелочи 3,5% NaOH. После промывки на фильтре масса добеливается гипохлоритом при концентрации 10% и температуре 55°C в течение 4 ч с расходом активного хлора 1% от волокна. Общие химические потери при отбелке составляют 6—7%, а белизна полубеленой целлюлозы 65—70%.

На другом заводе производство осуществляют в башне с движением массы снизу вверх при температуре 20—25°C. Концентрация массы составляет 4%, расход хлора 6,5% от волокна. Башни щелочения и гипохлоритной отбелки работают с ходом массы сверху вниз при концентрации 11—12%. Щелочная обработка производится при температуре 60°C с расходом щелочи 2,5—3% NaOH, гипохлоритная добелка — при 35°C с расходом хлора 2%. Готовая целлюлоза имеет белизну 65%.

Иногда для получения полубеленой сульфатной целлюлозы применяют четырехступенчатую схему X—Щ—Г—Г и очень редко трехступенчатую X—Щ—Д. Ниже приведены условия и результаты получения полубеленой сульфатной целлюлозы из древесины хвойных пород при отбелке по схемам X—Щ—Г и X—Щ—Д [62, с. 671].

Схема отбелки	X—Щ—Г	X—Щ—Д
Хлорирование:		
расход хлора, % от волокна	6,5—8,0	6,5—8,0
продолжительность, мин	30—60	30—30
Щелочение:		
расход NaOH, % от волокна	2,5—3,5	3,5—4,0
температура, °C	60—70	60—70
продолжительность, мин	60—120	60—120
Добелка:		
расход хлора, % от волокна	1,0—1,5	0,8—1,0
температура, °C	30—50	70—75
продолжительность, мин	150	180
Степень белизны, %	68—72	72—80

4.3.2. Отбелка сульфитной и бисульфитной целлюлоз для бумажного производства

Бисульфитная целлюлоза из древесины хвойных пород сваренная на бисульфите магния или натрия, обладает несколько лучшей белимостью и более высокой степенью белизны (на 5—10%), чем сульфитная еловая целлюлоза с таким же содержанием остаточного лигнина. Основным назначением беленых сульфитной

и бисульфитной целлюлоз является использование их в композиции широкого ассортимента бумаги для печати и письма: типографской, офсетной, тетрадной, писчей, почтовой, конвертной, для машинописи и т. п. Для некоторых из этих видов бумаги требуется беленая целлюлоза нормальной степени белизны (80—85%), для других — высокобеленая с белизной 90% и выше. Исходной целлюлозой для отбеливания в большинстве случаев является мягкая целлюлоза с содержанием остаточного лигнина 1—1,5%, но для производства высокобеленых целлюлоз, к которым часто предъявляются повышенные требования по прочности, используется целлюлоза средней и даже относительно высокой жесткости с числом Каппа соответственно 20—22 и 25—28. В особенности это относится к бисульфитной целлюлозе, которую вырабатывают с повышенным выходом из древесины (55—60%). Сказанное предопределяет большое разнообразие схем и приемов отбеливания сульфитной и бисульфитной целлюлозы. Рассмотрим применяемые схемы отбеливания в порядке их усложнения [62, с. 669; 65, с. 1068].

Схемы X—Щ—Г и X—Щ—Г—Г являются наиболее обычными в тех случаях, когда желаемая белизна ограничивается 85—87%. При схеме X—Щ—Г на хлорирование задают до 70—75% хлора от общей его потребности. Расход щелочи варьирует от 1% при производстве целлюлозы для жиронепроницаемых бумаг до 2% (с подогревом до 60°C) в тех случаях, когда желательна некоторая химическая очистка от гемицеллюлоз. При двухступенчатой гипохлоритной добелике (при схеме X—Щ—Г—Г) иногда не производят промежуточной промывки и тогда имеется возможность использовать сдвоенные башни с восходящим и нисходящим потоками массы. Первую ступень добелики обычно ведут при более высокой концентрации массы (14—16%), чем вторую (8—10%). Расход хлора на последнюю ступень гипохлоритной добелики во избежание ухудшения прочности целлюлозы не должен превышать 1% к волокну.

Применение схем X—X—Щ—Г и X—Щ—X—Щ—Г с двухступенчатым хлорированием позволяет лучше регулировать подачу хлора на хлорирование и экономить его расход. Кроме более глубокой делигнификации на стадии предварительной обработки, эти схемы обеспечивают более полное удаление из целлюлозы экстрактивных веществ. Ведение отбелики по этим схемам требует внимательного контроля за изменением вязкости целлюлозы после второй ступени хлорирования во избежание перехлорирования, которое может привести к ухудшению прочностных показателей целлюлозы. Промежуточное щелочение между ступенями хлорирования способствует повышению конечной белизны целлюлозы, которая может достигать 87—88%.

Схемы X—Щ—Г—Д и X—Щ—Г—П обеспечивают повышение конечной белизны целлюлозы до 90—92% и одновременно значительное повышение стабильности белизны, особенно

в случае применения добелилки пероксидом. Почти столь же хорошие результаты можно получить при отбелке по трехступенчатой схеме X—Щ—Д, но в этом случае возрастает расход активного хлора в виде относительно дорогого реагента — диоксида. Каким образом повышается белизна сульфитной целлюлозы, хвойной и лиственной, в ходе отбелилки по схеме X—Щ—Г—Д, показано ниже (в числителе — расход реагента, % от волокна, в знаменателе — степень белизны, %) [62, 669].

Сульфитная целлюлоза	Хвойная	Лиственная
Хлорирование (активный хлор)	2,6/50,9	1,8/52,8
Щелочение (NaOH)	1,0/60,3	1,0/61,3
Гипохлоритная отбелка (активный хлор)	0,5/82,7	0,7/83,7
Добелка диоксидом хлора (ClO ₂)	0,3/92,9	0,3/94,3

Некоторые сульфитцеллюлозные заводы для достижения белизны целлюлозы свыше 90% используют 6-ступенчатую схему X—Щ—X—Щ—Г—Д, в которой хлорно-щелочная обработка производится не в одну, а в две ступени. Такой пример для завода производительностью 300 т целлюлозы в сутки показан на рис. 163, а режим отбелилки по отдельным ступеням — в табл. 29.

Сульфитная целлюлоза белиится настолько легко, что практически нет оснований применять для ее отбелилки более сложные, чем 4—5-ступенчатые схемы [65, с. 1069]. Современная же тенденция к укорочению схем отбелилки приводит к выводу, что типовой схемой для сульфитной целлюлозы даже самых высоких сортов можно считать трехступенчатую схему X—Щ—Д. Однако для получения лучших результатов в стадии хлорирования, как

Таблица 2

Ступень отбелики и реагент	Объем башины, м ³	Концентрация массы, %	Температура, °С	pH	Расход реагента, % от массы волокна	Продолжительность обработки, мин.
Первое хлорирование (Cl ₂)	225	3,5	10—20	2—2,5	4,2	42
Первое щелочение (NaOH)	210	5,0	10—20	11—12	1,0	58
Второе хлорирование (Cl ₂)	225	3,5	10—20	2—2,5	1,1	44
Второе щелочение (NaOH)	210	5,0	20—40	9—10	1,2	60
Гипохлоритная отбелка (NaOCl)	235	12	40	10—11	0,9	150
Добелка диоксидом хлора (ClO ₂)	235	14	60—70	5,5—6,5	0,6	180
Кисловка (SO ₂)	—	4	—	4,5	0,5	—

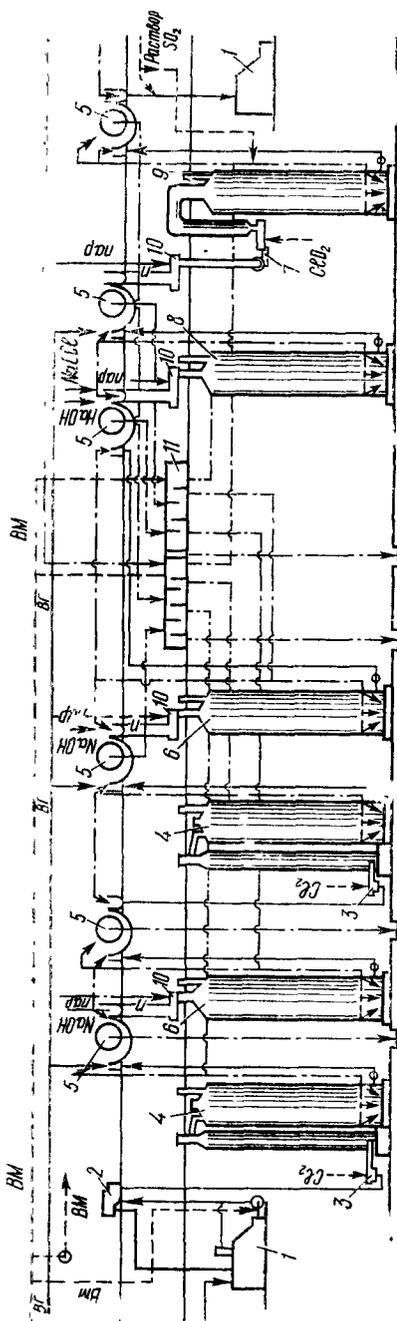


Рис. 163. Схепа 6-ступенчатой отбелочной установки производительностью 200 т сульфитной целлюлозы в сутки:

1 — массные бассейны; 2 — регулятор количества массы; 3 — смесители массы с хлором; 4 — башни хлорирования; 5 — вакуум-фильтры; 6 — башни щелочения; 7 — смеситель массы с диоксидом хлора; 8 — башня гипохлоритной отбелки; 9 — башня отбелки диоксидом хлора; 10 — паровые смесители; 11 — бак оборотных вод; — — — — — масса; ВМ — свежая вода; ВГ — горячая вода; — — — — — оборотная вода; — — — — — химикаты. П — пар

правило, замещают часть хлора на диоксид хлора или же перед хлорированием проводят предварительную обработку диоксидом, а в стадии щелочения применяют добавку к щелочи окислительных реагентов — кислорода (ШО_2), пероксида водорода (ШП) или гипохлорита (ШГ). Эти мероприятия позволяют повысить белизну и ее стабильность, а также в лучшей степени сохранить вязкость и показатели механической прочности при получении высокobelеных сульфитных и бисульфитных целлюлоз. Добавка гипохлорита натрия при щелочной обработке массы после хлорирования практикуется на отечественных предприятиях, причем отмечается снижение смолистости и уменьшение расхода хлора на добелку.

Для сокращения расхода диоксида хлора при добелке некоторые зарубежные заводы добавляют к диоксиду гипохлорит на последней ступени схема (X—Щ—Д/Г) или ведут последнюю ступень в двоянной башне без промывки (схема X—Щ—ДГ), добавляя диоксид и гипохлорит поочередно, что улучшает белизну целлюлозы, но требует строгого контроля за дозировкой реагентов.

4.3.3. Отбелка сульфатной целлюлозы для бумажного производства

Сульфатная целлюлоза ранее считалась практически небелимой. Лишь с появлением при целлюлозных заводах надежных установок для производства диоксида хлора в 1950-х годах производство белевой сульфатной целлюлозы стало быстро развиваться. В настоящее время около двух третей потребности бумажных и картонных фабрик в белевой целлюлозе покрывается за счет сульфатной целлюлозы.

Степень белизны сульфатной небелевой целлюлозы колеблется в пределах 20—30%. Как отмечалось в п. 3.2.1 главы 3, темный цвет сульфатной целлюлозы связан с наличием большого количества хромофорных группировок в ее остаточном лигнине, а трудность отбелки — с тем, что этот лигнин прочнее связан с углеводным комплексом, чем в сульфитной целлюлозе. Схемы отбелки сульфатной целлюлозы поэтому сложнее и многообразнее, чем сульфитной и бисульфитной целлюлоз. Рассмотрим их в порядке усложнения [44; 51; 62, с. 670; 64; 65, с. 1071].

Схемы X—Щ—Г и X—Щ—Г—Г пригодны только для получения полубелевой сульфатной целлюлозы, как указано в п. 4.3.1. Вторая ступень гипохлоритной добелики позволяет повысить белизну, но несколько ухудшает механическую прочность целлюлозы. Схема X—Щ—X—Щ—Г может обеспечить белизну порядка 80%, если исходить из нормально жесткой сульфатной целлюлозы с содержанием лигнина около 5%; если же белить по этой схеме очень жесткую целлюлозу, содержащую 7—8% лигнина, тогда получается лишь полубелевая целлюлоза с белизной 60—70%, сохраняющая желтый оттенок.

Некоторое применение имеет схема GX—Щ—X—Щ—Г с гипохлоритной обработкой перед хлорированием (без промывки), причем эта обработка ведется в слабощелочной среде, с целью обеспечить частичное хлорирование и удаление хлорлигнина перед основной хлорирующей обработкой [65, с. 1072]. Достижимая белизна, однако, не выше, чем при отбелке без такой обработки. Шестиступенчатые схемы X—Щ—Г—Щ—Г—Д и X—Щ—Г—Щ—Г—П были одними из первых схем отбелки, которые позволили получать сульфатную целлюлозу с высокой белизной, особенно стойкой в случае применения для добелики пероксида водорода (степень белизны 89—90%). Примерно тот же результат получается при отбелке по пятиступенчатым схемам X—Щ—Г—Д—Г и X—Щ—Г—Д—П. Однако применение гипохлорита в последней ступени отбелки связано с опасностью ухудшения прочности целлюлозы, хотя и дает экономическую выгоду.

Схемы X—Щ—Г—X—Д—Г—Щ—Д, X—Щ—Г—Г—Д—Щ—Д и X—Щ—Д—Щ—Д представляют собой эталы раз-

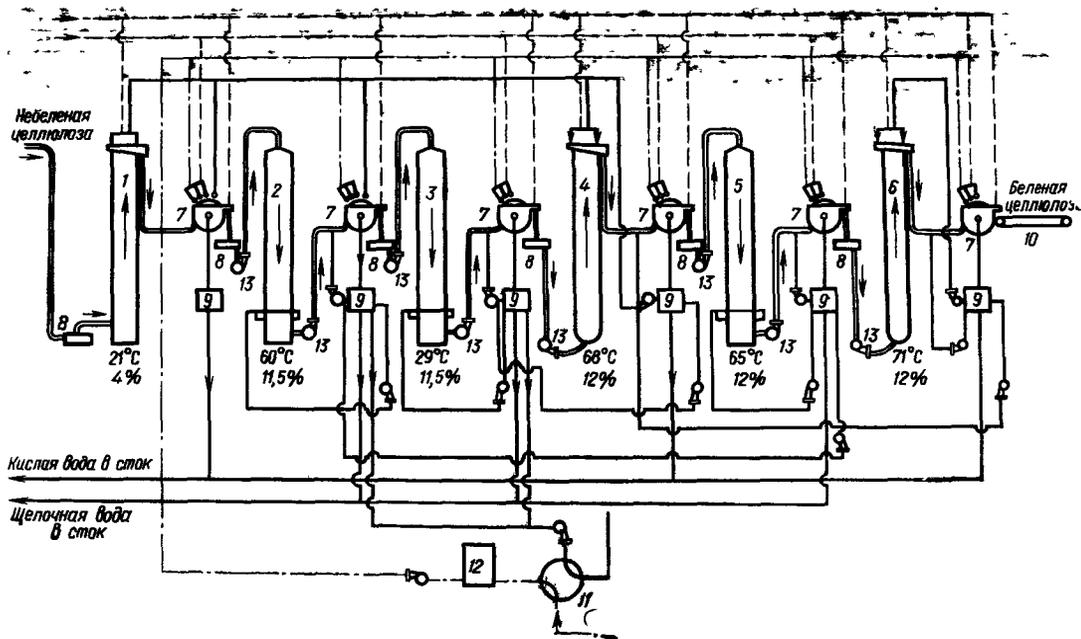


Рис. 164 Шестиступенчатая отбельная установка для получения высокобеленой сульфатной целлюлозы:

1 — башня хлорирования, 2 и 5 — башни щелочения, 3 — башня гипохлоритной отбели; 4 и 6 — башни отбели диоксидом хлора; 7 — вакуум-фильтры, 8 — смесители, 9 — баки фильтратов; 10 — конвейер для белой целлюлозы; 11 — теплообменник, 12 — бак горячей воды; 13 — массные насосы

вятия схем отбелики супер-беленой сульфатной целлюлозы с белиз-ной до 93%. Конечно, более короткие из них имеют преимущество с точки зрения капитальных затрат и современная практика отдает им предпочтение. Типовой следует признать шестиступенчатую схему X—Щ—Г—Д—Щ—Д, которая получила широкое признание в практике американских и скандинавских предприятий. Гипохлоритная ступень в этой схеме играет роль заключительной стадии делигнифицирующей обработки, сочетающей слабое хлорирование с окислением остатков лигнина. Стандартная шестиступенчатая схема является очень гибкой, пригодной для отбелики хвойной целлюлозы из древесины различных пород (вплоть до лиственницы) и их смесей. Число Каппа исходной небеленой целлюлозы обычно составляет 30—32. Примером может служить шестиступенчатая отбельная установка одного канадского сульфатцеллюлозного завода производительностью 580 т/сут (рис. 164). Все отбельные башни—типа Камюр: для хлорирования и отбелики диоксидом хлора—с восходящим потоком массы, остальные—с нисходящим. Башни установлены под открытым небом, а вакуум-фильтры поверхностью 67 м² каждый—в помещении промывного отдела, вместе с фильтрами для промывки целлюлозы после варки. Режим отбелики по ступеням обработки показан в табл. 30. Беленая целлюлоза из древесины хвойных пород имеет белизну 89—90%, содержание альфа-целлюлозы 89%, золы 0,2—0,3%, смолы 0,15—0,25%.

Другим примером может служить отбельная установка одного из отечественных заводов производительностью 760 т воздушно-сухой беленой целлюлозы в сутки. Небеленая целлюлоза, получаемая из смеси древесины хвойных сибирских пород, имеет число Каппа 33 и вязкость 950 см³/г. Отбелька ведется по схеме X/Д—Щ—Г—Д—Щ—Д с добавкой при хлорировании 5% ClO₂ (от общего расхода хлора). Все отбельные башни—металлические типа Камюр (размеры указаны ниже); башни для хлорирования и от-

Таблица 30

Ступень отбелики	Температура, °С	Концентрация массы, %	Продолжительность, мин.	Расход реагентов, % от массы абсолютно сухой целлюлозы	
				хлора	NaOH
Хлорирование	20	4	45	6	—
Щелочная обработка	65	12	120	—	3,2
Гипохлоритная отбелька	30	12	120	2	—
Отбелька диоксидом хлора	70	12	240	1,2	—
Второе щелочение	70	12	120	—	0,5
Добелка диоксидом хлора	70	12	240	0,8	—

белки диоксидом хлора — из титана, остальные — из биметалла. Барабанные фильтры для промывки массы между ступенями отбели — типа Камюр М-63, площадью 176 м² (первые два) и 150 м² (остальные). Характеристика режима отбели приведена в табл. 31.

Таблица 31

Размеры отбельных башен и характер стика режима отбели	Степень отбели					
	X/D	Щ ₁	Г	Д ₁	Щ ₂	Д ₂
Отдельные башни:						
объем, м ³	750	570	930	960	570	960
диаметр, м	5,5	5,5	6,0	6,1	5,0	6,1
высота, м	33,0	32,6	33,7	36,0	32,6	36,0
Расход реагентов, % от абсолютно сухого волокна						
хлора	7,7	—	2,3	—	—	—
ClO ₂ (в единицах хлора)	1,4	—	—	1,5	—	1,0
NaOH	—	2,5	0,6	—	1,0	—
Концентрация массы, %	3,5	10	11	11	12	11
Температура, °C	25	60	40	80	60	80
Конечное значение pH	2	11	9,5	3,5	11,5	3,5
Химические потери волокна, % от исходной целлюлозы	1,0	1,4	4,9	0,9	0,5	0,4
Продолжительность обработки, мин.	50	120	180	240	120	240

Общие химические потери при отбели составляют 9,1% от исходной небеленой целлюлозы, причем наибольшая их часть (4,9%) приходится на долю гипохлоритной обработки. Вязкость целлюлозы в процессе отбели снижается всего с 950 до 870 см³/г, т. е. на 8,5%, что предопределяет относительно небольшое снижение показателей механической прочности целлюлозы. По окончании отбели в бассейне беленой целлюлозы производится кислотная обработка массы небольшим количеством сернистой кислоты (1% SO₂ от волокна). Конечная белизна целлюлозы составляет 91%.

Столь же часто можно встретить на практике пятиступенчатую схему отбели X—Щ—Д—Щ—Д, которую также называют типовой или стандартной. От предыдущей она отличается

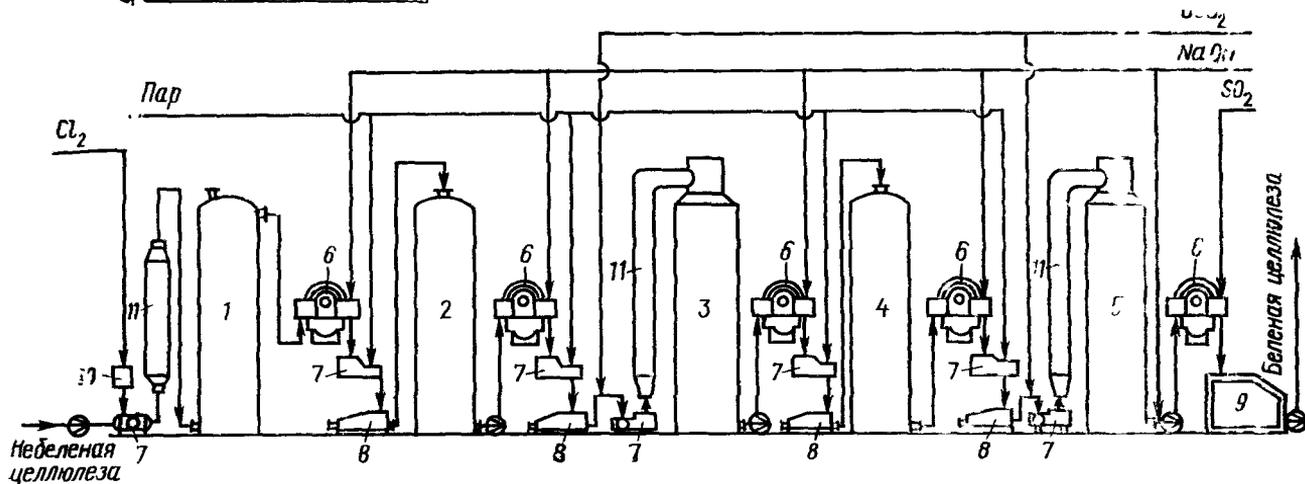


Рис 165. Зависимость общего расхода хлора на отбелку от удельного расхода хлора на хлорирование при различных схемах отбелки

- 1 — X—Щ—Д—Щ—Д;
2 — X—Щ—Г—Д—Щ—Д;
3 — X—Щ—Г—Щ—Д—Щ—Д;
4 — X/Д—Щ—Д—Щ—Д

Рис 166 Схема 5-ступенчатой отбелочной установки производительностью 440 т/сут:

- 1 — башня хлорирования, 2 и 4 — башни щелочения; 3 и 5 — башни отбелки ClO_2 ,
6 — вакуум фильтры; 7 — смесители; 8 — массные насосы высокой концентрации;
9 — бассейн белёной целлюлозы; 10 — испаритель хлора; 11 — поглотительные колонки



отсутствием гипохлоритной отбелилки после первичной хлорно-щелочной обработки. При работе по пятиступенчатой схеме делигнификация должна полностью заканчиваться на ступенях X—Щ [29, с. 322]. Удельный расход хлора на 1 единицу Каппа при хлорировании в случае схемы X—Щ—Д—Щ—Д и общий расход на отбелку до одной и той же белизны выше, чем при шестиступенчатой схеме (рис. 165), но если ввести на первую ступень диоксид хлора, то расход хлора резко снижается [44].

В табл. 32 приведены усредненные американские данные [62, с. 672] относительно режима и результатов отбелилки по пятиступенчатой схеме для сульфатной целлюлозы из древесины хвойных пород.

Таблица 32

Ступень отбелилки	Реагент	Расход реагента, кг/1 белемой целлюлозы	Концентрация массы, %	Температура, °С	Продолжительность обработки, ч	Конечное значение pH раствора	Степень белизны целлюлозы, %
X	Cl ₂	0—90	3—4	—	0,5—1	1—1,8	18—28
Щ ₁	NaOH	2—30	10—12	60—70	1—2	9—11	—
Д ₁	Cl ₂	5—10	12—14	70—77	3—4	3—4	75—85
Щ ₂	NaOH	10—20	10—12	60—77	1—2	9—11	—
Д ₂	ClO ₂	2—5	12—14	70—77	3—5	3—4	>88

В качестве примера на рис. 166 изображена схема пятиступенчатой отбельной установки одного из советских заводов производительностью 440 т/сут белемой сульфатной целлюлозы из древесины хвойных пород. Небеленая целлюлоза имеет число Каппа 28—30, получается из смеси ели и сосны. Отбелка ведется по схеме X—Щ—Д—Щ—Д без добавки диоксида хлора на хлорирование. Все отбельные башни — из обычной стали, типа Сунд (размеры указаны ниже), с тремя горизонтальными циркуляционными устройствами в нижней части. Башни для хлорирования и отбелилки диоксидом хлора снабжены колонками предварительного поглощения. В башне хлорирования масса движется снизу вверх, в остальных — сверху вниз. Башня хлорирования гуммирована, остальные защищены фарфоровыми плитками на замазке из синтетических смол. После каждой ступени отбелилки масса промывается на вакуум-фильтре типа Камюр поверхностью 66 м². В конце отбелилки в бассейне белемой целлюлозы производится кислотная обработка с расходом 0,3% SO₂ при концентрации массы 4,5%. Конечная степень белизны целлюлозы составляет 87—88%. Данные, характеризующие режим отбелилки по ступеням, приведены в табл. 33.

Размеры отбелочных башен и характеристика режима отбелки	Степень отбелки				
	X	Щ ₁	Д ₁	Щ ₂	Д ₂
Отбелочные башни:					
объем м ³	35	47,5	720	47,5	720
диаметр, м	6,0	5,6	6,25	5,6	6,25
высота, м	22,2	23,1	32,7	23,1	32,7
Расход реагентов, % от абсолютно сухого волюма:					
хлора	5,5	—	—	—	—
гидроксида натрия	—	2,0	0,22	0,5	0,2
диоксида хлора	—	—	0,6	—	0,4
Температура, °С	15	70	80	65	80
Концентрация массы, %	3,0	11—12	10—11	11—12	10—11
Продолжительность, мин	60	120	210	120	210

Химические потери волокна во время отбелки в среднем составляют 9%. Следует заметить, что стабильность белизны при отбелке по пятиступенчатой схеме X—Щ—Д—Щ—Д несколько хуже, чем при отбелке по шестиступенчатой схеме X—Щ—Г—Д—Щ—Д [27, с. 172]. Для улучшения стабильности белизны очень важно поддерживать pH при отбелке диоксидом хлора на уровне 5,5—6, для чего производится забуферивание добавкой небольших количеств NaOH или Na₂CO₃. Однако надо признать, что при одинаковом общем расходе хлора при отбелке по пятиступенчатой схеме конечная белизна целлюлозы получается на 2—3% ниже, чем при отбелке по шестиступенчатой схеме [29, с. 324].

Высокий уровень белизны (88—91%) и высокую ее стабильность обеспечивают пяти-шестиступенчатые схемы отбелки с добелкой пероксидом водорода: X—Щ—Г—Д—П, X—Щ—Г—Щ—Г—П и X—Щ—Г—П—Г—П. Однако применяются они в производственной практике довольно редко. Для примера в табл. 34 приведен режим отбелки по схеме X—Щ—Г—Д—П—К на одном из заводов южных штатов США, перерабатывающем сосновую древесину [62, с. 673].

Как видно из приведенных данных, добелка пероксидом на последней ступени повышает степень белизны целлюлозы на 4%.

Включение в схему отбелки хвойной сульфатной целлюлозы кислородно-щелочной отбелки (КЩО), как уже говорилось, позволяет перенести на эту стадию, по крайней мере наполовину, задачу делигнификации. В связи с этим вдвое сокращается расход хлора на отбелку и в 2 раза сокращается количество загрязнений в сточных водах хлорно-щелочной обработки,

В том числе хлорофенолов и хлордиоксинов. КЩО успешно отбеливает мелкую костру, что снижает сорность целлюлозы до и после дообелки. Что касается степени белизны целлюлозы, то после кислородно-щелочной обработки сосновой сульфатной целлюлозы (с расчетом удаления 50% лигнина) белизна получается не выше 40—50% и такая целлюлоза не может считаться даже полубеленой [34, с. 9]. Полубеленую целлюлозу можно получить лишь по схеме КЩО—Х—Щ—Г. Нормально беленую целлюлозу со степенью белизны 75—85% дают схемы КЩО—Х/Д—Г или КЩО—Д—Щ—Д. Включение после кислородно-щелочной отбелки хлорирования с дообелкой диоксидом хлора (схема КЩО—Х—Д) может повысить белизну до 80—90%. И, наконец, введение кислородно-щелочной обработки перед стандартной пя-

Таблица 34

Степень отбелки	Реагент	Расход реагента, % от волокна	Концентрация раствора, %	Температура, °С	Продолжительность, мин.	Конечное значение pH	Степень белизны, %
Х	Cl ₂	5,0—5,5	3—4	—	6)	1,5—2	24—28
Щ	NaOH	1,5 2,0	12—14	60—70	120	9 11	28—30
Г	Ca(OCl) ₂	1,0—1,2	13—15	30—35	150	8,5 9,5	(5 7)
Д	ClO ₂	0,3 0,4	13—15	70—77	30)	:	84—86
П	H ₂ O ₂	0,1 0,2	13—15	77—82	3))	9 10	88—90
К	SO ₂	0,25—0,4	13—15			5 6	88—9)

тиступенчатой схемой, т. е. отбелка по схемам КЩО—Х—Щ—Д—Щ—Д или КЩО—Х/Д—Щ—Д—Щ—Д приводит к получению супер-беленой целлюлозы с белизной 90—93%.

В п. 4.2.3 уже говорилось, что в настоящее время установки для КЩО в целях осуществления технологии массы средней концентрации стремятся размещать как можно раньше по производственному потоку, т. е. либо в промывном отделе, либо непосредственно после варки целлюлозы. Условимся, что в подобных случаях мы будем при буквенном обозначении схемы ставить после КЩО многоточие, подчеркивая этим, что КЩО производится не непосредственно перед отбелкой, а ранее, например: КЩО...Х—Щ—Д—Щ—Д и т. п.

Проблема КЩО широко обсуждается в печати. При этом особое внимание уделяется, собственно, не КЩО, а ее модификации — щелочной обработке массы с добавкой кислорода после хлорированная без давления при температурах не выше 80—85°C с ограниченным расходом NaOH. Эта обработка обозначается сокращенно ЩО₂, и ее иногда путают с КЩО при средней концентрации

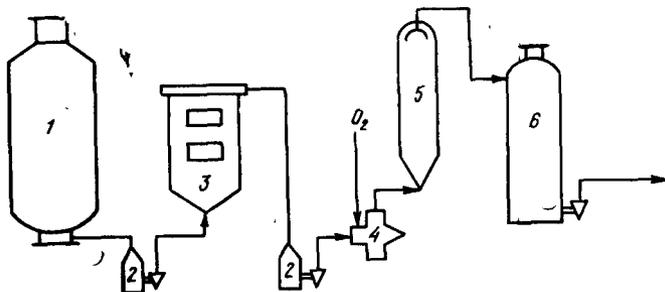


Рис. 167. Установка КЩО для средней концентрации массы при периодической варке:

1 — выдувной резервуар; 2 — массовые насосы типа МС; 3 — непрерывный диффузор; 4 — смеситель типа МС; 5 — кислородный реактор; 6 — выдувная емкость

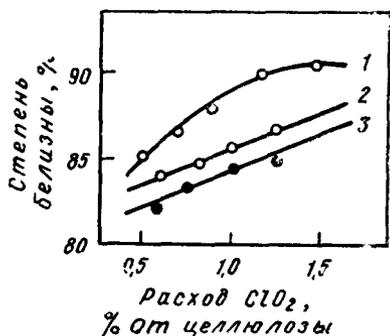


Рис. 168. Влияние стадии КЩО перед хлорированием на белизну целлюлозы при различном расходе ClO_2 на добелку:

1 — схема КЩО — ХД — ШО₂ — Д; 2 и 3 — схема КЩО — ХД — Ш — Д; ○ — западные хвойные породы; ● — южная сосна

массы [36]. По данным Дьюси [49], кислород в стадии щелочения применяют 80% канадских заводов, вырабатывающих белевую целлюлозу.

Как отмечают Либерготт и ван Лиероп [59], при применении КЩО в высокой концентрации для снижения числа Каппа небеленой хвойной сульфатной целлюлозы с 30—35 до 15—17 с последующей добелкой по схеме Д—Щ—Д вязкость белевой целлюлозе снижается на 20—40%, по сравнению со стандартной схемой Х—Щ—Д—Щ—Д, но прочностные показатели ее остаются высокими, а белизна достигает 91—93%. Однако КЩО в высокой концентрации обходится очень дорого. Проведение же КЩО при средней концентрации массы (10—15%) долгое время встречало трудности из-за невозможности обеспечить равномерное смешение кислорода с такой массой [61]. После опытов в полузаводском масштабе оказалось, что можно успешно смешивать кислород со щелочной массой в условиях, соответствующих первому щелочению после хлорирования. Отсюда и появилась технология ШО₂, которая принесла большие успехи. Осуществление КЩО при средней концентрации требует меньших затрат, а смесители типа МС обеспечивают эффективное смешение (рис. 167). При 50%-ной делигнификации в стадии КЩО успешных результатов

можно добиться при отбелке по схеме КЩО...Х—ЩО₂—Д, которая обеспечивает получение высокобеленой целлюлозы, сравнимой по прочности с обычной товарной беленой целлюлозой. Кэйси [47] замечает, что кислород — очень дешевый реагент и несомненно будет применяться в будущем. Четырехступенчатая отбелка по схеме КЩО—Х/Д—Щ—Д может давать сульфатную целлюлозу с белизной 86—88%, что удовлетворяет требованиям собственных бумажных фабрик. Если же ввести кислородное щелочение, тогда по схеме КЩО—Х—ЩО₂—Д можно получать беленую товарную целлюлозу с белизной 90% и выше. Шлейнкофер [66] подтвердил это на опыте (рис. 168).

Как показали Фоссум, Линдквист и Перссон [54], вязкость целлюлозы, при отбелке которой была применена первичная КЩО, можно повысить путем предварительного воздействия озоном или диоксидом азота в присутствии кислорода (NO₂/O₂) при концентрации массы 35% во вращающемся автоклаве. При обычной КЩО делигнификацию можно проводить лишь до числа Каппа 16—17, во избежание снижения сопротивления раздиранию. Предварительная обработка NO₂ перед КЩО позволяет снижать число Каппа до 7—8, т. е. примерно на 75% вместо 50% без вреда для прочности и вязкости целлюлозы. Это дает возможность существенно сокращать расход хлора и ClO₂ на добелку. Промышленного оформления этот способ, однако, пока не получил. Вартноваара [70] сделал интересное наблюдение, что при отбелке с первичной обработкой диоксидом хлора введение КЩО перед такой обработкой не только снижает число Каппа, но и повышает pH во время обработки диоксидом, что в конечном счете улучшает белизну после щелочения (после обработки КЩО—Д—Щ). Конечно, при этом уменьшается и расход дорогого реагента (ClO₂).

Переходя к кислородному щелочению (операции ЩО₂), получившему небывало широкое распространение в первой половине 1980-х годов, следует заметить, что эта операция может быть осуществлена в башне с колонкой (рис. 169), работающей под давлением до 0,3 МПа (рис. 169, а) или под атмосферным давлением (рис. 169, б). Давление, под которым работает колонка, является одним из факторов, определяющих делигнифицирующий эффект ЩО₂ (рис. 170) наряду с продолжительностью выдержки: чем выше давление и больше продолжительность, тем ниже число Каппа целлюлозы после ЩО₂ [50]. Оптимальными можно считать следующие условия проведения ЩО₂: pH 10—11, температура 70—80°C, давление кислорода в начальный момент от 0,1 до 0,3 МПа, продолжительность контакта массы с кислородом под давлением от 10 до 60 мин. Расход кислорода в среднем равен 5—7 кг/т целлюлозы [36], расход щелочи 20—25 кг/т, т. е. такой же, как при обычном щелочении. Вместо башни с поглотительной колонкой с ходом массы сверху вниз, как показано на рис. 169, для кислородного щелочения пригодны и башни с ходом массы снизу вверх без поглотительной колонки.

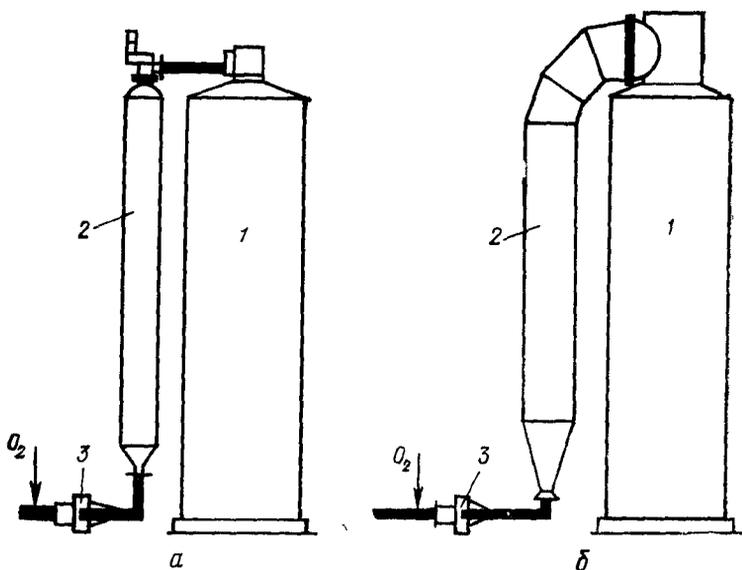


Рис. 169. Приспособление башни щелочения с колонкой для операции кислородного щелочения (ЩO_2):

a — с колонкой, работающей под давлением до 0,3 МПа; *б* — с колонкой, работающей при атмосферном давлении

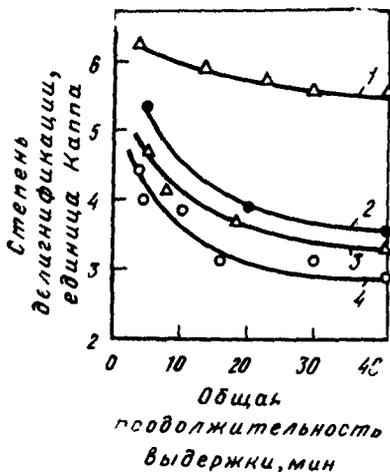


Рис. 170. Влияние давления и продолжительности выдержки в поглотительной колонке на эффект делигнификации после ЩO_2 :

1 — обычное щелочение; 2 — ЩO_2 при давлении кислорода 1,5 МПа (5 мин) с выведением до 0 (в течение 35 мин); 3 — ЩO_2 при 1,5 МПа; 4 — ЩO_2 при 4 МПа

Для смешения щелочной массы средней концентрации с кислородом применяют смесители типа МС различных конструкций. Характеристика некоторых из них приведена ниже.

Отечественным машиностроением созданы первые образцы смесителей типа МС, удовлетворительно прошедшие испытания [36]. Кроме механических, могут использоваться и статические смесители (см. выше п. 4.2.2).

Смеситель глина МС конструкции	Белойг-Раума	Камюр	Импко	Сунд
Суточная производительность, т воздушно-сухой целлюлозы	600—800	600	600	600
Концентрация массы, %	10—15	8—16	10—15	3—15
Рабочий объем, м ³	1,33	1,28	1,62	1,42
Частота вращения ротора, мин ⁻¹	53—(80)	1000	980—650	735
Мощность электродвигателя, кВт	92—162	110—147	92—147	74—20

Влияние расхода щелочи и температуры в стадии ЩО₂ на степень делигнификации, вязкость и белизну целлюлозы после этой стадии показывает рис. 171 [36, с. 11]. Из рисунка следует, что желательно придерживаться температуры не менее 70°C и расхода щелочи 2—2,5% NaOH, как и было указано выше.

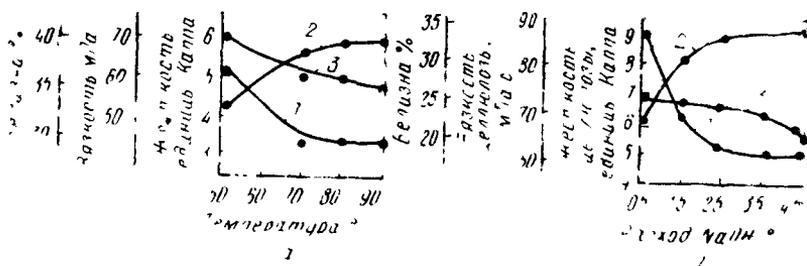


Рис. 171. Влияние температуры (а) и расхода щелочи (б) на степень делигнификации, вязкость и белизну целлюлозы после ЩО₂:

1 — число Каппа; 2 — белизна; 3 — вязкость целлюлозы

Кислородное щелочение дает возможность практически применять для отбелки хвойной сульфатной целлюлозы трехступенчатые укороченные схемы. Первым предприятием, перешедшим к такой практике, был норвежский завод «Норрсундет» [68], который осуществил отбелку по схеме Х/Д—ЩО₂—Д. Достигнутые им расходы химикатов при отбелке целлюлозы с различным числом Каппа до белизны 89% показаны ниже.

Число Каппа небеленой целлюлозы	30	26	20
Расход химикатов, кг/т целлюлозы:			
хлора (Cl ₂)	48	43	22
диоксида хлора (ClO ₂)	37	32	20
щелочи (NaOH)	36	33	30
кислорода (O ₂)	5	5	5

Кроме кислорода, благоприятное влияние при щелочении после хлорирования оказывает добавка других окислителей — пероксида водорода и гипохлорита. Очевидно, во всех этих случаях присутствие окислителя помогает

щелочи разрушать хлорированный лигнин и переводить его в раствор. Одновременно наблюдаются значительное осветление фильтратов от промывки целлюлозы после хлорирования и снижение их ХПК и БПК.

Как показали Кармихель и Альтхауз [46], добавка пероксида водорода в стадии щелочения после хлорирования усиливает делигнификацию, а при одновременном введении пероксида и кислорода (обработка ЦПО₂) повышается белизна целлюлозы после добелилки ClO₂ и сокращается расход ClO₂ на добелику.

Действие добавок гипохлорита натрия на стадиях щелочения пятиступенчатой схемы отбелики Х—Щ—Д—Щ—Д исследовала Т. П. Ласкеева [17].

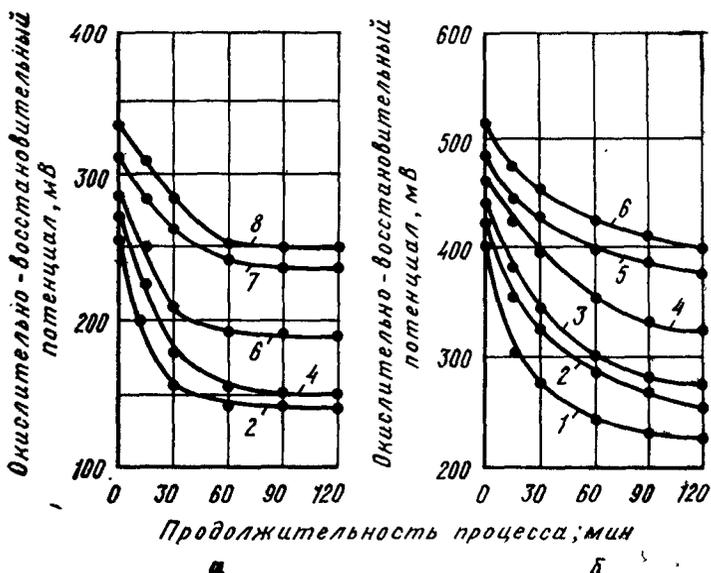


Рис 172. Изменение окислительно-восстановительного потенциала при первом (а) и втором (б) щелочении в присутствии гипохлорита:

1 - расход активного хлора 0,25% от волокна; 2 - 0,5%; 3 - 0,75%; 4 - 1%; 5 - 1,25%; 6 - 1,5%; 7 - 2%; 8 - 2,5%

Она пришла к выводу (рис. 172), что с увеличением расхода гипохлорита повышается окислительно-восстановительный потенциал в меньшей степени при первом щелочении (после хлорирования) и в большей — при втором (между ступенями отбелики ClO₂). Было сделано заключение, что при первом щелочении гипохлорит расходуется на реакции хлорирования лигнина и лишь небольшая его часть участвует в реакциях окисления лигнина и целлюлозы, в то время как при втором щелочении весь гипохлорит расходуется на окислительные реакции. В связи с этим для второго щелочения был рекомендован вдвое меньший расход гипохлорита (0,75—0,8% от волокна по активному хлору), чем для первого (1,5%). Щелочная обработка с добавкой гипохлорита внедрена в практику на нескольких отечественных предприятиях

4.3.4. Отбелка лиственной целлюлозы для бумажного производства

Отбелка целлюлозы из древесины лиственных пород по сравнению с отбелкой хвойной целлюлозы имеет некоторые особенности. С одной стороны, остаточный лигнин в лиственной целлюлозе, состоящий наполовину из гваяциловых, наполовину из сирингиловых фенилпропановых единиц, как правило, в меньшей степени конденсируется как при сульфитной, так и при сульфатной варке и несколько легче поддается действию реакций хлорирования и окисления, происходящих при отбелке. С другой стороны, экстрактивные вещества лиственной целлюлозы, в составе которых преобладают жирные кислоты и нейтральные вещества, значительно труднее поддаются действию отбеливающих реагентов, а продукты их хлорирования с трудом растворяются в щелочи. Эти обстоятельства зачастую являются причиной серьезных смоляных затруднений, сопровождающих отбелку лиственной целлюлозы.

Сульфитная лиственная целлюлоза обладает различной способностью отбеливаться в зависимости от породы древесины и степени и однородности провара [16, с. 284]. Жесткая лиственная целлюлоза из березы в одну ступень хлорируется не полностью и заметно хуже, чем жесткая хвойная целлюлоза, даже при большом расходе хлора. Мягкая и среднежесткая целлюлозы из березовой и осиновой древесины хлорируются в одну ступень нормально и примерно с таким же расходом хлора, как и еловая сульфитная целлюлоза. Естественный цвет сульфитной небеленой березовой целлюлозы более темный, чем еловой и осиновой, но разница невелика.

При получении полубеленой сульфитной целлюлозы из древесины лиственных пород применяются те же схемы отбелки, что и для полубеленой хвойной целлюлозы, а именно X—Щ—Г или X—Щ—Г—Г, которые обеспечивают белизну порядка 70—80%. Для достижения более высокой степени белизны (83—85%), соответствующей нормально отбеленной сульфитной целлюлозе, применяют схемы X—Г—Щ—Г, X—Щ—Г—Щ—Г или X—Щ—Г—Г с гипохлоритной отбелкой в качестве последней ступени. При этом иногда наблюдаются смоляные затруднения. В процессе хлорирования жиры и воски, входящие в состав экстрактивных веществ, дают хлоропроизводные, которые при щелочении не омыляются и не удаляются из целлюлозы, в процессе же последующей гипохлоритной обработки они окисляются и растворяются, но под действием щелочной среды снова выпадают из раствора и осаждаются на металлических поверхностях и адсорбируются волокном [29, с. 325]. Для предупреждения этого явления применяют предварительную слабую обработку небеленой целлюлозы гипохлоритом или диоксидом хлора с целью окисления экстрактивных веществ. Гипохлоритная обработка производится

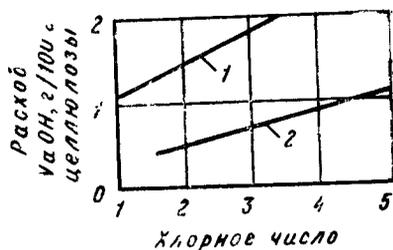
при концентрации массы 3—4% при обычной температуре в течение 20—30 мин с расходом активного хлора 2—2,5% от массы волокна. На разбавление массы после последней ступени гипохлоритной отбелки подают кислую оборотную воду.

Для производства высокобеленой лиственной сульфитной целлюлозы с белизной 90% и выше используются четырехступенчатые схемы с отбелкой диоксидом хлора в последней ступени: X—Щ—Г—Д или X—Г—Щ—Д. В последнем случае гипохлоритная обработка непосредственно после хлорирования преследует цель избежать смоляных затруднений после отбелки. И. А. Нагродский и В. П. Беляева [по 16, с. 286] установили, что содержание вредной смолы в лиственной целлюлозе возрастает по мере услубления провара; поэтому в качестве исходной для отбелки следует выбирать не мягкую, а средней жесткости целлюлозу или даже жесткую. Для получения высокобеленой осиновой целлюлозы рекомендовано исходить из небеленой целлюлозы жесткостью 90—110 по перманганатному числу, а при выработке осиновой беленой целлюлозы с высокой впитываемостью подвергать отбелке небеленую целлюлозу жесткостью 80—90. Отбелку сульфитной целлюлозы из смешанной пихтово-ольховой древесины И. С. Хуторщиков и др. [37] проводили по схеме X—Щ—Г. При хлорировании наблюдалось выравнивание жесткости хвойной и лиственной целлюлозы: хлор поглощался быстрее более жесткой хвойной целлюлозой, и перехлорирования лиственной целлюлозы не происходило. При жесткости исходной целлюлозы 80—90 по перманганатному числу жесткость после хлорирования составляла 15—25. Хлорирование проводилось при концентрации массы 2,5—3%, при температуре 20°C в течение 40 мин. Расход хлора составлял 60—70% от общего расхода на отбелку, расход NaOH на щелочение — 1,5% от волокна. Гипохлоритная доделка происходила при концентрации массы 6% и температуре 37°C с расходом хлора от 1 до 2%. Белизна целлюлозы после отбелки равнялась 84—89%, разрывная длина 8140—8600 м, число двойных перегибов 280—500.

Как показали Г. Л. Аким и А. В. Протасов сульфитная осиновая целлюлоза хорошо поддается одноступенчатой КЩО. При отбелке жесткой целлюлозы (110—115 по перманганатному числу) наилучшие результаты дал режим обработки при концентрации щелочи 0,75% NaOH в течение 30 мин при температуре 95°C. Кислород подавался с началом подъема температуры под давлением 1 МПа. Полученная после КЩО целлюлоза имела белизну до 86% разрывную длину до 6000 м, сопротивление излому до 300 двойных перегибов.

Лиственная бисульфитная целлюлоза, в отличие от хвойной, содержит в 1,5—2 раза больше экстрактивных веществ, которые оказывают неблагоприятное влияние на процесс и результаты отбелки [4, с. 122]. Хлорирование бисульфитной лиственной целлюлозы сопровождается агломерацией жиров и нейтральных

Рис. 173. Расход щелочи на щелочение бисульфитной целлюлозы в зависимости от жесткости ее по хлорному числу.
1 — лиственная целлюлоза; 2 — хвойная целлюлоза



веществ, которые очень плохо растворяются при щелочении и, оставаясь в беленой целлюлозе, вызывают смоляные затруднения. Воспрепятствовать этому, однако, можно достаточно успешно, если перед хлорированием производить обработку небеленой целлюлозы гипохлоритом или диоксидом хлора, так же, как это делается при отбелке сульфитной лиственной целлюлозы. Иногда заменяют хлорирование обработкой диоксидом хлора, несмотря на удорожание процесса. Расход хлора на единицу числа Каппа на отбелку лиственной бисульфитной целлюлозы несколько выше, чем хвойной, а расход щелочи на щелочение (рис. 173) выше на 1—1,5% NaOH от массы целлюлозы.

Расход хлора на отбелку березовой бисульфитной целлюлозы при одной и той же жесткости примерно на 1% больше, чем осиновой. Выход беленой бисульфитной целлюлозы из лиственной древесины выше, чем из хвойной. Например, при жесткости небеленой целлюлозы 40 по перманганатному числу выход беленой целлюлозы из ели составил 46%, из осины — 50%, из березы — 51% [4, с. 124]. Выход беленой целлюлозы из древесины мало изменяется в зависимости от степени провара небеленой целлюлозы, поэтому целесообразно белить очень мягкую целлюлозу. По данным Фаркашовой и Эндершта [52], оптимальным содержанием лигнина в буковой целлюлозе, предназначенной для отбелки, является 1,8—2%. В этом случае при отбелке по схеме X—Щ—Г степень белизны достигала 92%, а при отбелке по схеме X—Щ—Г—Д — даже 93,8%, при расходе 0,4—0,7% ClO₂ от небеленой целлюлозы. Но целлюлоза имела сравнительно низкие показатели механической прочности. Максимальная прочность наблюдалась у беленой целлюлозы, полученной из буковой Mg-бисульфитной небеленой целлюлозы с содержанием лигнина 4,5—5%. В работе целлюлозно-бумажной лаборатории ЛТА [23], в которой исследовалась отбелка Na-бисульфитной целлюлозы из березы по схеме X—Щ—X—Щ—Г—Д, было установлено, что оптимальные результаты в отношении белизны и прочности получаются при содержании лигнина в исходной небеленой целлюлозе 5,2%. Расход хлора на гипохлоритную отбелку при этом составлял 1—1,5%, на добелку ClO₂ — 0,5%.

На основании своих работ А. И. Бобров [4, с. 126] рекомендует для промышленного использования при отбелке березовой и осиновой Mg-бисульфитной целлюлозы схему Г—X—Щ—Д—

Щ—Д и режим, указанный в табл. 35. Режим гарантирует получение беленой целлюлозы с белизной до 93% при потере прочности не более 15% по сравнению с небеленой целлюлозой.

Таблица 35

Степень обелки	Режим отбелки				Расход химикатов кг/т беленой целлюлозы				Потери бо- лока, % от небеленой целлюлозы
	Ионен- ная мас- сив, %	Темпера- тура, °С	рН рас- вора	Про-ол- житель- ность, мин.	Cl ₂	NaOH	ClO ₂	SO ₂	
Г	3,0—3,5	25—30	—	25	10	—	—	—	3,0
Х	3,0—3,5	15—20	2—2,5	60	50—60	—	—	—	2,5
Щ ₁	10—12	60—65	11—12	120	—	30	—	—	1,0
Д ₁	12	70	3,5—6,5	210	—	—	8	1	1,0
Щ ₂	10—12	60—65	11—12	120	—	10	—	—	1,0
Д ₂	12	70	3,5—6,5	210	—	—	8	1	0,5

На отечественных предприятиях беленая бисульфитная целлюлоза, в частности из древесины лиственных пород, до сих пор не производится, хотя такие предположения были еще в 1970-х годах [24]. На зарубежных заводах при отбелке магнезитной лиственной целлюлозы для писчих и печатных бумаг часто ограничиваются трехступенчатой схемой Х—Щ—Г. Примерный режим такой отбелки для американских условий показан ниже в сопоставлении с отбелкой еловой бисульфитной целлюлозы той же жесткости (15 единиц по числу Каппа).

Показатели режима отбелки по схеме Х—Щ—Г

Порода древесины	Ель	Береза	Осина
Общий расход хлора, % от целлюлозы	7,2	9,0	7,9
Из них % от общего расхода:			
на хлорирование	77	72	81
на гипохлоритную добелку	23	28	19
Расход NaOH на щелочение, % от целлюлозы	2,3	2,5	2,5
Условия гипохлоритной добелки:			
температура, °С	43	48	43
величина рН	8,5	7,8	7,9
Степень белизны беленой целлюлозы, %	87	88	86,5

При получении высокобеленой лиственной целлюлозы с белизной до 93% применяют пяти- и шестиступенчатые схемы: Х—Щ—Д—Щ—Д, Х—Х—Щ—Д—Щ—Д, Х—Щ—Х—Щ—Г—Д. Потребность в химикатах для отбелки лиственной бисульфитной целлюлозы выше по сравнению с сульфитной лиственной целлюлозой, но так как бисульфитная целлюлоза вырабатывается

с более высоким выходом из древесины, себестоимость бисульфитной беленой целлюлозы получается ниже [16, с. 292].

Производство сульфатной беленой целлюлозы из лиственной древесины получило очень большое развитие за последние 20 лет, в том числе в нашей стране. Несмотря на то, что щелочная варка достаточно полно освобождает целлюлозу от экстрактивных веществ, содержащихся в древесине, в сульфатной лиственной целлюлозе все же сохраняются в некотором количестве вещества, вызывающие смоляные затруднения [35]. С целью уменьшения содержания экстрактивных веществ, иногда вводят предварительную обработку небеленой лиственной целлюлозы гипохлоритом или диоксидом хлора так же, как это делается и при отбелке бисульфитной и сульфитной целлюлоз. Сульфатная целлюлоза из древесины мягких лиственных пород — осины, тополя, ольхи и др. — отбеливается легче, чем хвойная сульфатная целлюлоза: расход хлора на ее отбелку меньше, и схемы отбелки проще. Целлюлоза из древесины твердых лиственных пород — березы, граба, дуба, бука и др. — требует применения практически таких же схем, как и сульфатная целлюлоза из древесины хвойных пород. Механическая прочность беленой целлюлозы также зависит от породы древесины: березовая целлюлоза уступает хвойной лишь по показателям сопротивления изгибу и раздиранию, в то время как осиновая — по всем показателям.

Сложность схем отбелки лиственной сульфатной целлюлозы определяется назначением беленой целлюлозы и ее степенью белизны. По американским данным [62, с. 673], при получении полубеленой лиственной целлюлозы с белизной до 75% достаточно простая трехступенчатая схема X—Щ—Г. Чтобы получить беленую целлюлозу с белизной 75—80%, применяют схемы X—Щ—Д, Г—X—Щ—Г, X—Щ—Г—Г. Для получения нормально отбеленной целлюлозы с белизной 80—85% пригодны трехступенчатая схема X—Щ—Д, четырехступенчатые X—Г—Щ—Д и X—Щ—Г—Д и более сложные пятиступенчатые X—Щ—Д—Щ—Д и X—Щ—Г—Д—П (последняя с пероксидной добелкой). Для достижения высокой белизны (порядка 85—90%) применяют четырех- и пятиступенчатые схемы X—Щ—Г—Д, X—Г—Щ—Д, X—Щ—Д—Щ—Д, X—Щ—Г—Д—П. И, наконец, для производства супер-беленой целлюлозы с белизной выше 90% рекомендуется шестиступенчатая схема X—Щ—Г—Щ—Д—П. Из этого перечня видно, насколько богаты современные технические возможности получения беленых целлюлоз из сульфатной лиственной целлюлозы.

В качестве простой схемы упомянем четырехступенчатую схему X—Щ—Г—Г для отбелки осиновой сульфатной целлюлозы, применяемую на двух отечественных заводах. Хлорирование ведут при концентрации массы 3,5%, с расходом хлора от 3 до 7,5% от целлюлозы (в зависимости от ее жесткости); жесткость после хлорирования составляет 25—29 перм. ед. Режим

щелочной обработки: расход щелочи 1—1,5% NaOH к волокну, концентрация массы 10—12%, температура 60°C, продолжительность 2 ч. Обе ступени гипохлоритной отбелики проводятся при концентрации массы 7%, температуре 25—30°C, pH 8,5—9, в течение 2 ч, с расходом хлора в первой ступени 1% и во второй 0,5% от массы волокна. В заключение масса подвергается кислотной обработке при pH 3,5 сернистой кислотой с расходом 1% SO₂ от волокна. Беленая целлюлоза имеет белизну 85%; разрывная длина в среднем составляет 8 км, число двойных перегибов 1090.

Как пример шестиступенчатой схемы Г—Х—Щ—Г—Щ—Д упомянем отбельную установку одного японского завода, перерабатывающего смесь древесины твердых лиственных пород (дуб, граб, береза, каштан и др.). Режим отбелики указан в табл. 36 [16, с. 298]. Степень белизны целлюлозы после такой отбелики составляет 86—87%.

Таблица 36

Ступень отбелики	Реагент	Расход реагента, % от волокна	Концентрация массы, %	Температура, °С	pH раствора в начале отбелики	Продолжительность, мин.
Г	Ca(OCl) ₂	0,2		25	—	50
Х	Cl ₂	2,7	3	25	2,3	50
Щ	NaOH	,0	10,5	80	11,3	120
Г	Ca(OCl) ₂	1,8	10,5	40	10,5	150
Щ	NaOH	0,2	10,5	60	11,0	120
Д	ClO ₂	0,7	10,5	75	5,0	210

Кислородно-щелочная обработка как первая стадия отбелики лиственной сульфатной целлюлозы уже достаточно широко используется на практике. Вопрос заключается лишь в том, способна ли КЩО полностью заменить хлорно-щелочную обработку при отбелике лиственной целлюлозы. А. Я. Франк и Г. Л. Аким, на основании своих лабораторных исследований [39], отвечают на этот вопрос положительно и считают, что КЩО может полностью исключить хлорирование при отбелике осиновой и березовой сульфатной целлюлозы. Они же показали, что для уменьшения деструктирующего действия КЩО целесообразно заменять гидроксид натрия на карбонат, причем в этом случае не нужно добавлять стабилизатор (MgCO₃), который замедляет делигнификацию. Однако практика зарубежных и отечественных предприятий этого вывода не подтверждает: после КЩО обычно

сохраняют хлорирование смесью хлора и диоксида хлора. Примером может служить отбелная установка американского завода Франклин (рис 174), введенная в эксплуатацию в 1982 г. После освоения [57] схема отбелки КЩО—Х/Д—Щ—Д дала значительное сокращение загрязнений стоков по сравнению с ранее действовавшей на заводе схемой Х—Щ—Д—Щ—Д: БПК₅ уменьшилось с 10 до 6 кг/т целлюлозы, количество стоков сократилось с 39 до 17 м³/т.

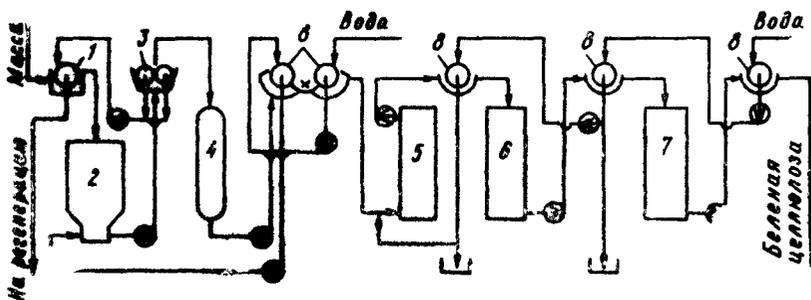


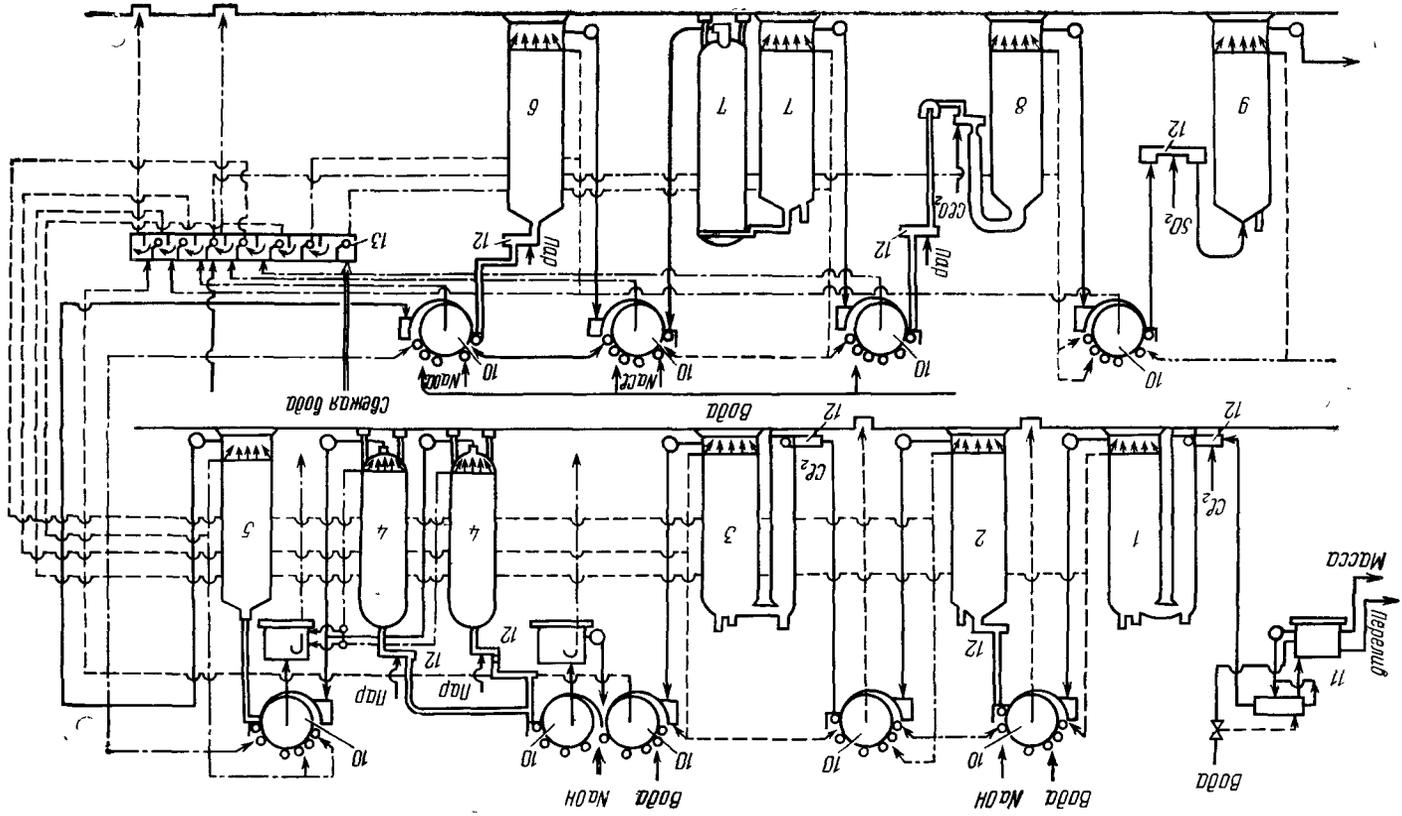
Рис 174. Схема установки для отбелки сульфитной лиственной целлюлозы:

1 — сгуститель; 2 — массный бассейн; 3 — двухбарабанный пресс; 4 — реактор для КЩО; 5 — башня хлорирования (Х/Д); 6 — башня щелочения (Щ); 7 — башня отбелки ClO_2/D ; 8 — промывные фильтры

4.3.5. Отбелка и облагораживание хвойной целлюлозы для химической переработки

Сульфитная облагороженная целлюлоза для химической переработки, в особенности на искусственное вискозное и ацетатное волокно, а также на другие химические продукты (пленки, пластики и др.), продолжает сохранять свое превалирующее положение. В нашей стране работают три крупных предприятия такого профиля: два вырабатывают вискозную целлюлозу и одно — ацетатную и вискозную.

Важнейшим требованием к сульфитной вискозной целлюлозе является высокое содержание альфа-целлюлозы (92—93%), поэтому в схему вводится горячее облагораживание. Чтобы лучше подготовить целлюлозу к этому процессу, хлорирование иногда делится на две ступени, между которыми производится щелочение для удаления основного количества хлорлигнина и некоторого количества легкогидролизуемых гемицеллюлоз. Второе требование к вискозной целлюлозе — низкая и строго ограниченная узкими пределами вязкость целлюлозы (например, 12,5—15 МПа·с для марки Ш). Выполнение этого требования достигается на ступенях гипохлоритной отбелки, которых, как правило, делается две для того, чтобы легче было регулировать снижение вязкости. В первой



ступени отбелка ведется при средней или даже в повышенной концентрации массы, во второй — чаще при низкой или в средней. Для придания необходимой степени белизны (88—90%) нужна добелка диоксидом хлора. Стабильность белизны и снижение зольности достигается заключительной кислоткой массы. Снижение смолности обеспечивается добавка ПАВ при горячем облагораживании. Достаточно типичной схемой отбелки и облагораживания вискозной целлюлозы является восьмиступенчатая схема X—Щ—X—ГО—Г—Г—Д—К. В табл. 37 приведены условия проведения отдельных ступеней при отбелке по такой схеме и указаны примерные химические потери волокна. Наряду с восьмиступенчатой схемой на практике применяется и семиступенчатая схема, с хлорированием в одну ступень.

Таблица 37

Ступень отбелки	Реагент	Расход реагента, % от волокна	Ион-связывающая способность, %	Температура, °С	pH раствора	Продолжительность, мин.	Потери волокна, % от белизны целлюлозы
X ₁	Cl ₂	2,5	3,5	20	2,5	45	1,5
Щ	NaOH	1,9	7,0	20	11—12	60	1,0
X ₂	Cl ₂	1,0	3,5	20	2,5	60	1,0
ГО	NaCN	10,0	10,0	120	12—13	180	22,0
Г ₁	NaOCl	1,0	12,	35	10—11	180	2,0
Г ₂	NaOCl	0,5	7,0	35	10—11	240	0,5
Д	ClO ₂	0,5	14,0	60	6,5	240	0,5
К	SO ₂	1,0	3,0	20	4,0	45	—

После промывки целлюлозы по окончании горячего облагораживания ранее иногда предусматривали башню диффузии, в которой в течение 1—1,5 ч оставляли массу при низкой концентрации с целью обеспечить лучшую отмывку щелочи перед гипохлоритной отбелкой. Однако в условиях, при которых происходит диффузия (обычная температура, pH 7—8), наблюдается коагуляция смолы и могут возникнуть смоляные затруднения.

На рис. 175 представлена схема отбельной установки для отбелки вискозной целлюлозы, в которой предусмотрена ступень диффузии после облагораживания (в течение 50 мин при кон-

Рис 175. Схема 9-ступенчатой установки для отбелки вискозной целлюлозы:

1 и 3 — башни хлорирования; 2 — башня щелочения; 4 — башни горячего облагораживания; 5 — башня диффузии; 6 — башня гипохлоритной отбелки первой ступени; 7 — специальная башня гипохлоритной отбелки второй ступени; 8 — башня добелки диоксидом хлора; 9 — башня кислотки; 10 — промывные вакуум-фильтры; 11 — регулятор количества массы; 12 — смесители; 13 — бак оборотных вод

центрации массы 3,5%). Производительность установки 300 т целлюлозы в сутки. Объем отбельных башен по ступеням отбелики соответственно составляет: X_1 и X_2 — по 205 м³, Щ — 175 м³, ГО — две по 120 м³, диффузия — 210 м³, Г₁ — 220 м³, Г₂ (сдвоенная) — 220/220 м³, Д — 220 м³, К — 175 м³. Башни для горячего облагораживания работают параллельно. Режим обработки по ступеням соответствует указанному выше.

Для характеристики требований к качеству вискозной сульфитной целлюлозы, вырабатываемой из еловой древесины, могут служить показатели, соответствующие действующим ГОСТам (в числителе — целлюлоза для выработки искусственного шелка, в знаменателе — для штапельного волокна):

Содержание альфа-целлюлозы, %, не менее	93/92
Содержание бета-целлюлозы, %, не более (необязательное требование)	4/5
Содержание веществ, растворимых в 5 %-ном NaOH, %, не более	2,5/2,0
Реакционная способность, % CS ₂ /NaOH не более	90/11/90/11
Вязкость в медноаммиачном растворе, мПа·с	12,5—15,0/11,5—14,0
Содержание смол и жиров, %, не более	0,2/0,3
Содержание золы, %, не более	0,06/0,08
Содержание железа, мг/кг, не более	10/20
Содержание кремния, мг/кг, не более (необязательное требование)	7/50
Объемное набухание, %	440—500/400—550
Белизна, %, не менее	90/89
Сорность, число сорин/м ² , не более	106/150

Из отдельных показателей следует обратить внимание на реакционную способность целлюлозы, которая определяет перерабатываемость целлюлозы в вискозном производстве. На реакционную способность оказывает первостепенное влияние молекулярная однородность целлюлозы, которая зависит от качества исходного сырья и очень многих производственных факторов, в частности от режима варки целлюлозы. Исходная небеленая целлюлоза должна иметь жесткость не выше 50 по перманганатному числу, вязкость в пределах 18—22 мПа·с, содержание альфа-целлюлозы не ниже 88—89%, смолистость не выше 1%, сорность не более 500 сорин/м². В процессе отбелики и облагораживания не всегда удается выправить недостатки, которые бывают заложены в качестве исходной небеленой целлюлозы, но возможности, предоставляемые процессом отбелики, должны быть использованы. Например, для снижения смолистости обязательно применяются ПАВ в стадии горячего облагораживания: тринатрийфосфат в количестве 10—12 кг/т целлюлозы и ОП-7 или ОП-8 в количестве 6—7 кг/т. Снижению содержания смолы способствует добелка диоксидом хлора. Для снижения зольности целлюлозы прежде всего необходимо пользоваться чистыми отбельными растворами: применять гипохлорит натрия, а не кальция, для облагораживания использовать только ртутный каустик, для поглощения диоксида хлора пользоваться химически очищенной водой. Для промывки целлюлозы пользуются умягченной или обессоленной водой. Умягченная вода

имеет постоянную жесткость. Обессоленная вода имеет низкий рН (3—4), поэтому необходимо устанавливать промывные фильтры в кислотоупорном исполнении. Кислотная обработка снижает зольность и содержание железа в целлюлозе, но мало влияет на содержание кремния. Иногда ее проводят в две ступени, подавая сернистую кислоту в ванну фильтра и в бассейн беленой целлюлозы. Требуемая белизна вискозной целлюлозы (89—90%) может быть получена путем гипохлоритной отбелки, но это приводит к снижению содержания альфа-целлюлозы и вязкости. Поэтому добелка диоксидом хлора наиболее желательна.

Отбелка и облагораживание ацетатной сульфитной целлюлозы проводится примерно по той же технологической схеме, что и вискозной. Однако качественные требования к ацетатной целлюлозе несколько иные. Сульфитная целлюлоза для ацетилирования должна содержать не менее 95,2% альфа-целлюлозы, т. е. должна быть высокооблагороженной, должна иметь белизну не менее 92% и относительно высокую вязкость (не менее 50 мПа·с в 1%-ном медноаммиачном растворе), должна содержать не более 2,5% пентозанов, 0,12% смол и жиров, не более 0,08% золы. Эти требования определяют не только режим отбелки и облагораживания, но и режим варки целлюлозы. В первом томе «Технологии целлюлозы» (с. 531) указывалось, что для получения ацетатной целлюлозы из еловой древесины работниками ВНПО-бумпрома разработан двухступенчатый сульфит-сульфитный способ варки, который дает возможность получать очень мягкую целлюлозу с перманганатным числом около 20, содержащую 9—90% альфа-целлюлозы и имеющую вязкость в 1%-ном медноаммиачном растворе 70—80 мПа·с [12]. Такая целлюлоза может служить исходной для получения кондиционной ацетатной целлюлозы после отбелки и облагораживания. Необходимое содержание альфа-целлюлозы обеспечивает горячее облагораживание при температуре 120—125°C с расходом 12—13% NaOH от массы целлюлозы. Хлорирование ввиду небольшого содержания лигнина в небеленой целлюлозе ведут в одну ступень. В схеме добелки сохранены две ступени гипохлоритной отбелки и одна ступень отбелки диоксидом хлора так же, как и в схеме отбелки вискозной целлюлозы, но в качестве последней ступени применяют гипохлоритную отбелку как более гибкую обработку, позволяющую легче регулировать окончательную вязкость целлюлозы. Таким образом, рекомендованная схема отбелки и облагораживания ацетатной целлюлозы выглядит как X—Щ—ГО—Г—Д—Г—К.

Однако для действующего в настоящее время отечественного завода сульфитной ацетатной целлюлозы производительностью 230 т/сут была выбрана несколько иная схема отбелки и облагораживания, а именно Д—X—Щ—ГО—Д—Щ—Д—К. Перед хлорированием производится легкая предварительная обработка небеленой целлюлозы ClO_2 в проходной колонке в течение 4 мин при концентрации массы 3,5%. После такой активирующей

обработки масса не промывается, а переходит в башню для хлорирования, перед которой к ней в смесителе добавляется хлор, диспергированный в воде. Добелка ведется в две ступени диоксидом хлора, без участия гипохлорита, что дает возможность обеспечить высокую вязкость и высокую белизну ацетатной целлюлозы. Заводский режим показан в табл. 38.

Таблица 38

Ступень отбелки	Реагент	Расход реагента, кг/т целлюлозы	Концентрация мас. %, %	Температура, °С	pH раствора	Продолжительность обработки, мин.	Объем башни, м ³
Д	ClO ₂	1,5—2,5	3,5	20	3—4	4	30
Х	Cl ₂	14—17	3,5	20	2—3	45	300
Щ ₁	NaOH	2)	12	60—80	12—13	90	210
ГО	NaOH	150	10	125—135	13—14	120—140	395
Д ₁	ClO ₂	3	12	70	3—4	180	250
Щ ₂	NaOH	15	12	60—70	11—12	120	270
Д ₂	ClO ₂	2	12	70	3—4	180	260
К	SO ₂	6	5—7	—	3—4	30	100

После хлорирования жесткость целлюлозы составляет не более 17 по перманганатному числу. При облагораживании задают 8 кг/т тринатрийфосфата и 4 кг/т ПАВ. Вязкость целлюлозы не менее 60 мПа·с после облагораживания, не менее 55 мПа·с после первой ступени добелки диоксидом хлора и не менее 50 мПа·с после второй. Практика завода оправдывает этот режим: выход кондиционной ацетатной целлюлозы обеспечивается достаточно высоким.

Сульфитная облагороженная целлюлоза для нитрации получается путем горячего облагораживания небеленой мягкой еловой целлюлозы с выходом 45—56% от древесины, имеющей жесткость по перманганатному числу 30—35 и вязкость 1%-ного медноаммиачного раствора 30—50 мПа/с. Основным требованием к целлюлозе для нитрации является высокое содержание альфа-целлюлозы (93—94%) и возможно полное реагирование с нитрующей кислотной смесью (HNO₃+H₂SO₄), которое характеризуется количеством нерастворимого остатка. Белизна требуется невысокая, соответствующая побеленой целлюлозе, поэтому можно ограничиться гипохлоритной отбелкой.

Для одного из предприятий запроектирована отбельная установка для производства облагороженной сульфитной целлюлозы для нитрации производительностью 100 т/сут, работающая по схеме ГО—Х—Г—К. Предполагается, что горячее облагораживание будет обеспечивать необходимое повышение содержания альфа-целлюлозы и удаление щелочерастворимой части лигнина; хлорирование обеспечит дальнейшую делигнификацию; гипохлоритная

отбелка удалит остатки лигнина и обеспечит снижение и усреднение вязкости, а кислотная обработка снизит содержание золы. Режим работы указан в табл. 39. Кисловка массы производится в бассейне беленой целлюлозы, промывка — на вакуум-фильтрах и двухбарабанных прессах.

Таблица 39

Ступень обработки	Реагент	Расход реагента, кг/т целлюлозы	Концентрация массы, %	Температура, °С	pH раствора	Продолжительность обработки, мин.	Потери волокна, %
ГО	NaOH	110	10—12	100—105	14	120—150	21
	Na ₃ PO ₄	9					
	ОП-7	3,5					
X	Cl ₂	50	3—3,5	20—30	2—3	45—60	3
Г	NaOCl	20	10—12	40—50	5—12	120—150	3
К	SO ₂	9	3,5—4	20—25	3,5—4	—	—

Сульфатная целлюлоза для химической переработки вырабатывается почти исключительно методом варки с предварительным гидролизом. Щелочная варка с водным или кислотным предгидролизом, по существу, является способом получения небеленой облагороженной целлюлозы с высоким содержанием альфа-целлюлозы. Предгидролизная целлюлоза, получаемая из древесины хвойных пород путем сульфатной варки с водным предгидролизом, содержит около 95% альфа-целлюлозы, 4—5% пентозанов, 2—3% остаточного лигнина. Поскольку выход предгидролизной целлюлозы из сосновой древесины составляет около 35%, а содержание чистой целлюлозы в древесине хвойных пород равно примерно 42%, очевидно, что при варке с предгидролизом разрушается и переходит в раствор не менее 15% (относительных) клетчатки. Такой ценой достигается повышение реакционной способности целлюлозы, что очень важно для целлюлозы, предназначенной для химической переработки, в частности по вискозному методу, на шелк, штапель, обычный и высокопрочный корд. Оптимальные режимы водного предгидролиза, как показала Г. С. Косая [14, с. 133], обеспечивают минимальное содержание низкомолекулярных фракций и высокую стойкость целлюлозы против деградации при предсозревании.

Отбелку предгидролизной целлюлозы необходимо вести с большей осторожностью, чтобы войти в нужные пределы вязкости без снижения содержания альфа-целлюлозы. Хлорирование ведут с небольшим избытком хлора в одну или две ступени с промежуточной горячей щелочной экстракцией. В некоторых случаях, в частности при получении кордной целлюлозы, второе щелочение после хлорирования превращают в горячее облагораживание, проводимое без подъема давления при температу-

рах 100—150°C, с целью получить небольшой «запас» в содержании альфа-целлюлозы перед добелкой. При добелке используют гипохлорит натрия в две или даже три ступени (для придания высокой белизны). Отбелку включает достаточно глубокая кислотная обработка, необходимая для снижения зольности целлюлозы.

Для примера рассмотрим схему установки для отбелки и облагораживания кордной целлюлозы на одном из отечественных предприятий производительностью 300 т/сут. Исходная небеленая предгидролизная целлюлоза из сосны имеет жесткость по перманганатному числу от 95 до 120, вязкость 1%-ного медноаммиачного раствора 30—40 мПа·с, содержание альфа-целлюлозы 94,5—95,5%.

Кордная беленая целлюлоза должна иметь следующие показатели: содержание альфа-целлюлозы не менее 94%, бета-целлюлозы не более 2,5%, вязкость в пределах 18,5—21,5 мПа·с, реакционную способность (% $CS_2/NaOH$) не более 110/12, содержание смолы не более 0,06%, золы не более 0,08%, железа не более 8 мг/кг, кальция и кремния не более 100 мг/кг, марганца не более 1 мг/кг, степень белизны не ниже 87%. Отбелка производится по 11-ступенчатой схеме X_1 — $Щ_1$ — X_2 — $ГО$ — $Г_1$ — $Г_2$ — $Д_1$ — $Щ_2$ — $Д_2$ — $Г_3$ — $К$. В табл. 40 приведен режим обработки и указан объем башен для всех ступеней.

Таблица 40

Ступень отбелки	Реагент	Расход реагента кг/т целлюлозы	Концентрация, %	Температура, °С	pH раствора	Продолжительность работы, мин.	Объем башни, м ³
X_1	Cl_2	20—30	3—4	8—15	2,0—2,5	60	336
$Щ_1$	$NaOH$	15—20	5—7	30—35	10—12	60—90	212
X_2	Cl_2	10—15	3—3,5	10—15	2,0—2,5	60	336
$ГО$	$NaOH$	20—25	10—12	90—95	11—12	120	300
$Г_1$	$NaOCl$	6—12	10—11	38—40	10—10,5	150—180	280
	$NaOH$	1—2					
$Г_2$	$NaOCl$	4—6	10—11	38—40	10—10,5	90—120	392
	$NaOH$	0,5—1					
$Д_1$	ClO_2	6—7	10—12	70—72	3—4	180—210	350
$Щ_2$	$NaOH$	15—20	11—12	60—80	11—12	90—120	173
$Д_2$	ClO_2	2—3	10—12	68—70	3—4	180—210	280
$Г_3$	$NaOCl$	1—4	5—7	35—38	10—12	60—90	500
	$NaOH$	0,5—1					
$К$	SO_2	10—15	3—3,5	15—20	2,8—3,0	60—75	336

Примечание Расходы гипохлорита и диоксида хлора указаны в единицах хлора.

Хлорирование ведут с таким расчетом, чтобы жесткость по перманганатному числу падала после первого хлорирования до 50—65, т. е. наполовину, а после второго — до 20—28. Вязкость целлюлозы после горячего облагораживания снижается до 24—30 мПа·с, а после гипохлоритной отбелки второй ступени — до 21—28 мПа·с: это обеспечивает достижение нужных пределов вязкости (18,5—21,5 мПа·с) в блененной кордной целлюлозе. Горячее облагораживание, проводимое при невысокой температуре и при ограниченном расходе щелочи, способствует сохранению содержания альфа-целлюлозы, достигнутого при варке с предгидролизом.

Все отбельные башни описываемой установки — типа Камюр, стальные с защитой стенок гуммировкой или фугеровкой плитками на полиэфирной замазке. Вакуум-фильтры для промывки целлюлозы — типа Камюр М-57, ячейковые, поверхностью 46 м². До и после горячего облагораживания целлюлоза промывается на этих фильтрах в две ступени. Между первой и второй ступенями гипохлоритной отбелки и после отбелки диоксидом хлора промывка не производится, так как эти ступени отбелки проводятся в свдвоенных башнях. Установка, по опыту завода, работает вполне удовлетворительно, обеспечивая выпуск кордной целлюлозы с кондиционными показателями. Однако число ступеней отбелки в приведенном примере надо признать завышенным. В шведской практике [21, с. 698] имеются семиступенчатые установки, работающие по схеме Х—Щ—Щ—Г—Г—Щ—Д, которые надежно выдают кондиционную кордную целлюлозу.

Исследования работников ВНИИБ показали, что для получения кордной целлюлозы, соответствующей требованиям ГОСТ 16762—82, вполне возможно применять сокращенную схему отбелки Х/Д—ЩО₂—Г—Д—Щ—Д—Г—К. При этом количество хлора на стадии хлорирования составляет 85—80%, а диоксида хлора — 15—20%, в результате чего появляется возможность снизить расход молекулярного хлора на 5—7 кг/т целлюлозы. Введение кислорода на стадии щелочения в количестве 5 кг/т целлюлозы значительно повышает эффект делигнификации и дополнительно позволяет понизить расход хлора на хлорирование еще на 6 кг/т. Сокращенная схема отбелки кордной целлюлозы с успехом проверена в полупромышленных условиях Братского ЛПК. В лабораторных условиях испытана отбелка с «перестановкой» стадий ЩО₂ и Х/Д, которая позволяет снизить удельный расход молекулярного хлора с 34 до 6—16 кг/т целлюлозы и уменьшить сброс хлороорганических соединений (ХОС) в сточных водах с 2,9 до 0,9—1,9 кг/т ценой некоторого увеличения (в 1,5 раза) расхода диоксида хлора.

При получении обычной вискозной целлюлозы для штапеля и шелка исходной является предгидролизная целлюлоза с меньшей степенью облагораживания, содержащая 93—94% альфа-целлюлозы. Это достаточно для того, чтобы обойтись без ступени горячего облагораживания. Хлорирование производится, как правило, в одну ступень. Необходимое снижение вязкости

Таблица 41

Степень отбелки	Реагент	Расход реагента, % от волокна	Концентрация массы, %	Температура, °С	pH раствора	Продолжительность обработки, мин.	Потери волокна, %
Х	Cl ₂	4,8	3,5	20	2,5	55	1,5
Щ ₁	NaOH	2,4	12	60	11	120	1,0
Г ₁	NaOCl	1,2	14	35	10	220	1,0
Д ₁	NaOH	0,6	15	70	4	300	0,5
Щ ₂	ClO ₂	0,1	14	60	12	141	0,4
Д ₂	ClO ₂	0,4	15	70	4—4,5	300	0,4
Г ₂	SO ₂	0,1	14	30	10,5	220	0,15
К	NaOCl	1,0	14	25	4	—	—
	NaOH	0,4	12	—	—	—	—
	SO ₂	1,4	—	—	—	—	—

Примечание: Расход гипохлорита указан в единицах активного хлора. Кисловка производится в винтовом конвейере в кум-филтре.

Таблица 42

Степень отбелки и облагораживания	Реагент	Расход реагента, % от волокна	Концентрация массы, %	Температура, °С	Продолжительность обработки, мин.	Объем башен, м ³
Х	Cl ₂	3—4	3,5	20	50	300
Щ	NaOH	1,5	13	60	140	220
Г ₁	NaOCl	0,8	15	35	280	380
ХО	NaOH	52,5	16	10—20	93	120
ГО	NaOH	3,5	16	90	180	200
Д	ClO ₂	0,8	15	70	500	350
Г ₂	NaOCl	0,4	16	40	180	200
К	SO ₂	0,5	16	20	—	—

Примечание: Расход гипохлорита и диоксида хлора указан в единицах хлора. Кисловка производится в бассейнах сelenой пеллюлозы.

Облагораживание производится белым щелоком, предварительно пропущенным через набивные фильтры и упаренным до концентрации 220 кг активной $\text{Na}_2\text{O}/\text{м}^3$. До и после башни холодного облагораживания установлено по два последовательно работающих вакуум-фильтра для постепенного ввода в массу белого щелока и соответственно последующей его отмывки. Отмывка ведется таким образом, чтобы в массе после второго промывного фильтра осталось количество щелочи, необходимое для последующего горячего облагораживания, которое восстанавливает реакционную способность целлюлозы, несколько понижающуюся в процессе холодного щелочения. Общие химические потери волокна при работе по приведенной схеме составляют 10—11%. Отработанный белый щелок после холодного облагораживания используется на варку целлюлозы.

Получаемая по приведенной схеме белая облагороженная целлюлоза для высокопрочного корда имеет следующие показатели: белизна 94%; вязкость 20 мПа·с, СП 1100, медное число 0,35; растворимость в 10%-ном NaOH 4,3%; содержание альфа-целлюлозы 97%, бета-целлюлозы 1,3%, гамма-целлюлозы 2%, пентозанов 2%, смолы 0,1%, золы 0,02%. Чрезвычайно строгие требования предъявляются вязкой промышленностью к зольности кордной целлюлозы. Не только общее содержание зоты должно быть минимальным, но и содержание отдельных ее компонентов, %: Са не более 0,003, Fe не более 0,0003, Си не более 0,0002, Мп не более 0,00001. Это заставляет вести глубокую кислотку (при рН 3,5), обязательно пользоваться ртутным каустиком для щелочных обработок, вести промывку целлюлозы химически очищенной водой.

На одном из советских заводов до недавнего времени велась выработка сульфатной облагороженной целлюлозы для высокопрочного корда. Применялась 10-ступенчатая схема с двойным хлорированием и холодно-горячим облагораживанием, после которого производилось выщелачивание массы в башне диффузии. В остальном схема совпадала с описанной по рис. 176.

Представляет практический интерес вопрос о возможности получения целлюлозы для химической переработки из небеленой целлюлозы высокого выхода (ЦВВ). Это касается только сульфитной и бисульфитной ЦВВ. В. А. Жалина [22] в своей работе, выполненной в целлюлозно-бумажной лаборатории ЛТА, показала, что кондиционную вискозную облагороженную целлюлозу можно получать из жестких сульфитных целлюлоз, а также сульфитной и бисульфитной ЦВВ. В результате выход вискозной облагороженной целлюлозы из древесины возрастает на 5—6% (абсолютных) по сравнению с получением вискозной целлюлозы из мягкой сульфитной целлюлозы. Необходимая реакционная способность целлюлозы к вискозообразованию обеспечивается горячим облагораживанием при 130—140°C и трехступенчатой гипохлоритной отбелкой при 40—45°C [9]. Беленые целлюлозы, полученные из жестких сульфитных целлюлоз содержат до 82% фракций с СП

от 400 до 1000 и показали высокую устойчивость к щелочной деструкции в процессе предеозревания щелочной целлюлозы при переработке на вискозу. К сожалению, несмотря на большую экономическую эффективность, получение вискозной целлюлозы из жестких целлюлоз и ЦВВ нельзя признать целесообразным из-за увеличения загрязненности стоков от отбелки и облагораживания.

4.3.6. Отбелка и облагораживание лиственной целлюлозы для химической переработки

Получение целлюлоз для химической переработки из древесины лиственных пород широко применяется в зарубежной производственной практике, особенно в Японии, где почти все количество растворимой целлюлозы получают из древесины лиственных пород [16, с. 299].

На сульфитцеллюлозном заводе фирмы «Вальдгоф» в Маннгейме (ФРГ), где работает первая в мире установка типа Камюр для непрерывной варки сульфитной целлюлозы, ведут варку буковой древесины с кислотой на магниевом основании (см. «Технология целлюлозы», том 1, с. 390), получая вискозную целлюлозу для шелка и штапеля. После промывки в нижней зоне котла, сортирования и очистки целлюлоза отбеливается по схеме X—Щ—Г—Г—Д. Выход вискозной целлюлозы из буковой древесины составляет около 30%.

Канадский сульфитцеллюлозный завод «Хаукзбери» производительностью 260 т/сут вырабатывает вискозную целлюлозу из смеси древесины лиственных (85%) и хвойных (15%) пород. Отбелка производится по четырехступенчатой схеме X—ГО—Г—Д. Облагораживание ведут при 95°C. Выход вискозной целлюлозы из древесины составляет 34%.

В лаборатории кафедры целлюлозно-бумажного производства ЛТА Н. П. Старостенко и Н. А. Сапунова провели большую работу по изучению условий сульфитной варки и отбелки вискозной целлюлозы из березовой древесины. Работа была завершена выработкой промышленной партии вискозной целлюлозы из березы на Котласском ЦБК [30]. Было выяснено, что мягкая сульфитная целлюлоза из свежесрубленной березовой древесины обладает высокой смолистостью (до 4%), причем смола эта отличается липкими, вредными свойствами. Для снижения смолистости было рекомендовано: проводить предварительное хранение березовой щепы в кучах, отделять при сортировании мелкое волокно в количестве 12% и более, применять при горячем облагораживании добавку смеси ПАВ (метапон, синтанол, триполифосфат с добавкой карбоксиметилцеллюлозы) в количестве 5—7 кг/т целлюлозы. Из этих мероприятий в заводских условиях было осуществлено только последнее. Поэтому смолистость полученной вискозной целлюлозы была повышенной (до

1,5%). Были испытаны две схемы отбелки: Д—Г—ГО—Х—Г—Г—К и Х/Д—Г—ГО—Х—Г—Г—К. Отбелка по второй схеме позволила снизить смолистость беленой целлюлозы до 0,9—1%, причем образования вредной смолы не наблюдалось. За исключением повышенной смоистости, вязкозная целлюлоза отвечала необходимым требованиям. содержание альфа-целлюлозы составляло 92—93,3%, вязкость 21,5—23,5 мПа·с, белизна 91,5—92%, зольность 0,08—0,1%, реакционная способность 90/11% $CS_2/NaOH$, содержание железа 0,0003—0,0008%. Опытная целлюлоза была переработана на вискозной фабрике на штапельное волокно в смеси с хвойной в соотношении 1:1. Повышенная смоистость вызывала некоторое ухудшение фильтрации вискозы; других затруднений отмечено не было. Это дает право заключить, что березовая вискозная сульфитная целлюлоза при условии снижения ее смоистости окажется пригодной для переработки.

В течение ряда лет Н. П. Старостенко с сотрудниками разрабатывала технологические режимы получения ацетатной целлюлозы из сульфитной березовой и осиновой небеленой целлюлозы. Н. П. Старостенко, Т. В. Гришунина и Е. В. Богданов [32] после отбелки с горячим облагораживанием получили березовую **облагороженную целлюлозу** с содержанием 95,5% альфа-целлюлозы и вязкость 38 мПа·с, которая по своим показателям оказалась пригодной для ацетилирования в гомогенной среде. Для повышения реакционной способности целлюлозы к ацетилированию горячее облагораживание надлежит проводить в жестких условиях: при температурах 135—145°C и концентрации щелочного раствора 1,3% NaOH в течение 2,5 ч. Содержание пентозанов в облагороженной целлюлозе опускается при этом ниже 3%. Выход беленой облагороженной целлюлозы составляет 32% от древесины. Применение холодно-горячего облагораживания можно увеличить содержание альфа-целлюлозы до 97,5—98% при выходе 30% от древесины.

Как показали Н. П. Старостенко и Ф. Х. Хакимова [40], отделение мелкого волокна перед отбелкой березовой целлюлозы в количестве 11—12% позволяет снизить смоистость до 0,2—0,3% и почти вдвое уменьшить перманганатное число. Хлорирование березовой целлюлозы следует проводить в две ступени с небольшим избытком хлора (10—20%), что позволяет избежать снижения вязкости и СП. Замена 40% хлора на диоксид хлора при хлорировании повышает выход, вязкость и белизну беленой облагороженной целлюлозы. Н. П. Старостенко, Н. А. Сапунова и Т. В. Гришунина [33] показали, что для добелки после облагораживания березовой целлюлозы могут быть использованы схемы Д—Щ—Д—К или Г—Щ—Д—К. Реакционная способность и аналитические показатели беленой целлюлозы в этих случаях удовлетворяют требованиям, предъявляемым к ацетатной целлюлозе. После горячего облагораживания при 140—145°C молекулярная структура целлюлозы характеризуется высокой однород-

ностью по степени поперечной упорядоченности. На полузаводской установке Красногородского ЭЦБЗ были получены опытные партии сульфитной целлюлозы из свежесрубленной березовой древесины. Жесткость небеленой целлюлозы составляла 25—35 по перманганатному числу, вязкость 40—50 мПа·с. Отделение мелкого волокна перед отбелкой не производилось. Отбелка проводилась по схеме Д—Х—ГО—Д—Щ—Д—К. Соотношение количеств диоксида хлора и хлора на стадии хлорирования было равно 40:60 по активному хлору. Условия горячего облагораживания были следующие: концентрация массы 3,5%, концентрация щелочи в растворе 1,4—1,5% NaOH, температура 120—125°C, продолжительность 3 ч. Опытная партия березовой облагороженной целлюлозы по своим показателям удовлетворяла требованиям на ацетатную целлюлозу, за исключением содержания пентозанов, которое составляло 2,5%. Из опытной партии был получен диацетат целлюлозы периодическим гомогенным способом. Приготовление прядильных растворов концентрацией 25% прошло без затруднений. Полученное ацетатное шелковое волокно по разрывной длине, удлинению и другим показателям (за исключением устойчивости к истиранию) не отличалось от волокна, получаемого из хлопка.

В ровном лиственную целлюлозу для химической переработки, главным образом вискозную, получают в различных странах методом сульфатной варки с предгидролизом. На японском комбинате в г. Янаго вискозная целлюлоза вырабатывается из смеси древесины твердых лиственных пород — каштана, бука, березы и др. Применяется паровой предгидролиз, после которого следует сульфатная варка с расходом активной щелочи 19,5% Na₂O. Отбелка ведется по семиступенчатой схеме Г—Х—Щ—Г—Щ—Д—Г. Режим отбелки приведен в табл. 43.

Таблица 43

Ступень отбелки	Реагент	Расход реагента, % от волокна	Концентрация массы, %	Температура, °C	Продолжительность, мин.
Г	NaOCl	1,5—2,0	4,0	20	90
Х	Cl ₂	2,8—3,3	3,0	20	70
Щ	NaOH	2,0—2,5	11,0	90	150
Диффузия	—	—	4,0	30	90
Г	NaOCl	1,0—2,0	11,0	40	150
Щ	NaOH	1,1—1,5	11,0	80	150
Д	ClO ₂	0,4—0,5	11,0	80	390
Г	NaOCl	0,2—0,3	10,0	40	360

Горячее облагораживание в схеме отсутствует, но предгидролиз достаточен для того, чтобы достичь содержания альфа-целлюлозы в беленой вискозной целлюлозе от 93,5 до 95,2%, а содержание пентозанов снижать до 2,9—3,8%. Содержание смолы в вискозной целлюлозе составляет 0,2—0,25%, золы 0,06%, растворимость в 10%-ном NaOH от 6,0 до 10,2%, белизна 91%. Выход беленой вискозной целлюлозы из древесины равняется 31—34%. При подаче массы из бассейна беленой целлюлозы на пресспат производится кислотная обработка ее сернистой кислотой. Смоляных затруднений не ощущается: против них направлена предварительная обработка небеленой предгидролизной целлюлозы гипохлоритом при низкой температуре и при низкой концентрации массы (первая ступень отбелки).

Согласно исследованиям работников ВНИИБ, снижение содержания пентозанов до 3% и ниже в вискозной сульфатной целлюлозе из древесины лиственных пород может быть достигнуто путем ужесточения условий предгидролиза, что однако приводит к повышению жесткости и падению выхода целлюлозы после сульфатной варки, а это недопустимо ни с экономической, ни с экологической точки зрения. Мировая практика свидетельствует, что содержание пентозанов порядка 4—5% в вискозной лиственной сульфатной целлюлозе не препятствует ее успешной переработке в вискозном производстве.

Завод в г. Генцовце (ЧСФР) вырабатывает вискозную целлюлозу из буковой древесины. Сульфатная варка ведется с водно-паровым предгидролизом. Отбелка производится по схеме с горячим облагораживанием: Х—ГО—Г—Г—К. При получении высокосортной вискозной целлюлозы перед кислоткой вводят отбелку диоксидом хлора.

В нашей стране целлюлоза для химической переработки из лиственной древесины, ни сульфитная, ни сульфатная, предгидролизная, не вырабатывается.

4.4 СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ТЕХНИКЕ ОТБЕЛКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

4.4.1. Короткие схемы отбелки

Одной из тенденций последних лет является стремление к коротким схемам отбелки не только при сооружении новых отбельных установок, но и при реконструкции действующих. Существенный импульс к укорочению отбельных схем был дан применением частичной замены хлора диоксидом хлора в стадии хлорирования и использованием кислорода при щелочной обработке, о чем выше уже говорилось. Эти усовершенствования позволили разработать короткую трехступенчатую схему Х/Д—ЩО₂—Д, которая оказалась вполне пригодной для отбелки целлюлоз высокой степени белизны для бумажного производства, как сульфитных и бисульфитных, так и сульфатных. По сведениям Линдстрема и Нэсмана [61], на шведском заводе «Норрсундет»,

применяющем углубленную делигнификацию при варке сульфатной целлюлозы, отбелка по короткой схеме Х/Д—ЩО₂—Д дала возможность достигать белизны 89—90% при таком же или даже меньшем удельном расходе реагентов, как и при пятиступенчатой схеме Х/Д—Щ—Д—Щ—Д.

Схема отбелки	Х/Д—ЩО ₂ —Д	Х/Д—Щ—Д—Щ—Д
Число Каппа небеленой целлюлозы	20	20
Удельный расход реагентов, кг/т беленой целлюлозы		
Cl ₂	27	33
ClO ₂	27	27
NaOH	21	18
O ₂	4	—
Степень белизны беленой целлюлозы	89	90

Показатели механической прочности беленой целлюлозы, полученной по короткой схеме, оказываются такими же, как у целлюлозы, отбеленной по пятиступенчатой схеме Х/Д—ЩП—Д—ЩП—Д, которая обеспечивает более высокую белизну (91,5% против 90% при короткой схеме). В шведских условиях выработка сульфатной беленой целлюлозы при использовании коротких схем отбелки значительно удешевляется, что обусловлено в основном применением кислорода в стадии щелочения. Кэйси [47] считает, что трехступенчатая отбелка сульфатной целлюлозы по схеме Х/Д—ЩО₂—Д вполне применима для комбинатов, имеющих свои бумажные фабрики; в случае же если вырабатывается товарная целлюлоза и белизна ее должна составлять 90% и выше, следует пользоваться четырехступенчатой схемой КЩО—Х/Д—ЩО₂—Д, добавляя предварительную кислородно-щелочную обработку. Шлейнкофер [66] приводит сопоставление показателей механической прочности беленых сульфатных целлюлоз из древесины южной сосны и западных американских хвойных пород, отбеленных по четырехступенчатой схеме КЩО—Х/Д—ЩО₂—Д и по пятиступенчатым схемам Х/Д—Щ—Д—Щ—Д и Х/Д—ЩО₂—Д—Щ—Д (табл. 44).

Как можно видеть, целлюлоза, отбеленная по укороченной схеме с КЩО, не уступает по механической прочности образцам, полученным по пятиступенчатым схемам отбелки без КЩО. Для действующих заводов переход на четырехступенчатую схему КЩО—Х/Д—ЩО₂—Д позволяет увеличить производительность при сокращении эксплуатационных затрат. При отбелке до белизны 84—86% трехступенчатая схема Х/Д—ЩО₂—Д обходится дешево и экономит расход энергии, но не химикатов [66].

За развитием белизны сульфатной целлюлозы при ее отбелке по короткой схеме Х/Д—ЩО₂—Д проследили Карре, Линдстрем и др. [51] (рис. 177). Как видно, при одинаковом общем расходе хлора конечная белизна увеличивается в тем большей степени, чем

выше белизна после стадии ЩO_2 ; последнюю для достижения конечной белизны выше 90% следует доводить до 65%.

Эффективность применения коротких схем отбелки можно повысить путем добавок пероксида водорода на стадиях щелочения и добелки [46]. Добавка 0,2% H_2O_2 к диоксиду хлора на последней ступени отбелки по короткой схеме $\text{X/Д—ЩO}_2\text{—Д}$ повышает конечную белизну целлюлозы на 3—5%, а реверсия белизны снижается до 1—2% по сравнению с 3—4% при добелке одним ClO_2 . Конечная белизна после добелки ClO_2 зависит от числа Каппа после хлорно-щелочной обработки; белизну 90% можно получить, если число Каппа снижено до 2 или ниже. Сорность беленой целлюлозы снижается с понижением рН в ступени Д до 3—3,5; сорность можно снизить без заметной потери белизны. Добавка H_2O_2 в дополнение к кислороду в стадии ЩO_2 при коротких схемах отбелки $\text{X/Д—ЩO}_2\text{—Д}$ и $\text{КЩO—X/Д—ЩO}_2\text{—Д}$

Таблица 44

Исходная древесина	Схема отбелки	Показатели механической прочности					
		Сопrotивление продавливанию, $\text{кПа}\cdot\text{м}^2/\text{г}$		Сопrotивление раздиранию, $\text{МН}\cdot\text{м}^2/\text{г}$		Разрывная длина, км	
		50° ШР	70° ШР	50° ШР	70° ШР	50° ШР	70° ШР
Смесь древесины западных хвойных пород	$\text{КЩO—X/Д—ЩO}_2\text{—Д}$	7,1	7,5	7,4	7,4	10,1	10,8
	X/Д—Щ—Д—Щ—Д	7,1	7,3	7,6	7,9	10,0	10,6
	$\text{X/Д—ЩO}_2\text{—Д—Щ—Д}$	7,0	7,2	7,4	7,5	10,1	10,6
Южная сосна	$\text{КЩO—X/Д—ЩO}_2\text{—Д}$	6,4	6,8	12,1	11,0	9,1	9,6
	X/Д—Щ—Д—Щ—Д	6,5	6,7	12,3	11,3	9,0	9,7
	$\text{X/Д—ЩO}_2\text{—Д—Щ—Д}$	6,5	6,8	12,2	11,0	9,0	9,5

повышает конечную белизну целлюлозы на 3—4%. Кроме того, снижается цветность стоков. Белизна целлюлозы после ЩO_2 увеличивается на 10—20% и может достигать 65—75%. При использовании коротких схем особенно большое значение имеет увеличение доли диоксида хлора в смеси с хлором в стадии хлорирования до 40—60%; при этом уменьшается число Каппа после стадии ЩO_2 , повышаются белизна и вязкость беленой целлюлозы.

Недостатком отбелки по коротким схемам является увеличение относительного расхода хлора на стадии хлорирования и, связанное с этим, возрастание удельного расхода хлора на единицу числа Каппа до 0,2% и выше, что ведет к возрастанию концентрации токсичных хлорорганических соединений в стоках. На шведском заводе «Остранд» в связи с этим разработан метод работы с низким расходом хлора на единицу Каппа при

хлорировании, при котором этот расход сокращается за счет увеличения расхода диоксида хлора как на ступени хлорирования, так и на ступени добели. На 1 т целлюлозы расход хлора сокращен с 34 до 20 кг, расход ClO_2 увеличен на ступени Х/Д с 6 до 10 кг и на ступени добели на 7 кг [44]. В результате удельный расход хлора на единицу числа Каппа снижен до 0,13% и при незначительном увеличении стоимости реагентов достигнуто снижение количества хлорорганических соединений в стоках с 3,9 до 2,3 кг/т целлюлозы.

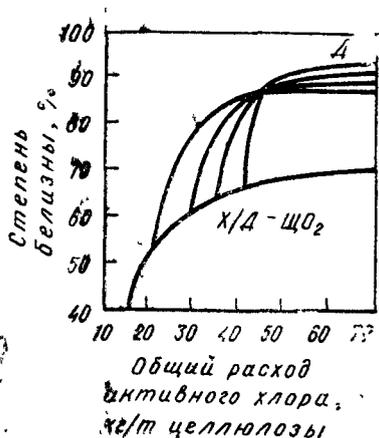
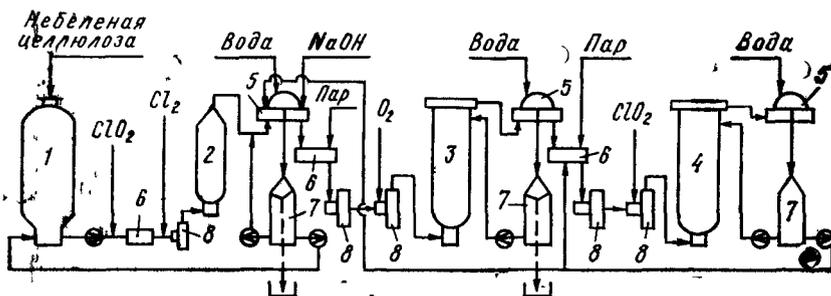


Рис. 177 Развитие белизны при отбелке сульфатной целлюлозы по схеме Х/Д—ЩО₂—Д

Рис 178. Схема отбельной установки завода «Норрсундет»:

1 — бассейн небеленой целлюлозы, 2 — башня хлорирования, 3 — башня для ЩО₂, 4 — башня отбели ClO_2 ; 5 — вакуум-фильтры, 6 — смесители; 7 — баки фильтратов, 8 — массные насосы

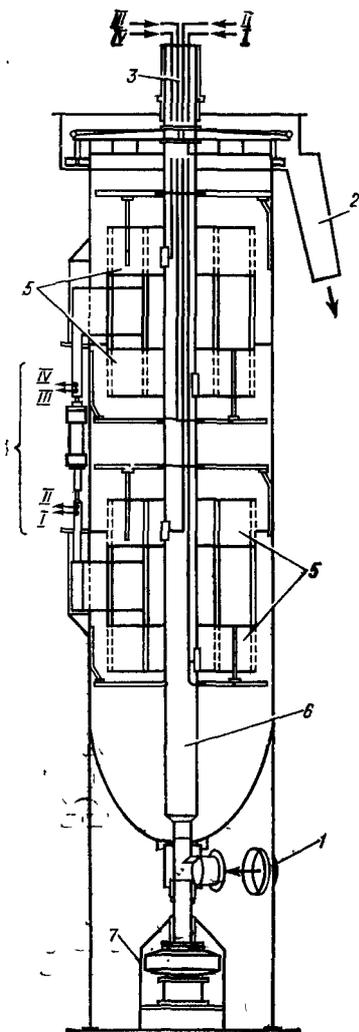


На рис. 178 изображена схема новой отбельной установки завода «Норрсундет», работающей по короткой схеме Х/Д—ЩО₂—Д. В промывном отделе завода перед этой отбелькой имеется установка для КЩО, так что в целом отбелка ведется не по трех-, а по четырехступенчатой схеме КЩО...Х/Д—ЩО₂—Д. Удельные расходы реагентов при работе по этой схеме были приведены выше в п. 4.3.3.

4.4.2. Отбелка вытеснением или динамическая отбелка

Рис 179. Устройство башни вытеснения для 5-ступенчатой отбелки:

1 — вход массы; 2 — выход массы; 3 — подача отбелочных растворов; 4 — отвод фильтратов; 5 — двойные диффузоры; 6 — полый вал; 7 — привод



Для интенсификации процесса многоступенчатой отбелки канадский специалист Рэйсон [63] в 1970 г. предложил использовать принцип вытеснения одного реагента другим в одной и той же башне без промежуточных промывок массы. Фирма «Камюр» оформила этот принцип аппаратно, использовав для ввода и отбора сменяющих друг друга отбелочных растворов непрерывные диффузоры своей конструкции, которые встраиваются внутрь башни последовательно снизу вверх по ее высоте.

Рис. 179 схематически изображает устройство отбелочной башни, которая позволяет осуществлять пятиступенчатую отбелку по методу вытеснения по схеме X/Д—Щ Д—Щ—Д. Масса, подлежащая отбелке, при концентрации 10—12% смешивается сначала с хлором, диспергированным в воде, а затем при входе в башню снизу в радиальном смесителе к ней добавляется раствор диоксида хлора. Подача массы в башню осуществляется насосом высокой концентрации. Масса проходит по высоте всю башню снизу вверх без изменения концентрации и без промывки водой. Постро-

яние концентрации достигается за счет того, что объемные количества подаваемых и вытесняемых отбелочных растворов одинаковы. Для ввода и отвода различных растворов внутри башни на медленно вращающемся полом вертикальном валу закреплены два двойных диффузора, состоящие из нижнего и верхнего комплектов кольцевых сит. К каждому комплекту сит (зоны I, II, III,

IV на рис. 179) с помощью трубопроводов, пропущенных сверху через полый вал, подведен соответствующий свежий реагент, и от каждого комплекта сит, с помощью коллекторных труб, обеспечен отвод отработанного реагента. В нижнем конусе башни происходит хлорирование целлюлозы смесью хлора и диоксида хлора без повышения температуры. Когда масса поднимется до уровня нижних сит первого диффузора, через них вводят подогретый до 70°C раствор щелочи, который вытесняет такой же объем отработанного раствора после хлорирования через второе сито того же диффузора. Во втором отделении башни, в пространстве между нижним и верхним ситами первого диффузора, протекает процесс щелочной обработки. Поднимаясь выше масса попадает в пространство между кольцевыми верхними ситами, где происходит вытеснение отработанного щелочного раствора таким же количеством свежего

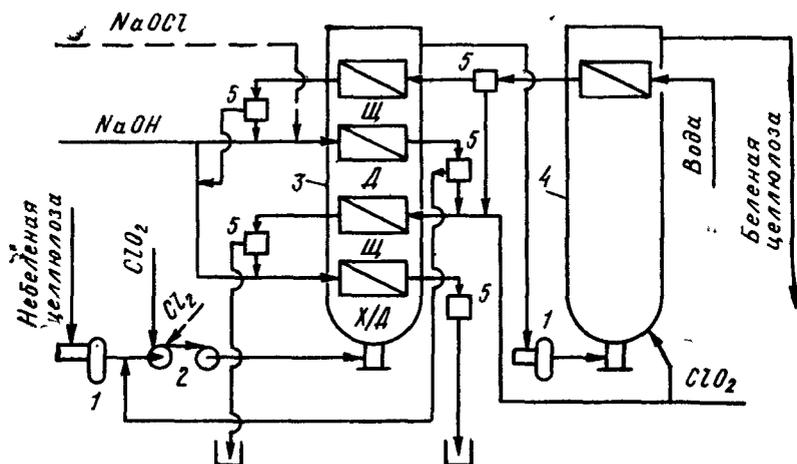


Рис 180 Схема установки для отбелки вытеснением на норвежском заводе:
 1 — мас.чые насосы высокой концентрации 2 — смесител. 3 — башня вытеснения, 4 — башня доделки ClO_2 , 5 - распределительные бабки

раствора диоксида хлора, подогретого до 70°C вне башни. В третьем отделении, занимающем пространство между диффузорами, протекает процесс отбелки диоксидом хлора (D_1), а в верхней его части, где расположен третий диффузор, отбирается отработанный раствор после диоксидной отбелки, вытесняемый одинаковым по объему количеством свежего раствора щелочи. Таким же порядком работают четвертое и пятое отделения башни, где проводятся второе щелочение (Щ_2) и заключительная доделка диоксидом хлора (D_2), после которой масса выгружается из верхней части башни и направляется на пресс-фильтр для промывки. Отработанный раствор после первого щелочения (из зоны II), также как и после

хлорирования, не используется и спускается в сток. Отработанные растворы от ступеней Д₁ и Ш₂ (из зон III и IV) используются для разбавления свежих отбельных и щелочных растворов, вводимых в башню.

На рис. 180 показана схема установки для отбелики вытеснением на норвежском заводе «Тюфтен», пущенная в работу в 1980 г. [55]. Общая схема отбелики такая же, как в предыдущем случае, но в башне вытеснения проводятся лишь четыре первые ступени Х/Д—Ш—Д—Ш, а последняя, заключительная доделка диоксидом хлора — в отдельной башне, в которой продолжительность выдерживания составляет 3 ч. Масса насосом высокой концентрации подается к двум последовательно работающим смесителям, в первый из которых вводятся в нужных дозах хлорная вода и раствор ClO₂. За этот счет, а также за счет возврата в массопровод перед смесителями некоторого количества фильтрата от ступени Д₁ концентрация массы перед входом в башню вытеснения снижается до 8,5%. Нормальная степень белизны после башни снижения составляет 70—75%, белизна полностью отбеленной целлюлозы равна 89—90%. Если белизна после башни вытеснения снижается ниже нормы, добавляют гипохлорит на второе щелочение (показано пунктиром на рис. 180); расход хлора в виде гипохлорита порядка 2—3 кг/т целлюлозы повышает белизну целлюлозы после башни вытеснения на 3—4%. Расход Cl₂ и ClO₂ на первую ступень отбелики регулируется компьютером, который вычисляет необходимый расход активного хлора в зависимости от числа Каппа небеленой целлюлозы. Каждые 2 ч вводятся поправки на число Каппа, определяемое лабораторией. Нормальный удельный расход хлора на единицу числа Каппа равен 0,21% от волокна. Регулирование щелочения основано на непрерывном измерении pH, которое также ведется компьютерами. Раствор ClO₂ перед введением в массу подогревается до 40°C за счет тепла фильтрата от ступени Д₁. При числе Каппа небеленой целлюлозы 32 расходы реагентов составляют, % от волокна: хлора 4,1, диоксида хлора (в единицах хлора) 7,1, всего активного хлора 11,2, NaOH 3,6; расход тепла равен 380 МДж/т целлюлозы, расход энергии 32 кВт·ч/т, расход свежей воды 5 м³/т. Пуск в ход башни вытеснения производится за 10—15 мин, однако постоянный режим устанавливается только через несколько часов. Нормальная производительность установки равна 600 т беленой целлюлозы в сутки.

В период пуска описанная установка выдавала много некондиционной целлюлозы. Было много механических неполадок. Отмечается, что хорошие результаты зависят от внимательного обслуживания и своевременного ремонта оборудования. Для характеристики качества целлюлозы могут служить средние показатели механической прочности (в знаменателе — для небеленой, в числителе — для беленой целлюлозы) при степени помола 35°ШР [55]:

Размалываемость, число оборотов мельницы до достижения 35 °ШР	730/660
Сопrotивление:	
разрыву, Н·м/г	109/111
раздранью, мН·м ² /г	9,8/9,0
продавливанию, кПа·м ² /г	8,7/9,0

Таким образом, опыт завода «Тoфтен» по освоению установки для отбелки вытеснением можно считать положительным.

На канадском заводе «Домтар» башня вытеснения использована в короткой схеме отбелки Х/Д—ЩО₂—ЩО₂—ГД. Установка производительностью 950 т белой целлюлозы в сутки введена в эксплуатацию в 1987 г. После смешения с хлором и диоксидом хлора масса средней концентрации (10—12%) поступает в первую из двух отбельных башен, которая работает как башня вытеснения. После секции хлорирования отработанный раствор с помощью диффузора с кольцевыми ситами отбирается из башни, вытесняемый свежим раствором щелочи, содержащим диспергированный кислород. После первой ступени ЩО₂ в башне вытеснения следует другая такая же ступень, в которой применяется щелочной раствор меньшей концентрации, но также содержащей кислород. Общая продолжительность выдержки в двух ступенях ЩО₂ составляет 90 мин. Второй щелочной раствор в верхней части башни вытесняется водой. Промытая таким образом масса перетекает в смесительный насос, где к ней добавляется раствор гипохлорита. После этого масса пропускается в течение 8 мин через реакционную колонку, откуда без промывки переходит в питательный МС-насос, в котором происходит смешение с раствором диоксида хлора. Этот насос подает массу для заключительной отбелки СЮ₂ в отдельно стоящую башню, где она находится в течение 3 ч.

Из этих примеров видно, что башня вытеснения хорошо вписывается в технологию массы средней концентрации, в чем и состоит ее главное преимущество. Сам процесс отбелки в башне вытеснения имеет ряд особенностей. За счет вытеснения одного раствора другим в слое массы средней концентрации, поднимающемся вверх по башне, возникают многочисленные жидкостные потоки, что ускоряет диффузионные процессы, сопровождающие проникновение реагентов внутрь волокна и извлечение продуктов реакции из волокна. Это обстоятельство должно ускорять отбелку [63]. В то же время процесс вытеснения одного отбельного раствора другим не может происходить совершенно без смешения этих реагентов, что может нарушать условия отбелки в пограничных областях между отдельными ее ступенями, в особенности если соприкасающиеся жидкости различаются по величине рН, как, например, в случае вытеснения раствора СЮ₂ раствором щелочи и наоборот.

В лаборатории кафедры целлюлозно-бумажного производства ЛТА Н. С. Вишневская с сотрудниками провела исследование, посвященное изучению закономерностей и особенностей динамической отбелки по методу

вытеснения. Опыты, проведенные на модельной установке, показали, что процесс хлорирования по методу вытеснения протекает очень неравномерно: начальная его стадия происходит настолько быстро, что хлорная вода не успевает проникнуть в глубь слоя массы, сквозь которой она фильтруется. Для процесса хлорирования была принята кинетическая модель [6], согласно которой примерно 50% лигнина участвуют в быстрой реакции с хлором, 30% — в медленной реакции, а 20% лигнина с хлором вообще не реагирует.

Ниже приведены некоторые кинетические константы, вычисленные при опытах хлорирования лиственничной сульфатной целлюлозы обычным способом (числитель) и по методу вытеснения (знаменатель).

Расход активного хлора на единицу числа Каппа, % от волокна	0,18/0,18
Количество ClO_2 в смеси с хлором, %	20/20
Константы скорости хлорирования, г·моль/мин, при температуре, °C:	
20 в начале реакции	0,113/0,789
20 в конце реакции	0,046/0,253
40 в начале реакции	0,166/1,336
40 в конце реакции	0,042/0,241
Температурные коэффициенты в диапазоне температур, °C	
20—40	1,91/1,58
40—60	1,50/—

Из этих цифр видно, что химические реакции при хлорировании по методу вытеснения как в начальный период, так и в конечный протекают в 5—6 раз быстрее, чем при хлорировании в обычных условиях. Это и подтверждается на опыте. В первых установках динамической отбелки процесс хлорирования проводили не в башне вытеснения, а в отдельной башне для массы низкой концентрации со смесителем перед ней. Лишь с появлением МС-смесителей, обеспечивающих равномерное смешение хлора с массой средней концентрации, которая приводится в состояние флюидизации, стало возможным ввести ступень хлорирования в нижнюю часть башни вытеснения. При этом быстрая часть реакции целиком заканчивается в смесителе, а в нижней секции башни вытеснения происходит вторая, медленная стадия реакции.

Н. С. Вишневская и Т. А. Лазарева [6] изучили кинетику отбелки диоксидом хлора в условиях, воспроизводящих метод вытеснения. Реакция диоксида хлора с целлюлозой была условно поделена на три периода: быстрый, медленный и период выдерживания. Ниже приведены полученные кинетические константы (для стадии вытеснения в числителе — для быстрого периода, в знаменателе — для медленного).

Стадия	Вытеснения	Выдерживания
Условные константы скорости, $\text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{мин})$, при температуре, °C:		
60	0,741/0,138	0,126
70	0,994/0,158	0,142
80	1,352/0,179	0,160
Температурные коэффициенты в интервале температур, °C:		
60—70	1,3/1,2	1,1
70—80	1,3/1,2	1,1
Условная энергия активации кДж/моль, в интервале температур, °C:		
60—70	28,0/12,8	11,4
70—80	29,7/12,6	12,0

Величина температурных коэффициентов и энергии активации свидетельствует, что скорость реакции между диоксидом хлора и целлюлозным волокном определяется диффузией как в быстрой, так и в медленных стадиях процесса. В этой же работе было установлено, что наибольшее влияние на свойства целлюлозы при отбелке ClO_2 методом вытеснения имеет расход ClO_2 ; несколько меньшее влияние оказывают температура и продолжительность обработки. Химические потери при отбелке вытеснением оказались на 1,5—2% ниже, чем при обычной отбелке. Установлено, что отбелка вытеснением дает белую целлюлозу более равномерную по молекулярно-массовому распределению по сравнению с целлюлозой, получаемой обычной отбелкой. Содержание окисленных групп в белой целлюлозе и показатель пожелтения при искусственном старении оказались примерно одинаковыми для обоих методов.

На одном из отечественных предприятий сооружена отбелочная установка производительностью 380 т/сут белой сульфатной целлюлозы из древесины лиственных пород, работающая по методу вытеснения. Перед отбелкой в башне вытеснения целлюлоза проходит кислородно-щелочную обработку непосредственно после варки; число Каппа полубеленой целлюлозы составляет 11—13. В хлорировании такой целлюлозы практически нет нужды, поэтому в башне вытеснения отбелка начинается с обработки диоксидом хлора. Башня вытеснения работает по схеме D_1 — Ш_1 — D_2 — Ш_2 — D_3 . В табл. 45 указан режим ее работы.

Таблица 45

Ступень отбелки	Реагент	Расход реагента, кг/т целлюлозы	Концентрация массы, %	Температура, °C	рЧ раствора	Концентрация окислителя, кг/м ³
D_1	ClO_2	12—14	9,0—9,5	70—75	4,5—5,5	0,08—0,1
Ш_1	NaOH	15—16	9,5—10	68—72	7,5—8,0	—
D_2	ClO_2	5—6	9,5—10	70—75	5—6	0,2—0,3
Ш_2	NaOH	7—8	9,5—10	68—72	8—9	—
D_3	ClO_2	2—3	9,5—10	70—75	5—6	0,08—0,1

После пуска установка в течение долгого времени не могла избавиться от затруднений, а качество белой целлюлозы оставалось неудовлетворительным. Несмотря на перерасход отбеливающих реагентов в 1,5 раза против цифр, указанных выше, белизна целлюлозы не поднималась выше 82—83%. Наблюдалось частое нарушение гидродинамического режима работы диффузорных ступеней из-за забивания их минерально-смоляными осадками. Как выявило исследование, проведенное Н. С. Вишневской и Т. А. Тумановой [41], в составе этих осадков, помимо вредной смолы, содержатся карбонаты и сульфаты Mg и Ca. Было пред-

ложено промывать сита растворами сернистой кислоты (концентрацией 10 кг SO_2 в 1 м^3) или щелочи (100—110 кг $\text{NaOH}/\text{м}^3$) при 70°C Наблюдения за работой башни показали, что рН фильтратов щелочных ступеней не выше 6,3, а в зонах отбелки диоксидом хлора рН на уровне 5—6. Очевидно, в башне происходило заметное смешение растворов, и это обстоятельство являлось основной причиной наблюдавшихся затруднений.

4.4.3. Отбелка в газовой фазе

Примером обработки целлюлозы в газовой фазе является КЩО в высокой концентрации массы: в кислородном реакторе целлюлоза в виде кусочков или лепестков реагирует с газообразным кислородом Этот принцип можно использовать и при других операциях: хлорировании, щелочении, отбелке диоксидом хлора В этих случаях можно применить газообразные реагенты. Если натриевую щелочь заменить аммиаком [58]. За рубежом техника отбелки целлюлозы в газовой фазе не получила большого развития, так как при осуществлении этого метода требуется много дополнительного оборудования в коррозионно-стойком исполнении [48] Однако отдельные установки уже появились; примером может служить сульфатцеллюлозный завод «Вест-Кост» в США, где введена в эксплуатацию установка для отбелки в газовой фазе производительностью 500 т/сут [45]. В нашей стране серьезное исследование метода газовой отбелки провел в УкрНИИБе В. П. Заплатин [11, 42]. Работа завершена созданием полузаводской установки и проекта промышленной установки производительностью 160 т целлюлозы в сутки.

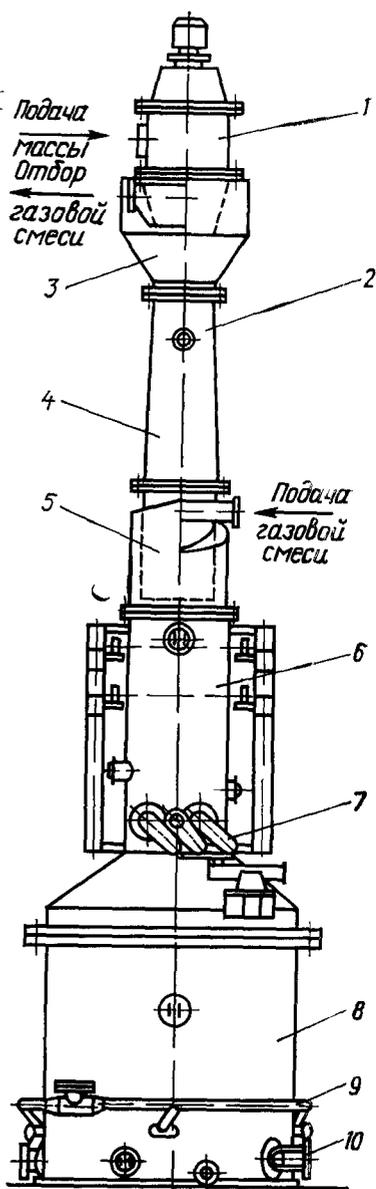
При аппаратурном оформлении газовой отбелки используется принцип обработки целлюлозы в восходящем токе газа, давление которого достаточно для удержания лепестков в состоянии витания Продолжительность пребывания целлюлозы в реакционном пространстве при этом составляет всего несколько минут Таким образом, отбелка в газовой фазе представляет собой метод быстрой отбелки Предпосылкой для осуществления быстрого процесса является большая поверхность соприкосновения кусочков целлюлозы с газом. Газообразный реагент непосредственно с твердой фазой не реагирует; чтобы вступить в реакцию, он должен раствориться в том количестве жидкой фазы, которое сопровождает целлюлозу и, диффундируя внутрь волокна из раствора, реагировать с лигнином и углеводами Малое количество воды, остающееся в массе после предварительного отжима, предопределяет относительно высокую концентрацию реагента в образующемся растворе, что, конечно, ускоряет реакцию Абсорбции же реагента из газообразной фазы способствует высокая концентрация газа Например, при хлорировании хлоргазом концентрация хлора в газе как правило, составляет не менее 50% Повышение температуры действует неоднозначно ускоряя реакцию между раствором и волокном; оно может задерживать абсорбцию газа, так как растворимость газов в воде с повышением температуры ухудшается Поэтому температура, оптимальная для отбелки в растворе, может не оказаться таковой при отбелке в газовой фазе

На рис 181 изображено устройство реактора для хлорирования целлюлозы в газовой фазе конструкции НИИЦмаша [26, с 324] Реактор рассчитан на производительность 160 т целлюлозы в сутки Высота его составляет

Рис 181 Устройство реактора для отбели в газовой фазе

1 — рыхлитель массы 2 — реакционная часть
3 — конфузор, 4 — колонка 5 — диффузор, 6 —
камера выдерживания, 7 — разгрузатель, 8 —
камера разбавления массы, 9 — подвод оборот-
ной воды 10 — перемешивающее устройство

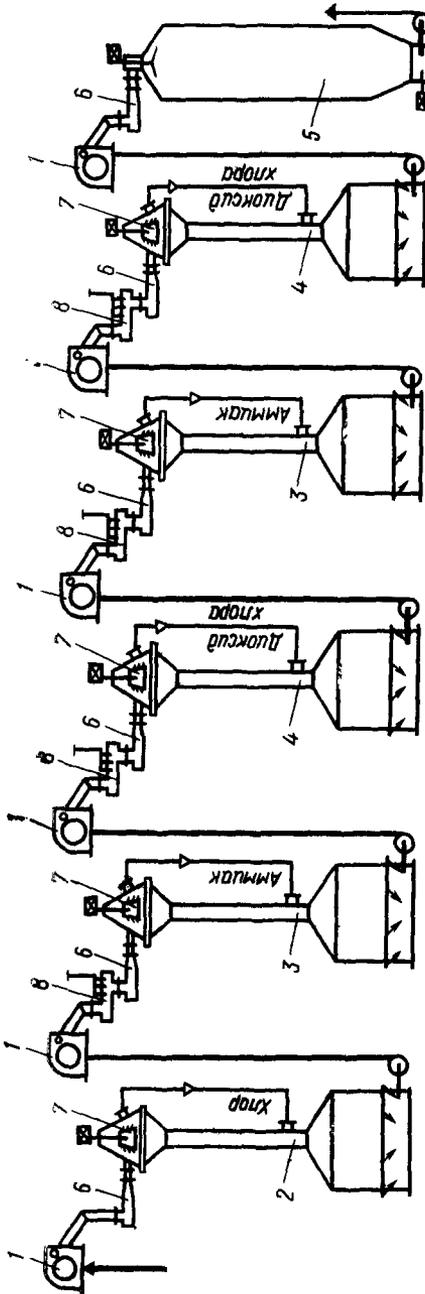
16 м, общий объем 40 м³, объем реакци-
онной камеры равен 8 м³. Предполага-
ется, что целлюлоза поступает в реактор
распушенная на лепестки сухостью 27—35%,
а хлоргаз — под давлением 25 Па и при
температуре не более 35°C. В верхней части
реактора расположен ротационный рых-
литель поступающей массы с непосредст-
венным приводом от вертикального электр-
одвигателя мощностью 55 кВт. Частота
вращения ротора регулируется тиристор-
ным преобразователем в пределах 247—
740 мин⁻¹. Реакционная часть представ-
ляет собой вертикальную колонку, состо-
ящую из приемной воронки (конфузора),
собственно реакционной колонки и диф-
фузора, куда подается хлоргаз. Газ про-
ходит через реакционную колонку снизу
вверх противотоком к падающим лепест-
кам целлюлозы и за счет динамического
давления задерживает их падение, вызывая
витание. Отработанный газ отводится из
конфузора. Предусмотрена возможность
частичного возврата газа на циркуляцию
в колонке с целью более полного исполь-
зования хлора. Расчетная продолжитель-
ность прохождения целлюлозы через реак-
ционную часть равна 1 мин. Реакция хло-
рирования завершается в выдерживателе,
объем которого составляет около 10 м³,
где целлюлоза задерживается в течение
10 мин (за счет уплотнения слоя) и от-
куда она выгружателем выпускается в
разбавительную камеру, размещенную
в нижней части реактора. После разбав-
ления оборотной водой до концентрации
2—3% хлорированная масса насосом от-
качивается на вакуум-фильтр для промывки. Реактор целиком изготавливается
из титана марки ВТ10.



На рис 182 изображена схема пятиступенчатой установки для отбели целлюлозы газообразными реагентами с использованием хлора, аммиака и диоксида хлора. Предусматривается возможность многократного

Рис. 182. Схема 5-ступенчатой установки Х—Щ—Д—ЩД для отбеливания целлюлозы в газовой фазе:

1 — пресс-фильтры; 2 — реактор хлорирования; 3 — реакторы щелочения аммиаком; 4 — реакторы отбеливания диоксидом хлора; 5 — бачок селен белевой целлюлозы; 6 — питатели; 7 — рыхлители; 8 — смесители



использования реагентов по принципу циркуляции. После каждой ступени обработки следует промывка и сгущение массы на пресс-фильтрах до концентрации 25—35%. Устройство реакторов для всех ступеней обработки принято аналогичное. Пар для подогрева целлюлозы подается в смесители перед питателями реакторов. Установки для отбеливания в газовой фазе получаются очень компактными и занимают мало места. Они пригодны, например, для отбеливания лиственной сульфатной целлюлозы до белизны 80—85%.

В экспериментальном хлораторе УкрНИИБа, имевшем такое же устройство, как показанное на рис. 181, продолжительность контакта целлюлозы с хлоргазом в реакционной камере составляла всего 2 с, а выдержка в камере выдерживания 1—3 мин. При этих условиях при хлорировании основной целлюлозы были получены следующие результаты (в числителе — хлорирование в газовой фазе, в знаменателе — в башне хлорирования).

Расход хлора, % от	
волокна	3,0—3,6/4,0
Жесткость целлюлозы по перманганатному числу:	
до хлорирования	18—19/18—19
после хлорирования	4,7—5,5/5,0—5,5
Вязкость 1 %-ного медноаммиачного раствора целлюлозы, мПа·с:	
До хлорирования	950/950
после хлорирования	900/900

Как видно из этих цифр, хлорирование в газовой фазе, несмотря на очень короткую продолжительность, дает та-

кие же результаты, как и хлорирование в жидкой фазе в обычной башне хлорирования [42].

В таком же реакторе были проведены опыты щелочной обработки

хлорированной сульфатной хвойной и лиственной и сульфитной целлюлозы аммиаком [11]. Оптимальными условиями оказались следующие: температура 80—90°C, продолжительность реакции 1 мин, дозировка аммиака — 117% от эквивалентного количества NaOH. В табл. 46 приведены полученные результаты, которые свидетельствуют, что щелочение газообразным аммиаком протекает успешно и обеспечивает нормальную степень делигнификации.

Вязкость целлюлозы оказалась несколько выше, а химические потери меньше при щелочении газообразным аммиаком по сравнению с обычным щелочением натриевой щелочью в жидкой фазе. Опыты отбелки газообразным диоксидом хлора также были успешными. В. П. Заплатин [7] разработал метод масштабного перехода от пилотной установки к промышленной при газовой отбелке. Этот метод позволил создать уже упоминавшийся проект промышленной установки производительностью 160 т/сут.

Таблица 46

Показатель	Сульфатная целлюлоза				Сульфитная хвойная целлюлоза	
	хвойная		лиственная		NaOH	NH ₃
	NaOH	NH ₃	NaOH	NH ₃		
Расход реагента, % от абсолютно сухого волокна	2,5	1,3	1,6	0,8	3,0	1,5
Степень делигнификации по перманганатному числу	1,8	7,8	2,7	3,9	1,6	2,4
Вязкость целлюлозы, мПа·с	71	811	940	1078	1003	1204
Химические потери, %	2,6	1,6	2,9	1,8	2,8	1,8

4.5. ПРОИЗВОДСТВЕННО-ТЕХНИЧЕСКИЕ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССОВ ОТБЕЛКИ И ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ

4.5.1. Химические потери и выход беленой целлюлозы

При отбелке и в особенности при облагораживании происходят значительные химические потери массы волокна вследствие разрушения и перехода в раствор органических веществ — лигнина, гемицеллюлоз, экстрактивных веществ и частично целлюлозы. Химические потери при отбелке без облагораживания в основном определяются содержанием лигнина в небеленой целлюлозе, так как отбелка обеспечивает практически полную делигнификацию волокна. Более или менее полно переходят в раствор или эмульгируются экстрактивные вещества. Что же касается гемицеллюлоз, то они разрушаются лишь частично, а повреждение целлюлозы при отбелке ограничивается изменением вязкости, СП, появле-

нием окисленных групп. Приблизительно можно считать, что на каждый процент удаленного лигнина переходит в раствор 1—1,5% сопровождающих органических веществ при отбелке сульфитной мягкой целлюлозы и 0,75—1% при отбелке сульфатной среднежесткой. Кроме содержания лигнина, на величину химических потерь при отбелке влияет конечная белизна беленой целлюлозы: чем она выше, тем больше потери. Для подсчета химических потерь при отбелке, %, по современным многоступенчатым схемам без облагораживания можно предложить следующие условные формулы:

для сульфитной мягкой целлюлозы

$$n \cong 2,25C_{\text{л}} + 0,1(B - 70);$$

для сульфитной среднежесткой целлюлозы

$$n \cong 1,75C_{\text{л}} + 0,08(B - 60),$$

где $C_{\text{л}}$ — содержание лигнина в небеленой целлюлозе, %; B — конечная белизна, %.

Для примера при отбелке сульфитной целлюлозы примем: $C_{\text{л}} = 2\%$, $B = 85\%$. Получим: $n = 2,25 \cdot 2 + 0,1(85 - 70) = 6\%$.

Для отбелки сульфатной целлюлозы возьмем: $C_{\text{л}} = 4,5\%$, $B = 90\%$. Получим: $n = 1,75 \cdot 4,5 + 0,08 \cdot (90 - 60) = 10,3\%$.

Примерно в таких пределах химические потери колеблются на практике. При производстве облагороженных целлюлоз необходимо учесть химические потери при облагораживании. Как говорилось выше, потери при горячем облагораживании очень велики и величина их зависит от степени облагораживания, выражаемой содержанием альфа-целлюлозы в облагороженной целлюлозе. Примерно можно считать, что повышение содержания альфа-целлюлозы на 0,1% означает увеличение химических потерь на 0,5%. Например, если содержание альфа-целлюлозы в небеленой целлюлозе было 88,5%, а в облагороженной целлюлозе оно возросло до 92,5%, то потери примерно составят: $(92,5 - 88,5) \cdot 10 \cdot 0,5 = 20\%$. Их необходимо добавить к потерям при отбелке. При холодном и холодно-горячем облагораживании потери значительно меньше и в среднем для производственных условий составляют 8—10%.

Кроме химических потерь, на выход беленой целлюлозы из небеленой оказывают влияние механические потери мелкого волокна с промями. Эти потери, очевидно, определяются количеством сточных вод и концентрацией в них волокна. Количество сточных вод, грубо говоря, равно расходу свежей воды (см. следующий параграф). На современных предприятиях при пятишестиступенчатых схемах отбелки расход свежей воды составляет 50—60 м³/т беленой целлюлозы. Принимая концентрацию волокна в сточных водах в среднем равной 100 г/м³, получим, что

со сточными водами теряется 5—6 кг волокна на 1 т целлюлозы или примерно 0,5—0,6%. На практике можно встретить и гораздо большие цифры. Имея цифры химических потерь и промоя волокна, легко подсчитать выход беленой целлюлозы из небеленой, %:

$$b = 100 - (n_1 + n_2),$$

где n_1 — химические потери, % от небеленой целлюлозы; n_2 — промой волокла, % от небеленой целлюлозы.

При производстве беленой сульфитной целлюлозы для бумаги нормальной цифрой выхода можно признать 92—93%, при производстве беленой сульфатной — 88—89%, в то время как для вискозной облагороженной целлюлозы выход может составлять всего 72—74%, а для холодно-облагороженной кордной — 89—90% (в последнем случае выход относится к небеленой предгидролизованной целлюлозе).

4.5.2. Расход отбеливающих реагентов

Удельный расход отбеливающих реагентов выражается обычно в килограммах на 1 т воздушно-сухой беленой целлюлозы или же в процентах к массе волокна на соответствующей ступени отбели. Наиболее важным показателем является общий расход активного хлора. При расчете его расход гипохлорита и диоксида хлора пересчитывается на единицы активного хлора и добавляется к расходу молекулярного хлора на хлорирование. Очевидно, что общий расход хлора на отбелку в основном зависит от содержания лигнина в небеленой целлюлозе. В п. 3.2.1 главы 3 указывалось, что расход хлора на отбелку сульфатной целлюлозы при одинаковом содержании лигнина выше, чем на отбелку сульфитной целлюлозы, причем разница особенно велика для целлюлоз средней жесткости, содержащих 4—5% лигнина. Эта разница, однако, касается только хвойных целлюлоз. Для лиственной целлюлозы как сульфитной, так и сульфатной расход хлора на отбелку остается примерно одинаковым при одном и том же содержании лигнина. Следовательно, сульфатная лиственная целлюлоза требует меньшего расхода хлора, чем хвойная при одинаковом содержании лигнина. Небольшое дополнительное количество активного хлора, правда, требуется для окисления экстрактивных веществ лиственной целлюлозы (0,2—0,4%).

Примерно можно принять, что на 1% лигнина в небеленой целлюлозе на отбелку сульфитной еловой и сульфатной лиственной целлюлозы необходимо расходовать 1,5—2% активного хлора от массы волокна, на отбелку сульфатной хвойной — 2—2,5%. Из общего расхода в виде молекулярного хлора (и диоксида, если он добавляется) на хлорирование сульфитной еловой и сульфатной лиственной целлюлозы расходуют около 50%, на хлорирование

сульфатной хвойной — 75—80%. Остальное количество хлора используется в виде гипохлорита и диоксида на добелку.

Расход щелочи на щелочение зависит от расхода хлора на хлорирование и примерно составляет 40—50% (в единицах NaOH) от этого количества. Конечно, на расход отбеливающих реагентов оказывает влияние и схема отбелки, как свидетельствуют приведенные выше многочисленные примеры, а также степень белизны, до которой должна быть отбелена целлюлоза. В частности, расход ClO_2 целиком определяется степенью белизны.

Для примера рассчитаем расход реагентов для отбелки сульфатной хвойной целлюлозы средней жесткости, содержащей 5% лигнина, которую нужно отбелить до 90%-ной белизны по стандартной схеме X—Щ—Д—Щ—Д. Принимаем общий удельный расход хлора равным 2% на 1% лигнина, или всего $2 \cdot 5 = 10\%$ от волокна. Из них на хлорирование выделяем 75%, или $0,75 \cdot 10 = 7,5\%$ от волокна и на отбелку диоксидом хлора $10 - 7,5 = 2,5\%$ от волокна. В единицах ClO_2 расход на добелку составит $2,5 : 2,63 = 0,95\%$ от волокна. Из них 0,6% ClO_2 зададим на ступень Д₁ и 0,35% на ступень Д₂. Расход щелочи примем равным 50% от расхода хлора на хлорирование, т. е. $7,5 \cdot 0,5 = 3,75\%$ NaOH от волокна. Из них 2,5% NaOH используем для щелочения после хлорирования и 1,25% на щелочение между ступенями отбелки диоксидом хлора.

Чтобы перевести расход реагентов, выраженный в процентах от массы небеленого волокна, в кг/т беленой целлюлозы, надо принять во внимание потери при отбелке. Допустим, они составляют 10%. Тогда, например, расход хлора на хлорирование в пересчете составит $\frac{7,5}{100} \cdot 880 \cdot \frac{100}{100-10} = 74$ кг/т воздушно-сухой беленой целлюлозы. После такого же пересчета получаем расход ClO_2 на первое щелочение 24,6 кг, на второе щелочение 12,3 кг/т воздушно-сухой беленой целлюлозы.

4.5.3. Материальный баланс процесса отбелки

Для выяснения всех материальных показателей, характеризующих процесс отбелки целлюлозы, необходимо составить материальный баланс. Воспользуемся как исходными некоторыми цифрами из примера в предыдущем параграфе, относящимися к расходу реагентов при пятиступенчатой отбелке сульфатной целлюлозы по схеме X—Щ—Д—Щ—Д до белизны 90%. Расчет будем вести на 1 т воздушно-сухой беленой целлюлозы, содержащей 880 кг абсолютно сухого волокна. Примем, что суммарные химические потери волокна составляют 10% от беленой целлюлозы, и распределим их по ступеням обработки таким образом:

хлорирование (X) — 3,5% или $880 \cdot 0,035 = 30,8$ кг;

первое щелочение (Щ₁)—3,5% или 30,8 кг;

первая отбелка диоксидом хлора (Д₁)—1,5% или $880 \cdot 0,015 = 13,2$ кг;

второе щелочение (Щ₂)—1%, или $880 \cdot 0,01 = 8,8$ кг.

вторая отбелка диоксидом хлора (Д₂)—0,5%, или $880 \cdot 0,005 = 4,4$ кг.

Проверка: $30,8 + 30,8 + 13,2 + 8,8 + 4,4 = 88$ кг (10% от 880 кг).

Промывка массы между ступенями отбелки, допустим, происходит на

вакуум-фильтрах при начальной концентрации массы 2% и при расходе свежей воды 10 м^3 (10 000 кг) на 1 т воздушно-сухой беленой целлюлозы. Концентрацию массы в бассейнах небеленой и беленой целлюлозы принимаем 12%, в башне хлорирования 3,5%, в башнях щелочения 12%, в башнях отбелки ClO_2 14%. Концентрацию волокна в фильтрах вакуум-фильтров примем одинаковую— 50 г/м^3 , или $0,00005 \text{ кг/кг}$ воды. Прочими данными будем задаваться по ходу расчета. Расчет ведем по производственному потоку в направлении снизу вверх, начиная с бассейна беленой целлюлозы и кончая бассейном небеленой целлюлозы.

Бассейн беленой целлюлозы. В массе содержится 880 кг волокна. С ним воды: $880 \cdot 88 : 12 = 6460 \text{ кг}$. В бассейне ведется кислотная обработка массы с расходом $0,5\% \text{ SO}_2$ от волокна, или $880 \cdot 0,5 : 100 = 4,4 \text{ кг}$. Концентрация водного раствора SO_2 пусть составляет 2%. Воды с ним приходит $4,4 \cdot 98 : 2 = 216 \text{ кг}$. Приходит воды с массой с вакуум-фильтра: $6460 - 216 = 6244 \text{ кг}$.

Вакуум-фильтр № 5 (после отбелки D_2). Количество фильтра обозначаем x . Тогда в массе, приходящей на фильтр, должно содержаться: волокна $880 + 0,00005x$, воды— $6244 + x - 10\,000$. Концентрация ее равна 2%, следовательно,

$$\frac{880 + 0,00005x}{6244 + x - 10\,000} = \frac{2}{98} \quad \text{Отсюда } x = 47\,120 \text{ кг.}$$

Волокна с фильтратом уходит $0,00005 \cdot 47\,120 = 2,3 \text{ кг}$.

На фильтр приходит $880 + 2,3 = 882,3 \text{ кг}$ волокна и $6244 + 47\,120 - 10\,000 = 43\,364 \text{ кг}$ воды. Концентрация массы (проверка): $882,3 \cdot 100 : (882,3 + 43\,364) = 2\%$.

Башня второй отбелки ClO_2 (D_2). В выпускном кармане башни масса разбавляется своим оборотным фильтратом с 14 до 2%. Количество оборотного фильтра обозначим x . Тогда можно написать:

$$\frac{882,3 - 0,00005x}{43\,364 - x} = \frac{14}{6} \quad \text{Отсюда } x = 38\,020 \text{ кг.}$$

С фильтратом приходит $0,00005 \cdot 38\,020 = 1,9 \text{ кг}$ волокна. Из башни поступает $882,3 - 1,9 = 880,4 \text{ кг}$ волокна. Воды с ним $43\,364 - 38\,020 = 5344 \text{ кг}$. Концентрация массы (проверка): $880,4 \cdot 100 : (880,4 + 5344) = 14\%$.

С учетом химических потерь (4,4 кг/т) в башню поступает $880,4 + 4,4 = 884,8 \text{ кг}$ волокна. Концентрация поступающей массы: $884,8 \cdot 100 : (884,8 + 5344) = 14,2\%$.

Смеситель перед башней D_2 . На вторую отбелку диоксидом хлора расходуется $3,5 \text{ кг ClO}_2/\text{т}$ целлюлозы (см. п. 4.5.2). При концентрации ClO_2 в растворе 6 кг/м^3 , или $0,006 \text{ кг/кг}$ воды, количество отбельного раствора составит $3,5 : 0,006 = 580 \text{ кг}$. Кроме того, в смеситель подается пар. Определим его расход из количества потребного тепла. Принимаем температуру массы до подогрева 40°C , после подогрева 75°C ; теплоемкость волокна равна $1,34 \text{ кДж/(кг}\cdot^\circ\text{C)}$, теплоемкость воды $4,19 \text{ кДж/(кг}\cdot^\circ\text{C)}$. Расход тепла

$$Q = (884,8 \cdot 1,34 + 5344 \cdot 4,19) \cdot (75 - 4) = 825\,000 \text{ кДж.}$$

Добавляем 5% на потери тепла: $825\,000 \cdot 1,05 = 866\,000 \text{ кДж}$.

Используем насыщенный пар давлением $0,35 \text{ МПа}$ с энтальпией 2740 кДж/кг .

Расход его составит

$$D = \frac{866\,000}{274,0 - 75,4,19} = 377 \text{ кг.}$$

С массой в смеситель поступает за вычетом конденсата пара и отбельного раствора $5344 - (580 + 377) = 4387$ кг воды.

Концентрация массы: $884,8 \cdot 100 : (884,8 + 4387) = 16,8\%$.

Вакуум-фильтр № 4 (после ступени Ш₂). Количество фильтрата обозначаем x . В массе, поступающей на фильтр, должно содержаться: волокна $884,8 + 0,00005x$, воды — $4387 + x - 10\,000$, при концентрации 2%. Следовательно,

$$\frac{884,8 + 0,00005x}{4387 + x - 10\,000} = \frac{2}{98} \quad \text{Отсюда } x = 49\,090 \text{ кг.}$$

С фильтратом уходит $0,00005 \cdot 49\,090 = 2,5$ кг волокна.

Приходит на фильтр $884,8 + 2,5 = 887,3$ кг волокна. Воды с ним $4387 + 49\,090 - 10\,000 = 43\,477$ кг. Концентрация массы (проверка): $887,3 \cdot 100 : (887,3 + 43\,477) = 2\%$.

Башня второго щелочения (Ш₂). В выпускном кармане башни масса разбавляется своим оборотным фильтратом с 12 до 2%. Количество этого фильтрата обозначим x . Тогда

$$\frac{887,3 - 0,00005x}{43\,477 - x} = \frac{12}{88} \quad \text{Решая, находим } x = 36\,900 \text{ кг.}$$

С фильтратом приходит $0,00005 \cdot 36\,900 = 1,8$ кг волокна.

Из башни поступает $887,3 - 1,8 = 885,5$ кг волокна. Воды с ним $43\,477 - 36\,900 = 6577$ кг. Концентрация массы (проверка): $885,5 \cdot 100 : (885,5 + 6577) = 12\%$.

С учетом химических потерь при втором щелочении (8,8 кг/т) в башню должно поступать $885,5 + 8,8 = 894,3$ кг волокна. Концентрация поступающей массы: $894,3 \cdot 100 : (894,3 + 6577) = 12\%$.

Смеситель перед башней Ш₂. На второе щелочение расходуется 12,3 кг NaOH на 1 т белой целлюлозы (см. п. 4.5.2). При концентрации NaOH в растворе 100 кг/м³, или 0,1 кг/кг воды, количество добавляемого щелочного раствора составит $12,3 : 0,1 = 123$ кг. Определим количество конденсата пара. Принимаем температуру массы до подогрева 40°C, после подогрева 80°C. Расход тепла получим $Q = (894,3 \cdot 1,34 + 6577 \cdot 4,19) \cdot (80 - 40) = 1\,150\,400$ кДж.

С потерями на теплоотдачу $1\,150\,400 \cdot 1,05 = 1\,208\,000$ кДж.

Расход пара

$$D = \frac{1\,208\,000}{2740 - 80 \cdot 4,19} = 500 \text{ кг.}$$

За вычетом конденсата пара и щелочного раствора в смеситель поступает $6577 - (123 + 500) = 5954$ кг воды. Концентрация массы: $894,3 \cdot 100 : (894,3 + 5954) = 13\%$.

Вакуум-фильтр № 3 (после башни Д₁). Количество фильтрата обозначим x . В поступающей на фильтр массе должно содержаться, кг: волокна $894,3 + 0,00005x$, воды — $5954 + x - 10\,000$ при концентрации 2%. Следовательно,

$$\frac{894,3 + 0,00005x}{5954 + x - 10\,000} = \frac{2}{98} \quad \text{Решая, получаем } x = 47\,880 \text{ кг.}$$

С фильтратом уходит $0,00005 \cdot 47\ 880 = 2,4$ кг волокна.

На фильтр приходит $894,3 + 2,4 = 896,7$ кг волокна. Воды с ним $5954 + 47\ 880 - 10\ 000 = 43\ 834$ кг. Концентрация массы (проверка): $896,7 \cdot 100 : (896,7 + 43\ 834) = 2\%$.

Башня первой отбелки ClO_2 (D_1). В выпускном кармане башни масса разбавляется от 14 до 2% своим оборотным фильтратом. Количество обозначаем x . Тогда

$$\frac{896,7 - 0,00005x}{43\ 834 - x} = \frac{14}{86}. \quad \text{Отсюда находим } x = 38\ 270 \text{ кг.}$$

С фильтратом приходит $0,00005 \cdot 38\ 270 = 1,9$ кг волокна.

Из башни приходит волокна $896,7 - 1,9 = 894,8$ кг. Воды с ним $43\ 834 - 38\ 270 = 5564$ кг. Концентрация массы (проверка): $894,8 \cdot 100 : (894,8 + 5564) = 14\%$.

С учетом химических потерь при первой отбелке ClO_2 (13,2 кг/т) в башню должно поступить $894,8 + 13,2 = 908$ кг волокна. Концентрация поступающей массы: $908,0 \cdot 100 : (908 + 5564) = 14\%$.

Смеситель перед башней D_1 . На первую отбелку расходуется 5,9 кг ClO_2 на 1 т беленой целлюлозы (см. п. 4.5.2). При концентрации ClO_2 в отбельном растворе 6 кг/м³ или 0,006 кг/кг воды количество добавляемого раствора составит $5,9 : 0,006 = 984$ кг. Подсчитаем количество конденсата пара. Принимаем температуру массы до подогрева 45°C, после подогрева 75°C. Необходимый расход тепла

$$Q = (9)8,0 \cdot 1,34 + 5564 \cdot 4,19 \cdot (75 - 45) = 737\ 100 \text{ кДж,}$$

а с потерями на теплоотдачу $737\ 000 \cdot 1,05 = 773\ 950$ кДж.

Расход пара

$$D = \frac{773\ 950}{2740 - 75 \cdot 4,19} = 319 \text{ кг.}$$

За вычетом конденсата пара и объема отбельного раствора в смеситель с массой поступает $5564 - (319 + 984) = 4261$ кг воды. Концентрация массы: $908,0 \cdot 100 : (908 + 4261) = 17,5\%$.

Вакуум-фильтр № 2 (после башни Щ_1). Количество фильтрата обозначаем x . В массе, приходящей на фильтр, должно содержаться, кг: волокна $908,0 + 0,00005x$, воды — $4261 + x - 10\ 000$ при концентрации 2%. Имеем

$$\frac{908,0 + 0,00005x}{4261 + x - 10\ 000} = \frac{2}{98}.$$

Решая, находим $x = 51\ 358$ кг.

С фильтратом уходит $0,00005 \cdot 51\ 358 = 2,6$ кг волокна. На фильтр с массой приходит $908 + 2,6 = 910,6$ кг волокна. Воды с ним $4261 + 51\ 358 - 1000 = 45\ 619$ кг. Концентрация массы (проверка): $910,6 \cdot 100 : (910,6 + 45\ 619) = 2\%$.

Башня первого щелочения (Щ_1). В выходном кармане башни масса разбавляется своим фильтратом с 12 до 2%. Количество оборотного фильтрата обозначаем x . Тогда

$$\frac{910,6 - 0,00005x}{45\ 619 - x} = \frac{12}{88}. \quad \text{Отсюда получаем } x = 38\ 956 \text{ кг.}$$

С фильграгом приходит $0,00005 \cdot 38\ 956 = 1,9$ кг волокна.

Из башни уходит $910,6 - 1,9 = 908,7$ кг волокна. Воды с ним $45\ 916 - 38\ 956 = 6663$ кг. Концентрация массы (проверка): $908,7 \cdot 100 : (908,7 + 6663) = 12\%$.

С учетом химических потерь при первом щелочении (30,8 кг/т) в башню должно поступить $908,7 + 30,8 = 939,5$ кг волокна. Концентрация поступающей массы: $939,5 \cdot 100 : (939,5 + 6663) = 12,4\%$.

Смеситель перед башней Ш₁. На первое щелочение расходуется 24,6 кг NaOH на 1 т белой целлюлозы (см. п. 4.5.2). При концентрации NaOH в щелочном растворе 100 кг/м³, или 0,1 кг/кг, количество добавляемого раствора составит $24,6 : 0,1 = 246$ кг. Определим количество конденсата пара. Примем температуру массы до подогрева 20°C, после подогрева 80°C. Тепла необходимо затратить:

$$Q = (939,5 \cdot 1,34 + 6633 \cdot 4,19) (80 - 20) = 1\ 750\ 700 \text{ кДж.}$$

С учетом 5% теплотеря $1\ 750\ 700 \cdot 1,05 = 1\ 838\ 200$ кДж.

Расход пара

$$D = \frac{1\ 832\ 200}{2749 - 80 \cdot 4,19} = 764 \text{ кг.}$$

За вычетом конденсата пара и объема щелочного раствора в смеситель с массой должно поступить $6663 - (764 + 246) = 5653$ кг воды. Концентрация массы: $939,5 \cdot 100 : (939,5 + 5653) = 14,3\%$.

Вакуум-фильтр № 1 (после хлорирования).

Количество фильтрата обозначим x . В поступающей на фильтр массе должно содержаться, кг: волокна $939,5 + 0,00005x$, воды $5653 + x - 10\ 000$ при концентрации массы 2%. Следовательно,

$$\frac{939,5 + 0,00005x}{5653 + x - 10\ 000} = \frac{2}{98}. \quad \text{Отсюда находим } x = 50\ 506 \text{ кг.}$$

С фильтратом уходит $0,00005 \cdot 50\ 506 = 2,5$ кг волокна. На фильтр с массой приходит $939,5 + 2,5 = 942$ кг волокна. Воды с ней $5653 + 50\ 506 - 10\ 000 = 46\ 159$ кг. Концентрация массы (проверка): $942 \cdot 100 : (942 + 46\ 159) = 2\%$.

Башня хлорирования (X). В выходном кармане масса разбавляется своим фильтратом от 3,5 до 2%. Количество оборотного фильтрата обозначим x . Тогда получим

$$\frac{942 + 0,00005x}{46\ 159 + x} = \frac{3,5}{98}. \quad \text{Находим } x = 20\ 215 \text{ кг}$$

С фильтратом приходит $0,00005 \cdot 20\ 215 = 1$ кг волокна

Из башни приходит $942 - 1 = 941$ кг волокна. Воды с ним $46\ 159 - 20\ 215 = 25\ 944$ кг. Концентрация массы, уходящей из башни (проверка): $941 \cdot 100 : (941 + 25\ 944) = 3,5\%$.

С учетом химических потерь при хлорировании (30,8 кг/т) в башню должно поступать $941 + 30,8 = 971,8$ кг волокна. Концентрация поступающей массы: $971,8 \cdot 100 : (971,8 + 25\ 944) = 3,6\%$

Смеситель перед башней хлорирования. Хлор в смеситель подается в виде газа. Пар в этот смеситель не подается. Следовательно, концентрация массы при проходе через смеситель не изменяется и в ней содержится: 971,8 кг волокна и 25 944 кг воды.

Разбавительный бачок. В бачке масса, поступающая из бассейна при концентрации 12%, разбавляется оборотным фильтратом после башен отбелилки диоксидом хлора да 3,5%. Количество фильтрата обозначим x . Имеем:

$$\frac{971,8 - 0,00005x}{25\,944 - x} = \frac{12}{88}. \quad \text{Находим } x = 18\,825 \text{ кг.}$$

С фильтратом приходит $0,00005 \cdot 18\,825 = 0,9$ кг волокна. Из бассейна с массой приходит $971,8 - 0,9 = 970,9$ кг волокна и $25\,944 - 18\,825 = 7119$ кг воды. Концентрация массы (проверка):

$$970,9 \cdot 100 : (970,9 + 7119) = 12\%.$$

Бассейн небеленой целлюлозы. С массой из бассейна уходит: 970,9 кг волокна, 7119 кг воды.

Выход беленой целлюлозы из небеленой: $880 : 970,9 \cdot 100 = 90,6\%$.

Таблица 47

Стадия процесса	Приход волокна			Расход волокна			итого
	с мас-сой	с обо-рот-ным филь-тр.	итого	с мас-сой	с фи-льтра-том	хими-ческие потери	
Бассейн небеленой целлюлозы	970,9	—	970,9	—	—	—	—
Разбавительный бачок	—	0,9	0,9	—	—	—	—
Башня хлорирования	—	1,0	1,0	—	—	30,8	30,8
Вакуум-фильтр № 1	—	—	—	—	2,5	—	2,5
Башня щелочения Щ ₁	—	1,9	1,9	—	—	30,8	30,8
Вакуум-фильтр № 2	—	—	—	—	2,6	—	2,6
Башня отбелики ClO ₂ Д ₁	—	1,9	1,9	—	—	13,2	13,2
Вакуум-фильтр № 3	—	—	—	—	2,4	—	2,4
Башня щелочения Щ ₂	—	1,8	1,8	—	—	8,8	8,8
Вакуум-фильтр № 4	—	—	—	—	2,5	—	2,5
Башня отбелики ClO ₂ Д ₂	—	1,9	1,9	—	—	4,4	4,4
Вакуум-фильтр № 5	—	—	—	—	2,3	—	2,3
Бассейн беленой целлюлозы	—	—	—	880,0	—	—	880,0
Итого	970,9	9,4	980,3	880,0	12,3	88,0	980,3

Суммарные потери волокна $970,9 - 880 = 90,9$ кг на 1 т беленой воздушно-сухой целлюлозы, что составляет $90,9 \cdot 100 : 880 = 10,3\%$ от беленой целлюлозы или $90,9 \cdot 100 : 970,9 = 9,4\%$ от небеленой.

В табл. 47 и 48 приведены, кг/т беленой воздушно-сухой целлюлозы, сводные балансы волокна (абсолютно сухого) и воды.

Из табл. 47 видно, что химические потери от беленой целлюлозы составляют $88 \cdot 100 : 880 = 10\%$ (как и было принято), а от небеленой $88 \cdot 100 : 970,9 =$

Таблица 48

Стадия процесса	Приход воды						Расход воды		
	с мас- сой	со- лей- белы- ными реаген.	кон- ден- сат пара	свежая вода	оборо- т- ный филт- рат	итого	с мас- сой	филт- рат	итого
Бассейн небеле- ной целлюлозы	7 119	—	—	—	—	7 119	—	—	—
Разбавительный бачок	—	—	—	—	18 825	18 125	—	—	—
Смеситель перед башней хлориро- вания	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Башня хлорирова- ния	—	—	—	—	20 215	20 215	—	—	—
Вакуум-фильтр № 1	—	—	—	10 000	—	10 000	—	50 506	50 506
Смеситель перед башней Щ ₁	—	246	764	—	—	1 010	—	—	—
Башня щелочения Щ ₁	—	—	—	—	38 956	38 956	—	—	—
Вакуум-фильтр № 2	—	—	—	10 000	—	10 000	—	51 358	51 358
Смеситель перед башней Д ₁	—	984	319	—	—	1 303	—	—	—
Башня первой от- белки ClO ₂ (Д ₁)	—	—	—	—	38 270	38 270	—	—	—
Вакуум-фильтр № 3	—	—	—	10 000	—	10 000	—	47 880	47 880
Смеситель перед башней Щ ₂	—	123	500	—	—	623	—	—	—
Башня щелочения Щ	—	—	—	—	36 900	36 900	—	—	—
Вакуум-фильтр № 4	—	—	—	10 000	—	10 000	—	49 090	49 090
Смеситель перед башней Д ₂	—	580	377	—	—	957	—	—	—
Башня второй от- белки ClO ₂ (Д ₂)	—	—	—	—	38 020	38 020	—	—	—
Вакуум-фильтр № 5	—	—	—	10 000	—	10 000	—	47 120	47 120
Бассейн белевой целлюлозы	—	216	—	—	—	216	6 460	—	6 460
Итого	7 119	2 149	1 960	50 000	191 186	252 414	6 460	245 954	252 414

=9,1%. На долю механических потерь приходится $90,9 - 88 = 2,9$ кг что составляет 0,3% от беленой или небеленой целлюлозы.

Сточные воды. Подсчитаем для приведенного примера количество образующихся сточных вод и количество содержащихся в них растворенных и взвешенных веществ. Из табл. 48 следует, что из общего количества фильтратов $245\,954$ кг (дм^3) на 1 т беленой целлюлозы используется в качестве оборотных вод $191\,186$ кг (дм^3). Следовательно, в сток попадает $245\,954 - 191\,186 = 54\,768$ кг (дм^3). Это будут остатки неиспользованных в обороте фильтратов от ступеней X, Ш₁ и Ш₂. Подсчитаем эти остатки. От ступени хлорирования не используется фильтрата: $50\,506 - 20\,215 = 30\,291$ кг. От ступени Ш₁ не используется $51\,358 - 38\,956 = 12\,402$ кг, от ступени Ш₂ $49\,090 - 36\,900 = 12\,190$ кг. Всего $30\,291 + 12\,402 + 12\,190 = 54\,883$ кг. Как видим, цифры практически совпадают. Фильтраты же ступеней отбелики целиком использованы в обороте — частично для разбавления беленой целлюлозы в баке перед башней хлорирования и частично — для разбавления массы после башни Д₁ и Д₂.

В сточных водах, идущих на общезаводскую очистку, будут находиться 2,9 кг мелкого волокна, представляющего собой механический промой, все органические вещества, растворившиеся при отбелке, в количестве 88 кг/т беленой целлюлозы а также минеральные вещества, имеющие своим источником отбеливающие реагенты. На отбелку 1 т беленой целлюлозы затрачено (см. п. 4.5.2) 74 кг хлора, 9,4 кг ClO_2 и 36,9 кг NaOH. Если условно принять, что в сточных водах они будут присутствовать в виде тех же соединений, получим количество минеральных веществ $74 + 9,4 + 36,9 = 120,3$ кг. Среднее содержание органических веществ в $54,8$ м³ сточных вод составит: $88 : 54,8 = 1,6$ кг/м³, минеральных веществ $120,3 : 54,8 = 2,2$ кг/м³. Эти цифры характеризуют степень загрязненности сточных вод отбельной установки в нашем примере. Содержание взвешенных веществ (волокна) составит $2,9 \cdot 1000 : 54,8 = 53$ г/м³.

4.5.4. Расход пара, воды и электроэнергии

В приведенном примерном расчете суммарный удельный расход пара давлением 0,35 МПа на 1 т беленой целлюлозы составил (см. табл. 48) 1,96 т. Эта цифра (2 т/т) достаточно характерна для современных установок при отбелке сульфатной целлюлозы для бумажного производства. При отбелке сульфитной и бисульфитной целлюлоз для бумажного производства расход пара в среднем можно принять равным 1,5 т/т, так как в этих случаях для добелики чаще используют гипохлорит, а не диоксид хлора (требующий более высоких температур), а щелочение проводят при небольшом нагреве или вовсе без нагрева.

Кислородно-щелочная отбелка при высокой, так и, в особенности, при средней концентрации требует относительно больших расходов пара, так же как и горячее облагораживание. При производстве вязкой облагороженной целлюлозы удельный расход пара доходит до 2,5 г/т и более. Повышению удельного расхода пара (на 1 т беленой облагороженной целлюлозы) способствует и низкий выход облагороженной целлюлозы из-за больших химических

потерь при облагораживании. При отбелке предгидролизной сульфатной целлюлозы расход пара относительно меньше, так как отсутствует горячее облагораживание и химические потери велики.

Расход воды при отбелке на различных предприятиях очень сильно колеблется. Расход воды, очевидно, определяет собой количество сточных вод. На современных передовых предприятиях он составляет 30—40 м³/т беленой целлюлозы, в то время как на старых действующих заводах можно встретить цифры порядка 120—150 м³/т. Минимальный расход воды имеет отбелка по методу вытеснения.

Расход электроэнергии зависит от числа ступеней и типа применяемых смесителей и циркуляционных устройств башен. Промывка в непрерывных диффузорах дает возможность снизить расход энергии по сравнению с промывкой на вакуум-фильтрах. На действующих предприятиях он составляет примерно от 80 до 120 кВт·ч/т целлюлозы.

4.6. УСТРОЙСТВО ОТБЕЛЬНЫХ ОТДЕЛОВ

4.6.1. Сортирование и сгущение беленой целлюлозы

Высокие требования к чистоте и белизне беленой целлюлозы, предназначенной для выработки высокосортной бумаги и для химической переработки, вызывают необходимость тщательной очистки целлюлозы после отбелки. В процессе очистки масса должна быть возможно полнее освобождена от остатков недобеленной костры, мелкого «точечного» сора и минеральных включений. Типовая схема очистки включает тонкое сортирование на центробежных и вибрационных сортировках, очистку на центриклинерах (обычно в три ступени), сгущение и аккумулялирование массы.

Сортирование беленой целлюлозы обычно организуется в две ступени. На первой ступени ~~чаще~~ устанавливаются центробежные сортировки типа Ковен и СЦ, описанные в п. 1.4.4 главы 1. Поскольку крупная костра в беленой массе отсутствует, диаметр отверстий сит делается меньше, чем для сортировок небеленой целлюлозы: от 1 до 1,5 мм. Рабочая концентрация массы поддерживается в пределах от 1,2 до 1,5%.

Наиболее широко для сортирования беленой целлюлозы используются вибрационные барабанные сортировки типа Иенсен-Линдгрена и СВЦ (см. п. 1.4.5 в главе 1). Шлицевая форма отверстий сит обеспечивает эффективное задержание мелкой костры, чему способствует плоскопараллельное движение сита при вибрации барабана. Ширина шлицев составляет 0,25—0,35 мм, как и при сортировании небеленой целлюлозы. Вибрационные сор-

тировки особенно хорошо работают на второй ступени сортирования, но при двухступенчатом сортировании часто используются и на первой ступени. Отечественные вибрационные сортировки типа СВЦ выпускаются производительностью до 100 т целлюлозы в сутки.

Вертикальные напорные сортировки типа центрискрин (СЗ) и центрисортер (СЦН) используются для сортирования беленой целлюлозы сравнительно редко и только на первой ступени сортирования. Несколько чаще и также только на первой ступени можно встретить напорные сортировки типа юнискрин (см. п. 1.4.6 в главе 1).

При очистке полубеленой целлюлозы для газетной бумаги и картона сортировки для тонкого сортирования обычно не устанавливают; вместо них на некоторых предприятиях применяют магнаклинеры.

Окончательная очистка всего потока массы на центриклинерах совершенно обязательна. Большой частью центриклинеры устанавливают в три ступени, но можно встретить установку центриклинеров в четыре ступени. Отход с последней ступени центриклинеров направляют в сток, а стходы с предыдущих ступеней возвращают на повторное сортирование. Отходы вторичных сортировок направляют в поток сучковой или оберточной массы, а на некоторых заводах дочищают на центриклинерах и спускают в сток. Сгущение отсортированной массы производится на сгустителях и барабанных фильтрах различных типов.

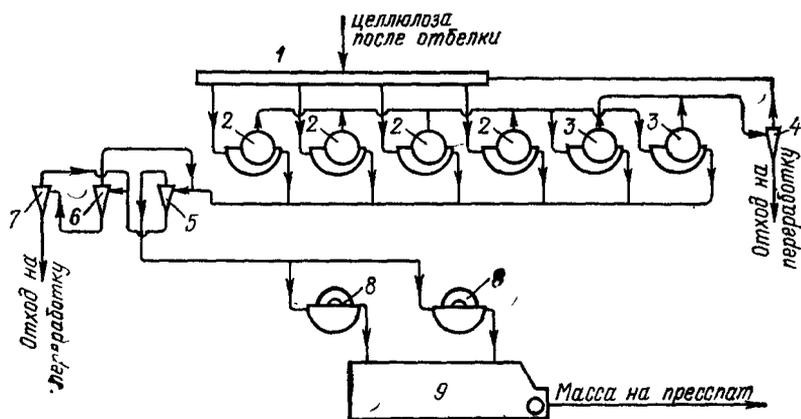


Рис. 183. Схема сортирования беленой предгидролизной целлюлозы для химической переработки:

1 — распределительный желоб; 2 — первичные сортировки типа СВЦ; 3 — вторичные сортировки типа СВЦ; 4 — центриклиннер для отходов сортировок; 5 — центриклиннер первой ступени для общего потока; 6 — центриклиннер второй ступени; 7 — центриклиннер третьей ступени; 8 — вакуум-сгустители; 9 — массный бассейн

Для примера на рис. 183 показана схема сортирования вискозной предгидролизной целлюлозы после отбелки на сульфатцеллюлозном заводе средней мощности. Тонкое сортирование производится в две ступени на вибрационных сортировках Иенсен-Линдгрена. Отходы от вторичных сортировок дополнительно подсортировываются на центриклинерах, и отсортированная на них масса возвращается в общий поток беленой целлюлозы, идущей на сортирование. После сортировок для тонкого сортирования очистка массы на центриклинерах ведется в три ступени. Отходы с центриклинеров направляются на переработку в поток оберточной целлюлозы.

4.6.2. Производственный контроль и обслуживание в отбельном отделе

В современных отбельных отделах, работающих полностью непрерывно, производственный контроль и обслуживание легко поддаются автоматизации. Основное правило, которым руководствуются при организации контроля, это соблюдение и поддержание постоянным заданного режима отбелки.

Для непрерывной отбельной установки прежде всего важно поддержание постоянной концентрации и количества жидкой массы, проходящей различные стадии процесса. Задача поступления постоянного количества небеленой целлюлозы на отбелку решается с помощью установки регулятора концентрации массы и переливного бачка постоянного уровня перед башней хлорирования. В качестве регулятора концентрации применяют чаще всего поплавковый регулятор, удовлетворительно работающий при концентрации массы 3—4%. Труднее поддерживать постоянную концентрацию и количество массы на промежуточных стадиях, в особенности в башнях со средней и высокой концентрацией массы. Здесь ограничиваются обычно установкой регистраторов уровня массы в башнях, а концентрацию устанавливают путем периодических лабораторных анализов.

Вторым элементом производственного контроля является определение температуры и правильная дозировка химикатов. Для определения температуры пользуются термометрами сопротивления с регистрирующими электронными мостами. Легко осуществимо автоматическое регулирование температуры с помощью различных электрических и пневматических терморегуляторов. Дозировка химикатов производится с помощью ротаметров указывающего или регистрирующего типа. Для стадий отбелки гипохлоритом и диоксидом хлора очень важно, кроме того, определение и регулирование pH. Для этой цели имеются самопишущие потенциометры или pH-метры со стеклянным электродом. В последнее время появились также приборы для определения окислительного потенциала во время отбелки.

Автоматический контроль должен быть дополнен систематическим лабораторным контролем, выполняемым цеховой или заводской лабораторией. Лаборатория определяет концентрацию массы в различных местах производственного потока, концентрацию растворов химикатов, контролирует остаточное содержание хлора или щелочи в массе, выходящей из башен и сходящей с вакуум-фильтров, определяет химические и механические показатели целлюлозы в процессе отбелки. Качество готовой продукции обычно контролируется отделом технического контроля после выработки на прессплате.

По данным лабораторного и текущего автоматического контроля устанавливаются удельные расходы химикатов. Расходы пара, воды, энергии определяются с помощью парометров, водомеров и регистрирующих ваттметров. Несколько труднее установить химические и механические потери волокна при отбелке. Для этого обычно приходится предпринимать специальные исследования по составлению баланса воды и волокна с определением количества сточных вод и содержащихся в них веществ.

Обслуживающий штат отбельного отдела в каждой смене состоит из старшего отбельщика и одного или нескольких подручных. Для сокращения штата большое значение имеет применение дистанционного (кнопочного) управления многочисленными вентилями и электродвигателями. Имеются полностью автоматизированные отбельные установки, где управление всеми вентилями и электродвигателями вынесено на контрольные панели вместе с контрольными приборами.

Старший отбельщик нередко выполняет и некоторые контрольные химические анализы, он ведет записи в производственном журнале и полностью отвечает за соблюдение режима отбелки. Подручные отбельщика, число которых зависит от сложности установки и степени ее автоматизации, обслуживают отдельные операции и аппараты — смесители, вакуум-фильтры и т. п.

Отбельные отделы по условиям труда являются вредными и должны иметь хорошую вентиляцию. Постоянное ношение противогазов является обязательным. Вентиляцию устраивают по приточной подпорной системе, так как это гарантирует от попадания в цех пыли из соседних помещений и из атмосферы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ И РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аким Г. Л., Протасов А. В. Отбелка сульфитной целлюлозы из осины молекулярным кислородом//Бумажная промышленность. — 1964. — Т. 39. — № 3. — С. 7—10.
2. Аким Г. Л. Кислородно-щелочная отбелка целлюлозы: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук/ЛТА им. С. М. Кирова. — Л., 1977. — 52 с.
3. Аким Г. Л. Кислородно-щелочная отбелка: За и против//Бумажная промышленность, 1978. — Т. 53. — № 1. — С. 16—19.
4. Бобров А. И., Мутовина М. Г. Производство бисульфитной целлюлозы. — М.: Лесная промышленность, 1979. — 192 с.
5. Бушмелев В. А. Интенсификация процессов обезвоживания и промывки целлюлозы применением новых фильтров жидкостного давления: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук/ЛТИ ЦБП. — Л., 1980.
6. Вишневецкая Н. С., Лазарева Т. А., Неленин Ю. Н. Отбелка лиственной сульфатной целлюлозы двуокисью хлора методом вытеснения//Химия и технология древесной целлюлозы: Сб. — Л.: ЛТА им. С. М. Кирова, 1983 — С. 13—17.
7. Денисович В. А., Заплатин В. П. Некоторые аспекты масштабного перехода реакторов для отбелки целлюлозы в газовой фазе//Совершенствование технологии производства в целлюлозно-бумажной промышленности: Сб. трудов. Вып. 3. — М.: УкрНИИБ, 1976. — С. 36—40.
8. Добрышин К. Д. Новые отбеливающие вещества. — М.: Лесная промышленность, 1968. — 153 с.
9. Жалина В. А. Изучение методов получения облагороженных целлюлоз повышенного выхода: Автореф. дис. ... канд. техн. наук/ЛТА им. С. М. Кирова. — Л., 1968. — 22 с.
10. Жудро С. Г. Проектирование целлюлозно-бумажных предприятий. — М.: Лесная промышленность, 1981. — 304 с.
11. Изучение условий обработки хлорированной целлюлозы газообразным

- аммиаком при высокой концентрации массы/Е. Я. Фаворская, А. К. Дюкарева, Р. Г. Скляр, В. П. Заплатин, З. А. Гомон//Совершенствование технологии производства в целлюлозно-бумажной промышленности: Сб. трудов. Вып. 3. — М.: УкрНИИБ, 1976. — С. 40—43.
12. Гоффе Л. О., Копанцева И. М. Сульфитная варка целлюлозы для ацелирования//Cellulose Chemistry and Technology. — 1972. — Vol. 5 — № 5. — P. 505—509.
13. Калинин Н. Н. Интенсификация процессов обработки высококонцентрированной целлюлозной массы жидкими реагентами: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук/ЛТИ ЦБП. — Л., 1988. — 33 с.
14. Косая Г. С. Производство сульфатной вискозной целлюлозы. — М.: Лесная промышленность, 1966. — 182 с.
15. Косая Г. С. О сульфатной варке предгидролизованной древесины: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук/ЛТА им. С. М. Кирова. — Л., 1974. — 25 с.
16. Косой А. С. Использование лиственной древесины в целлюлозно-бумажной промышленности. — М.: Лесная промышленность, 1967. — 316 с.
17. Ласкеева Т. П. Совершенствование отбелки сульфатной целлюлозы для бумаги с целью повышения качества и уменьшения токсичности сточных вод: Автореф. дис. ... канд. техн. наук/ЛТИ ЦБП. — Л., 1987. — 16 с.
18. Лендель П., Морвац Ш. Химия и технология целлюлозного производства: Перевод с нем. — М.: Лесная промышленность, 1978. — 544 с.
19. Максимов В. Ф. Многоступенчатая отбелка сульфатной целлюлозы//Труды ЛТИ ЦБП. — 1955. — Вып. 3. — С. 54—69.
20. Непенин Н. Н. Технология целлюлозы. Т. 1: Производство сульфитной целлюлозы. — М.—Л.: Гослесбумиздат, 1956. — 748 с.
21. Непенин Ю. Н. Технология целлюлозы. Т. 2: Производство сульфатной целлюлозы — М.: Гослесбумиздат, 1963. — 936 с.
22. Непенин Ю. Н., Жалина В. А. Сульфитная вискозная целлюлоза повышенного выхода//Бумажная промышленность. — 1968. — Т. 43. — № 5. — С. 10—12.
23. Непенин Ю. Н., Вишневская Н. С., Горбачева Г. Н. Отбелка бисульфитной целлюлозы из древесины березы//Целлюлоза, бумага и картон: Реф: информация. — 1972. — № 15. — С. 5—6.
24. Непенин Ю. Н. Перспективы развития производства бисульфитной целлюлозы//Бумажная промышленность. — 1972. — Т. 47. — № 1. — С. 6—8.
25. Непенин Ю. Н., Вишневская Н. С., Филатов Б. Н. Техника отбелки и облагораживания целлюлозы. — Л.: ЛТА им. С. М. Кирова, 1989. — 52 с.
26. Оборудование целлюлозно-бумажного производства: В 2-х т./Под ред. В. А. Чичаева. Т. 1: Оборудование для производства волокнистых полуфабрикатов/В. А. Чичаев и др. — М.: Лесная промышленность, 1981. — 368 с.
27. Отбелка целлюлозы: Монография ТАППИ № 27: Перевод с англ./Под ред. Грабовского-Зконопница В. А. и Курицкого А. Л. — М.: Лесная промышленность, 1968. — 284 с.
28. Пелевин Ю. А. Промывка, очистка, отбелка и сушка сульфитной целлюлозы. — Л.: ЛТИ ЦБП, 1979. — 116 с.
29. Потанов В. С., Шамко В. Е., Черепанов В. И. Пособие целлюлознику. — М.: Лесная промышленность, 1969. — 376 с.
30. Промышленная выработка опытной партии сульфитной вискозной целлюлозы из лиственной древесины/Ю. Н. Непенин, Н. П. Старостенко, Н. А. Сапунова, Т. В. Сиваченко//Целлюлоза, бумага и картон: Экспресс-информация. Вып. 32. — М.: ВНИПИЭИ, леспром, 1983. — С. 25—27.
31. Роцин В. И., Носова С. И. Отбелка целлюлозы. — М.: Лесная промышленность, 1977. — 304 с.
32. Старостенко Н. П., Гришчица Т. В., Богданова Е. В. Получение высокоблагороженной целлюлозы из лиственной древесины//Бумажная промышленность. — 1966. — Т. 41. — № 12. — С. 3—5.
33. Старостенко Н. П., Сапунова Н. А., Гришчица Т. В. Березовая сульфитная целлюлоза для ацетаного волокна//Бумажная промышленность. — 1971. — Т. 46. — № 8. — С. 8—9.
34. Старостенко Н. П. Технологические расчеты отбельного и очистного от-

делов сульфатцеллюлозного завода. — Л.: ЛТА им. С. М. Кирова, 1973. — 64 с.

35. Степанов Ю. И. Изучение причин образования вредной смолы при производстве лиственной сульфатной целлюлозы: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Л.: ЛТА им. С. М. Кирова, 1974. — 20 с.

36. Стромский С. В., Атьман О. П., Сергеева И. В. Кислородная окислительно-щелочная обработка в технологич отбелки целлюлозы: Обзорная информация. — М.: ВНИПИЭЛеспром, 1988. — 28 с.

37. Сульфитная варка смешанной лиственной и хвойной древесины/И. С. Хуторщиков, Ю. А. Бобров, М. И. Буйницкая, В. А. Елкин//Бумажная промышленность. — 1966. — Т. 41. — № 2. — С. 3—5.

38. Тордуа Г. А. Машины и аппараты целлюлозного производства. — М.: Лесная промышленность, 1986. — 440 с.

39. Франк А. Я., Аким Г. Л. Отбелка лиственной сульфатной целлюлозы с применением молекулярного кислорода//Сульфатная варка и отбелка полуфабрикатов кислородом. — Киев: УкрНИИБ, 1972. — С. 65—74.

40. Хакимова Ф. Х., Старостенко Н. П. Изучение условий хлорирования лиственной сульфитной целлюлозы для химической переработки//Материалы научно-технической конференции ХТФ ЛТА. — Л.: ЛТА им. С. М. Кирова, 1969. — С. 97—104.

41. Химическая природа отложений и меры борьбы с ними/Т. А. Туманова, Н. С. Вишневецкая, В. А. Часовенная, Л. Н. Пахомова, Е. И. Малькова, А. Е. Быстрова//Бумажная промышленность. — 1987. — Т. 62. — № 5. — С. 11—12.

42. Хлорирование целлюлозы при высокой концентрации массы в газовой фазе/В. П. Заплатин, Е. Я. Фаворская, Л. А. Галов, В. А. Денисович//Совершенствование технологии производства в целлюлозно-бумажной промышленности: Сб. трудов. Вып. 3. — М.: УкрНИИБ, 1976. — С. 32—35.

43. Юрьяла И., Хааслахти Х., Рунстен А. Отбелка кислородом при невысоких концентрациях массы: Материалы акц. о-ва «Раума-Репола». — Раума, 1972. — 6 с.

44. Annergen G., Lindblond P.—O Nordén S Underklorering kan bli undermedicin//Svensk Papperstidning. — 1987. — Vol. 90. — № 12. — S. 29—32.

45. Carlsmith L. A., Schleinkofer R. W., Hoag R. W. Commercial gaseous bleaching equipment//Tappi Journal. — 1975. — Vol. 58. — № 12. — P. 80—84.

46. Carmichael D. L., Allhouse E. B. Short-sequence bleaching with hydrogen peroxide//Tappi Journal. — 1986. — Vol. 69. — № 11. — P. 90—94.

47. Casey J. P. Bleaching: a perspective//Tappi Journal. — 1983. — Vol. 66. — № 7. — P. 95—96.

48. Collin G., Maurer A. Entwicklungstendenzen in der Zellstoffbleiche//Zellstoff und Papier. — 1977. — Bd. 26. — H. 1. — S. 10—14.

49. Ducey M. Pulp bleaching concerns focus on ClO₂ generation, effluent control//Pulp and Paper. — 1987. — Vol. 61. — № 6. — P. 89—92.

50. Enz S. M., Hallenbeck M. R. Oxidative extraction: an opportunity for splitting of bleach plant//Tappi Journal. — 1984. — Vol. 67. — № 6. — P. 54—57.

51. Evaluating process modifications in a bleach plant/G. Carré, L.—A. Lindström, M. Sundin, M. Sieron//Tappi Journal. — 1987. — Vol. 70. — № 4. — P. 121—124.

52. Farkašova V., Enderšť V. Výroba a bielenie magnézium bisulfitových bukových buničín//Papir a celulóza. — 1969. — Vol. 24. — № 9. — S. 221—228.

53. Fiehn G. Technische Stand und Entwicklungstrend der Delignifizierung und Bleiche mit Sauerstoff//Zellstoff und Papier. — 1974. — Bd. 23. — H. 10. — S. 312—317.

54. Fossum G., Lindqvist B., Persson L.—E. Final bleaching of kraft pulps delignified to low Kappa number by oxygene bleaching//Tappi Journal. — 1983. — Vol. 66. — № 12. — P. 60—62.

55. Gronvold—Hansen Ch. Displacement bleaching at Tofte Cellulosefabrikk//Tappi Journal. — 1983. — Vol. 66. — № 12. — P. 50—53.

56. Hüsivirta L. The oxidative bleaching with oxygene//Paperi ja Puu. — 1970. — Vol. 35. — № 7. — S. 439—444.

57. Jones A. R. How bleaching hardwood kraft pulp with oxygen affects the environment//Tappi Journal. — 1983. — Vol. 66. — № 12. — P. 42—43.

58. Liebergott N., Yorston J. H. The use ammonia in the caustic extraction stage of pulp bleaching//Pulp and Paper Magazine of Canada. — 1967. — Vol. 68. — № 11. — P. T563—T573.
59. Liebergott N., van Lierop B. Oxidative bleaching—a review. Part I: Delignification//Pulp and Paper Canada. — 1986. — Vol. 87. — № 8. — P. 58—61.
60. Liebergott N., van Lierop B. Oxidative bleaching—a review. Part II: The brightening operation//Pulp and Paper Canada. — 1986. — Vol. 87. — № 9. — P. 49—54.
61. Lindström L.—Å., Näsman L. Korta bleksekvenser vinner terräng//Svensk Papperstidning. — 1987. — Vol. 90. — № 6. — S. 18—20.
62. Mac Donald R. G., Franklin J. N. Pulp and Paper Manufacture. Vol. 1: The pulping of wood.—New York; Sydney; Toronto: Mc—Graw Hill, 1969. — 769 p.
63. Rapson W. H., Andersson C. B. Dynamic bleaching: Continuous movement of pulp through liquor increases bleaching rate//TAPPI. — 1966. — Vol. 49. — № 8. — P. 329—334.
64. Reeve D. W. The future of bleaching//Tappi Journal. — 1985. — Vol. 68. — № 6. — P. 34—37.
65. Rydholm S. A. Pulping processes. — New York; London; Sydney: Interscience Publishers, 1965. — 1270 p.
66. Schleinkofer R. W. Short sequence bleaching with oxygene//Tappi Journal. — 1983. — Vol. 66. — № 7. — P. 51—54.
67. Shackford L. D., Oswald J. M. Flexible brownstock washing eases implementing oxygen delignification//Pulp and Paper. — 1987. — Vol. 61. — № 6. — P. 136—141.
68. Startup from the first three—stage bleaching sequence based on oxygene—alkali extraction/L. Bussar, L.—Å. Lindström, G. Carré, L. E. Näsman//Tappi Journal. — 1984. — Vol. 67. — № 6. — P. 58—61.
69. Virkola N., Järvelä O., Vartiainen V. The pulping process and bleachability of spruce paper grade pulps. — Helsinki: Keskuslaboratorio, 1964. — 68 p.
70. Wartiovaara I. The influence of pH on the D stages of DE and ODE bleaching sequences//Paperi ja Puu. — 1982. — Vol. 64. — № 10. — P. 581—584.

Глава 5

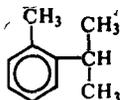
ПОБОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ СУЛЬФИТ- И СУЛЬФАТЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА

5.1. УТИЛИЗАЦИЯ ПРОДУКТОВ СДУВОК

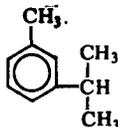
5.1.1. Использование «сульфитного масла» (цимола)

В первом томе «Технологии целлюлозы» [17, с. 407] упоминалось, что на многих сульфитцеллюлозных заводах производится улавливание из парогазовой части сдувок сырого «сульфитного масла» (цимола). Химически чистый цимол, или метилизопропилбензол ($C_{10}H_{14}$) существует в виде трех структурных изомеров — орто-, мета- и парацимола:

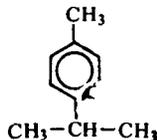
Ортоцимол



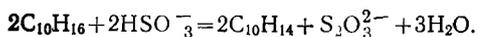
Метацимол



Парацимол



Из этих изомеров в сульфитном масле, т. е. в маслянистой части сдувочного конденсата сульфитной варки, присутствует до 95% парацимола. Парацимол представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с температурой кипения 176°C, плотностью 0,86 г/см³, не смешивающуюся с водой, но образующую с ней стойкие эмульсии. Последнее свойство цимола затрудняет его выделение из сдувочных конденсатов отстаиванием. Во время сульфитной варки цимол образуется из терпенов древесины за счет окисляющего действия ионов бисульфита:



Считается, что окисление происходит по схеме: пинен — терпинеол — терпинен — цимол. Этот процесс протекает в условиях сульфитной варки только в присутствии древесной щепы. В еловой древесине содержится 6—7 кг терпенов (главным образом пинена) в пересчете на 1 т целлюлозы. Практический выход сульфитного масла составляет от 1 до 3,5 кг/т целлюлозы. Кроме цимола, в сыром сульфитном масле содержатся небольшие количества борнеола, неизменных терпенов, фурфурола, смоляных и жирных кислот. Замечено, что повышению выхода цимола способствует варка при повышенной температуре и с крепкой варочной кислотой.

При обычных схемах регенерации SO₂ в сульфитцеллюлозном производстве сдувочный конденсат смешивается с варочной или полуварочной кислотой в смесительных эдукторах, в баках и цистернах. В этом случае цимол из варочной кислоты выделить практически невозможно, так как концентрация его не превышает 1%. Чтобы собрать цимол с высоким выходом, необходимо парогазовую часть сдувок, главным образом конечных, содержащих относительно больше цимола, отдельно охлаждать перед смешением их с кислотой и из образующегося конденсата выделять цимол отстаиванием в особых отстойниках (флорентинах). Условиями, способствующими более полному сбору цимола, следует считать: по возможности глубокое охлаждение парогазовой части сдувок, освобождение сдувок от излишнего количества жидкости путем раздельного ее отбора из котла с оттяжками и перепуском щелока, максимально глубокое и постепенное снижение давления путем конечной сдувки, направление на конденсацию только цимольных сдувок.

Б. Д. Богомоллов и О. Ф. Горбунова [3] проанализировали образец сырого сульфитного масла, полученного путем конденсации сдувок низкого давления в производственных условиях. Масло имело темно-бурый цвет и резкий запах сернистого газа. Результат разгонки сырого масла приведен ниже.

Фракция	1-я	2-я	3-я
Температура отгонки, °C	169,5—173,0	173,0—175,2	175,2—189,5
Выход фракции, % от загрузки	14,8	54,0	17,0
Бромное число	5,6	5,6	5,6
Коэффициент преломления n_D^{20}	1,4875	1,4885	1,4870

Нейтрализация сырого сульфитного масла карбонатом или бикарбонатом натрия устраняет запах SO₂, причем масло приобретает светло-коричневый цвет. В упомянутых опытах препарат нейтрализованного масла имел следующую характеристику: n_D^{20} 1,487, бромное число 20, число омыления 17, эфирное число 10,8, содержание эфиров 3,8%, спиртов 9,7%. При перегонке с водян-

ным паром отгонялось 93,7% нейтрализованного масла. Выход фракций показан ниже.

Фракция	1-я	2-я	3-я	4-я
Температурные пределы отгонки, °С	145—176	176—178	178—195	196—210
Выход фракций, % от нейтрализованного масла	23,0	31,4	24,7	6,0
Коэффициент преломления n_D^{20}	1,488	1,489	1,490	1,499

Остаток от перегонки в этом опыте составлял 14,3%.

Опыт вакуумной разгонки, проведенный на колонне с 20 тарелками, дал суммарный выход фракций 84,8%; кубовый остаток составлял 7,9%, потери — 7,3%. Содержание чистого парацимола в препарате масла составляло 73%.

Наиболее простой способ очистки сырого цимола состоит в нейтрализации его раствором щелочи (44 г. NaOH на 1 кг цимола) без отделения водного слоя, с последующей перегонкой с водяным паром. В этом случае

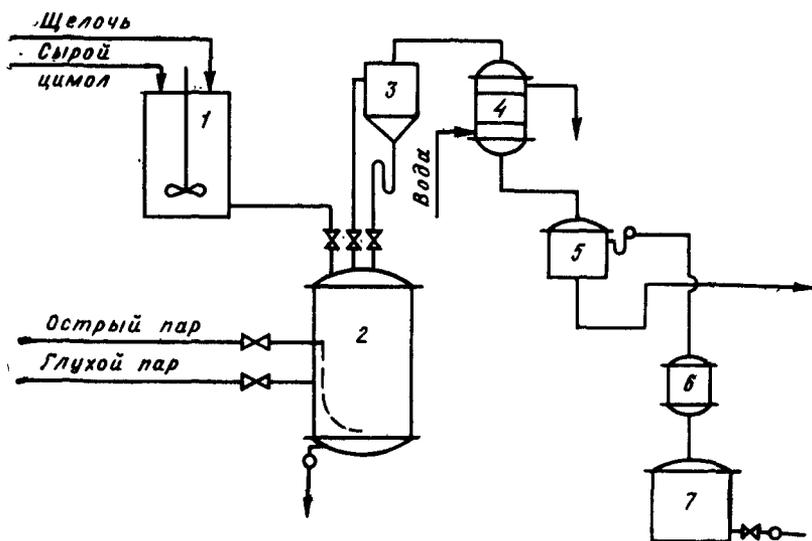


Рис. 184. Схема обработки цимола щелочью:

1 — нейтрализатор; 2 — перегонный бак; 3 — ловушка; 4 — холодильник; 5 — флорентина; 6 — фильтр; 7 — сборник очищенного цимола

отгоняется около 80% очищенного цимола, имеющего следующую характеристику: n_D^{20} 1,489, бромное число 8,83, кислотное число 0,12. Технологическая схема показана на рис. 184.

Химически чистый парацимол имеет следующие физико-химические свойства: молекулярная масса 134,2, температура кипения при атмосферном давлении 177,1°C, температура плавления 67,9°C, плотность при 20°C 0,8573 г/см³, показатель преломления n_D^{20} 1,4909. Цимол довольно летуч и из

открытых сосудов легко испаряется. С водяным паром отгоняется 1 кг цимола на 1 кг пара.

Цимол отличается хорошей реакционной способностью. Путем изомеризации в присутствии алюминия он превращается в толуол с выходом 40%. Под действием дмящейся серной кислоты из цимола получаются сульфопроизводные, а при окислении азотной кислотой плотностью 1,4 из цимола получают параметилтолилкетон. Смесь серной и азотной кислот при действии на уксуснокислый раствор цимола дает нитроцимол — желтую жидкость, которая при восстановлении образует цимидин. На основе цимола можно получить следующие продукты: тимол, отличающийся сильными дезинфицирующими свойствами; ментол, находящий применение в фармацевтической и парфюмерной промышленности; карвакрол, используемый при изготовлении зубных паст и различных эликсиров, и т. д. Из цимола синтезируют красители, стойкие против действия света. Ароматические производные цимола, например кетонспирты с запахом фиалки или эфиры с запахом ириса, используются в парфюмерии. При производстве нитроцеллюлозных лаков цимол заменяет толуол.

Цимол служит высокооктановой добавкой к моторному топливу (его октановое число равно 128). Еще более эффективно использование для этой цели аминокимола (цимидина), который получается при обработке цимола серой в автоклаве под давлением 4 МПа. Промышленное значение имеют галоидопроизводные цимола. Например, искусственные хлорцимольные смолы, не растворимые в кислотах, щелочах и спиртах используются при изготовлении лаков для судостроительной промышленности, а также для покрытий химической аппаратуры и т. п. [9]. Парацимол является важным сырьем при производстве синтетического волокна на базе терефталевой кислоты, которая получается путем окисления цимола. При конденсации терефталевой кислоты с этиленгликолем образуется высокомолекулярный эфир линейной структуры — полиэтилентерефталат, из которого можно получить синтетическое волокно — терилен или лавсан. Проф. Б. Д. Богомолов провел успешные опыты получения лавсана из парацимола, отогнанного из сульфитного масла с выходом 97% [3].

5.1.2. Очистка сульфатного скипидара

Сырой сульфатный скипидар, отстаиваемый из слувочных конденсатов во флорентинах при сульфатной варке целлюлозы, представляет собой окрашенную маслянистую жидкость от желтого до светло-коричневого цвета, плотностью 0,85—0,87 г/см³, с резким дурным запахом меркаптана. Содержание воды в сыром скипидаре при нормальной работе флорентин не превышает 1—2% [12, с. 707].

Содержание дурнопахнущих метилсернистых соединений в сыром скипидаре, по данным одного из отечественных заводов [6], составляет, %: метилмеркаптана 0,26, диметилсульфида 0,13, диметилдисульфида 0,10, или всего, в пересчете на серу, 0,33. Неочищенный скипидар-сырец не находит себе широкого применения. В небольшом количестве сырой продукт применяют для приготовления смазочных масел, сапожной мази, инсектицидов и т. п.

Для очистки сульфатного скипидара от летучих сернистых соединений пользуются методами перегонки, так как основные терпеновые фракции,

состоящие из α -пинена и Δ_3 -карена, кипят значительно выше, чем метилсернистые примеси (табл. 49).

При фракционной перегонке скипидарную фракцию обычно отбирают в пределах температур 155—180°C, а метилсернистые соединения образуют головную и промежуточную фракции. Выход очищенного скипидара из сырого

Таблица 49

Соединение	Молекулярная масса	Плотность при 20°C 1/см ³	Коэффициент преломления n_D^{20}	Температура кипения, С	Растворимость в воде
Метилмеркаптан	48	0,896	—	5,8	Слабая
Диметилсульфид	62	0,846	1,5219	37,3	Нерастворим
Диметилсульфид	94	1,057	—	116,8	То же
α -пинен	136	0,878	1,4653	154,6	„
Δ_3 -карен	136	0,867	1,4675	170,2	„

оставляет для ели 50—60%, для сосны 70—80%. У елового скипидара содержание высококипящих фракций, образующих остаток дистилляции, значительно выше, чем у соснового.

Средние практические выходы скипидара на 1 т целлюлозы при периодической варке согласно Хэггунду [22, с 118] составляют, кг:

Сырой скипидар	Ель	Сосна
Очищенный скипидар	1,4—1,8	7—11
	1,0	5—8

Выход скипидара на 1 т целлюлозы в большой степени зависит от качества исходного древесного сырья: из лесопильных отходов (заболонная древесина) выход скипидара примерно вдвое меньше, чем из нормальных балансов. При непрерывной варке в установках типа Камюр выход скипидара примерно в 2 раза меньше, чем при периодической варке. В этом случае скипидар получают из парогазовой смеси, уходящей из пропарочных цистерн и из расширителя низкого давления, через который отбирается черный щелок из котла. Наилучшим методом является двухступенчатая схема конденсации этих паров [5, с 218; 13, с 156]. При обработке щепы в пропарочной цистерне белым щелоком степень извлечения скипидара из щепы составляет около 50% вместо 30% без такой обработки [13, с 155]. При этом улучшается качество скипидара, так как уменьшается содержание в нем метилсернистых соединений.

Для фракционной разгонки сульфатного скипидара применяются большей частью периодически действующие перегонные колонны. На рис 185 изображена схема периодической перегонной установки. Медная колонна, имеющая 40 тарелок, снабжена кубом, обогреваемым глухим паром давлением 1—1,2 МПа и двумя дефлегматорами, из которых один находится в верхней части колонны, второй — выносной. За вторым дефлегматором установлен

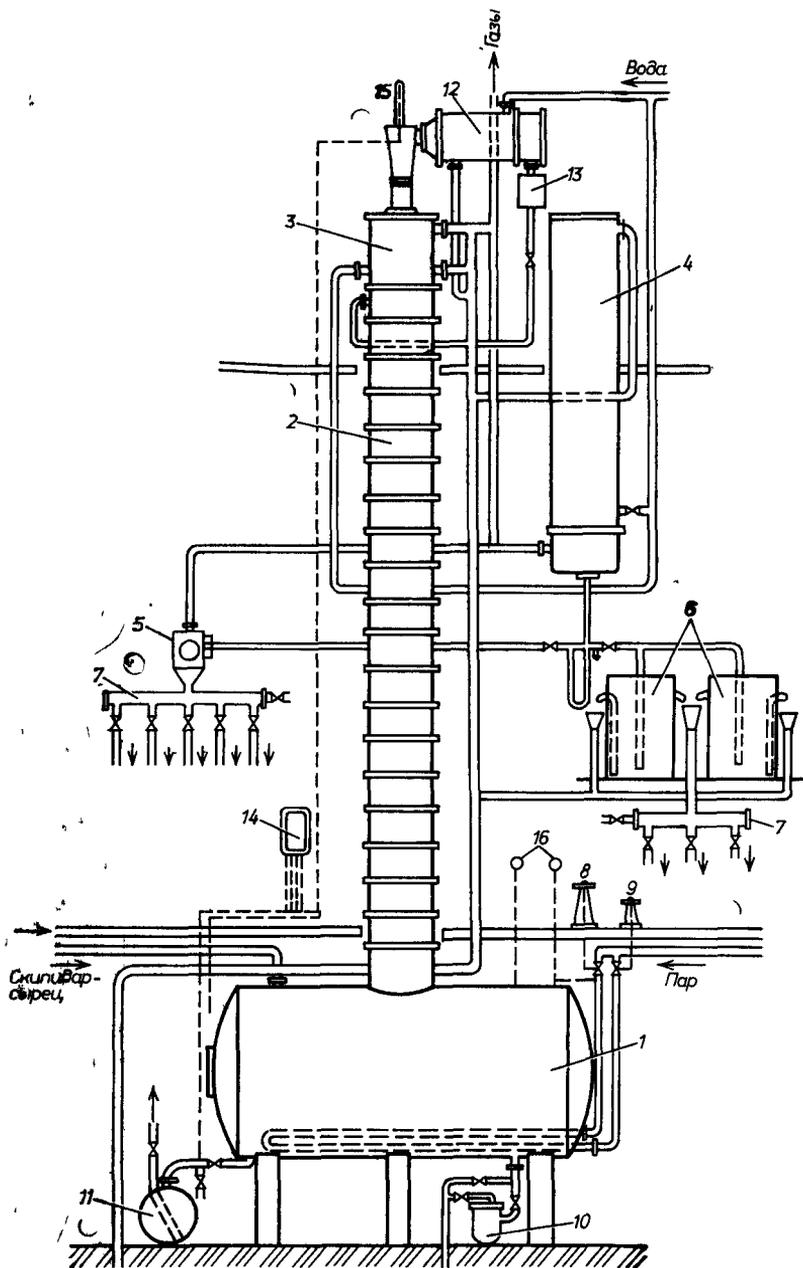


Рис. 185. Периодическая перегонная установка для очистки сульфатного скипидара:

1 — куб, 2 — колонна, 3 — дефлегматор; 4 — холодильник; 5 — фонарь; 6 — флорентины; 7 — коллекторы; 8 — вентиль глухого пара, 9 — вентиль острого пара, 10 — конденсационный горшок, 11 — монжоу для кубового остатка; 12 — выносной дефлегматор, 13 — распределитель флегмы, 14 — регистрирующий термометр; 15 — контрольный термометр, 16 — манометры

регулятор флегмы, который позволяет поддерживать постоянное флегмовое число, примерно равное 3. Скипидар-сырец, загруженный в куб колонны, сначала нагревают до 50—60°C и отделившуюся при этом воду сливают в канализацию. Затем нагрев усиливают и при закрытой флегме производят отгон головной фракции (при температуре паров на дефлегматоре до 90°C) и первой части промежуточной фракции (до 110°C), содержащей основное количество диметилсульфида. Вторая часть промежуточной фракции, содержащая главным образом диметилдисульфид, отгоняется при открытой флегме и при повышении температуры до 120—145°C. Возврат флегмы обеспечивает наилучшие условия для отделения сернистых соединений при одновременном сокращении количества промежуточной фракции. Через 12—16 ч от начала подачи флегмы, когда температура отгоняемых паров достигает 150°C, переходят на отбор товарной фракции при закрытой флегме. Когда скорость отбора начнет заметно снижаться, в колонну дают острый пар и дальнейшую перегонку проводят с открытой флегмой до тех пор, пока дистиллят не начнет желтеть и приобретать неприятный запах. Тогда перегонку прекращают и из куба спускают кубовый остаток. Далее цикл повторяется снова.

Ниже приведены показатели товарной фракции очищенного скипидара, получаемого при описанном методе перегонки [6]:

Плотность, г/см ³	0,859
Показатель преломления n_D^{20}	1,467
Температура начала кипения, °C	157
Содержание фракции, отгоняемой до 170°C, %	97
Остаток от испарения, %	0,12
Кислотное число	0,14
Содержание пинена, %	70
Содержание органической серы, %	Нет

Очищенный скипидар в данном случае по качеству близок к живичному. Однако на большинстве заводов не удается достигать таких хороших результатов: даже после повторных перегонок получаемый товарный продукт обычно еще сохраняет неприятный запах и имеет небольшое содержание серы (0,1—0,12%). При переработке скипидара-сырца, содержащего 70% фракций, отгоняемых до 170°C, и около 0,54% общей серы, получается выход товарной фракции около 80%, головной фракции 2%, «грязного скипидара» (промежуточные фракции) 12%, хвостовой фракции 1%. Основная часть сернистых соединений (около 65%) переходит в головную фракцию. В товарном продукте остается в среднем 6% серы от ее содержания в сыром скипидаре [5, с. 229].

Ректификация скипидара под вакуумом приводит к сокращению расхода пара и уменьшает опасность окисления скипидара, но применяется редко из-за усложнения установки. Выход очищенного скипидара в этом случае составляет 78—80%. Скипидар-сырец загружается в куб и при кипячении при атмосферном давлении отбирается фракция, кипящая до 90°C. Затем включается вакуум и начинается фракционирование. Основная фракция, составляющая около 60% от загрузки, отбирается при температурах 110—130°C и разрежении 73—80 КПа. Хвостовая фракция (18—20% от сырья) направляется на повторную разгонку. Кубовый остаток используется для переработки на флотационное масло.

Широкое распространение для очистки сульфатного скипидара в мировой практике получили ректификационные установки системы Линдера (рис. 186) с колоннами, оборудованными щелевыми тарелками [5, с. 231]. Колонна для отгонки головной фракции имеет 100 тарелок при высоте свьшы 5 м. Перед разгонкой скипидар-сырец проходит промывку щелочным раствором при концентрации 200 г NaOH/дм^3 , после чего пропускается через соляно-ватный фильтр. Из расходного бака 1 (см. рис. 186) скипидар-сырец насосом подается на питательную тарелку ректификационной колонны 2. Фракция легколетучих компонентов отбирается в верхней, укрепляющей, части колонны, пропускается

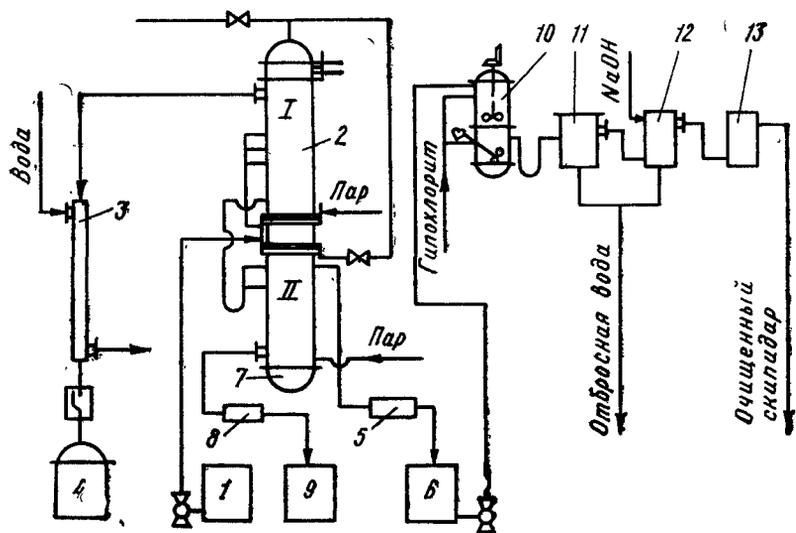


Рис 186 Схема ректификационной установки системы Линдера

через холодильник 3 и, пройдя гидрозатвор, собирается в вакуум-приемнике 4. В результате ректификации в верхней части колонны получается терпеновая фракция, которая, пройдя холодильник 5, поступает в вакуум-приемник 6. Кубовый остаток из куба 7 исчерпывающей части колонны после охлаждения в холодильнике 8 собирается в сборнике 9. Терпеновая фракция из приемника 6 подается на химическую доочистку: в реакторе 10 она смешивается с раствором гипохлорита, имеющим концентрацию активного хлора 35 г/дм^3 . Реакционная смесь направляется для разделения во флорентину 11, откуда скипидар сливается в промывочную колонну 12, где обрабатывается раствором щелочи (200 г NaOH/дм^3). После сушки в соляно-ватном фильтре 13 очищенный скипидар поступает на склад. Укрепляющая часть I колонны работает под вакуумом, соответствующим абсолютному давлению $57\text{--}60 \text{ кПа}$, исчерпывающая часть II — под вакуумом, отсасывающим давлением $63\text{--}78 \text{ кПа}$. Температура в кубе не превышает 155°C . Количество легкой фракции составляет $5\text{--}10\%$, кубового остатка $15\text{--}20\%$. Терпеновая фракция (очищенный скипидар), полу-

чаемая) с выходом около 70%, представляет собой почти чистый α -пинен, в кубовом остатке собирается Δ_3 -карен. Кубовая фракция используется для получения скипидара-растворителя и флотационного масла.

Ниже приведена характеристика очищенного сульфатного скипидара советских сульфатцеллюлозных заводов [5, с. 233].

Завод	1-й	2-й	3-й
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,855—0,859	0,855—0,862	0,855—0,862
Показатель преломления n_D^{20} при 20 °С	1,465—1,470	1,467—1,472	1,467—1,469
Температура начала кипения, °С	151—155	154—158	154—159
Количество отгона до 170 °С, %	94—96	93—98	94—98
Содержание, %:			
общей серы	0,02—0,4	0,03—0,06	0,02—0,1
остатка испарения	0,03—0,3	0,01—0,08	0,05—0,30
α - и β -пиненов	Не определено.	82—94	Не определено
Кислотное число, мг КОН/г	0,1—0,2	0,1—0,4	0,1—0,4

На финских заводах практикуют многократную промывку перегнанного скипидара раствором хлорной извести, достигая достаточно хорошей дезодорации. В процессе перегонки получают четыре фракции: диметилсульфид, неочищенные масла, побульные масла и хвостовые перегоны (кубовый остаток). Фракцию диметилсульфида перегоняют вторично с целью выделения из нее некоторого количества неочищенного масла. Из фракции неочищенных масел выделяют получистый продукт, из которого после вторичного фракционирования получают товарный скипидар. Последний подвергают четырехкратной промывке хлорной известью и многократной промывке водой при перемешивании. При этом методе для получения 1 т очищенного скипидара необходимо: скипидара-сырца 1,3 т, пара (давлением 1,3 МПа) 6 т, хлорной извести 15 кг.

И. И. Ефишев, А. П. Матюшкина и А. В. Прохоров [7] на Сегежском ЦБК разработали упрощенный метод очистки сульфатного скипидара при 160 °С и атмосферном давлении для освобождения от летучих сернистых соединений и последующей перегонки с водяным паром в перегонном кубе для окончательной очистки. Перед подачей в кипятыльник сырой скипидар пропускается через фильтр с сульфатом натрия. Кипятыльник обогревается глухим паром давлением 0,7—1,2 МПа в течение 2 ч. Охлаждение паров в обратном холодильнике регулируется так, чтобы летучие сернистые соединения, не конденсируясь, уходили в атмосферу, а пары скипидара конденсировались и возвращались в кипятыльник. Прокипяченный скипидар порциями загружается в куб и подвергается перегонке с водяным паром. Первая, промежуточная, фракция в количестве 40% направляется на повторное кипячение, а основная фракция (около 55%) образует товарный продукт. После кипячения содержание органической серы в скипидаре уменьшается с 0,3 до 0,1%, а товарный продукт содержит всего 0,01—0,03% серы. Расход пара составляет около 1,5 т/т скипидара, что значительно меньше, чем при очистке способом ректификации. Достоинством описанного способа является простота

оборудования, недостатком — необходимость улавливания дурнопахнущих соединений, уходящих в атмосферу.

Очищенный сульфатный скипидар находит себе широкое промышленное применение как растворитель в лакокрасочной промышленности и служит сырьем для получения целого ряда ценных химических продуктов: синтетической камфары, которая применяется в медицине и в производстве целлулонда; синтетических смол, инсектицидов (тиоцианаты терпенов, хлорированный камфен), флотационных и смачивающих реагентов, высыхающих масел, пластификаторов, цимола и терпинеола (используется в парфюмерной промышленности и как флотореагент). При получении камфары методом изомеризации пинена в камфен выход ее из сульфатного скипидара составляет около 40%, как и из живичного скипидара. По содержанию пинена (70—80%) сосновый сульфатный скипидар превосходит обычные сорта экстракционного, печного и ретортного скипидаров.

Техническими условиями на сульфатный скипидар предусматриваются следующие требования: цвет прозрачный (бесцветный), плотность 0,859—0,891 г/см³, содержание фракций, кипящих в пределах 150—153°C, 70%, кислотное число не более 1,5, остаток от испарения не более 0,5%.

5.1.3. Получение метанола и сульфана

Как говорилось во втором томе «Технологии целлюлозы» (п. 1.2.4), за счет частичного отщепления метоксильных групп лигнина образуется примерно 15—16 кг метанола на 1 т целлюлозы при натронной и 12—13 кг/т при сульфатной варке. Из этого количества около 40% уходит со сдвками и после конденсации оказывается в водном конденсате.

Метанол в водном конденсате содержится в виде сильно разбавленного раствора: концентрация его составляет от 0,5 до 1%. Водный конденсат, кроме того, загрязнен черным шелоком и дурнопахнущими сернистыми соединениями, содержит небольшое количество ацетона, аммиака и некоторых других веществ. Для отгонки метанола из смеси сдувочного и выдувочного конденсатов, концентрирования и чистки его необходима перегонная установка, состоящая из трех колонн. Сначала водный конденсат подается на непрерывно действующую колонну, с которой в виде дистиллята получается спирт-сырец, содержащий 20—30% метанола. В следующей, периодически работающей метанольной колонне отгоняется почти чистый метанол, но с парами его уходит аммиак, для поглощения которого пары пропускаются через два последовательных барботера с серной кислотой. Для окончательной чистки и укрепления производится ректификация в третьей колонне, с которой получается товарный спирт-ректификат с содержанием 99—100% CH_3OH [22, с. 244]. Потери спирта при такой системе очистки составляют почти половину от начального его содержания в конденсатах. Выход товарного метанола может составить 2—3 кг/т целлюлозы. Практически из-за недостаточной экономичности получение метилового спирта из сдувочных конденсатов не производится.

Сульфаном, как указывалось во втором томе «Технологии целлюлозы» (п. 2.6.2.), называют смесь дурнопахнущих метилсернистых продуктов, которую можно конденсировать из сдувочных газов сульфатной варки при их глубоком охлаждении. Кроме того, сульфан получают из головной фракции при пере-

гонке сульфатного скипидара. Сульфан-сырец содержит значительные количества скипидара. Чистым сульфаном считается продукт с температурой кипения до 45°C, основными его компонентами являются метилмеркаптан и диметилсульфид. По данным испытаний на одном из отечественных заводов [1], конденсат, образующийся при охлаждении снегом неконденсируемых сдвучных газов в контрольном конденсаторе, содержал 3—5% воды, отслаивавшейся внизу приемника, и 95—97% сульфана-сырца. Сырец имел следующие показатели: плотность при 20°C 0,857 г/см³, коэффициент преломления 1,455, угол вращения для луча D 7°45'.

Суммарное содержание фракций с температурой кипения до 44°C в сульфане-сырце составляет около 40%. Среднее содержание метилмеркаптана в этих фракциях получается около 20%. При тех же испытаниях был получен сульфан из головной фракции, отогнанной из скипидара. Характеристика этой фракции сульфана следующая: плотность при 20°C 0,850 г/см³, показатель преломления 1,44, угол вращения луча D 1°20'; содержание метилмеркаптана 12,2%.

При промышленном получении сульфана путем фракционированной перегонки скипидара отбирают только головную фракцию. Количество этой фракции обычно не превышает 10% от массы скипидара-сырца. Выход сульфана при отгонке из скипидара составляет 0,5—0,8 кг/т целлюлозы. При глубоком охлаждении сдвучных газов выход может быть увеличен до 1 кг/т. Техническими условиями на сульфан предусматриваются следующие основные требования к нему: плотность при 20°C 0,848—0,856 г/см³, содержание фракций с температурой кипения до 42°C не менее 90%, угол вращения поляризованного луча D не более 2°, содержание метилмеркаптана не менее 0,5%, содержание диметилсульфида не менее 80%. Сульфан нашел себе применение в качестве одоранта для придания запаха природному газу, употребляемому в качестве топлива в быту и промышленности [2]. Для одорации газа достаточна добавка 10—20 г сульфана на 1000 м³ газа.

5.2. ПЕРЕРАБОТКА СУЛЬФАТНОГО МЫЛА И ТАЛЛОВОГО МАСЛА

5.2.1. Выход и состав сульфатного мыла

Выход мыла при щелочной варке зависит от содержания экстрактивных веществ в исходной древесине. С небольшой погрешностью можно принять, что каждому 1% содержания смол и жиров в древесине соответствует выход около 20 кг абсолютно сухого мыла на 1 т целлюлозы. Поскольку содержание смол и жиров в древесине сосны доходит до 8—10%, максимальный теоретический выход мыла при щелочной варке сосны составит 160—200 кг/т целлюлозы. Если принять среднее содержание экстрактивных веществ для сосны 4%, а для ели 2%, получим соответственные средние выходы мыла в щелоче после варки 80 кг/т для сосны и 40 кг/т для ели. При варке лесопильных отходов, состоящих из заболонной древесины, выход мыла примерно в 1,5 раза меньше в соответствии с меньшим содержанием смол и жиров в заболони. Из сплавной древесины выход мыла меньше, чем из дре-

весны железнодорожной доставки, а из свежей — больше, чем из выдержанной. Однако образовавшееся при варке мыло удается выделить из щелока далеко не полностью.

При отстаивании черного щелока только в баках перед выпаркой без возврата сгущенного щелока на доуплотнение удается собрать не более 40—45% от общего количества мыла. При доуплотнении щелока за счет частичной рециркуляции сгущенного щелока коэффициент отсолки мыла повышается до 45—55%, а при дополнительном отстаивании в мылоотделителях в процессе выпарки — до 55—65%. Одна из рациональных схем отстаивания щелоков и сбора мыла показана на рис. 187. Отстаивание ведется в три

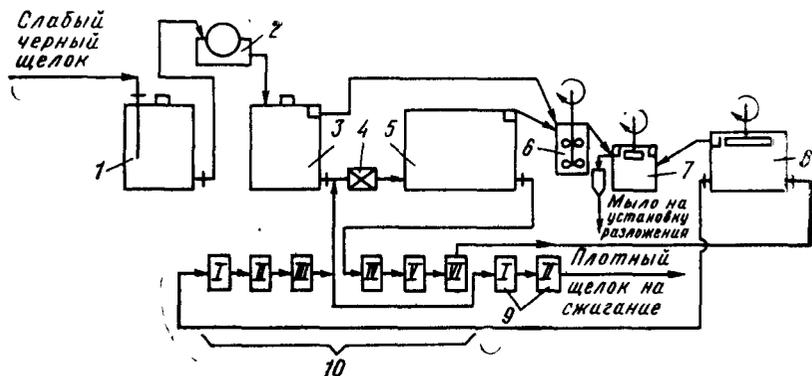


Рис. 187. Схема отстаивания черных щелоков и сбора мыла:

1 — приемный бак; 2 — фильтр для улавливания волокна; 3 — сборник отфильтрованного щелока; 4 — смеситель; 5 — отстойный бак объемом 4500 м³ (диаметр 20 м, высота 14 м); 6 — промежуточный бак для мыла; 7 — сборник мыла; 8 — отстойный бак полуупаренного щелока объемом 1300 м³ (диаметр 13 м, высота 10 м); 9 — концентраторы; 10 — выпарная 6-корпусная станция

ступени: в баках 3 для жидкого щелока, в баках 5 для доуплотненного щелока и в баках 8 для полуупаренного щелока. Продолжительность отстаивания в баках 5 составляет 36 ч, в баках 8 — 8 ч. Установка обеспечивает сбор 60—70% мыла от его общего количества в щелоке.

Порода древесины	Сосна	Ель
Средний теоретический выход абсолютно сухого мыла, кг/т целлюлозы	80	40
Средние выходы сырого мыла с условной влажностью 35%, кг/т целлюлозы, при коэффициенте отсолки, %:		
45	55	28
55	68	34
65	80	40

На заводах выход мыла при счерпывании его со щелока учитывают обычно по сырому мылу, содержащему от 20 до 50% черного щелока в виде влаги. Если принять среднюю влажность сырого мыла, равную 35%, и указанные выше коэффициенты отсолки, получим для сосны и ели средние выходы сырого мыла, указанные ниже. Практически выход мыла колеблется в очень

широких пределах: примерно от 40 до 100 кг сырого мыла на 1 т целлюлозы при варке сосновых балансов.

В табл. 50 приведена характеристика состава сульфатного мыла, %, в которой указан результат анализа нескольких отечественных образцов [19, с. 16].

Сульфатное мыло из ели, как видно, содержит больше нейтральных и нерастворимых в эфире веществ, чем сосновое мыло. Соотношение между жирными и смоляными кислотами в различных образцах мыла из древесины хвойных пород, колеблется примерно от 40:60% до 60:40%. Среди жирных кислот найдены линолевая, линоленовая, олеиновая и пальмитиновая; среди смоляных — декстропимаровая, абиетиновая и ее гомологи. Небольшая часть жирных и смоляных кислот оказывается окисленной до оксикислот. В минеральной части мыла содержится, кроме связанной щелочи, также небольшое количество карбоната (0,2—0,3%) и серы (около 0,3%)

Т а б л и ц а 50

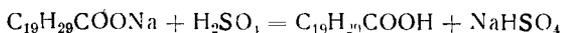
Образцы сульфатного мыла	Содержание, %				
	смоляных и жирных кислот	нейтральных веществ	в том числе фитостерина	нерастворимых в эфире веществ	щелочи (в единицах Na ₂ O)
Из ели	67,8	14,3	5,7	9,4	7,4
Из сосны и ели	61,9	15,1	—	3,4	8,4
Из сосны:					
образец 1	82,4	9,0	2,8	0,7	9,1
образец 2	80,6	9,0	—	0,4	10,5

Сырое мыло представляет собой полужидкую мазь темно-коричневого цвета, которой свойственны липкость и клейкость из-за большого содержания нейтральных смолистых веществ и неприятный запах, обусловленный примесью сернистых соединений. Многие сульфатцеллюлозные заводы мыло не перерабатывают, а в сыром виде отправляют на мыловаренные предприятия. Сырое сульфатное мыло в количестве 5—10% можно добавлять в композицию хозяйственных мыл без ухудшения их качества. Сырое мыло может служить исходным продуктом для получения эфиров смоляных и жирных кислот. Технология этого процесса, разработанная Ф. А. Медниковым [10], состоит в обработке мыла при температуре 140—150°C дихлорэтаном или хлористым бензолом в течение 6—12 ч. Выход этиленгликолевого эфира составляет 60—66% от массы мыла при расходе 0,8—0,9 кг дихлорэтана на 1 кг эфира. Получаемые эфиры являются хорошими мягчителями и пластификаторами и находят себе применение в кожаной, резиновой промышленности и в производстве пластических масс.

5.2.2. Получение сырого таллового масла

Для того чтобы сделать возможной переработку мыла на качественные продукты, сырое мыло подвергают разложению серной кислотой или бисульфатом натрия. При этом получается жидкая смесь смоляных и жирных кислот,

которая называется сырым талловым маслом. Дозировка кислоты производится таким образом, чтобы кислотность раствора после нейтрализации мыла отвечала рН 2—2,5. Реакцию разложения, например для натриевой соли обитиновой кислоты, можно изобразить уравнениями:



или



Разложение мыла чаще всего ведут периодическим методом. Схема типовой установки показана на рис. 188 [5, с. 46]. Промытое сульфатное мыло насосом подают в реактор 1, где оно подогревается острым паром до 60—70°C. После подогрева включают циркуляционный насос и из бака 2 добавляют 30%-ную серную кислоту, пока рН раствора не достигнет 2—2,5. Продолжая циркуляцию, нагревают содержимое реактора до 100°C. Конечный рН должен составлять 3—3,5. После этого циркуляционный насос останавливают и в течение 2—3 ч жидкость отстаивают до полного разделения ее на три слоя. Верхний, легкий, слой представляет собой сырое талловое масло, которое сливают с помощью декантационной трубы и перекачивают в бак 3 для промывки и сушки. Нижний слой — раствор бисульфата — спускается в бак 4. Оставшийся в реакторе средний слой, в котором оказывается лигнин с примесью таллового масла и бисульфата, растворяют в белом щелоке, подаваемом из бака 5. Полученный раствор откачивают в баки черного щелока или на сжигание в содорегенерационный отдел.

Образующиеся при разложении мыла дурнопахнущие газы, вместе с газами из промывного бака 3, направляются в дезодорационный скруббер 6, где сероводород, меркаптан и другие сернистые соединения поглощаются белым щелоком или раствором щелочи. Непоглощенные газы воздуходувкой 7 транспортируются в дезодорационную установку выпарного отдела. В баке 3 талловое масло дополнительно отстаивают и отстоявшуюся кислую жидкость спускают в бак 4. Затем производят промывку таллового масла горячей водой, пока рН не достигнет 6—7, сливая жидкость также в бак 4. После спуска промывной воды масло сушат паром при 110—120°C в течение 2—3 сут. Высушенное талловое масло спускают в сборник 8 и откачивают на склад. На рис. 188 показаны также водяные холодильники 9, водяной бак 10 и бак концентрированной серной кислоты 11. Расход 93%-ной серной кислоты на разложение мыла составляет 200—250 кг/т сырого таллового масла, а выход последнего 70—75% от сульфатного мыла. Для получения 1 т таллового масла-сырца в среднем расходуется 2 т сырого мыла (влажностью 35%) и 3 т пара давлением 0,2 МПа.

На крупных предприятиях для получения сырого таллового масла используются непрерывные установки, оборудованные гидродинамическими или центробежными сепараторами, в которых процесс отделения масла от лигнина и кислой жидкости происходит непрерывно. Непрерывные установки отличаются компактностью и высокой производительностью, однако сложны в обслуживании, а барабаны сепараторов часто забиваются мелким волокном и другими осадками, что затрудняет эксплуатацию [5, с. 52]).

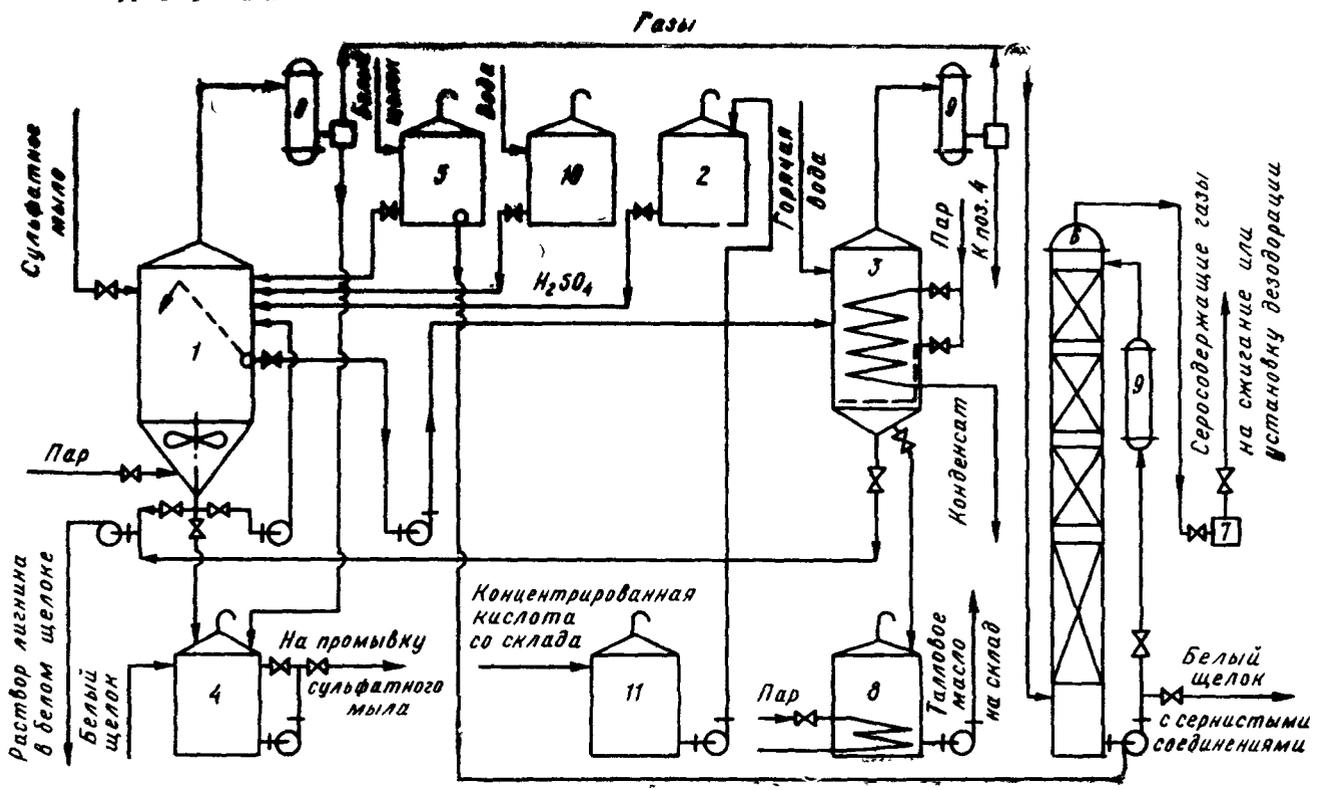


Рис 188 Схема получения сырого таллового масла

Для сокращения расхода серной кислоты на большинстве заводов сырое мыло перет подачей в реактор подвергают предварительной промывке от черного щелока концентрированным раствором сульфата натрия или отработанной кислой водой, содержащей бисульфат и нейтрализованной белым щелоком до pH 9—12. Промывку ведут при подогреве смеси до 60—70°C в обычных баках или в специальных промывателях, снабженных мешалкой [5, с. 44]. Промытое мыло всплывает на поверхность, сливается в приемник и подается в реактор, а промывная жидкость с растворенным в ней щелоком отбирается через водослив и возвращается в баки черного щелока перед выпаркой. Предварительная промывка приблизительно на 10% сокращает расход серной кислоты на разложение мыла и на 10—15% увеличивает выход сырого таллового масла.

Таблица 51

Показатель таллового масла	Завод				
	1	2	3	4	5
Состав сырья, %					
древесина хвойных пород . .	100	85	80	50	0
древесина лиственных пород .	0	15	20	50	100
Содержание в масле, %					
смоляных кислот	37—41	41—44	40—41	14—15	
жирных кислот	35—37	29—32	31—32	41—43	70—75
окислот	4,1—5,0	3,2—4,1	4,0—6,3	8,8—10,3	4—8
нейтральные вещества	16,7—20	20,4—23,6	17,5—20,2	28,1—29,7	20—22
Кислотное число	148—155	140—146	142—146	121—123	1—3
Число омыления	155—163	151—161	153—161	132—134	16,2

Сырое талловое масло представляет собой вязкую жидкость (вязкость равна приблизительно 300 мПа·с), имеющую цвет от темно-бурого до темно-красного, с неприятным запахом меркаптана, с горьким вкусом. Плотность сырого масла равна 0,96—0,98 г/см³ к 20°C, температура плавления 11С—170°C. Слои омыленного масла в смеси с водой. Соотношение между омыляемыми веществами в его составе сохраняется примерно такое же, как в сыром масле. При этом признается характерная особенность сырого таллового масла отечественных заводов.

Нейтральные вещества таллового масла делятся на омыляемые и неомыляемые. Омыляемые вещества представляют собой главным образом эфиры жирных омыленных и неокисленных кислот. В составе неомыляемых веществ основную часть составляют спирты — стерины и триглицериды.

Стеринод, α - и β -стерины. Талловое масло-сырец, как и сырое сульфатное мыло, частично используется мыловаренной промышленностью при варке хозяйственных сортов мыла.

5.2.3. Облагораживание таллового масла

Наиболее распространенным способом облагораживания таллового масла с целью получения из него качественных продуктов является разгонка в вакууме с перегретым водяным паром. Вакуум (остаточное давление 15—20 кПа) создается вакуум-насосом или паровым эжектором.

Установка для разгонки (рис. 189) состоит из цистерн для сушки масла, перегонного куба, воздушных холодильников, приемников дистиллята, сборника для перегонных фракций и пека, барометрического конденсатора и вакуум-насоса. Перегонная установка производительностью 6—7 т таллового масла в сутки имеет куб диаметром 2400 мм и высотой 2040 мм из кислотоупорного хромоникелевого чугуна; куб вмещает 5,5 т масла. К кубу

Т а б л и ц а 52

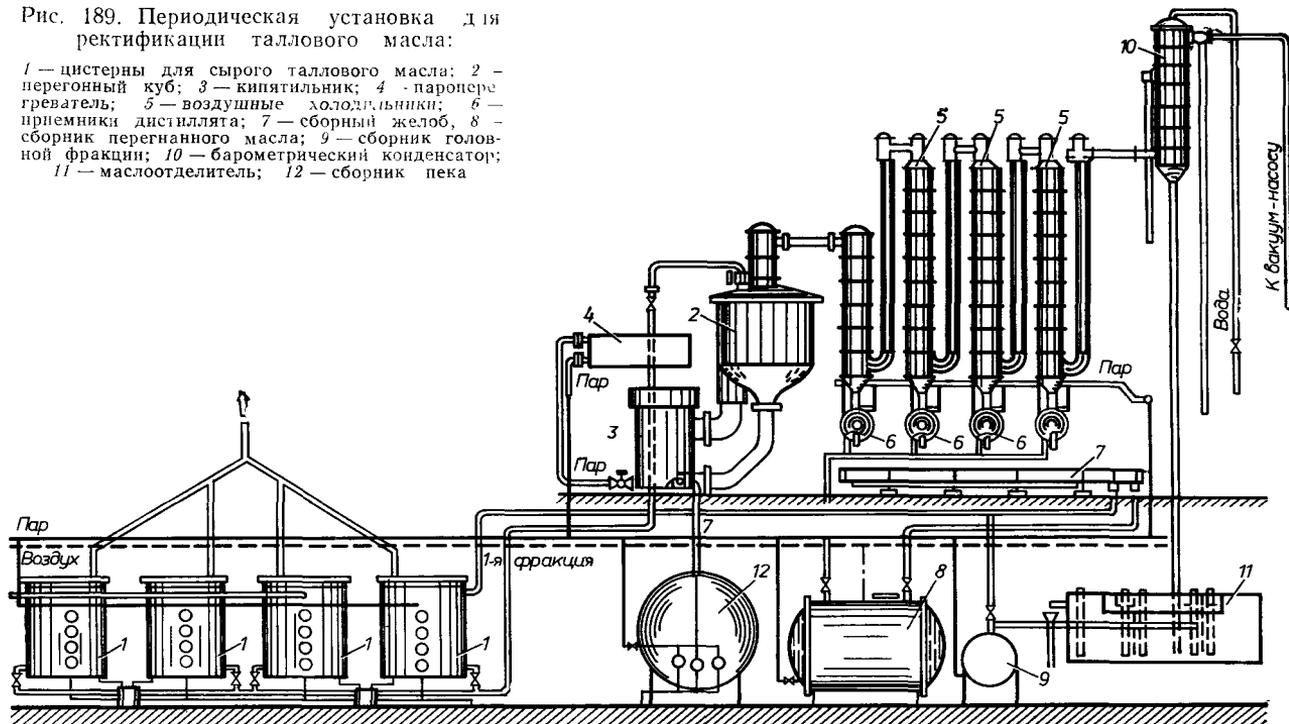
Показатель	Талловое масло-сырец	Дистиллированное талловое масло, фракции		
		1	2	3
Смоляные кислоты, % . . .	43,1	36,1	31,1	30,1
Жирные кислоты, % . . .	50,1	58,1	64,0	65,3
Нейтральные вещества, %	6,8	5,8	4,2	4,4
Плотность, г/см ³	0,993	0,967	0,947	0,955
Кислотное число	144,3	185,4	180,0	183,9
Число омыления	177,3	189,8	190,0	186,9
Иодное число	136,1	133,7	134,0	149,9

присоединены кипятильник и пароперегреватель, снабженные электрообогревом. В паропроводе за перегревателем установлены два терморегулятора, автоматически поддерживающих температуру пара, равную 300°C. Воздушный холодильник состоит из пяти алюминиевых колонн диаметром 600 мм и общей длиной около 25 м, соединенных патрубками. Снизу к каждой колонне присоединен приемник для масла.

Перед началом перегонки в кубе создается вакуум, за счет которого сырое масло из цистерн для сушки всасывается в куб; после поступления примерно 1 т масла, не прекращая загрузки, включают электрообогрев. Разгонка производится при следующем температурном режиме: подогрев до 225°C в течение 3 ч; перегонка в интервале 225—255°C с подъемом температуры по 4—5°C в час; перегонка в интервале 255—280°C с подъемом температуры по 10—12°C в час. При 280°C перегонку заканчивают и оставшийся пек удаляют из куба паром в сборник для пека. При однократной разгонке дистиллят разделяют на три фракции: собранную в период подъема температуры

Рис. 189. Периодическая установка для ректификации таллового масла:

1 — цистерны для сырого таллового масла; 2 — перегонный куб; 3 — кипятыльник; 4 — пароперегреватель; 5 — воздушные холодильники; 6 — приемники дистиллята; 7 — сборный желоб; 8 — сборник перегнанного масла; 9 — сборник головной фракции; 10 — барометрический конденсатор; 11 — маслоотделитель; 12 — сборник пека



до 230°C которая после сушки в сборнике подвергается вторичной перегонке; собранную в интервале 230—255°C, представляющую собой товарный продукт — талловое масло; собранную после 255°C, содержащую много смолы и также подвергаемую вторичной перегонке с выделением смоляных кислот.

В табл. 52 приведено несколько анализов таллового масла, полученного при такой системе дистилляции.

Как видно из табл. 52, в результате перегонки в товарной фракции таллового масла значительно повышается содержание жирных кислот за счет смоляных. Выход таллового масла при однократной разгонке составляет 65—70% от масла-сырца, выход пека 25—30%. Расход пара равен 2,7 т, расход электроэнергии 600 кВт·ч на 1 т масла-сырца. С целью получения продукта, более богатого жирными кислотами, производят двукратную разгонку. Продуктами являются головные погоны (до 185°C), жирные кислоты (талловое масло), смоляные кислоты (канифоль) и пек. Выход таллового масла из масла-сырца при этом составляет около 40%, канифоли 15%

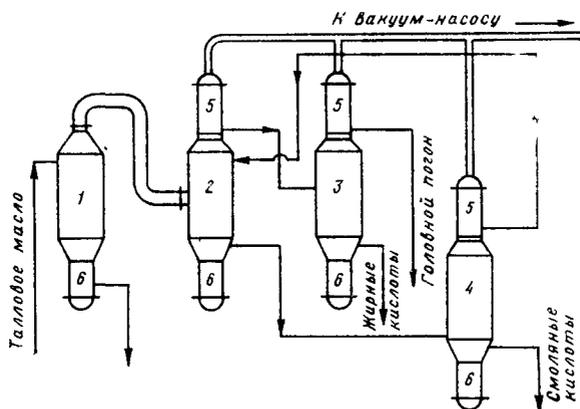


Рис 190 Схема непрерывной четырехступенчатой перегонной установки с колоннами типа Линдера.

1, 2, 3, 4 — колонны, 5 — дефлегматоры, 6 — электрические нагреватели

Значительное распространение получили различные непрерывно действующие установки для дистилляции таллового масла. На рис 190 изображена схема непрерывной четырехступенчатой перегонной установки с электрически обогреваемыми колоннами Линдера [12, с 723]. Колонна 1 служит для выделения смоляного пека; сырое талловое масло поступает в колонну подогретым до 220°C, и отгоняемые компоненты целиком уходят в колонну 2, где происходит их разделение на две фракции. Более летучая фракция, содержащая около 25% смоляных кислот, из дефлегматора поступает в колонну 3, в которой от жирных кислот отгоняются легкие масла. Менее летучая фракция, содержащая 80% смоляных кислот, из нижней части колонны 2 поступает на дополнительную разгонку в колонну 4. Из нижней части

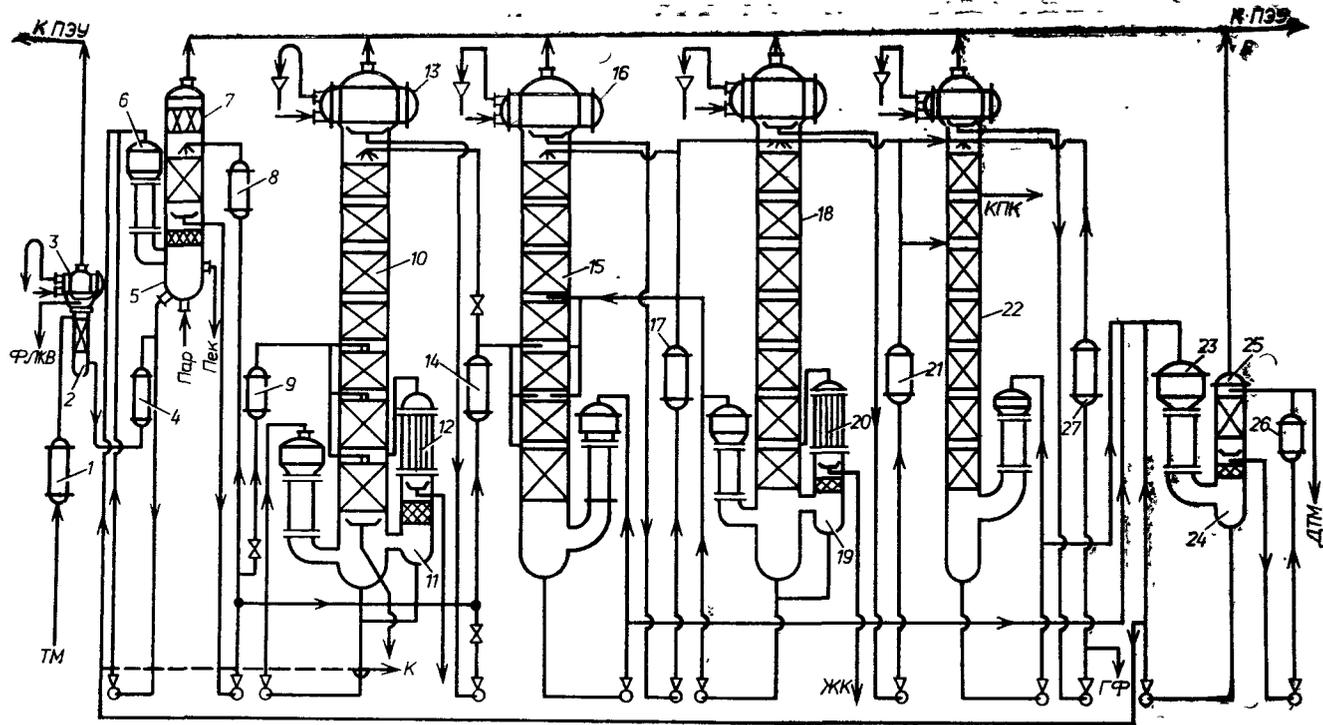


Рис 191 Схема типовой ректификационной установки для разгонки таллового масла на товарные продукты

1, 4, 9, 14, 17, 21, 27 — подогреватели; 2 — осушитель, 3, 12, 20 — конденсаторы; 5 — пекоотделитель; 6, 23 — испарители, 7 — колонная часть пекоотделителя, 8 — теплообменник, 10, 15, 18, 22 — ректификационные колонны, 11, 19, 24 — сепараторы; 13, 16 — дефлегматоры, 25 — конденсатор смешения, 26 — холодильник

этой колонны отбирают фракцию смоляных кислот, содержащую 8—10% жирных кислот, а из дефлегматора получают дистиллят, с содержанием 40% жирных и 60% смоляных кислот, который направляют на повторную разгонку в колонну 2. Все колонны работают под глубоким вакуумом, соответствующим остаточному давлению 2—3 кПа. Выход жирных и смоляных кислот из исходного таллового масла составляет около 70%, головного погона 6%, пека 18%. На 1 т перерабатываемого масла расходуется 0,5 т пара и 500 кВт·ч электроэнергии.

На современных предприятиях сырое талловое масло перерабатывают на товарные продукты — талловую канифоль и талловые жирные кислоты. При такой схеме ректификации дистиллированное талловое масло, в котором в смеси присутствуют и жирные и смоляные кислоты, получается в небольшом количестве и наряду с пеком представляет собой побочный продукт. На рис. 191 представлена схема типовой ректификационной четырехколонной установки, построенной по принципу последовательного выделения тяжелокипящих продуктов: пека, талловой канифоли, дистиллированного таллового масла, жирных кислот [5, с. 158]. Все колонны и пекоотделитель снабжены испарителями с падающей пленкой и принудительной циркуляцией кубового продукта. Ректификационные колонны — насадочного типа, с пластинчатой пакетной насадкой из гофрированных титановых листов. Вакуум в колоннах, соответствующей давлению 0,25 кПа, создается парожекторной установкой.

Перед ректификацией сырое талловое масло подвергается сушке в осушителе 3, где одновременно отгоняется фракция легкокипящих веществ *ФЛКВ*, которую направляют на сжигание. Сухое масло проходит пекоотделитель 5, работающий под давлением 0,5 кПа. Для лучшего разделения в испаритель 6 пекоотделителя частично возвращают дистиллированное талловое масло. Пек отбирается в вакуумную емкость и направляется на склад или на переработку. Смесь отогнанных кислот через теплообменник 9 направляется в колонну 10, из нижней части которой отбирается канифоль *К* с содержанием 80—90% смоляных кислот. Дистиллят (сырые жирные кислоты) отбирается сверху колонны 10 и через подогреватель 14 передается в колонну 15 для очистки от смоляных кислот. Из линии кубовой циркуляции этой колонны отбирают продукт, содержащий 30—40% смоляных кислот, а дистиллят через подогреватель 17 подается на верхний пакет колонны 18. Полученные в ней пары жирных кислот конденсируются в конденсаторе 20. Фракция жирных кислот *ЖК* содержит 96—97% жирных кислот, имеет светлый цвет, кислотное число 196—197, иодное — 7—10. Легкое масло из колонны 18 через подогреватель 21 поступает на верхний пакет колонны 22, которая имеет своим назначением регенерацию наиболее ценных жирных кислот. Эта фракция отбирается из линии кубовой циркуляции и перегоняется в испарителе 23 с падающей пленкой. Через сепаратор 24 отбирают пары высококачественного дистиллированного таллового масла *ДТМ*, которые конденсируются в насадочном конденсаторе 25. Дистиллированное масло содержит не более 30% смоляных кислот и имеет цвет не выше 20 по йодной шкале. Из верхней части колонны 22 отбирается головная фракция *ГФ*, которая имеет кислотное число не более 80 и может быть использована как низкосортное легкое масло. С промежуточной тарелки укрепляющей части колонны 22 отбирают концентрат пальмитиновой кислоты *КПК*. При ректификации сырого таллового масла

с содержанием 36% смоляных кислот и 39% жирных выход продуктов по этой схеме составляет (% от исходного масла): талловой канифоли 35, жирных кислот 29, дистиллированного масла 5, головной фракции 5, пека 21. Потери вместе с легкой фракцией из осушителя не превышают 5—6%.

Кроме методов фракционированной разгонки под вакуумом, для облагораживания сырого таллового масла ограниченное применение имеют методы селективного растворения и адсорбции, а также некоторые химические методы [19, с. 53].

Очистка таллового масла растворением основана на том, что в некоторых растворителях (бензине, петролейном эфире, скипидаре, фурфуроле, этиленхлориде и др.) не растворяются загрязняющие масло примеси, главным образом темноокрашенные окисленные продукты. Очистка путем адсорбции заключается в том, что масло обрабатывается веществами, способными адсорбировать красящие примеси. В качестве подобных адсорбентов применяются отбельные глины и земли. Для разделения смоляных и жирных кислот применяют также методы этерификации и гидрогенизации таллового масла. Например, при этерификации глицерином жирные кислоты дают эфиры с высокой температурой кипения, что позволяет отделить их перегонкой.

5.2.4. Продукты, получаемые из сульфатного мыла и таллового масла

Дистиллированное талловое масло и талловые жирные кислоты, получаемые при дистилляции таллового масла-сырца, находят широкое применение в мыловарении. Показано, что в состав ядровых мыл можно вводить до 25% таллового масла, причем получается мыло удовлетворительного качества: красящие и дурнопахнущие вещества удаляются при высолке мыла и уходят с подмыльным щелоком. В композицию туалетных мыл можно вводить 10—15% таллового масла (предварительно омыленного); такое мыло по моющей способности превосходит жировое [12, с. 724].

В 100%-ной композиции талловое масло и талловые жирные кислоты применяют для варки полутвердого хозяйственного мыла. При добавке к полутвердому мылу 5—10% кальцинированной соды можно получить твердое (пакетное) мыло. Недостатком его является, однако, темный цвет, клейкость и неприятный запах.

Талловые жирные кислоты являются сырьем для получения алкидных смол, защитных и декоративных покрытий. При взаимодействии с многоатомными спиртами (гликолем, глицерином и др.) талловые жирные кислоты образуют эфиры и модифицированные алкидные смолы (при обработке фталевым ангидридом и маленовой кислотой), которые служат основным компонентом лаков. При взаимодействии с окислами металлов образуются таллаты, используемые в качестве олиф и сиккативов.

Имеется ряд патентов на изготовление из таллового масла продуктов, заменяющих ализаринное масло. Путем обработки эфиров или амидов таллового масла серной кислотой, хлорсульфоновой кислотой или ее эфирами получают эмульгирующие составы. Текстильные масла и моющие средства готовятся эмульгированием смеси таллового масла с растительным ванилине

с последующим кипячением в вакууме. Талловое масло находит применение при изготовлении смазочных масел, асфальтовых эмульсий, флотореагентов, мягчителей, средств для химической чистки, эмульсий для сверловки и прокатки проволоки и ряда других химических продуктов.

Смоляные кислоты, выделяемые из высококипящих фракций таллового масла, после сплавления дают хорошего качества канифоль, которая применяется для варки клея в бумажном производстве и для других целей. Широко используется талловая канифоль в производстве резиновой обуви и в лакокрасочной промышленности.

Пек, образующий остаток дистилляции при разгонке таллового масла, используется для получения типографской краски и для проклейки небеленых видов бумаги и картона [4]. Крупным потребителем таллового пека является промышленность строительных материалов. Добавка 10—20% пека к битуму используется в дорожном строительстве. Пек применяют для пропитки древесно-стружечных плит и в составе эмульсий для бурения.

Головная фракция от дистилляции таллового масла используется для гашения пены в дрожжевом производстве и в качестве ПАВ и ингибиторов коррозии металлов [5, с. 240].

5.2.5. Получение фитостерина

Содержащиеся в сульфатном мыле и сыром талловом масле неомыляемые нейтральные вещества, состоящие в основном из спиртов (стерины, терпеноиды и т. п.), затрудняют их переработку [11]. Поэтому выделение из сульфатного мыла нейтральных веществ является весьма полезным и его можно считать одним из методов облагораживания таллового масла. В составе нейтральных веществ сульфатного мыла и сырого таллового масла значительное место занимает группа стерinov, объединяемых общим названием **фитостерин**. В фармацевтической промышленности стерины служат источником получения антирахитного витамина *D* и половых гормонов. Доказана лечебная роль фитостерина при кожных заболеваниях и в качестве антисклеротического препарата. Применяется фитостерин также в парфюмерной промышленности как хороший эмульгатор при приготовлении кремов.

В сыром сульфатном мыле содержится от 2,5 до 5% фитостерина; в сыром талловом масле его содержание повышается до 4—6%. Основным компонентом фитостерина является β -ситостерин (60—70%); кроме того, найдены дигидроситостерин, лигноцириновый спирт и некоторые другие стерины.

Для извлечения фитостерина из сырого сульфатного мыла предложены главным образом методы экстракции и растворения различными органическими растворителями с последующей кристаллизацией фитостерина из раствора. Наибольшего внимания заслуживает способ Ф. Т. Солодкого [14]. По этому способу мыло растворяют в горячем этиловом или метиловом спирте и из полученного раствора при охлаждении выкристаллизовывается фитостерин. Спирт отгоняется от маточного раствора, и облагороженное таким образом мыло поступает на дальнейшую переработку или непосредственно используется для мыловарения. Способ был практически осуществлен (организованы опытные цехи) на двух отечественных комбинатах. Схема процесса изображена на рис. 192.

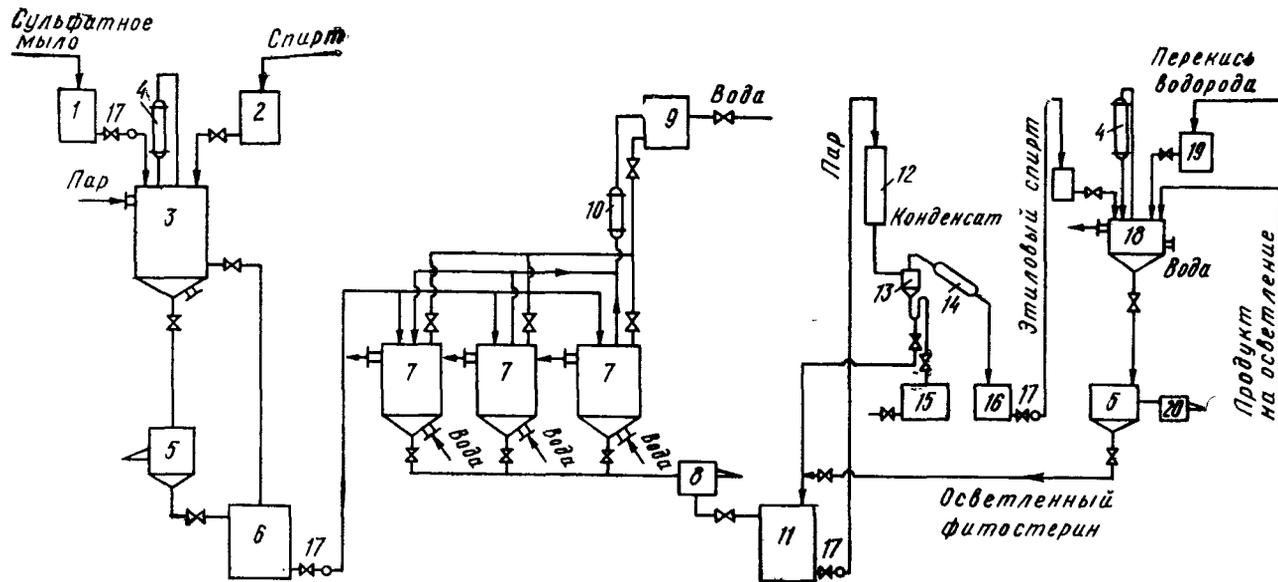


Рис. 192. Схема установки для получения осветленного фитостерина:

1 — бак для сульфатного мыла; 2 — мерник спирта; 3 — растворитель; 4 — обратный холодильник; 5 — нутч-фильтр; 6 — промежуточный бак; 7 — кристаллизаторы; 8 — центрифуга; 9 — скруббер; 10 — воздушный холодильник; 11 — бак для спирто-мыльного раствора; 12 — теплообменник; 13 — сепаратор; 14 — холодильник; 15 — приемник для обогороженного мыла; 16 — приемник спирта; 17 — насосы; 18 — реактор; 19 — мерник пероксида; 20 — сушилка

Технологический процесс складывается из следующих основных операций: 1) растворения сульфатного мыла в равном количестве 70%-ного этилового спирта при 60°C; 2) декантации раствора с осадка; 3) кристаллизации фитостерина при охлаждении раствора до 13—15°C; 4) отфильтровывания фитостерина-сырца и отжима его в прессе; 5) перекристаллизации, отфильтровывания, отжима и сушки товарного фитостерина; 6) отгонки спирта от мыльных растворов и сбора облагороженного мыла. Выход товарного фитостерина составляет 10—15 кг из 1 т сырого сульфатного мыла. Расход спирта, соответствующий его безвозвратным потерям, составляет около 10 кг на 1 кг фитостерина.

Исходным продуктом для получения фитостерина может служить также пек от разгонки таллового масла, если он не подвергался воздействию слишком высоких температур (не выше 270°C), В. Д. Худовеков [19, с. 74] предложил извлекать фитостерин из пека с одновременным получением креолина. Для этого пек омыляют 10%-ным NaOH и из омыленных продуктов растворителем, не смешивающимся с водой, экстрагируют нейтральные вещества. Экстракт промывают водой и остаток перекристаллизовывают из спирта с выделением фитостерина. Для получения креолина к щелочному раствору пека добавляют при нагревании необходимое количество древесно-смоляных сухоперегонных масел. Выход фитостерина составляет 8—9% от массы пека. В способе Карельского филиала АН СССР [16] нейтральные вещества извлекаются из щелочного раствора пека путем трех-четырёх экстракций бензином, а для перекристаллизации фитостерина используется метанол гидролизного производства. В получаемом продукте содержится 44% β -ситостерина и 56% алифатических спиртов и других стерinov.

В лаборатории органической химии ЛТА им. С. М. Кирова В. Б. Некрасова и В. Е. Ковалев [11] разработали способ получения фитостерина из таллового пека путем омыления пека метанольным раствором KOH в автоклаве при температуре 120—135°C и давлении 1,2—1,5 МПа в течение 5 ч с последующей экстракцией стеринового концентрата бензолом. Выход фитостерина-сырца при этом составляет около 5% от массы пека. Фитостерин-сырец, полученный из сульфатного мыла или из таллового пека, подвергается очистке путем перекристаллизации из бензинового раствора. Растворение ведут при 8—100°C в течение 1 ч. Бензиновый раствор фитостерина подается в отгонный куб и бензин отгоняется глухим паром. Очищенный фитостерин имеет белый цвет с легким кремовым оттенком; содержание в нем β -ситостерина составляет не менее 85%, летучих веществ не более 5%, твердых мыл не более 1%. Выход очищенного фитостерина равен примерно 85% от содержания стерinov в фитостерине-сырце.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ И РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богомолов Б. Д., Соколова А. А. Улучшение способов улавливания сульфатного скипидара и сульфана//Бумажная промышленность, 1950.—Т. 25.— № 6.—С. 16—19.
2. Богомолов Б. Д., Соколова А. А. Получение и свойства сульфана//Бумажная промышленность, 1953.—Т. 28.— № 4.—С. 16—20.
3. Богомолов Б. Д., Горбунова О. Ф.—Цимол—ценный продукт сульфит-

- но-целлюлозного производства//Бумажная промышленность, 1960. — Т. 35. — № 9. — С. 9—11.
4. *Ведерников В. Г.* Новый вид клея для бумажного производства//Бумажная промышленность, 1957. — Т. 32. — № 1. — С. 25—26.
5. *А. Н. Головин, А. Н. Трофимов, Т. А. Узлов и др.* Лесохимические продукты сульфатцеллюлозного производства. — М., 1988. — 288 с.
6. *Ефимов И. И., Прохоров А. В., Матюшкина А. П.* Производственная очистка сульфатного скипидара//Бумажная промышленность, 1954. — Т. 29. — № 6. — С. 23—25.
7. *Ефимов И. И., Матюшкина А. П., Прохоров А. В.* Новый способ очистки сульфатного скипидара//Бумажная промышленность, 1956. — Т. 31. — № 6. — С. 22—23.
8. *Ковалев В. Е., Некрасова В. Б.* Нейтральные вещества сульфатного мыла//Лесохимия и подсочка: Обзор. информ. — М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1982. — С. 45.
9. *Малевская С. С., Алексеева Е. В., Ситникова Н. А.* Сульфитное масло и пути его использования//Бумажная промышленность, 1954 — Т. 26. — № 3. — С. 28—29.
10. *Медников Ф. А.* Этиленгликолевый эфир из сульфатного мыла//Материалы ЦНИИБ. — 1948. — Вып. 37. — С. 361—366.
11. *Некрасова В. Б., Ковалев В. Е.* Фитостерин сульфатного мыла//Лесохимия и подсочка: Обзор. информ. Вып. 2. — М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1980. — С. 48.
12. *Непенин Ю. Н.* Технология целлюлозы. Т. 2: Производство сульфатной целлюлозы. — М.: Гослесбумиздат, 1963. — 936 с.
13. *Переработка сульфатного и сульфитного щелоков*/Под ред. Б. Д. Богомолова, С. А. Сапотницкого. — М.: Лесная промышленность, 1989. — 360 с.
14. *Солодкий Ф. Т.* Фитостерин сульфатного мыла//Бумажная промышленность, 1946. — Т. 21. — № 1—2. — С. 32—36.
15. *Соснин А. Е.* Совершенствование технологии улавливания сульфатного скипидара на установках Камюр//Лесохимия и подсочка: Обзор. информация. Вып. 2. — М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1978. — С. 11—17.
16. *Стерины из таллового пека*/А. П. Матюшкина, В. Н. Петронио, Н. Ф. Комшилов и др.//Бумажная промышленность, 1958. — Т. 33. — № 11. — С. 19—21.
17. *Технология целлюлозы: В 3 т.*/Под ред. Ю. Н. Непенина. — 2-е изд., перераб. Т. 1: Производство сульфитной целлюлозы/Н. Н. Непенин. — М.: Лесная промышленность, 1976. — 624 с.
18. *Трофимов А. Н., Голованов В. Н., Зотова Л. В.* О выборе схемы ректификации таллового масла//Гидролизная и лесохимическая промышленность, 1983. — № 1. — С. 8—10.
19. *Удодовиков В. Д.* Сульфатное мыло и талловое масло (получение и переработка). — М.—Л.: Гослесбумиздат, 1952. — 88 с.
20. *Alen R., Sjöström E.* Isolation of hydroxyacids from pine kraft black liquor. Part 2: Purification by distillation//Papperi ja Puu. — 1980. — Vol. 62. — № 8. — P. 469—471.
21. *Gasche U.* Die Verwertung der chemischem Abfall der Zellstoffindustrie//Cellulose Chemistry and Technology. — 1982. — Vol. 16. — № 5. — P. 547—559.
22. *Hägglund E.* Natronzellstoff. — Berlin: Elsner, 1926. — 360 s.
23. *Knoer P.* A new approach to tall oil and distillation//Southern Pulp and Paper Manufacture. — 1975. — Vol. 38. — № 9. — P. 18—20.

Глава 6

ПРОИЗВОДСТВО ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ СОЛОМЫ И ТРОСТНИКА

6.1. ХАРАКТЕРИСТИКА СОЛОМЫ И ТРОСТНИКА КАК СЫРЬЯ ДЛЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА

6.1.1. Анатомическое строение и химический состав соломы и тростника

Наряду с древесиной хвойных и лиственных пород важным источником сырья для производства целлюлозы служат **недревесные** однолетние растения — в первую очередь **солома хлебных злаков** и **тростник**, которые перерабатываются преимущественно щелочными способами варки.

Соломенно-целлюлозное производство получило развитие в малолесистых и безлесных странах, таких, как Голландия, Италия, Франция, Англия, Венгрия в Европе, Китай, Япония, Индия в Азии и др. Значительное количество соломенной целлюлозы вырабатывается в южноамериканских странах. В Советском Союзе до Великой Отечественной войны работали три небольших соломенно-целлюлозных завода, но в настоящее время производство соломенной целлюлозы прекращено.

Производство целлюлозы и полуцеллюлозы из тростника существует довольно давно в Китайской Народной Республике. В 1950—1960-х годах первые предприятия, перерабатывающие тростник, появились в Италии, Румынии и Советском Союзе. В Румынии эксплуатируется крупный сульфатцеллюлозный завод в г. Брэиле, вырабатывающий из тростника вискозную гидролизную целлюлозу. В СССР в 1960-х годах были построены четыре сульфатцеллюлозных завода, которые должны были работать на тростнике, но из-за затруднений с заготовкой сырья фактически использует тростник лишь Астраханский ЦКК.

По своей качественной характеристике солома и тростник как волокнистое сырье для целлюлозного производства значительно уступают древесине [20, с. 728]. Стебель соломы хлебных злаков представляет собой тонкостенную полую трубку диаметром 3—4 мм у основания и длиной от 0,6—1,1 м (у овса, ячменя) до 1,2—2 м (у ржи, пшеницы), заканчивающуюся колосом. Механическую прочность стеблю придают утолщения или узлы, внутри которых заключены поперечные перегородки, разделяющие стебель на ряд сочленений или междоузлий. Узлы служат основанием для узких листьев, окружающих трубку стебля снаружи. Ниже приведено примерное массовое соотношение, % от общей массы, между основными анатомическими элементами ржаной и пшеничной соломы (в числителе — ржаная солома, в знаменателе — пшеничная).

Колос (пустой)	14,1/7,5
Стебель	65,4/65,9
Узлы (коленца)	7,1/6,6
Листья	13,4/20,0
Итого	100,0/100,0

Толщина стенки стеблевой трубки составляет 0,2—0,3 мм. На рис. 193 в 100-кратном увеличении показан поперечный разрез стенки стебля ржаной соломы. Снаружи стебель защищен слоем покровной ткани, или эпидермиса 1, состоящим из мертвых плоских чешуйчатых клеток с зубчатыми краями, которыми они сцепляются друг с другом. Под эпидермисом расположен слой ситовидной ткани 2 с большим количеством вкрапленных лубяных волоконцев. Следующий, наиболее толстый, слой занимает паренхимная ткань 3 и самый внутренний, тонкий слой 4 представляет собой остатки сердцевинной трубки, состоящей также из паренхимных клеток. В слое ситовидной ткани имеются полости 5 с остатками живой плазмы, а в слое паренхимной ткани заключены сосудисто-волокнистые пучки 6, состоящие из спиральных и коль-

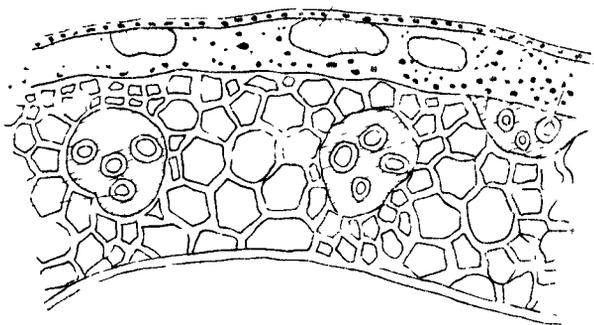


Рис 193. Поперечный разрез стенки стебля ржаной соломы ($\times 100$)

цевых сосудов 7, окруженных лубяными и прозенхимными волокнами. Часть этих волокон, расположенных ближе к периферии стебля, представляет собой мягкий луб (флоэму), остальные волокна — одревесневшую ткань (ксилену).

На рис. 194 изображены в 100-кратном увеличении отдельные клетки, из которых состоит стебель соломы, а в табл. 53 указаны их размеры и характеристика [14].

Наиболее ценными для целлюлозного производства являются лубяные волокна, напоминающие по своей форме и размерам либриформные волокна листовенной древесины. Средняя длина лубяных волокон соломы составляет 1—1,5 мм, среднее отношение длины к ширине 50 — 100 : 1.

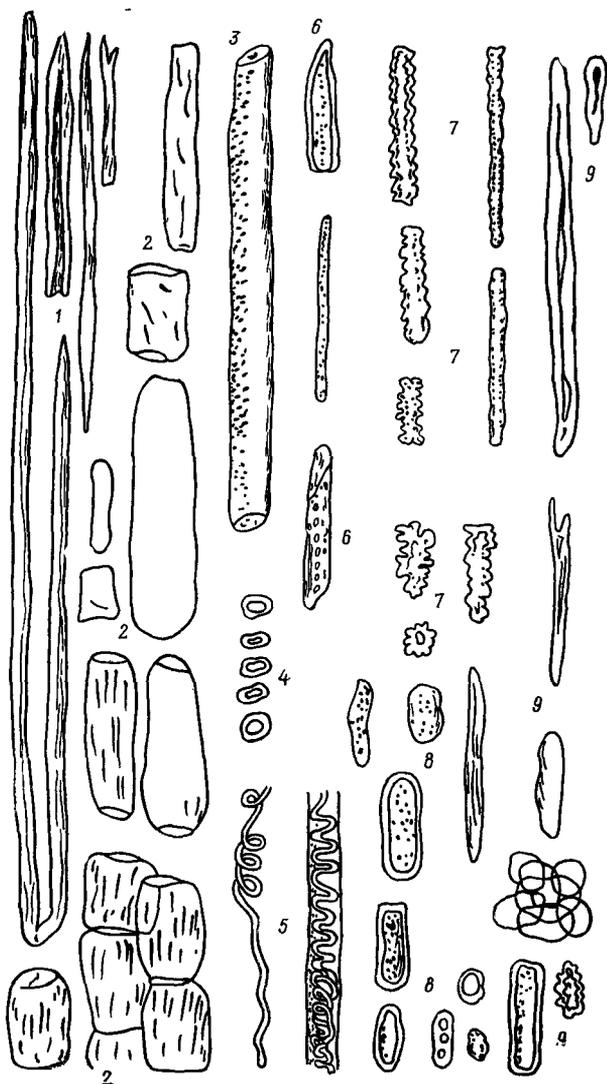


Рис. 194. Клетки соломы ($\times 100$):

1 — лубяные волокна; 2 — паренхимные клетки; 3 — сетчатые сосуды; 4 — кольцевые сосуды; 5 — спиральные сосуды; 6 — одревесневшие прозенхимные клетки, 7 — клетки эпидермиса; 8 — паренхимные клетки колоса; 9 — клетки узлов стебля

Тростник по своему анатомическому строению очень близок к соломе хлебных злаков. Тростник представляет собой однолетнее растение, широко распространенное по дельтам южных рек. Корневая система обеспечивает его ежегодное возобновление. В европейской части СССР распространен преимущественно трост-

Клетки соломы	Длина, мм	Ширина, мм	Характеристика
Лубяные волокна . . .	0,45—1,9	0,01—0,025	Острые концы, узкий канал
Паренхимные клетки .	0,06—0,3	0,02—0,08	Тонкостенные
Сетчатые сосуды . . .	До 0,6	До 0,05	Открыты по концам
Кольцевые и спиральные сосуды	0,015—0,135	До 0,005	Легко распадаются
Одревесневшие прозенхимные клетки	0,15—0,2	0,025—0,035	Положи на клетки сердцевидных лучей древесины
Клетки эпидермиса . .	0,075—0,3	0,01—0,02	Имеют зазубренные края

ник обыкновенный (*Phragmites communis trinuis*), в Средней Азии встречается тростник *Arundo donax* и *Erianthus purpuraginus Andii*.

Высота стеблей тростника достигает 5 м, но наиболее часто составляет от 2 до 3,5 м. Основные структурные элементы тростника те же, что у соломы: стебель, метелка (колос), узлы, листья и рубашки. Рубашки, или влагалища, охватывают основания листьев. Массовое соотношение между отдельными структурными элементами изменяется в зависимости от времени года [6]. Сумма малоценных частей тростника (метелки, листья, рубашки) составляет: в мае 62%, в ноябре 35%, в январе 20%, в марте 7%. Поэтому наилучшее время заготовки — зимние месяцы. Наибольшая толщина стеблей в комлевой части составляет 15—20 мм. Толщина стенок стебля при высоте 1,5—2 м равна от 0,2 (вверху) до 0,65 мм (внизу), при высоте 4—5 м — от 1,1 до 1,8 мм. Микроскопическое строение стенки стебля совершенно такое же, как у соломы. Одинаковы также типы и размеры клеток, но максимальная длина лубяных волокон может доходить до 3—3,5 мм.

По химическому составу солома и тростник стоят довольно близко к листовенной древесине. В табл. 54 приведены данные различных авторов [7; 12; 21; 33, с. 55] о составе соломы и тростника (% от абсолютно сухого материала).

Содержание лигнина в соломе и тростнике (23—25%) несколько больше, чем в древесине листовенных пород, но меньше, чем в древесине хвойных пород. А. М. Палеев [12] обнаружил, что содержание лигнина и метоксилов в междоузлиях соломы с ростом постепенно увеличивается. Максимум наблюдается в период молочной спелости зерна, а в период полной спелости происходит

частичное «раздревеснение» стебля за счет одревеснения колоса. У тростника максимальное содержание лигнина (24—25%), как отмечают Симеонеску и Розмарин [33, с. 59], наблюдается в июне—июле, а к концу лета так же как у соломы, происходит «раздревеснение» стебля и содержание лигнина уменьшается до 22—23%.

Строение лигнина соломы близко к лигнину лиственной древесины: кроме пирокатехиновых, в нем содержатся пирогаллоловые остатки. Однако при окислении нитробензолом лигнин соломы даст меньший выход сирингина [20, с. 733], что является признаком меньшего одревеснения. Кроме того, лигнин соломы менее полимеризован и, возможно, менее прочно связан с углеводными

Т а б л и ц а 54

Компонент	Ржаная солома (Л. П. Жеребов)	Пшеничная солома (В. Г. Парнасюк)	Рисовая солома (В. М. Никитин)	Херсонский тростник (Ф. Ф. Дербенцев)	Румынский тростник (К. Симеонеску)
Целлюлоза	40,42	34,82	51,4	42,51	50,90
Лигнин	22,92	24,48	23,0	23,88	22,90
Метоксилы	4,30	3,89	—	—	—
Пентозаны	28,78	18,98	20,5	28,09	26,60
Гексозаны	2,34	2,57	Следы	—	—
Уроновые кислоты	—	4,79	6,6	—	4,32
Легкогидролизуемые гемипеллюлозы	13,65	—	14,3	—	28,00
Водный экстракт	—	2,43	9,5	6,96	2,20
Смолы, жиры и воски	2,62	3,71	1,5	1,17	2,50
Зола	3,18	5,51	14,0	5,63	2,81

компонентами, чем лигнин древесины; в результате он обладает значительно большей реакционной способностью и легче поддается действию делигнифицирующих реагентов. Например, можно выделить лигнин из озимой соломы ржи путем длительной обработки на холоду 1,5%-ным водным или 2%-ным спиртовым раствором NaOH. Полученные препараты лигнина содержат 62,5% С и 5,6% Н; содержание метоксильных групп в среднем составляет 15,2%.

Лигнин тростника по своей природе стоит ближе к лигнину древесины лиственных пород, чем лигнин соломы [33, с. 213], что доказывается выходом ароматических альдегидов при окислении нитробензолом. В лигнине Браунса, полученном из тростника, содержится [33, с. 205] 20,3% CH_3O , 11,5% общих гидроксильных, 3,4% фенольных и 3,4% карбонильных групп; карбоксилы не обнаружены. Содержание пентозанов в соломе и тростнике до-

стигает тех же значений, что и в лиственной древесине. По Л. П. Жеребову [12], около 40% общего количества пентозанов в соломе ржи являются трудно гидролизуемыми и прочно связаны с целлюлозой в единый комплекс. Гексозанов в соломе содержится относительно немного, но имеется довольно значительное количество полиуроновых кислот, легко растворяющихся при щелочной варке.

В тростнике [33, с. 225] углеводная часть составляет 72—75%, из них 40—43% приходится на долю целлюлозы, 21—22% на пентозаны и по 5—6% на полиурониды и гексозаны. Содержание легкогидролизуемых гемицеллюлоз по мере созревания тростника уменьшается с 30 до 15—20%, а содержание трудногидролизуемых полисахаридов, соответственно, увеличивается. В составе легкогидролизуемых углеводов основную часть составляют пентозаны (80—82%), а в составе пентозанов соотношение ксилан — арабан близко к 10 : 1.

Содержание экстрактивных веществ в соломе и тростнике примерно такое же, как в древесине лиственных пород. Отличительной особенностью соломы и тростника является высокая зольность, доходящая до 7—8% у обычных видов соломы и тростника и до 18% у рисовой соломы. Зола сосредоточивается главным образом в узлах, листьях и рубашках, причем в составе золы превалирует оксид кремния (до 60% от общего количества золы у соломы и до 80% у тростника). Ф. Ф. Дербенцев [7] произвел анализ химического состава различных структурных элементов тростника. В стебле (междоузлиях) установлено значительно большее содержание целлюлозы (47—48%), чем в рубашках (32—33%), листьях (29%) и метелках (24—26%); напротив, содержание экстрактивных и особенно растворимых в щелочи веществ в стеблях меньше.

6.1.2. Свойства соломенной и тростниковой целлюлозы и область ее применения

Техническая целлюлоза, получаемая после щелочной варки соломы или тростника, весьма неоднородна по своему морфологическому составу. Наряду с относительно длинными лубяными волокнами в соломенной и тростниковой целлюлозе содержится большое количество мелких паренхимных клеток, обрывков сосудов, чешуек эпидермы и коротких склеренхимных клеток из узлов. Большое содержание мелочи в соломенной целлюлозе обуславливает плохую водоотдачу массы, т. е. повышенную жирность. По данным Н. А. Розенбергера [25], в соломенной целлюлозе после варки содержится 33% мелочи и естественная степень помола ее составляет 16—25°ШР. Наличие мелкого волокна способствует созданию более плотного и сомкнутого бумажного листа, но вызывает большие потери при очистке и затрудняет промывку целлюлозы.

Соломенная и тростниковая целлюлоза отличается от древесной хвойной меньшим содержанием альфа-целлюлозы (80—85%), значительно большим содержанием пентозанов (25—30%) и высокой зольностью (1,5—3%). Отбеливается соломенная целлюлоза значительно легче, чем хвойная сульфатная, и несколько легче, чем натронная лиственная. Двухступенчатая гипохлоритная отбелка до высокой белизны вызывает ухудшение прочностных свойств (в особенности сопротивления излому), но трехступенчатая отбелка по схеме X—Щ—Г дает хорошие результаты.

Волокна соломенной и тростниковой целлюлозы весьма гибки и эластичны и легко поддаются размолу, чему способствует высокое содержание пентозанов. При жирном помоле получается плотный и звонкий лист бумаги с хорошим просветом. Такая бумага хорошо воспринимает лоск при отделке. Неприятным свойством соломенной целлюлозы является чувствительность к сушке на цилиндрах: соломенная целлюлоза легко желтеет, а при пересушке делается слабой и ломкой [4, с. 115]. Поэтому предпочтительнее передавать ее на бумажные фабрики в жидком виде.

Показатели механической прочности сульфатной соломенной целлюлозы, за исключением сопротивления надрыву, приближаются к показателям еловой сульфитной целлюлозы и несколько превосходят механические показатели натронной лиственной целлюлозы. Относительно низкое сопротивление надрыву обусловлено малой длиной волокна, однако волокна соломы меньше укорачиваются при размоле и поэтому сопротивление надрыву мало снижается в процессе бумажного производства. Небеленая соломенная целлюлоза применяется в композиции с древесной целлюлозой для выработки картона высших сортов и некоторых небеленых бумаг. Из 100%-ной небеленой соломенной целлюлозы получается хороший подпергамент.

Основное количество соломенной целлюлозы потребляется в беленом виде для производства писчей и печатной бумаги средних и высоких сортов. Обычно применяют композицию из 65—75% соломенной и 25—35% сульфитной целлюлозы. С. Н. Иванов [13, с. 35] отмечает, что соломенную и тростниковую беленую целлюлозу можно применять в композиции с древесной целлюлозой для выработки многих видов бумаги: писчей, для печати, офсетной, рисовальной, машинописной, а также белого картона высоких сортов. Добавление в композицию соломенной или тростниковой целлюлозы улучшает структуру и просвет бумаги, повышает сомкнутость листа и гладкость поверхности, снижает воздухопроницаемость и несколько увеличивает плотность листа. Особенно пригодна соломенная и тростниковая целлюлоза для производства жиронепроницаемых видов бумаги.

Для химической переработки соломенная целлюлоза непригодна вследствие высокого содержания пентозанов и золы. Однако предгидролиз перед сульфатной или натронной варкой существенно изменяет свойства соломенной целлюлозы и позволяет получать вискозную облагороженную целлюлозу с содержанием 94% альфа-целлюлозы и 4—5% пентозанов [2]. Все сказанное о свойствах соломенной целлюлозы может быть отнесено и к целлюлозе из тростника [8].

На румынском сульфатцеллюлозном заводе в г. Брэила получают из тростника вискозную целлюлозу для шелка и штапеля, содержащую 92—93% альфа-целлюлозы, путем варки с водно-паровым предгидролизом. Недостатком ее является высокая зольность

6.2. ПОДГОТОВКА СЕЧКИ

6.2.1. Заготовка и транспорт соломы и тростника

Из всех видов хлебных злаков наиболее желательной для целлюлозного производства признается ржаная озимая солома, так как она имеет наиболее длинные стебли и бывает обычно меньше засорена сорными травами. На втором месте по качеству стоит пшеничная озимая солома, а на последнем — солома овса и ячменя.

Ниже указана средняя урожайность соломы различных хлебных злаков для голландских условий [32] (в числителе — т/га, в знаменателе — т/т зерна).

Ржаная озимая	4,8/1,6
Пшеничная озимая	4,3/1,1
Пшеничная яровая	4,5/1,4
Ячменная озимая	3,5/1,0
Ячменная яровая	2,7/0,7
Овсяная	3,9/1,2

Урожайность тростника значительно больше, чем соломы, но на различных участках сильно колеблется, примерно от 5 до 25 т с 1 га площади, занимаемой тростниковыми зарослями.

Заготовка тростника представляет собой сложную проблему, не нашедшую однозначного решения. В Румынии при освоении тростниковых зарослей в дельте Дуная было испытано большое количество различных машин для механизированной уборки тростника. Хорошие результаты были получены при работе вертикально-уборочной машины типа «Сейга-Дунай-3», навешиваемой на гусеничный трактор КДС, обладающий плавучестью и проходимостью по болотистой местности. Агрегат имеет среднюю скорость 4 км/ч и за 8 ч убирает тростник с площади 3—4 га.

Отечественным машиностроением создана навесная косилка

КТН-2 на самоходном шасси. Широкие гусеницы и легкость конструкции способствуют уменьшению давления на грунт (оно не превышает 100 кг/м^2) и позволяют машине успешно передвигаться в условиях плавней. Косилка срезает тростник и вяжет его в снопы по 8—10 кг. Снопы передаются на следующую за косилкой самоходную гусеничную транспортную машину ТСТ-2 с опрокидывающимся кузовом. К транспортной машине прицепляются легкие сани грузоподъемностью 1,5 т. Во время испытаний косилка КТН-2 показала производительность 0,5 га за 1 ч чистого времени, которое составляло около 60% от общей продолжительности работы. Косилка была передана для серийного выпуска, однако эксплуатация этой машины, так же как и позднее сконструированных косилок типа КТС-2 и КМК-2 [26, с. 107], показала, что корневая система тростника при первичной заготовке повреждается настолько, что возобновление зарослей на следующий год не обеспечивается. Отсутствие легких конструкций заготовительных машин явилось главной причиной, из-за которой построенные в 1960-х годах в южных районах нашей страны сульфатцеллюлозные заводы вынуждены были отказаться от переработки тростника.

Транспортабельность соломы и тростника чрезвычайно низка: масса 1 м^3 соломы и тростника при свободной насыпке составляет 40—50 кг, в снопах 60—70 кг. Поэтому перевозка в виде снопов обходится дорого. Для повышения транспортабельности солому и тростник подвергают прессованию в кипы на месте заготовки. При прессовании в обычных сельскохозяйственных прессах размеры кип составляют $0,85 \times 0,36 \times 0,45 \text{ м}$, объемная масса их около 125 кг/м^3 . Лучшую степень запрессовки обеспечивают механизированные прессы с приводом от дизельного или электрического двигателя. Такой пресс в зависимости от количества прессовых камер выдает за смену до 1200 кип, что соответствует производительности до 25 т соломы или тростника. Размер кип $1 \times 0,5 \times 0,35 \text{ м}$, объемная масса 180—200 кг/м^3 .

Солома или тростник с места заготовки к целлюлозному заводу доставляется автомобильным или железнодорожным транспортом. Водный транспорт в баржах используется для тростника в случае, если заготовки ведутся по берегам судоходных рек. При погрузке соломы или тростника в снопах в четырехосный железнодорожный вагон удается поместить всего 3,5—4 т, что соответствует использованию грузоподъемности не более чем на 10%. Прессованной соломы или тростника в такой вагон помещается 15—20 т и грузоподъемность используется на 30—40%. Для перевозки лучше использовать открытые платформы, так как на них можно грузить кипы в 9—10 рядов. Стоимость доставки по железной дороге меньше, чем автомобильным транспортом.

6.2.2. Хранение соломы и тростника на складе

Ввиду сезонности заготовки соломы (летом) и тростника (зимой) необходима организация при целлюлозном заводе склада, рассчитанного на 8—9 месячный запас. Кроме того, в местах заготовок обычно организуются промежуточные склады относительно небольшой вместимости.

Солома и тростник весьма склонны к загниванию, поэтому влажность материала при хранении на складе не должна превышать 15%. Среди других требований, предъявляемых в особенности к соломе, надо отметить отсутствие сорняков. Сорные травы провариваются не полностью и засоряют массу. К числу подобных сорняков относятся, например, василек и вьюнок.

Для хранения соломы и тростника применяются большей частью открытые склады. Сноповая солома хранится в ометах или скирдах. Грунт под ометом застилают хворостом или устраивают специальный дощатый помост. Сверху омет прикрывают соломенной крышей из той же сноповой соломы или защищают от снега и дождя брезентом или полиэтиленовой пленкой. Прессованную солому или тростник укладывают в большие скирды прямоугольной формы. Обычно на высоту 4—5 м кипы укладывают ровно, а затем их кладут уступами, пока скирда не замкнется верхним коньком. По уступам настилают двускатную крышу из снопов или прикрывают скирду брезентом. Разборку скирды всегда начинают сверху. Основание под скирду делают асфальтовым или дощатым, укладывая его на специальной песчаной насыпи. Скирды укладывают высотой 8—10 м, с интервалами шириной не менее 15—20 м. Ширина скирды в основании составляет 18—20 м, длина 40—50 м. Вместимость такой скирды 2000—3000 т прессованной соломы или тростника.

Укладка кип в скирды и разборка скирд обязательно механизуются. Из специальных механизмов можно упомянуть стапелер, или передвижной наклонный конвейер легкой конструкции. Угол наклона можно менять с помощью системы рычагов от руки. Передвигается стапелер на трех колесах. Используются также автопогрузчики и поворотные краны различных конструкций на гусеничном или шинном ходу. На одном из отечественных комбинатов для механизации склада тростника применены башенные краны типа БКСМ.

Хранение соломы и тростника на открытых складах неизбежно связано с потерями (от 2 до 10%), главным образом вследствие загнивания. В американской практике [34, с. 542] для предохранения соломы от гниения применяют пропитку бурой. Под действием дождевой воды буро постепенно растворяется и пропитывает всю скирду. Многие иностранные соломенно-целлюлозные заводы хранят солому в закрытых складах — сараях легкой деревянной конструкции, устраиваемых на столбах, с крышей из листового железа. Обычно вместимость склада составляет до

3000 т соломы в кипах. Пролет деревянных форм доходит до 35 м, высота сараев до конька крыши от 12 до 20 м [20, с. 740]. При хранении в закрытых складах потери соломы уменьшаются до 0,5—1%.

Вследствие пожарной опасности, которую представляют собой склады соломы и тростника, их располагают на расстоянии не менее 200 м от завода. Склады должны быть хорошо оборудованы средствами пожаротушения — гидрантами, дренчерами, огнетушителями и т. п. Со склада на производство солому и тростник подают автомашинами, узкоколейкой или трактором с прицепами. На некоторых предприятиях применяют пневматический транспорт. В этом случае на складе необходимо производить распаковку и разрыхление кип или развязывание снопов. Пневмотранспорт хорошо работает на сухой соломе, т. е. в случае хранения в закрытых складах. Наиболее удачным решением является расположение отдела подготовки сечки на территории склада. В этом случае подача со склада значительно упрощается и измельченная сечка легко транспортируется в варочный отдел пневматически.

6.2.3. Резка и сухая очистка сечки

Варка нерезаной соломы практикуется лишь при выработке соломенной полумассы. Для варки целлюлозы солома или тростник должны быть превращены в сечку длиной 20—40 мм для соломы и 15—25 мм для тростника. Мелкая сечка плотнее укладывается в котле и равномернее проваривается. Для получения сечки служат соломорезки или тростникорезки. Принцип устройства всех соломорезок одинаков. Подаваемая конвейером солома или тростник проталкивается в питательный мундштук, выходя из которого попадает под вращающийся нож; контрнож устанавливается на уровне нижней кромки мундштука. Различают две основные конструкции соломорезок: барабанные и дисковые.

У барабанной соломорезки ножи насажены в прорезях цилиндрической поверхности полого вращающегося барабана. Барабанные соломорезки имеют от 10 до 16 прямых ножей, ширину барабана 600—750 мм, частота вращения барабана составляет 250—300 мин⁻¹. Подача сноповой или прессованной соломы производится ленточным конвейером слоем толщиной 120—150 мм со скоростью 16—20 м/мин. При этих условиях производительность барабанных соломорезок составляет 15—20 т/ч сечки. На таких машинах с успехом измельчается тростник, имеющий более толстые и твердые стебли, чем солома.

Рабочей частью дисковой соломорезки (рис. 195) является диск, или, вернее, крестовина с ободом, на которой в радиальном направлении закреплены от четырех до шести серповидно изогнутых ножей. Кипу соломы или тростника, освобожденную от упаковочной проволоки, загружают на пластинчатый подающий стол,

движущийся толчками. При подходе к мундштуку вступает в действие верхний мундштучный цепной пресс, перед которым установлен разрыхлительный валик. Слой соломы, зажатый между верхней и нижней цепями, автоматически подается в мундштук и проталкивается под режущие ножи. Дисковые ножи точат через каждый час, а контрнож — 1 или 2 раза в смену. Через 2—3 дня ра-

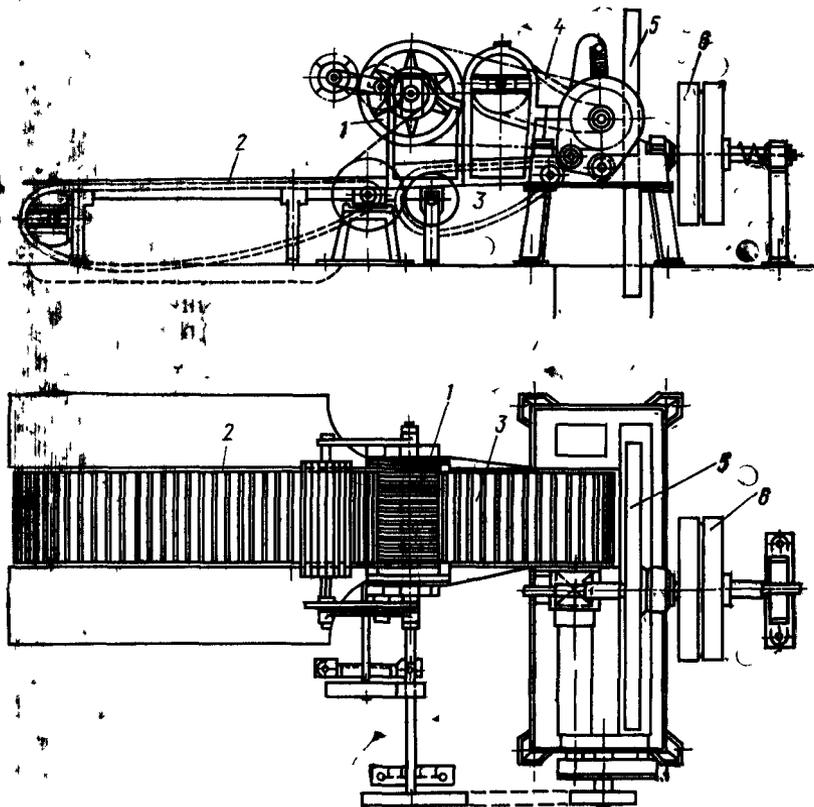


Рис 195 Устройство дисковой соломорезки

1 — разрыхлитель 2, 3, 4 — пластинчатые конвейеры, 5 — ножевой диск, 6 — привод

боты меняют весь комплект ножей и передают их для переточки на специальные станки. Ножи изготавливаются из марганцовистой стали, обычно из двух прочно сваренных между собою пластин, подвергнутых закалке. Диск соломорезки может не иметь наружного обода, если ножевая крестовина выполнена достаточно прочной.

Ниже приведена техническая характеристика некоторых конструкций барабанных и дисковых соломорезок [26, с. 110].

Тип машины	Дисковые		Барабанные	
	АЗТ-01	„Грумбач Н450“	АЗИ-02	„Ниблад“
Марка соломорезки				
Диаметр диска (барабана), мм	2050	2040	800	800
Число режущих ножей	6	6	4	5
Частота вращения диска (барабана), мин ⁻¹	300	275	580	585
Ширина реза, мм	650	650	650	650
Мощность привода, кВт	100	6,5	125	125
Производительность, т/ч	8	8	15	14

Полученная после резки соломенная или тростниковая сечка подвергается очистке для освобождения от пыли, песка, мякины, зерна, обрезки проволоки, узлов (коленец), сорняков и длинных неперерезанных кусков стеблей. Следует заметить, что производственная практика не выработала стандартной схемы сухой очистки сечки и все варианты схем имеют те или иные недостатки [25]. Практически нерешенным остается вопрос о сортировании сечки по размерам. При резке прессованной соломы или тростника выход сечки нормальных размеров редко превышает 50%. Крупная сечка имеет значительно меньшую насыпную массу. Например, при одном из анализов соломенной сечки были получены следующие цифры [20, с. 745]:

Длина сечки, мм	10	30	50	100
Насыпная масса, кг/м ³	73	52	31	20

Количество пыли особенно велико при переработке пересушенной соломы (или тростника), когда оно может составлять до 5% и более от массы сечки. Отпыловка сечки в процессе сухой очистки совершенно обязательна. Коленца и сорняки представляют собой очень нежелательные примеси в сечке, так как они плохо провариваются даже при щелочной варке. Однако полное отделение сорных трав при сухой очистке не обеспечивается.

На рис. 196 показан пример сечкоподготовительной установки производительностью 10 т/ч сечки. Очистка складывается из следующих операций: отпыловки — отделения проволоки — отделения мякины и половы — отделения коленец и зерна — окончательной отпыловки. Для предварительной отпыловки сечка после соломорезки подается в циклон, установленный на крыше здания. Обрезки проволоки улавливает магнитный вал. Перед поступлением на вал сечка проходит через разрыхлитель, устроенный по типу дезинтегратора с прямыми билами. Предварительное сортирование производится в коническом просевном барабане диаметром 1150/2500 и длиной 8,5 м. Барабан отбегнут плетеной сеткой и вращается на роликах с частотой 8 мин⁻¹. Снаружи просевной барабан заключен в закрытую камеру, из которой пыль отсасывается вентилятором в сборную пыльную камеру, установленную вне помещения.

Пыль смывают водяными sprысками в канализацию. Просеивной барабан хорошо работает на сухой сечке, отделяя мелкую мякину, но сырая сечка сортируется плохо и образует завалы. Далее производится отделение коленец, зерна и крупной сечки на соломотрясах. Соломотряс представляет собой наклонное плоское вибрирующее сито из перфорированного листового железа или плетенное из проволоки. Размеры соломотряса описываемой уста-

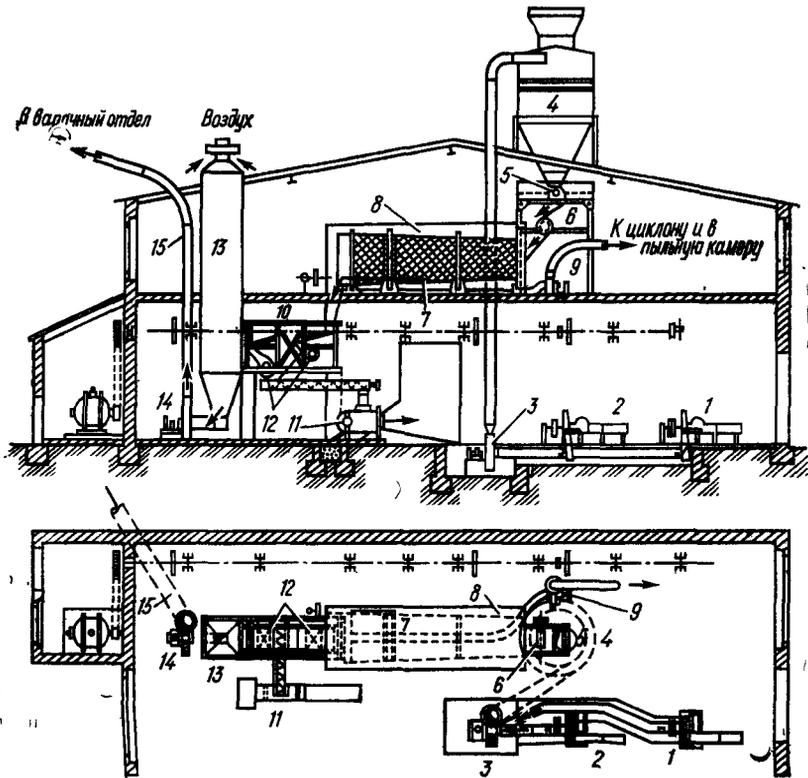


Рис. 196. Устройство сечкоподготовительного отдела (план и разрез):

1, 2 — соломорезки, 3, 9, 14 — вентиляторы; 4 — циклон; 5 — разрыхлитель; 6 — магнитный вал; 7 — просеивной барабан, 8 — пыльная камера (огибающая барабан); 10 — соломотряс; 11 — триер (веялка), 12 — ветрогоны, 13 — отпылительный циклон; 15 — сечкопровод в варочный отдел

новки: длина сита 4,5 м, ширина 2,5 м, частота колебаний 180 мин^{-1} . Обычный размер отверстий сит 3—4 мм. Лучше применять сита с отверстиями размером 2 мм, овальной формы. Зерно и мелкие узлы проваливаются сквозь отверстия сит, а сечка передается вентилятором в приемный отпыловочный циклон, откуда пневматически транспортируется в бункера варочного отдела или на промежуточный склад.

Для более успешного отделения коленец и крупной сечки применяют систему из двух последовательно установленных соломотрясов, причем сечка передается с одного сита на другое с помощью вентиляторов с короткими патрубками — ветрогенов. Давление воздуха регулируется таким образом, чтобы струя его уносила лишь нормальную сечку, а более тяжелые крупные куски и узлы падали вниз и попадали в бункер для отходов. Схема очистки, показанная на рис. 196, включает еще отделение зерна из отходов соломотряса с помощью триера (веялки).

При очистке сечки по описанной схеме потери на одном из заводов составляли, %: отходы просеивного барабана 5,4, отходы соломотряса 3,2, коленец и зерна 0,8, проволока 0,7, всего 10,1 от массы сечки. В отходах соломотряса содержалось около 30% годной сечки, в коленецах и отходах барабанной сортировки — до 20%. Это объяснялось увеличенным размером отверстий сит (4 мм). При нормальных ситах потери при сухой очистке колеблются в пределах 5—8%. Состав отсортированной соломенной сечки при работе по описанной схеме характеризуется примерно следующими цифрами, %: сечка длиной до 10 мм — 10—20, от 10 до 20 мм — 10—20, от 20 до 50 мм — 40—50, свыше 50 мм — 20—30.

Помимо описанной, многие заводы применяют более или менее упрощенные схемы сухой очистки, например, циклон — соломотряс — циклон, или циклон — соломотряс. На рис. 197 показана упрощенная схема очистки тростниковой сечки, которая обеспечивает отделение листьев, метелок, пыли и мелочи [26, с. 111]. Отпыливание производится в две ступени: сначала в двоярном отпылительном барабане, а затем — в вертикальном отпылителе, внутри которого установлены ветрогены, отдувающие из сечки листья и метелки. Пыль и мелочь, отделенные в отпылительных барабанах, передается вентилятором в другую пыльную камеру (на рисунке не показана), откуда смываются водой в сток. При подготовке тростниковой сечки целесообразной предварительной операцией надо считать отрезание метелок, которое удобнее всего можно осуществить на местах заготовки перед прессованием тростника в кипы. Для подачи сухой сечки в варочный отдел применяют главным образом пневматический транспорт. Скорость воздуха в трубопроводах должна составлять 20—25 м/с, а концентрация сечки 200—250 г/м³. Для успешной работы пневмотранспорта влажность сечки не должна превышать 15%. Тростниковая сечка может успешно транспортироваться ленточными наклонными конвейерами. Общий расход энергии на сухую очистку сечки (включая пневматический транспорт) колеблется в пределах 15—25 кВт·ч/т сечки.

Бункера, или закрома, для хранения готовой сечки располагаются или над котлами в помещении варочного отдела, или в отдельном здании промежуточного склада, откуда сечка по мере надобности передается вентилятором в загрузочные воронки котлов. При подаче сечки в закрома над котлами устанавливают приемный циклон-отпылитель с перфорированным кожухом, заклю-

ченный в пыльную камеру. Распределение сечки по закромам производит ленточный конвейер. Вместимость закромов рассчитывают примерно на суточный запас, исходя из насыпной массы сечки 50 кг/м^3 . Помещение соломоподготовительного отдела должно иметь хорошую вентиляцию, так как пыль соломы и тростника, содержащая много силикатов, очень вредна для здоровья. Обслуживающий персонал должен употреблять противогазы. При большой концентрации пыль взрывоопасна, поэтому электродвигатели должны быть закрытого типа.

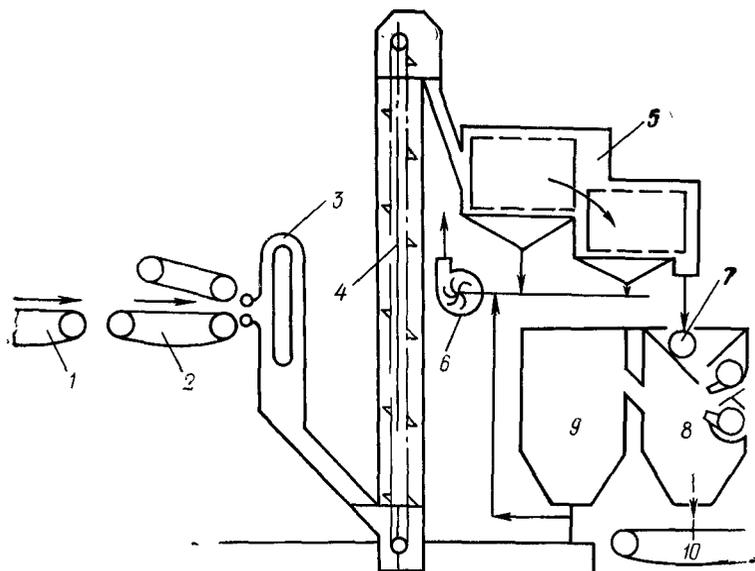


Рис. 197. Схема сухой очистки тростниковой сечки:

1, 2 — конвейеры; 3 — дисковая тростникорезка; 4 — элеватор; 5 — отпылительные барабаны; 6 — вентилятор для пыля и мякины; 7 — винтовой питатель; 8 — вертикальный отпылитель; 9 — пыльная камера, 10 — конвейер для сечки.

6.2.4. Мокрая очистка сечки

Неудовлетворительные результаты сухой очистки сечки, особенно в отношении удаления колосьев, сорных трав и крупной сечки, заставили искать новые способы очистки. Одним из таких способов является мокрая очистка сечки, пригодная для крупных предприятий.

На рис. 198 представлена схема мокрой очистки соломенной сечки на заводе по получению полуцеллюлозы для гофры в установке непрерывной варки. Сечка после соломорезок ленточным конвейером подается в гидроразбиватель, куда заливается оборотная вода, разбавляющая сечку до концентрации 3—4%. После легкого размола в гидроразбивателе суспензия насосом перекачивается в горизонтальный бассейн, напоминающий кратцерную ловушку.

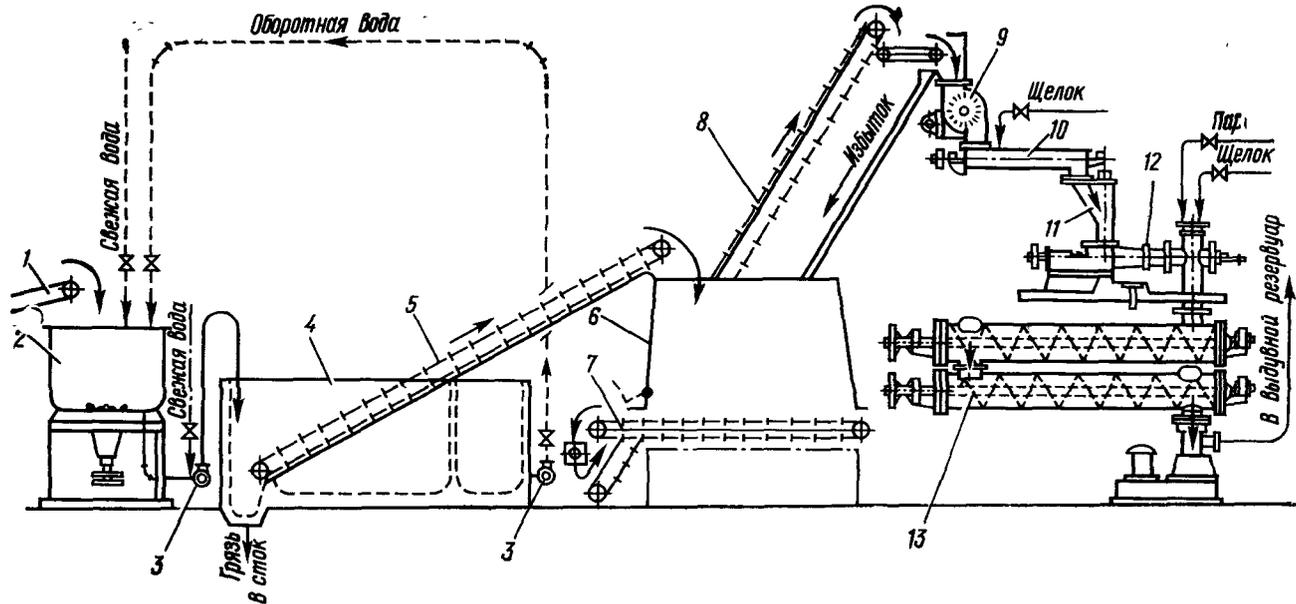


Рис. 198. Схема мокрой очистки соломенной сечки перед непрерывной варкой:

1 — ленточный конвейер; 2 — гидроразбиватель; 3 — насосы; 4 — осадительный бассейн; 5 — скребковый наклонный конвейер; 6 — бункер-аккумулятор; 7 — выгрузочное устройство; 8 — элеватор; 9 — ротационный расходомер; 10 — пропиточный винтовой конвейер; 11 — уплотнительный пресс; 12 — винтовой питатель; 13 — трубчатая варочная установка

В бассейне движется скребковый наклонный конвейер, который выносит сечку на поверхность, а отстоявшаяся грязь оседает на дно и уходит в сточный канал. В конце бассейна устроена перегородка, через которую переливается обратная вода, подаваемая насосом обратно в гидроразбиватель. Скребковый конвейер подает сечку, имеющую концентрацию 25—30% сухого вещества, в бункер-аккумулятор, снабженный подвижным дном. Из нижней части бункера мокрая сечка ковшовым элеватором и горизонтальным сетчатым конвейером через расходомер, пропиточный винтовой конвейер и уплотнительное приспособление подается к загрузочному винту-прессу непрерывного варочного аппарата. Вместимость аккумулятора при непрерывном способе варки должна быть достаточна на 6—8 ч работы, при периодической варке необходимо предусматривать запас на 12—16 ч. Объемная масса мокрой сечки составляет 120—140 кг/м³.

6.3. ЩЕЛОЧНАЯ ВАРКА И ПРОМЫВКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

6.3.1. Особенности щелочной варки соломы и тростника

Как указано выше, лигнин соломы значительно легче, чем лигнин древесины, поддается действию многих реагентов, в том числе щелочи. В табл. 55 приведены результаты сравнительных щелочных обработок соломы, проведенных Уэльсом [по 20, с. 750].

Таблица 55

Обработка	Остаток, % от массы соломы		Растворилось, % от массы соломы	
	целлюлозы и пентозанов	лигнина	целлюлозы и пентозанов	лигнина
Исходная солома	64,7	24,1	—	—
Известковым молоком при 150° С	47,5	12,8	17,2	11,3
1,5 %-ным NaOH при температуре, °С				
25	60,5	10,2	4,2	13,9
100	46,6	7,3	18,1	16,8
150	46,4	5,3	18,3	18,8
Смесью соды и сульфита при 25° С	50,4	16,4	14,3	7,7

Как видно, варка с известковым молоком удаляет значительно меньше лигнина, чем варка с гидроксидом натрия, но в то же время в большей степени разрушает углеводную часть. Повышение температуры при обработке NaOH немного увеличивает растворимость лигнина и заметно усиливает разрушение углеводов. При

обработке на холоду с расходом щелочи 7,5% NaOH от массы сечки в течение 72 ч выход полуцеллюлозы составляет около 70%, причем углеводный комплекс оказывается мало затронутым. По данным Н. А. Розенбергера [24], обработка 1%-ным NaOH при 95°C в течение 2 ч переводит в раствор 79% лигнина соломы, тогда как еловый лигнин растворяется в тех же условиях лишь на 20%.

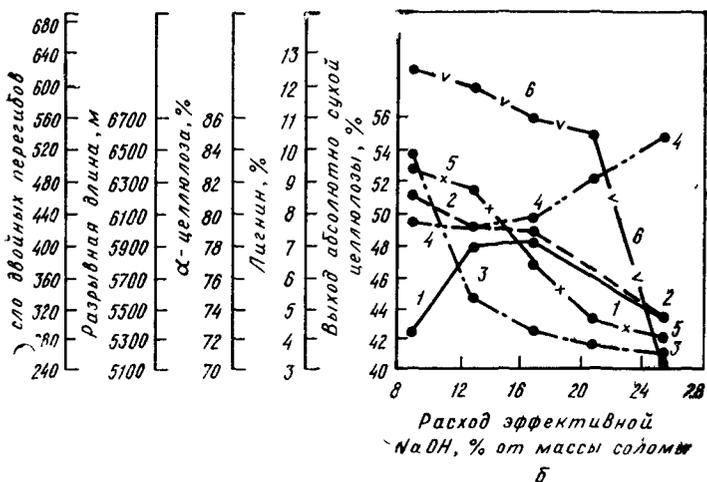
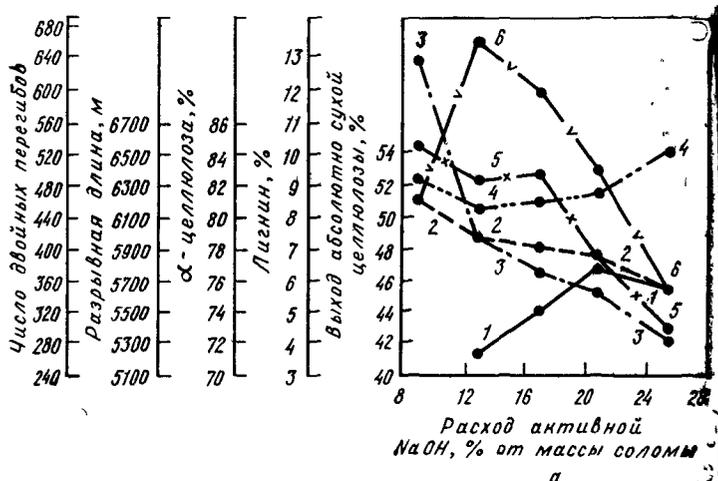


Рис 199. Влияние расхода активной щелочи на выход и свойства соломенной целлюлозы:

а — натронная варка, **б** — сульфатная варка; 1 — выход отсортированной целлюлозы; 2 — общий выход; 3 — содержание лигнина; 4 — содержание альфа-целлюлозы, 5 — разрывная длина; 6 — число двойных перегибов

Легкая растворимость лигнина соломы и тростника в щелочи позволяет при натронной и сульфатной варке применять меньшие расходы активной щелочи и более низкие температуры. Н. А. Розенбергер и П. С. Ларин [23] исследовали влияние расхода активной щелочи при натронной и сульфатной варке ржаной озимой соломы (рис. 199). Все варки осуществлялись по одинаковому температурному режиму: подъем до 160°C проводился в течение 1 ч 30 м, варка при 160°C — 4 ч. Сульфидность при сульфатных варках составляла 33%, и расход эффективной щелочи ($\text{NaOH} + 1/2 \text{Na}_2\text{S}$) отвечал расходу NaOH при соответствующих натронных варках. Сульфатные варки показали заметное ускорение процесса по сравнению с натронными: лучший провар, более высокие выход и содержание альфа-целлюлозы.

Ниже приведены результаты исследования поведения пентозанов, полученные К. А. Долговым [11]. Варке подвергалась ржаная солома с содержанием пентозанов 28,1%; сравнивались натронный, сульфатный и сульфидный (100% Na_2S) способы, причем расход активной щелочи во всех случаях составлял 18% NaOH от массы сечки.

Способ варки	Натронный	Сульфатный	Сульфидный
Содержание пентозанов после варки, % от массы сечки:			
в целлюлозе	12,53/11,50	13,22/12,43	14,00/14,21
в щелоке	6,97/6,74	6,72/6,51	7,15/7,46
Потери пентозанов после варки, % от массы сечки	8,64/9,90	8,20/9,20	7,00/6,47

Примечание. В числителе — после варки при температуре 140°C, в знаменателе — при 155°C.

Из приведенных данных следует, что при сульфатной варке в технической целлюлозе сохраняется больше пентозанов, чем при натронной, и степень разрушения пентозанов (потери) несколько меньше. В наименьшей же степени пентозаны разрушаются при варке со 100%-ным раствором Na_2S . В той же работе К. А. Долгов констатировал, что силикатная зола, в большом количестве содержащаяся в соломе и тростнике, растворяется в щелоке при натронной варке на 92% и при сульфатной — на 84%.

На рис. 200 показан ход растворения лигнина и углеводов пшеничной соломы при сульфатной варке с различным расходом активной щелочи [15, с. 135]. Легко заметить, что с уменьшением расхода щелочи избирательность варки улучшается: на 1% растворенных углеводов удаляется большее количество лигнина, или соответственно на 1% растворенного лигнина теряется меньше углеводов. Это существенное отличие в поведении соломы, по сравнению с варкой древесины. Поэтому для получения целлюлозы из соломы с возможно более высоким выходом целесообразно вести варку с минимальным расходом активной щелочи.

Кинетика варки соломы, по данным Лендьяля [15, с. 133], характеризуется быстрой начальной стадией: при значении фактора $H=0$ выход целлюлозы из пшеничной соломы уже оказывается равным 53%, в то время как для древесины ели его величина равна 68,5%, а для тополя — 63%. Однако в продолжение варки скорость процесса для соломы заметно замедляется, и с увеличением значения фактора H выход сульфатной соломенной целлюлозы падает значительно медленнее, чем еловой и тополевой (рис. 201). Лендьяль и Морваи [15, с. 135] отмечают, что температура варки в пределах до 180°C практически не оказывает влияния на выход соломенной целлюлозы, но механическая прочность ее с повышением температуры ухудшается, а отбеливаемость

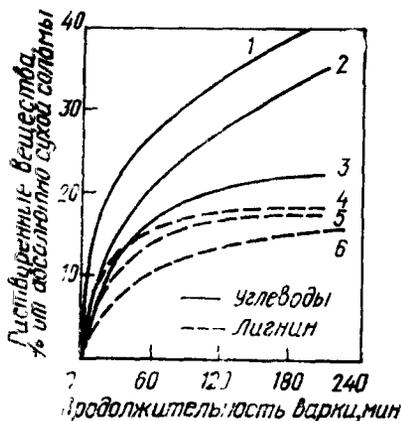


Рис. 200. Ход растворения лигнина и углеводов при сульфатной варке соломы с различным расходом активной щелочи:

1 и 4 — 25% Na₂O; 2 и 5 — 15% Na₂O; 3 и 6 — 10% Na₂O; — — углеводы, - - - лигнин

Рис 201. Изменение выхода сульфатной целлюлозы в зависимости от величины фактора H :

- - - - ель; - · - · - тополь; — — солома

улучшается. Сульфидность варочного щелока как фактор влияет на результаты варки соломы еще слабее, чем при варке древесины лиственных пород, что, по-видимому, объясняется дополнительным буферным действием силиката натрия, образующегося при растворении золы соломы.

Тростник поддается щелочной варке труднее, чем солома. При получении целлюлозы одинаковой степени провара расход активной щелочи при варке тростника возрастает примерно на 20% [15, с. 138], а продолжительность варки, или фактор H , на 25—30%.

Выход метанола и дурнопахнущих метилсернистых соединений при сульфатной варке соломы и тростника примерно такой же, как

и при варке древесины, если относить его к массе лигнина, но несколько меньше в расчете на 1 т целлюлозы. Количество выделяющегося аммиака и сульфида аммония, напротив, значительно больше вследствие относительно высокого содержания белков и протеинов в соломе и тростнике.

6.3.2. Техника периодической варки соломы и тростника

Для натронной и сульфатной варок соломенной и тростниковой сечки по периодическому методу применяются преимущественно шаровые варочные котлы типа используемых в тряпично-полумассном производстве. На небольших предприятиях можно встретить котлы объемом 10—15 м³, на более новых — вместимостью до 30—60 м³ (рис. 202, а).

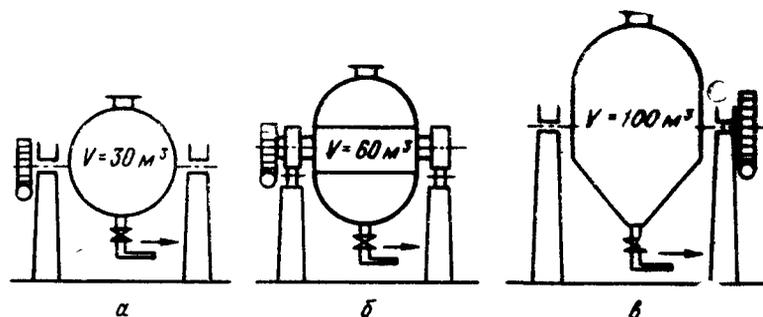


Рис. 202. Типы вращающихся котлов для периодической варки сечки
а — шаровой б — сферондальный; в — штуцерный

Котлы для варки соломы рассчитывают на рабочее давление 0,6—0,8 МПа. Частота вращения их вокруг горизонтальной оси составляет 0,5—1 мин⁻¹. Привод состоит из червячного колеса и редуктора. При обычной натронной или сульфатной варке (без предгидролиза) никакой внутренней обкладки или футеровки для защиты от коррозии не предусматривается. Шаровой котел имеет горловину диаметром 600—800 мм для загрузки сечки и напротив нее штуцер, присоединяемый к выдувному трубопроводу во время опорожнения котла. Арматура состоит из паровпускной трубы, проходящей через одну из цапф, контрольного штуцера для манометра и термометра и предохранительного клапана. Сдвухи из котла и впуск щелока ведут через вторую, полую, цапфу по соответствующим трубопроводам путем переключения вентилей. Снаружи поверхность котла обязательно покрывается слоем тепловой изоляции. Кроме шаровых, некоторое применение для варки соломы и тростника имеют штуцерные вращающиеся кот-

лы (рис. 202, в). Сфероидально-цилиндрический котел (рис. 202, б) состоит из двух полусфер, соединенных между собой цилиндрической частью. Снаружи цилиндрическая часть охвачена конструкцией из швеллерных балок, к которой по бокам приварены два колеса, опирающиеся каждое на пару катков, установленных на опорных стойках. К одному из колес жестко примыкает зубчатая шестерня, получающая вращение через передачу и редуктор от электродвигателя. Одна из полусфер имеет горловину для загрузки сечки, другая — выдувной штуцер для опорожнения котла. Так же, как у шарового котла, обогрев содержимого производится острым паром, подаваемым через одну из полых цапф. Через другую цапфу производятся сдувка и закачка щелока перед началом варки. Внутри котла устроена крестовина из стальных балок, смягчающая удары от переброски сечки во время вращения котла. На рис. 202, в показано устройство штуцерного биметаллического котла вместимостью 100 м³ для варки тростниковой сульфатной целлюлозы с водным предгидролизом. Верхняя часть котла имеет сферическую форму, а нижняя — коническую, что облегчает выдувку массы.

При загрузке шарового или штуцерного котла сечкой обязательно применяют уплотнение, так как при естественной засыпке степень наполнения не превышает 60—70 кг/м³. Чаще всего применяют пропарку и поливку сечки варочным щелоком. Эти мероприятия позволяют довести плотность загрузки сечки до 140—170 кг/м³. Если по окончании загрузки закрыть крышку котла и включить котел во вращение, то после 2—3 оборотов можно открыть крышку и догрузить некоторое дополнительное количество сечки, доведя плотность загрузки до 180—200 кг/м³. Иногда применяют предварительную пропитку сечки варочным щелоком в бункерах. Некоторые заводы используют специальные мацераторы, снабженные билами для перемешивания сечки со щелоком [32, с. 60]. Продолжительность мацерации при температуре 60—70°C составляет 30—35 мин.

Расход активной щелочи при сульфатной или натроне варках белимой целлюлозы из соломы на различных заводах колеблется от 10 до 14% Na₂O (13—18% NaOH) от массы воздушно-сухой сечки (с 12% влаги). Если принять средний расход щелочи 12% Na₂O и средний выход целлюлозы по варке 42%, получим средний удельный расход щелочи на варку равный

$$8 \cdot \frac{10}{42} \cdot 0,12 \cdot \frac{100}{8} = 276 \text{ кг}$$

Na₂O на 1 т воздушно-сухой соломенной белимой целлюлозы. Цифры, встречающиеся в литературе и практике, колеблются в пределах от 240 до 320 кг Na₂O/т. При сульфатной варке белимой тростниковой целлюлозы расход активной щелочи можно принять равным 12—14% Na₂O (15,5—18%,

NaOH) от массы воздушно-сухой сечки, что соответствует удельному расходу примерно от 250 до 300 кг Na_2O на 1 т воздушно-сухой целлюлозы. Общее количество белых и черных щелоков, заливаемое во вращающиеся котлы, отвечает жидкостному модулю 2—2,5 м³/т воздушно-сухой сечки, что обеспечивает заполнение котла жидкостью примерно на 30—35%. Пониженный гидромодуль и невысокая температура варки способствуют снижению расхода тепла.

Продолжительность варки белимой целлюлозы в шаровых и штуцерных котлах составляет 3—4 ч, из которых 0,5—1 ч затрачивается на заварку и 2,5—3 ч — на собственно варку при температуре 160—165°C. Вместе со всеми вспомогательными операциями (загрузка и уплотнение сечки, заливка щелока, конечная сдвудка, выдувка и пр.) оборот котла составляет 5,5—6,5 ч. Конечная сдвудка до 0,15—0,2 МПа занимает от 20 мин до 1 ч, выдувка в выдувной резервуар 10—15 мин. Тепло паров конечной сдвудки и выдувки используется для получения горячей воды в теплообменниках. Некоторые заводы имеют теплоутилизационные установки для использования тепла паров выдувки [32, с. 52].

Выход сульфатной небеленой целлюлозы из соломы при варке целлюлозы для отбелки в зависимости от степени провара и вида соломы колеблется от 40 до 48%. Степень провара составляет 12—15 единиц Каппа (40—60 перм. ед.), что отвечает содержанию остаточного лигнина 1,5—2%. Наибольший выход белимой целлюлозы получается из ржаной озимой соломы (45—48%), наименьший — из овсяной и ячменной (40—42%). Выход небеленой целлюлозы из 1 м³ котла в зависимости от степени уплотнения сечки при загрузке колеблется от 50 до 80 кг воздушно-сухой целлюлозы, в среднем составляя 60—70 кг/м³.

Выход целлюлозы из тростниковой сечки в большой степени зависит от того, производится ли отделение метелок и листьев в процессе подготовки сечки [20, с. 759]; при варке сульфатной целлюлозы для отбелки выход целлюлозы из тростниковых стеблей составляет в среднем 44%, из стеблей с листьями — 36%. В производственных опытах [8] при варке целлюлозы жесткостью 50—80 перм. ед. выход из несортированной тростниковой сечки составил 44%, из частично сортированной — 46%.

Удельный расход пара на варку соломы в шаровых котлах с тепловой изоляцией составляет примерно 1,7—1,9 т/т воздушно-сухой целлюлозы. Одним из путей интенсификации варки соломы и тростника является предварительная пропитка, или мацерация, сечки варочным щелоком. Варка с предварительной мацерацией сечки дает возможность сократить оборот котла до 3,5—4 ч [20, с. 760].

6.3.3. Варка соломы и тростника с предварительным гидролизом

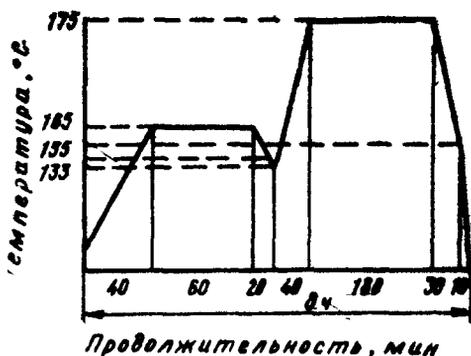
Для получения вязкой облагороженной целлюлозы из соломы и тростника может применяться как водный, так и кислотный предгидролиз. Практически условия предгидролиза соломы и тростника близки к применяемым при предгидролизе древесины, но количество переходящих в раствор органических веществ относительно больше, а выход остатка после предгидролиза и целлюлозы после сульфатной варки соответственно меньше. По исследованиям П. С. Василева [2], хорошие результаты дает водный предгидролиз соломы при 180°C в течение 15 мин. При снижении температуры до 140°C необходимо увеличивать продолжительность водного гидролиза до 4—6 ч. После сульфатной варки и отбелки по схеме X—Щ—Г получается белая облагороженная целлюлоза с выходом 28—29% от массы соломы, содержащая 92—93% альфа-целлюлозы, 6—6,5% пентозанов и 0,25—0,45% золы, с хорошей реакционной способностью. Кислотный предгидролиз с 0,5%-ной H_2SO_4 в течение 2 ч при 130—140°C дает возможность получать белую целлюлозу с содержанием 94,5% альфа-целлюлозы, но с пониженной реакционной способностью. Гидролизат, содержащий главным образом пентозные сахара, может быть использован для получения дрожжей, кристаллической ксилитозы или фурфурола.

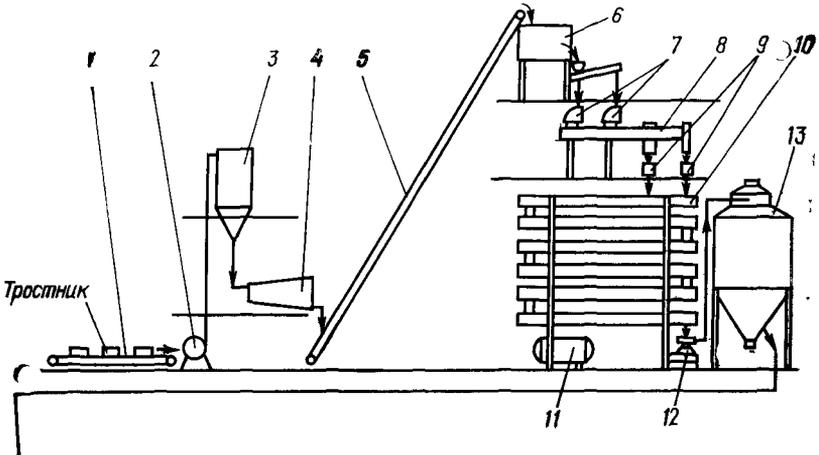
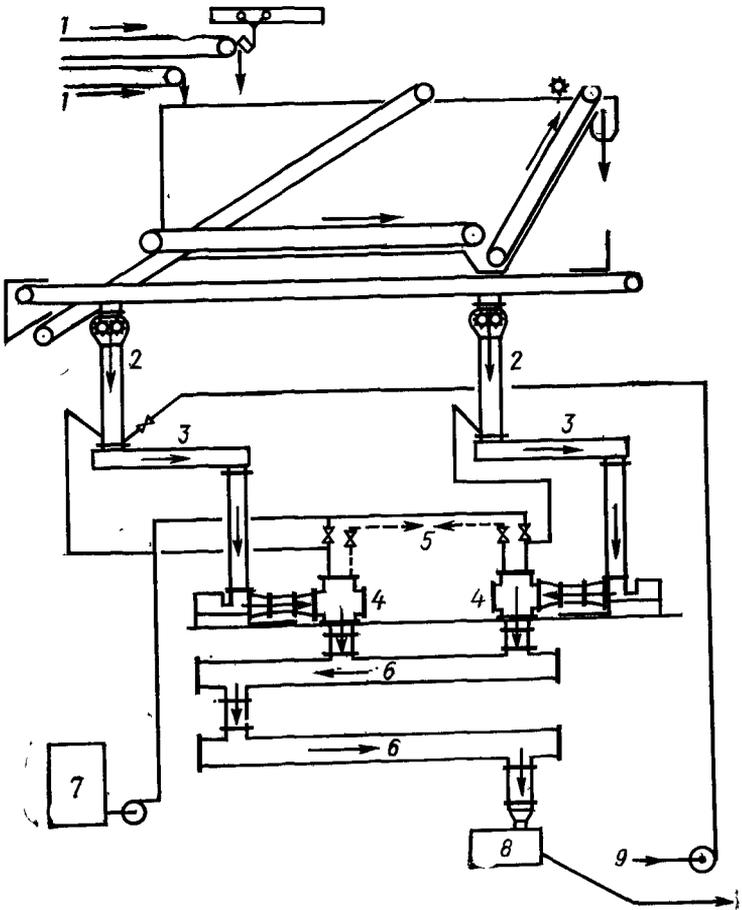
По данным И. Г. Маркова [18], при водном предгидролизе соломы примерно половина количества растворяющихся органических веществ остается в растворе, а другая половина в виде летучих кислот, фурфурола и т. п. продуктов уходит с парогазовой смесью. При температуре водного предгидролиза 160—170°C в гидролизате обнаруживается 5—7% РВ от массы соломы и 1—2% свободного фурфурола. Из такого гидролизата может быть получено около 3% сухих дрожжей от массы соломы, что в пересчете составляет примерно 100 кг дрожжей на 1 т белой облагороженной целлюлозы. Выход древесного остатка после водного предгидролиза при 160—170°C в течение 2—4 ч составляет 67—64% от массы соломы.

Джайме [30] получал облагороженную целлюлозу из тростника обыкновенного путем предгидролиза с сернистой кислотой концентрацией 1,8% SO_2 в течение 1,5 ч при 130° с последующей сульфатной варкой. При предгидролизе переходило в раствор 28% веществ от массы сечки. После трехступенчатой отбелки была получена белая целлюлоза с выходом 28,4% от массы исходной сечки, содержащая 91,5% альфа-целлюлозы, 1,8% пентозанов и 0,13% золы. Ф. Ф. Дербенцев [10] наблюдал, что при сернокислотном предгидролизе тростника происходит значительное снижение общей и силикатной зольности за счет деструкции покровной ткани (эпидермиса). Сернокислотный предгидролиз обеспечивает получение высококачественной целлюлозы для химической переработки с выходом до 33% от тростниковой сечки.

Румынский завод в г. Брэиле, вырабатывавший вязкую белую целлюлозу, производит перед сульфатной варкой водно-паровой предгидролиз тростниковой сечки при гидромодуле 0,8 м³/т тростника. Предгидролиз ведут при 165°C в течение 1 ч. Гидролизат оставляют в котле, спускают давление до 0,2 МПа и закачивают белый щелок, имеющий концентрацию активной щелочи 110—120 кг Na_2O/m^3 при температуре 80°C. Сульфидность щелока колеблется от 10 до 15%, расход активной щелочи составляет 24% $NaOH$

Рис. 203. Температурный график варки с водным предгидролизом тростниковой вискозной целлюлозы





метром 1 м и длиной 11,8 м, имеют общий полезный объем 14 м³, что обеспечивает продолжительность пребывания в них сечки в течение 12,5 мин. При расходе активной щелочи 13,5% Na₂O к массе воздушно-сухой сечки и температуре 160°C этого времени оказывается достаточно, чтобы завершить варку и получить целлюлозу с выходом около 48% от массы соломы. Сваренная целлюлоза выгрузателем 8 направляется в выдувной трубопровод и выдувается в выдувной резервуар. Жидкостный модуль при варке составляет 2,8 м³/т сечки, удельный расход активной щелочи 306 кг Na₂O на 1 т воздушно-сухой целлюлозы, удельный расход пара 2,3 т/т. Завод вырабатывает соломенную целлюлозу, предназначенную для отбелки. Средний выход беленой целлюлозы из исходной соломы составляет 40%.

Так же, как и при периодической варке, делигнификация тростника при непрерывной варке требует несколько более жестких условий, чем варка соломы. Румынские исследователи [22] на основании производственных опытов на заводе «Палас» рекомендовали для сульфатной варки тростниковой белимой целлюлозы из несортированной сечки в установке типа Пандия следующий оптимальный режим: расход активной щелочи 14,7% Na₂O от массы сечки, температура 180°C, продолжительность 20 мин. Было отмечено, что применение несортированной сечки ухудшает использование объема труб, снижает производительность и может привести к пробиванию пробки в винтовом питателе. В лабораторных условиях при получении белимой тростниковой целлюлозы с выходом 49—54% от массы сечки варка при конечной температуре 170°C дала целлюлозу лучшего качества по механической прочности, чем варка при 180°C; поэтому рекомендация применять конечную температуру 180°C представляется недостаточно обоснованной.

На рис. 205 приведена схема шеститрубной установки типа Пандия для варки тростниковой целлюлозы высокого выхода (55—65% от массы сечки), предназначенной для выработки тарного картона. Производительность установки 90 т целлюлозы в сутки. Варочные трубы изготовлены из биметалла, имеют диаметр 1050 мм и длину 10,5 м. Винты внутри варочных труб приводятся во вращение от отдельных электродвигателей мощностью 5 кВт через зубчатую и цепную передачи и бесступенчатый вари-

Рис 204. Схема двухтрубной установки типа Пандия для варки соломы

1 — сечка со склада, 2 — дозаторы; 3 — пропиточные трубы, 4 — винтовые питательные прессы, 5 — подвод пара, 6 — варочные трубы; 7 — бак варочного щелока, 8 — выгрузатель, 9 — подвод черного щелока, 10 — в выдувной резервуар

Рис 205. Схема установки типа Пандия для варки тростниковой сечки

1 — подача кип тростника, 2 — тростникорезка, 3 — циклон, 4 — отпылительный барабан, 5 — элеватор, 6 — бункер для сечки, 7 — роторные питатели, 8 — пропиточная труба, 9 — винтовые питатели; 10 — варочные трубы 11 — бак варочного щелока, 12 — выгрузатель, 13 — выдувной резервуар

тор скорости с пределом регулирования 1 : 3. Две верхние варочные трубы снабжены системой принудительной циркуляции щелока с теплообменником, которая позволяет вести варку с непрямым обогревом. Циркуляционный насос производительностью 24 м³/ч имеет привод от электродвигателя мощностью 15 кВт. Варочный щелок подается в диффузоры после винтовых питателей насосом под давлением 15 МПа с приводом от электродвигателя мощностью 11 кВт. Тростниковая сечка через два лопастных дозатора диаметром 900 мм и шириной 600 мм подается в две пропиточные трубы диаметром 900 мм и длиной 6 м, где происходит смешение сечки с варочным щелоком. Пропитанная сечка пропускается через уплотнительные прессы мощностью 11 кВт и двумя питательными винтовыми прессами диаметром 375 мм подается в первую варочную трубу. Варку ведут с расходом активной щелочи 12% Na₂O при температуре 170—175°C в течение 20—25 мин. Вертикальный разгрузатель выбрасывает массу со щелоком в выдувной трубопровод, ведущий к выдувному резервуару. На рис. 205 изображена также схема подготовки сечки, состоящая из рубки на тростникорезках и отпыловки сечки в циклонах и сетчатых барабанах.

Кроме установок типа Пандия, для непрерывной варки соломы и тростника применяют трубчатые установки типа Дефибратор, Блэк Клаусон и некоторые другие, а также непрерывные установки с вертикальными варочными котлами типа Цельдекор-Камюр.

Схема установки типа Цельдекор-Камюр производительностью 60 т/сут для непрерывной варки сечки из однолетних растений изображена на рис. 206. Особенностью установки является предварительная трехступенчатая пропитка и мацерация сечки варочным щелоком. Первая ступень пропитки проводится в камере с лопастными мешалами объемом 36 м³, где сечка обрабатывается белым и черным щелоком при подогреве до 100°C. Для второй ступени предварительной обработки служит мацератор низкого давления, где температура поднимается до 120°C; завершается предварительная обработка в мацераторе высокого давления, где поддерживается температура около 140°C. Для нагрева сечки в пропиточной камере используется пар самоиспарения из выдувного резервуара с добавлением некоторого количества свежего пара. Пропитанная сечка через лопастный питатель попадает в мацератор низкого давления; подогрев в мацераторе низкого давления производится острым паром. Через второй ротационный питатель смесь вводится в мацератор высокого давления, непосредственно соединенный с варочным котлом. Сечка из камер питателя в котел подается путем выдувки паром. В мацераторе высокого давления смесь подогревается острым паром до конечной температуры варки. Таким образом, процесс заварки заканчивается в мацераторах, а в варочном котле масса лишь выдерживается необходимое время (2—3 ч) для завершения варки. Варочный

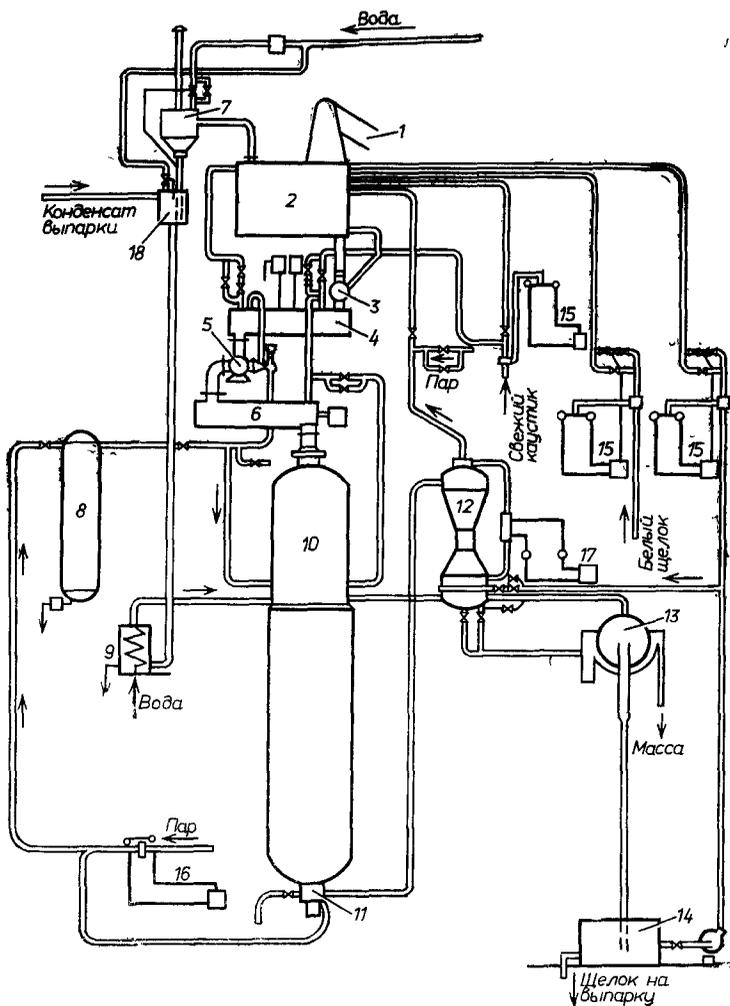


Рис. 206 Схема установки типа Цельдекор-Камюр для варки сечки из летних растений:

1 — подача сечки, 2 — пропиточная камера; 3 — питатель низкого давления, 4 — мацератор низкого давления; 5 — питатель высокого давления; 6 — мацератор высокого давления; 7 — конденсатор смешения, 8 — паровой аккумулятор; 9 — подогреватель для воды; 10 — варочный котел, 11 — выгрузчик; 12 — выдувной резервуар; 13 — вакуум-фильтр; 14 — бак для черного щелоча; 15 — расходмеры; 16 — парометр, 17 — указатель уровня; 18 — бак для конденсата

котел — сварной из обычной стали, имеет объем 60 м³, диаметр 2,3 м в верхней части и 2,5 м в нижней и высоту 15 м. Продолжительность варки регулируется путем изменения уровня массы. Для поддержания температуры нижняя часть котла окружена паровой рубашкой, а для поддержания давления в верхнюю часть котла подается очень небольшое количество острого пара.

Масса из котла выгружается дисковым разгрузателем, размещенным в нижней горловине. Он состоит из короткого винта, подающего массу к выдувному отверстию в горловине, прикрытому поворотным диском, играющим роль диафрагмы. Выдувка происходит в выдувной резервуар объемом 5 м³. Масса в нижней части резервуара разбавляется до 2,5% оборотным черным щелоком и направляется на четырехзонный вакуум-фильтр с фильтрующей поверхностью 40 м² для промывки. Для сглаживания возможной неравномерности в расходе пара установлен паровой аккумулятор. При полном использовании тепла паров вскипания из выдувного резервуара и при жидкостном модуле загрузки 3 м³/т сечки расход пара составляет около 1 т/т целлюлозы. Удельный расход электроэнергии на установку — около 35 кВт·ч/т.

Описанная установка Цельдекор-Камюр надежна в работе: на планово-предупредительный ремонт ее останавливают раз в 3 мес.

6.3.5. Промывка соломенной и тростниковой целлюлозы

На современных заводах, вырабатывающих натронную и сульфатную соломенную и тростниковую целлюлозу, промывка целлюлозы после варки, как правило, производится на непрерывных барабанных фильтрах тех же конструкций, что и применяемые для промывки древесной целлюлозы: низко- и высоковакуумные, одно- и двухзонные (см. п. 5.2.1 во втором томе «Технологии целлюлозы»). Пенообразование черного щелока при промывке соломенной и тростниковой целлюлозы происходит в значительно меньшей степени, чем при промывке хвойной древесной целлюлозы, так как щелок не содержит смоляных мыл. Однако удельная производительность барабанных фильтров снижается из-за большого содержания мелкого волокна в массе и не превышает 2—2,5 т/м² в сутки против 5—6 т/м² в сутки для древесной целлюлозы.

Схема промывки строится по тем же принципам, что и при промывке древесной целлюлозы, т. е. как многоступенчатая, противоточная система без сброса сточных вод в канализацию. Число ступеней промывки колеблется от трех (на однозонных фильтрах) до шести (на двухзонных). Число ступеней промывки приходится увеличивать в случае промывки более жесткой целлюлозы, содержащей больше непровара и грубых волокон. Часто при

построении схем промывки комбинируют двухзонные фильтры с однозонными [33, с. 249]. Перед промывкой на фильтрах иногда производят отделение крупного сора (скопа) на вибрационных сучколовителях, а при промывке тростниковой целлюлозы высокого выхода, как правило, подвергают ее предварительному размолу на дисковых мельницах [33, с. 236]. Эффективность промывки по сухому веществу чьего щелока при трех-четырёхступенчатой промывке белой соломенной или тростниковой целлюло-

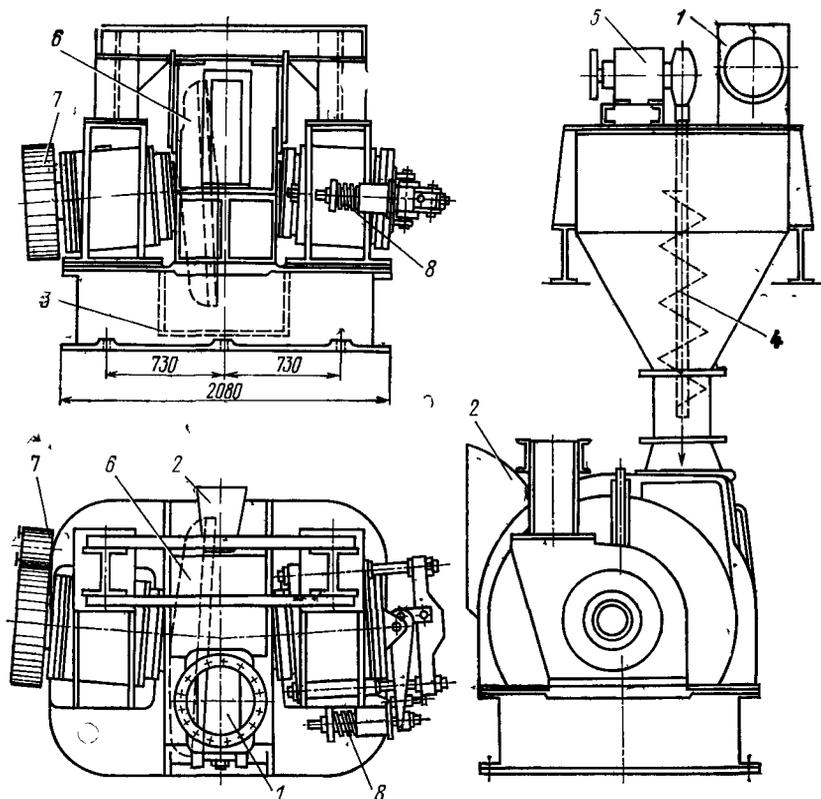


Рис 207 Дисковый пресс типа Давенпорта (ДП).

1 — вход массы 2 — выход массы 3 — сток щелока 4 — загрузочный винтовой конвейер, 5 — привод винтового конвейера, 6 — приводной сетчатый диск, 7 — приводные шестерни диска 8 — прижимные пружины неприводного диска

зы может составить 97—98% при потерях щелока, соответственно, 2—3% и с содержанием щелока в дисковой целлюлозе. При промывке целлюлозы высокого выхода из тростника в 4—5 ступеней может быть достигнута эффективность не более 94—95% при факторе разбавления 2—3 м³/л целлюлозы

На некоторых заводах промывку тростниковой целлюлозы на вакуум-фильтрах комбинируют с предварительным отжимом крепкого черного щелока в прессах или на пресс-фильтрах. Из отдельных конструкций прессов заслуживает упоминания дисковый пресс типа Давенпорта (рис. 207). Этот пресс способен обезвоживать целлюлозную массу до сухости 30—35%, но концентрация поступающей в пресс массы должна составлять 10—12%, иными словами, перед поступлением в пресс необходимо сгустить массу на сгустителе или вакуум-фильтре. Рабочая часть дискового пресса состоит из двух медленно вращающихся перфорированных дисков, насаженных на наклонные и не параллельные друг другу валы таким образом, что в верхней части дисков между ними образуется более широкий зазор, чем в нижней. Один из дисков приводится во вращение от электродвигателя через вариатор скорости, два редуктора и зубчатую передачу. Частоту вращения диска можно изменять от 0,7 до 2,1 мин⁻¹. При вращении приводного диска масса, попадающая в широкий зазор между дисками, зажимается между ними, за счет чего начинает вращаться неподвижный диск, имеющий пружинный прижим. Пройдя пол-оборота, масса оказывается в самом узком месте зазора между дисками и в этот момент подвергается наибольшему давлению; отжатый щелок стекает вниз кожуха и удаляется. Спустя еще четверть оборота, когда зазор между дисками расширяется, масса выводится из пресса через боковой широкий патрубок. Приводной электродвигатель для пресса производительностью 80—100 т/сут имеет мощность 10 кВт; загрузочный винт приводится от электродвигателя мощностью 5 кВт.

На рис. 208 изображена схема установки для комбинированной промывки тростниковой целлюлозы высокого выхода (55—60% от массы сечки) производительностью 90 т/сут. Масса со щелоком из выдувного резервуара 1 при концентрации 7—8% пропускается через однодисковую мельницу 5 для предварительного размола и собирается в вертикальном бассейне 6 откуда, разбавленная обратным черным щелоком до 2%, подается на вакуум-сгуститель 7, сгущающий ее до 10%. С такой концентрацией масса поступает в дисковые прессы 9, где происходит обезвоживание до 30%. Крепкий щелок, отжатый на дисковых прессах, имеющих концентрацию сухого вещества около 18%, пропускают для улавливания волокна через барабанный фильтр 11 и вместе с крепким щелоком от вакуум-сгустителя собирают в общей баке 12, откуда его используют как обратный для разбавления массы в выдувном резервуаре и в вертикальном бассейне. Избыток крепкого щелока в баке 13 смешивается с фильтратом от первого вакуум-фильтра и при концентрации сухого вещества около 12% возвращается на варку и подается на регенерацию. Промывка на вакуум-фильтрах 15 построена в две ступени по противоточному принципу. Расход горячей воды на последнем фильтре составляет 8—9 м³/т целлюлозы, потери щелочи с промытой мас-

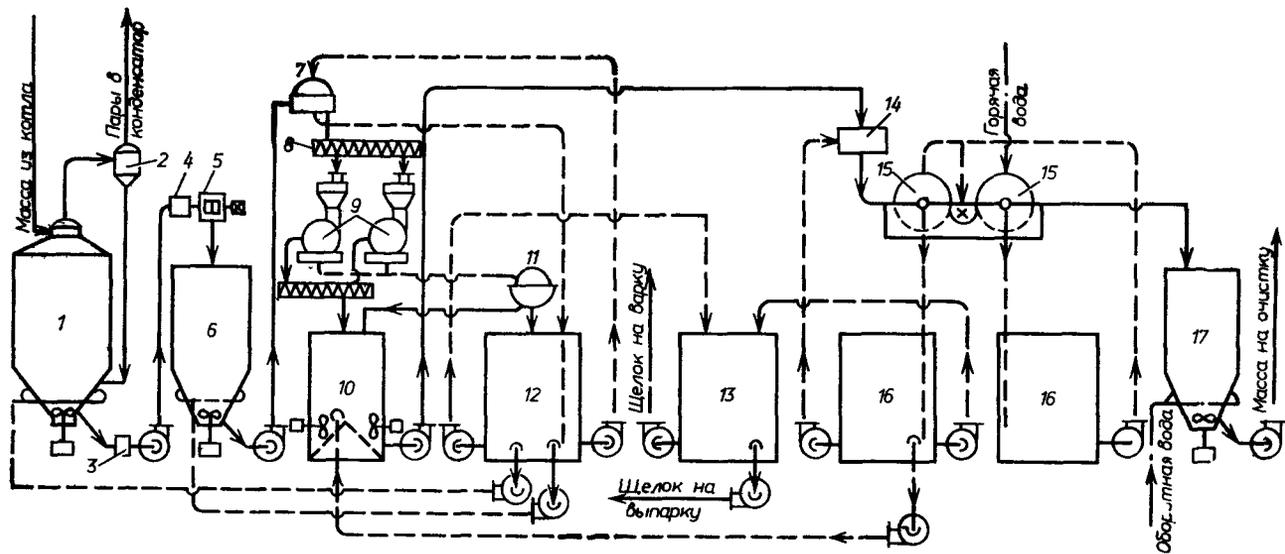


Рис. 208. Схема комбинированной промывки тростниковой целлюлозы высокого выхода в дисковых прессах и на вакуум-фильтрах:

1 — выдувной резервуар; 2 — ловушка для массы; 3 — ловушка для посторонних предметов; 4 — магнитный сепаратор; 5 — одно-дисковая мельница; 6 — вертикальный массный бассейн; 7 — вакуум-сгуститель; 8 — винтовой конвейер; 9 — дисковые прессы; 10 — бассейн непромытой массы; 11 — фильтр для улавливания волокна; 12 — бак крепкого щелока; 13 — бак используемого щелока; 14 — напорный бачок; 15 — промывные вакуум-фильтры; 16 — баки фильтратов; 17 — бассейн промытой массы; — — — — — масса; - - - - - щелок; вода

сой — около 4% от количества, содержащегося в массе после варки.

Кроме дисковых, в системах промывки соломенной и тростниковой целлюлозы используют двухбарабанные прессы и пресс-фильтры жидкостного давления.

6.4. ОЧИСТКА И ОТБЕЛКА СОЛОМЕННОЙ И ТРОСТНИКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

6.4.1. Грубое и тонкое сортирование

Небеленая соломенная или тростниковая целлюлоза, полученная после щелочной варки и промывки, требует очистки от полупроваренных стеблей сорных трав и крупных кусков сечки, коленца, песка, мелкого сора и костры. Процесс очистки строится по той же схеме, что и в производстве древесной целлюлозы: грубое сортирование — тонкое сортирование — очистка на центрифугах — сгущение. Необходимо заметить, что вследствие высокого содержания мелкого волокна и повышенной жирности массы производительность одной и той же очистной и сгущающей аппаратуры при обработке соломенной и тростниковой целлюлозы снижается в 1,5—2,5 раза по сравнению с производительностью на древесной целлюлозе.

Для отделения грубого сора наиболее эффективным аппаратом является вибрационный сучколовитель. При размерах ситового корыта 1,85×1 м сучколовитель обеспечивает производительность 25—30 т соломенной или тростниковой целлюлозы в сутки. Отход от грубых сортировок, содержащий сорную траву, крупные куски сечки, коленца и т. п., называется сколом. Скоп обычно накапливают в ссече-сборнике, откуда подают для переработки на оберточную бумагу или картон. Количество скола в зависимости от засоренности сечки может колебаться от 1 до 4%. Иногда вибрационные сучколовители устанавливают перед промывными вакуум-фильтрами, и тогда скоп содержит шлоки, от которого его нужно отмыть перед подачей на переработку.

Тонкое сортирование соломенной и тростниковой целлюлозы можно проводить на всех типах сортировок, применяемых для сортирования древесной целлюлозы. Широко применяются центробежные сортировки различных конструкций, в частности Ковена и Биффара, вибрационные сортировки Иенсен-Линдгрена (на второй ступени сортирования), вертикальные напорные сортировки типа центрисортеров, центрискринов, омнисринов (ФРГ). Сортирование белимой целлюлозы обязательно производится по двухступенчатой схеме; при выработке небеленой тростниковой целлюлозы вполне достаточно производить тонкое сортирование в одну ступень. Отход от сортировок тонкого сортирования (костра), составляющий от 1,5 до 3%, направляют на переработку вместе со скопом от грубых сортировок.

При сортировании предгидролизной целлюлозы, предназначенной для химической переработки, целесообразно производить отделение мелкого волокна, которое содержит много золы и низкомолекулярных углеводных фракций. На румынском заводе в г. Брэиле предгидролизная тростниковая целлюлоза сортируется без отделения мелочи по схеме: грубые вибрационные

сортировки — центриклинеры — двухступенчатое сортирование на центробежных сортировках — сгустители.

Отделение точечного сора и мелких минеральных загрязнений на центриклинерах совершенно обязательно при производстве белых видов соломенной и тростниковой целлюлозы. Эта операция, в частности, способствует снижению зольности целлюлозы и, конечно, сорности. Очистка на центриклинерах строится в две или три ступени. Отходы от последней ступени центриклинера спускаются в сток.

Сгущение разбавленной отсортированной массы может производиться с использованием любой предназначенной для этого аппаратуры — сгустителей шаберных и бесшаберных, вакуум-сгустителей, вакуум-фильтров различных конструкций, в частности низковакуумных и напорных, а также на дисковых фильтрах. Производительность сгустителей и вакуум-фильтров на соломенной и тростниковой целлюлозе в 2—2,5 раза меньше, чем на древесной, независимо от того, производится ли отделение мелкого волокна в процессе очистки или нет.

6.4.2. Отбелка и облагораживание соломенной и тростниковой целлюлозы

Соломенная сульфатная целлюлоза имеет серо-зеленоватый оттенок, но удельный расход хлора для ее отбелки (на 1% остаточного лигнина или на 1 единицу числа Каппа) не больше, чем для сульфитной древесной целлюлозы, и значительно меньше, чем для сульфатной хвойной целлюлозы. Тростниковая целлюлоза по своей отбеливаемости стоит примерно на одном уровне с сульфатной лиственной целлюлозой. Гипохлоритной двухступенчатой отбелке мягкие соломенные и тростниковые целлюлозы с числом Каппа 12—18 поддаются достаточно успешно: таким путем при расходе хлора 4—5% от массы волокна можно получить белую целлюлозу со степенью белизны 70—75%. Однако при гипохлоритной отбелке происходит заметная потеря вязкости и прочности целлюлозы (на 30—40%). Первую ступень гипохлоритной отбелки, как правило, ведут в отбельных башнях различных конструкций при высокой концентрации массы (14—16%) и при обычной температуре (без нагрева). На первую ступень задают 60—75% от общего расхода хлора. Продолжительность отбелки в первой ступени 2—3 ч. После первой ступени массу разбавляют и промывают, сгущают до 6—7% и проводят вторую ступень отбелки чаще всего в отбельных роллах с дачей оставшегося расхода хлора. Двухступенчатая гипохлоритная отбелка вызывает достаточно большие химические и механические потери волокна, составляющие 8—10%.

На современных заводах для отбелки соломенной и тростниковой целлюлозы применяют трех-четырёхступенчатые схемы X—Щ—Г, X—Щ—Г—Г, X—Щ—Д. Первая из них обеспечивает получение степени белизны порядка 75%, вторая — до 80%, третья — 85% и выше. Режимы проведения отдельных ступеней аналогичны соответствующим режимам отбелки суль-

фитной хвойной и сульфатной лиственной древесной целлюлозы (см. главу 4). Химические потери волокна при схемах комбинированной отбелки составляют от 6 до 8%. Общий расход хлора на отбелку составляет 60—70 кг/т беленой целлюлозы.

Высокобеленые целлюлозы для бумажного производства со степенью белизны выше 85% целесообразно получать по четырех-пятиступенчатым схемам отбелки с использованием диоксида хлора или пероксида водорода. На основании полужавоцковских опытов Л. Е. Аким [1] рекомендует для тростниковой целлюлозы пятиступенчатую схему отбелки X—Щ—Д—Щ—Д. Схема обеспечивает получение степени белизны 89—90% при сохранении высоких физико-химических и прочностных показателей целлюлозы.

Отбелку предгидролизной сульфатной соломенной или тростниковой целлюлозы для химической переработки предлагалось [31] вести в три ступени по схеме Г—Щ—Д. При этом щелочная обработка ведется как горячее облагораживание при температуре 125°C с расходом 8% NaOH в течение 2 ч, а добелка диоксидом хлора — как короткая обработка при pH 9,5 в течение 1 ч. Заменяющая хлорирование гипохлоритная обработка производится в течение 2 ч и заканчивается при концентрации активного хлора 2 г/дм³. Заключительной стадией является кислотка массы сернистой кислотой.

На румынском заводе в г. Брэиле, вырабатывающем вискозную целлюлозу из тростника, отбелку предгидролизной сульфатной целлюлозы производят в четыре ступени по схеме X—X—Щ—Г [33, с. 251]. Перед отбелкой и между ступенями отбелки целлюлоза подвергается двухступенчатой промывке на низковакуумных фильтрах. Хлорирование ведется при концентрации массы 4—5% в течение 50 мин. В башне щелочения хлорированная целлюлоза при температуре 35°C обрабатывается щелочью с расходом 1,5% NaOH от массы волокна. Гипохлоритная добелка производится в роллах при pH 9,5—10 и концентрации массы 6,5—7,5% в течение 9 ч. По истечении этого времени в ролл задают раствор сернистой кислоты и ведут кислотную обработку массы для снижения зольности. Промежуточные двухступенчатые промывки массы между ступенями отбелки также имеют своим назначением главным образом снижение зольности целлюлозы. Однако на практике эти меры оказываются недостаточно эффективными, зольность беленой целлюлозы превышает необходимые нормы. В промышленных образцах вискозной предгидролизной целлюлозы из тростника содержание альфа-целлюлозы составляет 92—96%, пентозанов — 3—4,5%, смолы — до 0,7%, золы — до 0,7%. Вязкость медно-аммиачного раствора целлюлозы колеблется от 14 до 24 мПа·с [30].

После отбелки производится очистка беленой тростниковой или соломенной целлюлозы на вибрационных сортировках и центриклинерах. При необходимости выпускать товарную беленую целлюлозу сушку ведут в воздушных сушилках или на ли-

лидрах при сниженной температуре сушки, во избежание ухудшения белизны. Испарительная способность сушильной части оказывается на 20—30% меньше, чем при сушке древесной целлюлозы.

65. РЕГЕНЕРАЦИЯ СУЛЬФАТНЫХ И НАТРОННЫХ ЩЕЛОКОВ ОТ ВАРКИ СОЛОМЫ И ТРОСТНИКА

6.5.1. Физические свойства и химический состав щелоков

По своим физическим свойствам черный щелок от сульфатной или натронной варки соломы и тростника несколько отличается от черного щелока, который получается после варки древесной целлюлозы. Плотность черного щелока от варки соломы и тростника при одном и том же содержании сухого вещества оказывается более высокой, чем у щелока от варки древесины. Это объясняется повышенной зольностью соломы и тростника, а точнее — высоким содержанием в золе силикатов, которые при щелочной варке в значительной степени перехо-

Таблица 56

Плотность при 15 °С) г/см ³	Содержание сухого остатка		Содержание всей Na ₂ O, г/дм ³	Плотность (при 15 °С), г/см ³	Содержание сухого остатка		Содержание всей Na ₂ O, г/дм ³
	% по массе	г/дм ³			% по массе	г/дм ³	
1,007	3,2	32,2	6,4	1,171	28,0	327,9	65,6
1,014	4,0	40,6	8,1	1,180	24,5	348,1	69,6
1,022	4,9	50,1	10,0	1,190	31,0	368,9	73,8
1,029	5,9	60,7	12,1	1,200	32,5	390,0	78,0
1,036	7,0	72,5	15,0	1,210	24,0	411,4	82,2
1,045	8,2	85,7	17,1	1,220	35,6	434,3	86,8
1,052	9,4	98,9	19,8	1,231	37,2	455,9	91,2
1,060	10,6	112,4	22,4	1,241	38,8	481,5	96,3
1,067	11,8	125,9	25,2	1,252	40,4	505,8	101,2
1,075	13,0	139,8	27,8	1,263	42,0	530,5	106,1
1,083	14,3	154,9	31,0	1,274	43,6	555,5	111,1
1,091	15,6	170,2	34,0	1,285	45,2	580,6	116,1
1,100	16,9	185,9	37,2	1,297	46,8	607,0	121,4
1,108	18,2	201,7	40,3	1,308	48,4	633,1	126,6
1,116	19,5	217,6	43,6	1,320	50,0	660,0	132,0
1,125	20,9	235,1	47,0	1,332	51,7	688,6	137,8
1,134	22,3	252,9	50,6	1,345	53,4	718,2	143,6
1,142	23,7	270,7	54,1	1,357	55,2	749,1	149,8
1,152	25,1	289,9	58,0	1,370	57,1	782,3	156,4
1,162	26,5	307,9	61,6	1,383	59,0	816,0	163,2

ной целлюлозы Эта разница также обусловлена высоким содержанием в соломенных и тростниковых щелоках силиката натрия, растворы которого имеют повышенную вязкость На рис 210 показана графическая зависимость динамической вязкости тростникового щелока от содержания сухого вещества и температуры [3, с 44]. Вязкость соломенно-целлюлозного щелока несколько выше, чем тростникового [3, с 45] Температура кипения соломенно-целлюлозных и тростниковых щелоков почти не отличается от соответствующих данных для черных щелоков от варки древесины Выше на рис. 209 показана линия температуры кипения соломенно-целлюлозного щелока при атмосферном давлении, как видно, температура кипения возрастает прямо пропорционально плотности щелока Данные по характеристике теплоемкости тростниковых щелоков, полученные в УкрНИИБе, приведены ниже.

Плотность (при 20 °С), г/см ³	1,075	1,116	1,120	1,284
Теплоемкость щелока, кДж (кг·°С), при температуре, °С:				
20	3,520	3,140	2,637	2,172
40	3,641	3,273	2,805	2,296
60	2,787	3,452	2,856	2,470
80	3,978	3,598	3,112	2,620
90	4,082	3,693	3,690	2,722

Отличительными особенностями химического состава черного щелока от варки соломы и тростника, по сравнению со щелоком от варки древесной целлюлозы, являются повышенное содержание зольного остатка в сухом веществе щелока (около 50%), пониженное содержание всей Na₂O в сухом веществе (около 20% вместо 23—24% у древесного щелока), высокое содержание силикатов (от 5 до 10% SiO₂ в зольном остатке) Для характеристики химического состава черного щелока от варки тростника ниже приведены некоторые данные, полученные при производственных варках [20, с. 771].

Происхождение щелока	От варки вискозной целлюлозы	От варки целлюлозы для бумаги
Образец щелока	1	2
Плотность, г/см ³	1,045	1,090
Содержание, г/дм ³ :		Сгущенный
сухого остатка	98,7	172,8
зольного остатка	46,9	86,0
всей Na ₂ O	35,15	125,9
всей серы	9,59	5,60
оксида кремния (SiO ₂)	2,3	5,1
NaOH	3,0	6,4
Na ₂ CO ₃	8,0	26,9
Na ₂ S	0,5	1,8
Na ₂ SO ₄	3,4	12,7
Na ₂ S ₂ O ₃	3,9	5,6
Элементарный состав сухого остатка, %:		
углерод С	35,59	33,30
водород Н	3,46	3,44
кислород О	26,39	22,10
Теплота горения сухого вещества щелока, кДж/кг:		
высшая	13 610	13 315
низшая рабочая	12 850	12 570

Вследствие повышенной зольности теплота сгорания сухого вещества черного щелока ниже по сравнению со щелоком от варки древесной целлюлозы (на 10—15%).

6.5.2. Обескремнивание черного щелока

Высокое содержание силикатов в черном щелоке от варки соломы и тростника вызывает затруднения в процессах выпарки и каустизации щелоков. Поэтому предварительное отделение силикатов или обескремнивание черного щелока является весьма полезной операцией.

Метод осаждения кремниевой кислоты известью был разработан в Венгрии, однако рекомендованный в этих работах расход извести является чрезмерным. Удачнее решить эту задачу удалось

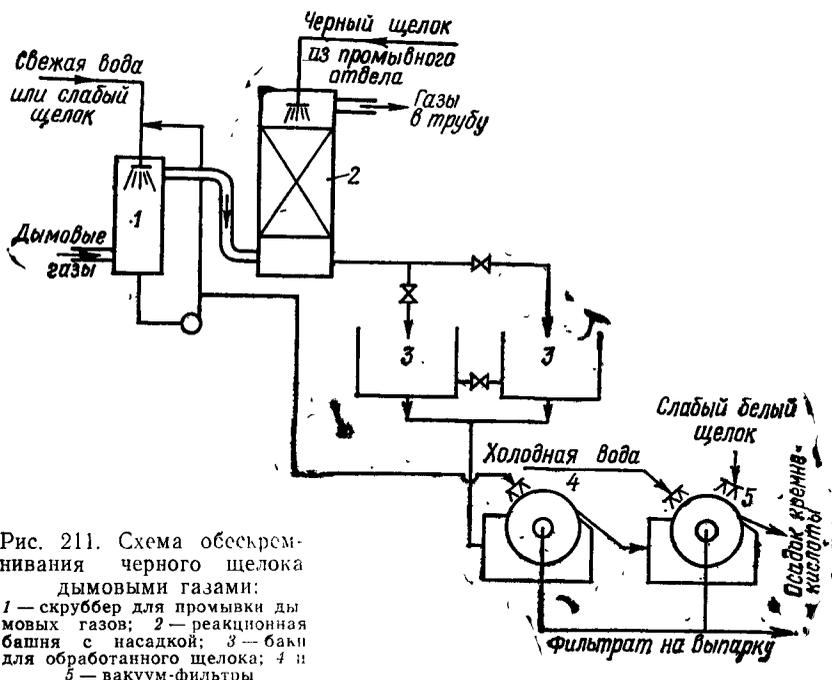


Рис. 211. Схема обескремнивания черного щелока дымовыми газами:
 1 — скруббер для промывки дымовых газов; 2 — реакционная башня с насадкой; 3 — бак для обработанного щелока; 4 и 5 — вакуум-фильтры

Лян Вэнь-чи под руководством В. А. Грабовского [17]. Ими найдено, что трехкратный расход извести по отношению к теоретически необходимому (около 18 г CaO на 1 дм³ щелока) при температуре обработки 80°C обеспечивает обескремнивание щелока более чем на 90%. В осадок увлекается вместе с CaSiO₃ небольшое количество органических веществ щелока, вследствие чего теплотворная способность сухого остатка снижается на 4—5%.

В той же работе исследован способ осаждения силикатов уг-

лекислотой, причем установлены следующие оптимальные условия обработки: давление атмосферное, температура 80°C, расход CO₂ 10 м³ на 1 м³ щелока, продолжительность 30 мин. Степень обескремнивания при этих условиях составляла 91—92%, но, как и при осаждении известью, вместе с кремнекислотой частично осаждался щелочной лигнин. Осадок лигнина довольно легко может быть снова растворен в слабой щелочи. Это позволило авторам рекомендовать производственную схему для обескремнивания черного щелока дымовыми газами (рис. 211). Согласно схеме дымовые газы из котельной или содорегенерационного отдела, промытые в скруббере и охлажденные до 80—90°C, поступают в реакционную башню с насадкой, куда подается черный щелок из промывного отдела. Полученный осадок кремнекислоты отфильтровывается на вакуум-фильтре и промывается слабым белым щелоком с целью растворения лигнина. Полученный фильтрат присоединяют к черному щелоку, направляемому на выпарку; таким образом, не происходит никакой потери органических веществ.

А. Б. Маршак [19] испытал в лабораторных и ползаводских условиях метод обескремнивания тростникового черного щелока путем обработки его концентрированной серной кислотой, распыливаемой сжатым воздухом. Оптимальный расход кислоты (с 60% H₂SO₄) соответствовал 8 кг/м³ щелока. Полнота удаления силикатов увеличивалась с повышением температуры до 80°C и при снижении концентрации щелока.

6.5.3 Выпарка и сжигание черных щелоков

При выпарке черных щелоков от варки соломы и тростника легко образуется силикатная накипь, однако эти щелоки меньше пенятся, чем щелок от варки древесины хвойных пород. Начальная концентрация щелоков, поступающих из промывного отдела, как правило, ниже, чем при производстве древесной целлюлозы. Щелок совершенно не содержит мыла, поэтому нет необходимости в его отстаивании, но создание запаса черных щелоков перед выпаркой необходимо, и объем баков обычно рассчитывают на 15—20 ч работы. Рециркуляция сгущенного щелока в баки с целью повышения крепости щелоков, поступающих на выпарку, признается полезной примерно до плотности 1,08 г/дм³. Отделение мелкого волокна из щелока перед выпаркой является необходимым, так как в щелоке от варки соломы и тростника содержание мелкого волокна бывает значительным (до 0,2—0,3 г/дм³). Окисление сульфатного черного щелока от варки соломы и тростника воздухом, конечно, столь же полезно, как и в производстве древесной целлюлозы, и некоторые заводы имеют окислительные установки.

Выпарку черного щелока от варки соломы на малых предприятиях иногда ведут в вертикально-трубчатых выпарных аппаратах с короткими трубками. Такие аппараты легче чистить

от накипи. Наиболее часто встречаются четырехкорпусные батареи, работающие по смешанной системе питания. Чистка обычно производится механическим путем или с предварительной промывкой слабым раствором соляной кислоты.

На современных предприятиях по выработке соломенной и тростниковой целлюлозы для выпарки щелоков устанавливаются пяти или шестикорпусные батареи из аппаратов пленочного типа с длинными трубками, причем степень сгущения щелоков составляет 45—48% сухого вещества. Установлено, что образование силикатной накипи при выпарке тростниковых щелоков происходит в несколько меньшей степени, чем при выпарке соломенно-целлюлозных щелоков. Однако сгущение до концентрации выше 50% практически затруднительно из-за сильного повышения вязкости. Средняя паропроизводительность выпарных аппаратов на соломенном и тростниковом щелоке на 20—25% ниже, чем на древесном щелоке. Дальнейшее сгущение щелока до 55—65% производят в каскадных испарителях или скрубберах Вентури, установленных за содорегенерационным котлоагрегатом (СРК).

Пониженная теплотворная способность соломенного и тростникового щелока требует некоторого уменьшения поверхности экранов в топке агрегата и установки дополнительных мазутных форсунок. За исключением этого обстоятельства никаких осложнений при процессе сжигания щелоков в современных агрегатах не происходит. Конструкции СРК используются разнообразные, но чаще других встречаются агрегаты типа БВ — Томлинсона с каскадными двух- и трехроторными испарителями. Например, на венгерском соломенно-целлюлозном заводе в г. Дунайвароше, производительностью 70 т целлюлозы в сутки, эксплуатируется агрегат БВ, сжигающий в сутки 100 т сухого вещества щелока и вырабатывающий 26 т/ч пара давлением 4 МПа при температуре перегрева 420°C. Степень восстановления сульфата составляет 94%. За агрегатом установлены каскадный испаритель, упаривающий сухой щелок до концентрации 65% сухого вещества, и сухой электрофильтр, обеспечивающий улавливание 96% уноса из дымовых газов [35, с. 55].

Для характеристики состава плава, получаемого при сжигании соломенных и тростниковых сульфатных щелоков, приводим данные, %, полученные на одном из заводов в ЧСФР (в числителе — соломенный щелок, в знаменателе — тростниковый).

Na_2CO_3	45,9/41,0
NaOH	4,6/2,15
Na_2S	21,8/11,9
Na_2SO_4	10,6/Не определяли
Na_2SO_3	1,5/3,15
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Не определяли/1,8
Na_2SiO_3	4,3/5,4
Нерастворимый остаток	1,6/8,6
Итого	91,5/97,3

Съем пара с котлов-утилизаторов при одинаковых условиях сжигания получается на 25—30% меньше, чем для древесной целлюлозы.

6.5.4. Каустизация щелоков и степень регенерации щелочи

В плаве от сжигания соломенных и тростниковых щелоков содержится заметное количество силиката натрия (4—8%). При рассмотрении теоретической стороны процесса каустизации (см. главу 8 во втором томе «Технологии целлюлозы») указывалось, что силикат натрия каустизируется легче, чем карбонат, и в этом отношении повышенное содержание силиката в щелоке не вызывает осложнений. Однако в присутствии силиката несколько понижается степень каустизации карбоната. Кроме того, образующийся силикат кальция хотя не замедляет осаждения шлама, но придает ему рыхлость и слизистость, в результате чего затрудняется процесс уплотнения шлама в отстойниках и возрастают потери щелочи со шламом.

На соломенно-целлюлозных заводах небольшой производительности процесс каустизации ведут по периодическому способу в миксах, в которых нередко проводится и процесс многократной промывки шлама и декантации щелоков. Потери щелочи со шламом доходят до 5% и более по отношению к количеству щелочи в белом щелоке.

На современных предприятиях по переработке соломы и тростника каустизация осуществляется по непрерывному методу, чаще всего в установках типа Дорра. Высоту этажей уплотнителей известкового шлама принимают на 25% больше, а удельную площадь осаждения на 1 т шлама в сутки — на 25% меньше вследствие того, что уходящий из уплотнителя шлам более рыхлый и уплотнить его более чем до соотношения 2,5 м³ жидкости на 1 т сухого вещества обычно не удается.

Кроме известных систем непрерывной каустизации типа Дорра, Вайко и Кларифил, в последнее время появилась система Хедемюра, в которой отделение зеленого и известкового шлама производится на дисковых фильтрах воздушного давления (рис 212). Рабочей частью фильтра являются 5—6 вращающихся на валу полых дисков, обтянутых фильтрующей металлической сеткой. Щелок, попадающий внутрь дисков, отводится через полый вал и распределительную головку, а шлам при сухости 70—75% снимается с поверхности дисков шабером и спускается в приемник, откуда перекачивается в сборный бак с механической мешалкой. Применение механического перемешивания вместо обычного воздушного требует меньшего расхода энергии и позволяет избежать нежелательного окисления сульфида. Каустизаторы имеют большой объем (до 300 м³), что позволяет увеличить время каустизации до 3 ч и улучшить исполь-

зование извести. Окончательная промывка каустизационного шлама производится на обычном вакуум-фильтре.

Трудной задачей при непрерывной системе каустизации является обжиг известкового шлама, так как содержание большого количества силиката кальция вызывает цементацию шлама при обжиге, а повышенное содержание щелочи — более

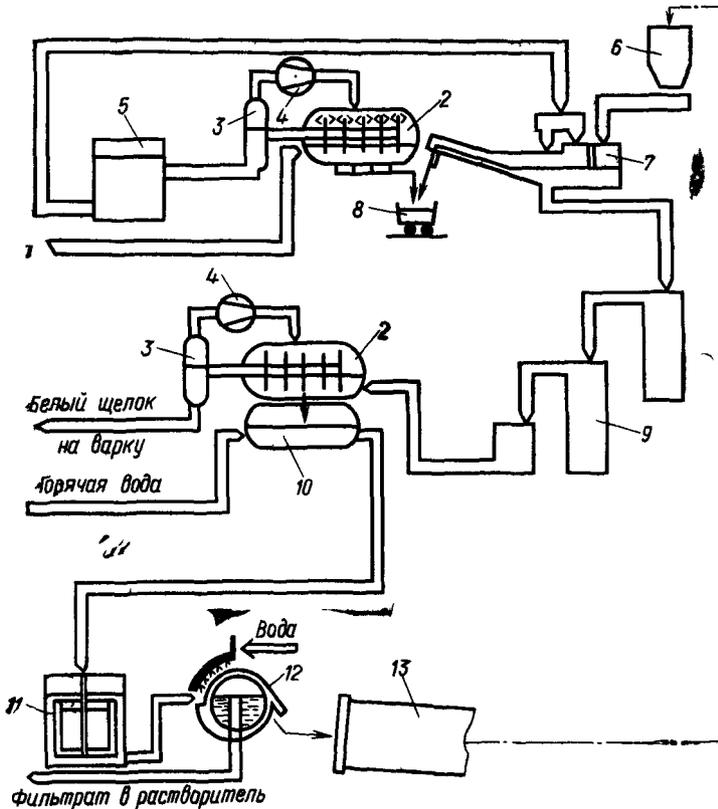


Рис. 212 Схема непрерывной каустизационной установки типа Хедемур

1 — подвод сырого зеленого щелока 2 — дисковые фильтры, 3 — ресиверы, 4 — воздуходувки, 5 — бак оветленного зеленого щелока, 6 — бункер для извести, 7 — гаситель классификатор 8 — вагонетка для зеленого шлама и отходов классификатора 9 — каустизатор 10 — приемник для известкового шлама, 11 — сборник известкового шлама, 12 — вакуум-фильтр 13 — известерегенерационная печь

легкое образование колец спекшегося шлама на футеровке печи. Поэтому некоторые зарубежные заводы, перерабатывающие солому и тростник, работают без регенерации извести из каустизационного шлама, искивая для него другие области применения (известкование почв и т. п.). Лишь при условии обескремнивания

черных щелоков процесс обжига шлама происходит без осложнений

Общая степень регенерации щелочи по всему производству на заводах соломенной и тростниковой целлюлозы заметно меньше, чем в производстве древесной сульфатной целлюлозы. Даже на современных предприятиях, имеющих улавливающую аппаратуру в сорогенерационных отделах и непрерывные каустизационные установки, общий процент регенерации щелочи по заводу в лучшем случае не превышает 88—90%. При выработке белимой соломенной или тростниковой целлюлозы с удельным расходом всей щелочи на варку около 300 кг Na_2O степень регенерации 90% соответствует расходу свежей щелочи 30 кг Na_2O на 1 т целлюлозы, что в пересчете на 95%-ный технический сульфат составит $30 \cdot \frac{111}{62} \cdot \frac{100}{95} = 72$ кг/т целлюлозы. Подобные цифры редко можно встретить в отчетах даже лучших зарубежных предприятий. Гораздо чаще удельный расход сульфата составляет около 100 кг/т, что может отвечать степени регенерации щелочи порядка 85—86%. Такие цифры и следует в настоящее время считать практически достижимыми при производстве соломенной и тростниковой целлюлозы по сульфатному способу.

6.6 ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ СОЛОМЫ И ТРОСТНИКА ПО СУЛЬФИТНЫМ СПОСОБАМ ВАРКИ

6.6.1. Сульфитная и бисульфитная варка соломы и тростника

При варке соломы и тростника по обычному сульфитному способу с кислотой на кальциевом основании целлюлоза получается неудовлетворительной степени провара и с низкими показателями механической прочности. Из соломы получается продукт, близкий по своему виду и свойствам к желтой соломенной полумассе. Такой результат обычно приписывали высокой зольности соломы и высокому содержанию силикатов в ее золе Гильперт [по 20, с 813], однако, показал, что неудовлетворительные результаты, получаемые при обычной сульфитной варке соломы, объясняются особыми свойствами лигнина соломы, который довольно легко поддается сульфонуированию, но еще легче подвергается конденсации в условиях кислой среды при повышенной температуре. Последнее обстоятельство и является решающим. Чтобы обойти затруднения, возникающие при обычной сульфитной варке соломы, предлагалось вести варку с крепким раствором сернистой кислоты (12% SO_2) при относительно низкой температуре, но практического применения этот метод не получил из-за большой продолжительности процесса.

В Венгрии [20, с 813] были проведены опыты варки соломы с обычной сульфитной кислотой на кальциевом основании концентрацией 3—5% всего SO_2 . Такая кислота оказалась пригодной для получения полуцеллюлозы. С повышением крепости кислоты можно было достичь более глубокого провара, а при соответствующем подборе содержания CaO , pH и температуры варки удалось получить полностью проваренную мягкую соломенную целлюлозу. Она

имела зеленовато-серый оттенок, но хорошо промывалась и легко размалывалась. При степени помола около 60° ШР разрывная длина составляла 6000—6500 м, число двойных перегибов — около 200.

На Ингурском комбинате были проведены опытные варки сульфитной целлюлозы из тростника. При составе кислоты 4,2—4,3% всего SO_2 и 1,2—1,25% связанного SO_2 продолжительность варки была 5 ч 50 мин. Выход целлюлозы составил 57%; при выработке бумаги с содержанием тростниковой целлюлозы от 30 до 90% скорость машин была нормальной. Содержание РВ в щелоке составило 1—1,3%; щелок без затруднений перебатывался на дрожжи.

Большие перспективы имеет применение для варки соломы и тростника сульфитной и бисульфитной кислоты на растворимых основаниях магнисиом, аммониевом, натриевом. В Китайской Народной Республике получил промышленное применение способ сульфитной варки тростника с бисульфитом магния. Варочный раствор содержит 3—3,5% всего SO_2 , из которых примерно $\frac{2}{3}$ составляет связанный SO_2 ; такой состав соответствует смеси эквивалентных количеств бисульфита и моносульфита магния. Варку тростниковой сечки ведут в стационарных варочных котлах объемом 150—200 м³, снабженных установками для принудительной циркуляции и непрямого нагрева. Максимальная температура варки составляет около 160°C. Заварка производится без промежуточной стоянки примерно за 1,5 ч, варка на конечной температуре занимает 2,5—3 ч, оборот котла составляет 5,5—6 ч при опорожнении котла выдувкой в закрытую сечку. Выход беленой несортированной целлюлозы равен 50—52% от массы тростниковой сечки.

Бисульфитная тростниковая целлюлоза имеет довольно высокую сорность и серый цвет, поэтому в беленом виде она используется ограниченно. После гипохлоритной или трехступенчатой комбинированной отбелки получается белая тростниковая целлюлоза, которая находит себе широкое применение в Китае и Корее в композиции писчих и печатных бумаг. Работы, проведенные в УкрНИИБе под руководством С. П. Фотеева [27], подтвердили возможность получения из тростника обыкновенного качественной целлюлозы путем бисульфитной варки с кислотой на растворимых основаниях. Наиболее пригодными оказались варочные растворы на магнисиом и натриевом основаниях, содержащие более 50% связанного SO_2 . Температура варки составляла 155—165°C. Выход несортированной целлюлозы колеблется в пределах 51—55%, сортированной 48—52, беленой 45—50% от массы сечки. Расход серы на 1 т беленой целлюлозы составляет 90—100 кг, оксида магния 80—90 кг. Отработанный щелок после бисульфитной варки тростника пригоден для переработки на кормовые дрожжи. По предварительным расчетам, выход дрожжей может составить до 80 кг на 1 т целлюлозы. Тростниковая бисульфитная целлюлоза опытным варок была с успехом переработана на писчую цветную бумагу, в том числе в 100%-ной композиции.

6.6.2. Получение нейтрально-сульфитной целлюлозы из соломы и тростника

В слабощелочной и нейтральной средах лигнин соломы и тростника подвергается конденсации в относительно небольшой степени, поэтому при варке соломы и тростника по нейтрально-

сульфитному способу без труда получается хорошо проваренная целлюлоза нормального или повышенного выхода.

Выход нейтрально-сульфитной целлюлозы из соломы при одной и той же степени провара оказывается значительно более высоким, чем сульфатной или, тем более, натронной целлюлозы. Н. А. Розенбергер [25] отмечает, что, кроме повышения выхода, нейтрально-сульфитный способ варки соломы имеет по сравнению с сульфатным следующие преимущества: небеленая целлюлоза получается более светлой; облегчается промывка сваренной целлюлозы; отсутствует зловоние. П. С. Ларин и Н. А. Розенбергер [23] при сравнительных варках показали, что при эквивалентном расходе натриевой щелочи, % Na_2O от массы сечки, общий выход нейтрально-сульфитной целлюлозы из соломы значительно больше, чем сульфатной и натронной целлюлозы (рис. 213). С увели-

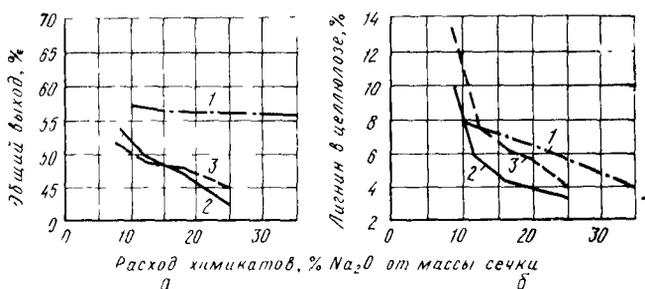


Рис. 213 Влияние расхода щелочи на общий выход целлюлозы из соломы (а) и содержание лигнина в целлюлозе (б) при способах варки:

1 — нейтрально-сульфитном; 2 — сульфатном; 3 — натронном

чением расхода моносulfита от 10 до 35% в ед. Na_2O общий выход целлюлозы почти не изменяется, но количество непровара в целлюлозе сильно сокращается и глубина провара возрастает. Из рис. 213 видно, что содержание остаточного лигнина в целлюлозе уменьшается практически прямо пропорционально увеличению расхода моносulfита на варку. Обе отмеченные особенности являются характерными для нейтрально-сульфитной варки соломы. Показатели механической прочности нейтрально-сульфитной и сульфатной целлюлозы из соломы, по данным этой работы, практически одинаковы. К. А. Долгов, проводивший нейтрально-сульфитные, сульфатные и натронные варки соломы при температуре 155°C в течение 3 ч с эквивалентным расходом щелочи и моносulfита, показал [11], что более высокий выход нейтрально-сульфитной целлюлозы достигается за счет лучшего сохранения углеводного комплекса (целлюлозы и пентозанов), но делигнификация и извлечение золы при нейтрально-сульфитной варке также происходят в относительно меньшей степени. Ниже приведено про-

веденное Фишгольдом, Буровой, Антоном и Хершку [28] сравнение механических показателей нейтрально-сульфитной целлюлозы высокого выхода (61—63%) из тростника и соломы.

Целлюлоза	Из соломы		Из тростника	
Степень помола, °ШР	48	61	45	53
Продолжительность размола, мин	10	15	15	20
Разрывная длина, м	7300	8150	7270	7460
Растяжимость, %	2,0	2,2	1,9	1,9
Число двойных перегибов	26	38	7	8

Оказалось, что тростниковая целлюлоза уступает соломенной по разрывной длине и, в особенности, по числу двойных перегибов; но несколько превосходит ее по сопротивлению надрыву.

Технология нейтрального-сульфитного (моносльфитного) способа варки древесной целлюлозы достаточно подробно рассмотрена в первом томе «Технологии целлюлозы» (раздел 7.4, с. 496—524). Как известно, при практическом осуществлении этого метода к варочному щелоку, содержащему Na_2SO_3 , добавляют некоторое количество карбоната или бикарбоната натрия в качестве буфера для нейтрализации образующихся при нейтрально-сульфитной варке органических кислот (уксусной и др.). Благодаря этому рН в конце варки не опускается ниже 7, что способствует стабилизации гемицеллюлоз и повышению выхода целлюлозы. Тот же прием используется при нейтрально-сульфитной варке соломы и тростника. Лигнин однолетних растений, и в том числе соломы и тростника, вполне успешно может быть переведен в раствор действием варочного щелока, содержащего Na_2SO_3 и Na_2CO_3 , и при температурах 160—165°C за приемлемое время можно получить целлюлозу нормального выхода, удовлетворительно проваренную.

Нейтрально-сульфитный способ варки соломы с целью получения белимой целлюлозы применяют многие европейские заводы. Варку по периодическому методу ведут в шаровых вращающихся котлах объемом 30—60 м³. Примером может служить голландский соломенно-целлюлозный завод производительностью 50 т белимой целлюлозы в сутки [32, с. 25]. Завод оборудован четырьмя шаровыми котлами диаметром 5 м, объемом 65 м³. С помощью предварительной пропитки сечки варочным щелоком плотность загрузки доводят до 120 кг/м³. Жидкостный модуль составляет около 2:1. Расход химикалий от массы сечки равен 14% Na_2SO_3 и 4,5% Na_2CO_3 (в натуральных единицах). Варка ведется прямым паром. В течение 1 ч температура поднимается до 130°C, после чего устраивается стоянка продолжительностью 30 мин. Затем следует подъем до 155°C, занимающий 1 ч, и варка на конечной температуре в течение 3 ч. Выдувка после спуска давления до 0,2 МПа производится в выдувной резервуар. Полный оборот котла — около 8 ч. Выход целлюлозы из 1 м³ котла составляет около 60 кг (воздушно-сухой). Выход небеленой целлюлозы из

соломы 55%, беленой — 48%. Расход пара на варку равен 1,7 т/т целлюлозы. Отбелка трехступенчатая по схеме X—Щ—Г, расход хлора составляет 50 кг, гидроксида натрия — 30 кг/т беленой целлюлозы. Беленая целлюлоза имеет белизну 80—83%, разрывную длину 4—5 км, число двойных перегибов 150—200. Сушка производится в воздушной сушилке.

Румынский завод в г. Брэиле имеет три шаровых варочных котла вместимостью 24 м³ для получения целлюлозы высокого выхода из тростника. Расход химикатов составляет: 9—9,5% Na₂SO₃ и 2—2,5% Na₂CO₃ от массы сечки [33, с. 255]. Начальная концентрация химикатов в варочном щелоке равна 52—55 кг/м³ Na₂SO₃ и 14—15 кг/м³ Na₂CO₃. Жидкостный модуль при загрузке котла соответствует 1,6:1. Целлюлоза получается с выходом 60—65% от массы сечки. Сухой остаток черного щелока содержит 36,6% минеральных веществ и 63,4% органических, рН 7,5.

Наиболее трудным вопросом при осуществлении нейтрально-сульфитной варки на самостоятельном предприятии является регенерация моносulfита из отработанного («коричневого») щелока, точнее — из зеленого щелока, полученного после сжигания отработанных щелоков. Зеленый щелок содержит значительные количества Na₂S, который в случае сульфитации (обработкой SO₂) наряду с Na₂SO₃ дает Na₂S₂O₃, присутствие же тиосульфата во время варки приводит к ухудшению цвета, механической прочности и к снижению выхода целлюлозы.

Представляет интерес сульфатно-моносulfитный способ варки, при котором варочный щелок получают из зеленого щелока путем простой добавки к нему моносulfита в количестве, возмещающем потери химикатов в процессе регенерации. По опыту советских соломенно-целлюлозных заводов, сульфатно-моносulfитный способ вполне пригоден как для получения целлюлозы высокого выхода (около 60%) для производства небеленых упаковочных видов бумаги и картона, так и для получения белимой целлюлозы. Ф. Ф. Дербенцев и П. Б. Хейфец-Полисская в УкрНИИБе [9] провели опытные варки тростника по сульфатно-моносulfитному способу, причем было констатировано повышение выхода и улучшение показателей механической прочности целлюлозы по сравнению с сульфатным способом. На одном из советских заводов, применявших сульфатно-моносulfитный способ варки соломы, варку вели в шаровых котлах вместимостью 15 м³.оборот котла составлял 3,5 ч. На 1 т воздушно-сухой небеленой целлюлозы расходовали 2600 кг воздушно-сухой сечки и 380 кг технического моносulfита. Целлюлозу отбеливали гипохлоритом в одну ступень с расходом хлора 6% от массы волокна, потери при отбелке составляли 11%.

На большинстве современных заводов нейтрально-сульфитную варку соломы и тростника проводят непрерывным методом, чаще всего в установках непрерывного действия типа Пандия (см. «Технология целлюлозы», том 1, с. 519). На Астраханском ЦКК тростниковую нейтрально-сульфитную целлюлозу высокого выхода для тарного картона вырабатывают в тех же шеститрубных установках типа Пандия, что и сульфатную ЦВВ (см. п. 6.3.4).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ И РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аким Л. Е., Зырянова Л. В., Горский П. И. Отбелка тростниковой целлюлозы двуокисью хлора//Бумажная промышленность. — 1961. — Т. 36. — № 2. — С. 10—11.
2. Василев П. С. Получение вискозной целлюлозы из соломы ржи: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Л.: ЛТА им. С. М. Кирова, 1957.
3. Волков А. Д., Григорьев Г. П. Физические свойства щелоков целлюлозного производства. — 2-е изд. доп. и перераб. — М.: Лесная промышленность, 1970. — 121 с.
4. Гончаров А. Ф., Грибов Е. И. Производство соломенной целлюлозы. — Л.—М.: ГНТИ, 1931. — 196 с.
5. Грабовский В. А., Кац Н. Н. О вязкости черных сульфатных щелоков//Труды ЛТИ ЦБП. — 1955. — Вып. 33. — С. 88—96.
6. Дербенцев Ф. Ф. Использование тростника в целлюлозно-бумажной промышленности//Бумажная промышленность. — 1958. — Т. 33. — № 3. — С. 4—6.
7. Дербенцев Ф. Ф., Хейфец-Полисская П. Б. Использование тростника в целлюлозно-бумажной промышленности//Бумажная промышленность. — 1958. — Т. 33. — № 5. — С. 14—15.
8. Дербенцев Ф. Ф., Хейфец-Полисская П. Б. Использование тростника в целлюлозно-бумажной промышленности//Бумажная промышленность. — 1958. — Т. 33. — № 11. — С. 9—11.
9. Дербенцев Ф. Ф., Хейфец-Полисская П. Б. Использование тростника в целлюлозно-бумажной промышленности//Бумажная промышленность. — 1959. — Т. 34. — № 2. — С. 9—10.
10. Дербенцев Ф. Ф. Морфологический и химический состав тростниковой целлюлозы//Бумажная промышленность. — 1961. — Т. 36. — № 10. — С. 6—8.
11. Долгов К. А. О влиянии едкой, сернистой, углекислой и сернистокислой щелочи при варке соломенной целлюлозы//Бумажная промышленность. — 1935. — Т. 14. — № 10. — С. 21—35.
12. Жеребов Л. П., Палеев А. М. Химический состав ржаной соломы//Бумажная промышленность. — 1936. — Т. 15. — № 3. — С. 16—24.
13. Иванов С. Н. Технология бумаги. — М.: Лесная промышленность, 1970. — 696 с.
14. Кулев И. Г. Производство соломенной массы. — М.—Л.: Гослестехиздат, 1933. — 48 с.
15. Лендъел П., Морвац Ш. Химия и технология целлюлозного производства: Пер. с нем. — М.: Лесная промышленность, 1978. — 544 с.
16. Литовски З. Производство соломенной целлюлозы в НРБ: Доклад на научно-технической конференции ХТФ ЛТА. — Л.: ЛТА им. С. М. Кирова, 1986.
17. Лян Вэнь-чи. Исследование некоторых свойств черного щелока от варки тростника сульфатным способом: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Л.: ЛТА им. С. М. Кирова, 1960.
18. Марков И. Г. Исследование водного предгидролиза соломы//Сборник трудов УкрНИИБ. — 1959. — Вып. 3. — С. 28—58.
19. Маршак А. Б. Обескремнивание черного щелока, полученного в результате варки тростника сульфатным способом: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Л.: ЛТИ ЦБП, 1968.
20. Непенин Ю. Н. Технология целлюлозы. Т. 2: Производство сульфитной целлюлозы. — М.: Гослесбумиздат, 1963. — 936 с.
21. Никитин В. М., Ким Ха Дин. О составе рисовой соломы Северной Кореи//Бумажная промышленность. — 1958. — Т. 33. — № 5. — С. 15—16.
22. Производство тростниковой целлюлозы в установке непрерывного действия/Э. Рейхмани, О. Константинеску, И. Антон, Т. Булова//Бумажная промышленность. — 1963. — Т. 38. — № 5. — С. 5—7.
23. Розенбергер Н. А., Ларин П. С. Влияние варки и отбелки на свойства соломенной целлюлозы//Материалы ЦНИИБ. — 1932. — Вып. 1(5). — С. 3—33.
24. Розенбергер Н. А. Непрерывная ступенчатая варка соломенной целлюлозы//Материалы ЦНИИБ. — 1933. — Вып. 1(9). — С. 18—43.

25. Розенбергер Н. А. Соломенно-целлюлозное производство//Материалы ЦНИИБ. — 1937. — Вып. 23—24. — С. 125—170.
26. Справочник бумажника: В 3-х т. Т. 1. — 2-е изд., перераб. — М.: Лесная промышленность, 1964. — 842 с.
27. Фотеев С. П. Получение целлюлозы из тростника сульфитным способом//Сборник трудов УкрНИИБ. — 1960. — Вып. 4. — С. 31—34.
28. Celuloza monosulfit din stufului/S. Fishgold, T. Burova, I. Anton, O. Herscu//Celuloza si hirtie. — 1960. — Vol. 9. — № 7. — P. 221—225.
29. Hoyer F. Die Strohstofffabrikation. — Berlin: Krayn, 1926. — 322 с.
30. Jayme G., Bronscheid F., Horders—Steinhauser M. Untersuchung über der Vorhydrolyse des Strohs mit schwefligen Säure//Das Papier. — 1953. — Bd. 7. — H. 23/24. — S. 459—466.
31. Kočevar F., Javbrnik-Kosler S. Die Bleiche von Strohstoff//Das Papier. — 1956. — Bd. 10. — H. 1/2. — S. 1—4.
32. Merticaru N., Popa D. Raport tehnic asupra deplasarii delegatiei MIPC in Olanda. — Bucuresti: Sectorul celuloza si hirtie, 1961. — 90 p.
33. Simionescu Cr., Rozmarin G. Chimia stufului. — Bucuresti: Tehnica, 1966. — 304 p.
34. Stephenson J. N. Pulp and Paper Manufacture. Vol. 2: Preparation of pulp from non-wood materials. — New York, 1951. — 792 p.
35. Szalay A., Somogyvári A. Straw-pulp manufacture/Rev. by Sümegi. — Dunajváros, 1978. — 220 p.

Глава 7

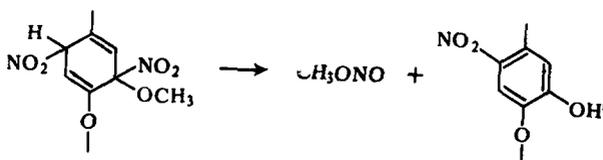
ПРОЧИЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

7.1. АЗОТНОКИСЛЫЙ СПОСОБ ВАРКИ

7.1.1. Общая характеристика азотнокислой варки

Возможность делигнификации растительных материалов путем обработки азотной кислотой была известна еще в прошлом веке, однако промышленному использованию этого способа препятствовали отсутствие высокостойкой кислотоупорной аппаратуры и высокий расход дорогого реагента [24, с. 808].

При действии азотной кислоты на лигнин в твердой фазе образуется нитролигнин. В этом убеждает взаимодействие газообразного диоксида азота с лигнином, которое протекает в несколько стадий [28, с. 457]. Сначала в ароматическое кольцо вступает одна молекула NO_2 в пятое положение, а затем это нитросоединение присоединяет еще одну молекулу NO_2 и образовавшееся динитропроизводное отщепляет метилнитрит и переходит в нитрофенол.



Эта схема объясняет наблюдаемую потерю метоксильных групп при действии диоксида азота на лигнин соотношение между числом введенных нитрогрупп и первоначальным числом метоксильных групп в лигнине близко к 1:1. Кроме образования соединения гипа нитролигнина, растворимых в щелочи, при действии разбавленной азотной кислоты лигнин подвергается окислению, в результате которого выделяется много газообразных продуктов — оксиды азота NO , N_2O , N_2O_3 , NO_2 , а также HCN , CO и CO_2 . Как продукт глубокого фрагментарного окисления лигнина образуется щавелевая кислота. В нитролигнине возникает большое количество карбоксильных групп, что способствует его растворению в щелочи. Щелочная обработка после нитрации является совершенно обязательной для перевода нитролигнина в раствор, так как под действием окисления и кислого гидролиза во время варки с азотной кислотой растворяется лишь небольшая его часть. Таким образом, этот способ делигнификации является, по существу, двухступенчатым и правильнее было бы называть его азотнокисло-щелочным.

В. М. Никитин [30, с. 193] считает, что при действии разбавленной азотной кислоты на лигнин происходит процесс окисления, который носит характер цепной и, возможно, радикальной реакции. В меньшей степени протекают процессы нитрации, образования сложных эфиров и некоторые другие реакции электрофильного характера.

Что касается условий проведения процесса, то прежде всего следует отметить, что азотная кислота очень плохо впитывается древесной тканью и поэтому необходимо либо применять очень тонкую щепу (не толще 2 мм) или стружку, либо использовать различные методы для побуждения пропитки — вакуумизацию или пропарку щепы, гидравлическое давление и т. п. В значительной степени по этой причине древесина хвойных пород, лишенная широких сосудов, значительно труднее поддается азотнокислой варке, чем древесина лиственных пород, а наилучшим материалом для этого способа являются однолетние растения — солома, тростник, багасса и т. п. Это связано и с особенностями строения лигнина однолетних растений, который значительно легче поддается нитрации, чем лигнин древесины.

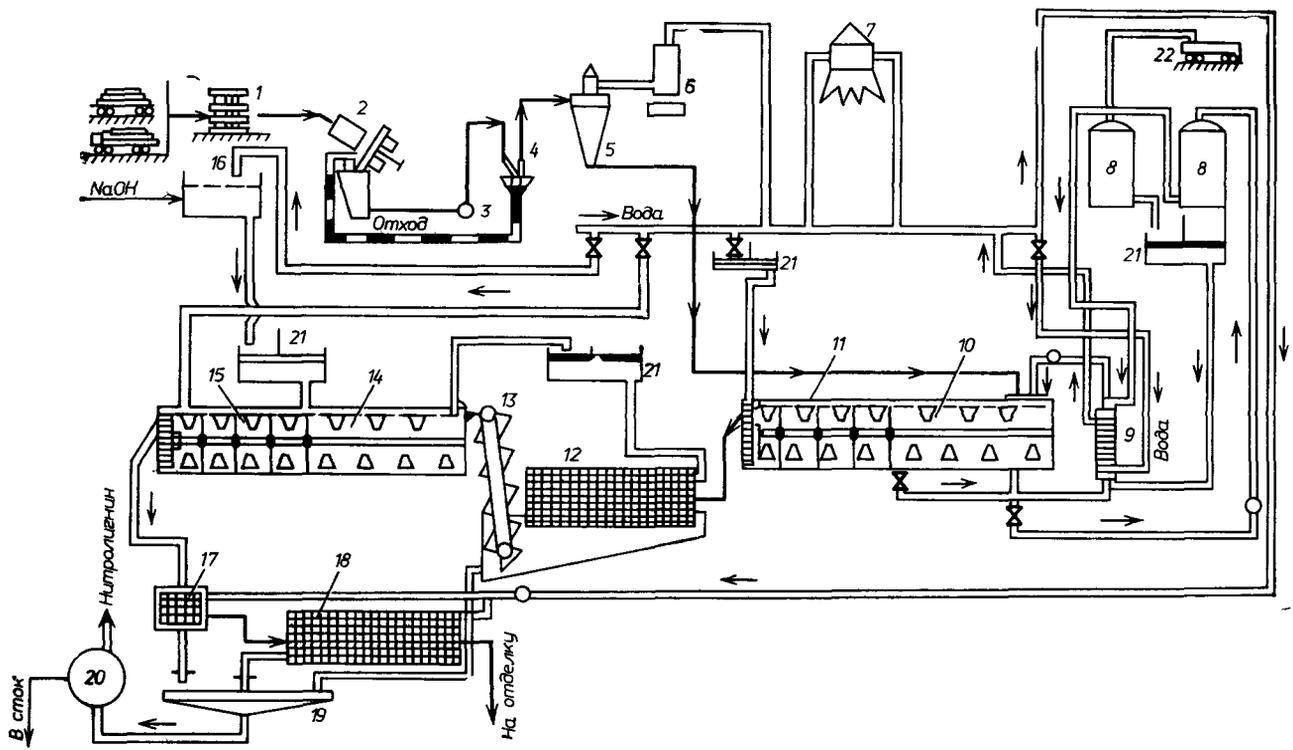
Азотная кислота невысокой крепости (концентрацией от 3 до 15%) способна активно нитровать лигнин уже при относительно низких температурах, начиная от 60—70 и кончая 90—95°C, что позволяет вести варку при атмосферном давлении при условии своевременного отвода из котла большого количества образующихся газов. Эти газы содержат целый ряд токсичных и вредных для окружающей среды соединений (HCN , оксиды азота), их необходимо обезвреживать, поглощать и, по возможности, регенерировать, превращая, например, в раствор азотистой и азотной кислот, который частично можно вернуть на варку с целью сокращения расхода свежего реагента. Следует заметить, что эта задача остается до последнего времени нерешенной.

В запатентованном процессе «Нитроцелл» для ускорения пропитки щепы азотной кислотой предусматривается предварительная ее обработка водным

раствором аммиака [34, с. 7]. Пропаренную щепу погружают в 8%-ный раствор NH_4OH при температуре 45—60°C на 30—60 мин, после чего избыток раствора отжимают. Щепу пропитывают при атмосферном давлении и температуре не выше 45°C 8—20%-ным раствором азотной кислоты в течение 8—15 мин. После завершения пропитки раствор азотной кислоты отделяется, укрепляется свежей кислотой и возвращается в процесс. Многократное использование кислоты для пропитки не влияет на выход и качество целлюлозы и поэтому предусматривается во всех патентах и предложениях.

В большинстве патентов для получения целлюлозы из лиственной древесины и однолетних растений рекомендуется производить обработку щепы или сечки 5—8%-ной азотной кислотой при атмосферном давлении и температурах не выше 100°C в течение 1—3 ч с последующей промывкой и щелочной экстракцией разбавленной щелочью. Целлюлоза получается с относительно высоким выходом и малым остаточным содержанием лигнина и пентозанов. После отбелки и дополнительного облагораживания можно получить беленую облагороженную целлюлозу, находящую себе применение при производстве ацетилцеллюлозы для киноплёнки. Ацетилцеллюлоза из древесной азотнокислой целлюлозы дает растворы, по прозрачности не уступающие растворам ацетилцеллюлозы из хлопка [25, с. 809].

В время второй мировой войны способ получения азотнокислой целлюлозы из буковой древесины был реализован на немецком заводе «Вольфен» [4]. Щепу, измельченную до величины 12 мм, загружали в котлы объемом 180 м³ из нержавеющей стали и подвергали эвакуации с помощью вакуум-насоса, после чего в котел закачивали 120 м³ азотной кислоты концентрацией 15% HNO_3 . В котле создавали давление в 0,3 МПа и поддерживали его в течение 3 ч за счет сжатого воздуха. Во время пропитки температуру удерживали на уровне 40—45°C. Так как в результате экзотермических реакций выделяется значительное количество тепла, кислоту непрерывно прокачивали с помощью циркуляционного насоса через теплообменник, охлаждаемый водой. По окончании пропитки концентрация азотной кислоты снижается с 15 до 12%; эта кислота (в количестве 90—100 м³) откачивается из котла в сборник, укрепляется свежей азотной кислотой и используется на следующую варку, а в котел вместо нее закачивают 70 м³ горячей воды, имеющей температуру 80°C. В результате смешения воды с остатком азотной кислоты, впитавшейся в щепу, в котле получается кислота концентрацией 3,5—4% HNO_3 , с которой и ведется дальнейшая варка при постепенном подъеме температуры от 70 до 95°C за 6 ч. Разогрев происходит частично за счет тепла реакций, частично за счет пара, подаваемого в подогреватель. Концентрация кислоты в процессе варки снижается до 1% HNO_3 ; по окончании варки эта кислота откачивается на выпарку (80 м³), а в котел для щелочной экстракции подают 85 м³ черного щелока, содержащего около 1% NaOH . По



истечении 30 мин циркуляции при рН около 5 жидкость из котла удаляется и направляется на выпарку, а в котел закачивается 4%-ный раствор NaOH из отбельного отдела. Обработка целлюлозы этой щелочью производится при температуре 80°C в течение 2 ч, после чего из котла отбирается черный щелок, используемый на первую щелочную обработку при следующей варке. По окончании щелочной экстракции целлюлоза промывается в котле горячей водой и выгружается в ссезу. Полный оборот варочного котла составлял около 23 ч. На каждую варку загружали 32,5 т абсолютно сухой древесины и получали 15,5 т абсолютной сухой целлюлозы (выход 47,5%) с содержанием 87,5—88% альфа-целлюлозы и медным числом 0,6. В течение всего процесса давление в котле не превышает атмосферного. Большое количество выделяющихся газов — CO₂, CO, оксидов азота — вызывает сильное пенообразование в котле во время варки и пропитки; для борьбы с пеной в котел добавляли патентованный пеногаситель.

После очистки азотнокислую целлюлозу подвергали отбелке и облагораживанию по схеме: 1) хлорирование при концентрации массы 5%, с расходом хлора 4—4,5% от массы волокна; 2) нейтрализация слабой щелочью рН 9—10 при температуре 50°C; 3) холодное облагораживание 11%-ным раствором NaOH в течение 1,5 ч; 4) гипохлоритная отбелка в роллах гипохлоритом натрия с расходом хлора 0,4—0,5% при рН 10—11; 5) кисловка 3%-ной соляной кислотой. В результате получалась облагороженная целлюлоза, по свойствам близкая к хлопковому линтеру, которая использовалась для производства киноплёнки и медноаммиачного шелка.

Расходные коэффициенты на 1 т воздушно-сухой облагороженной целлюлозы: буковых балансов 4,8 пл. м³, 100%-ной азотной кислоты 1050 кг, гидроксида натрия 700 кг, хлора 35 кг, пара 16,5 т, электроэнергии 1050 кВт·ч. Эти удельные расходы являются, конечно, чрезмерными и могут быть оправданы только высоким качеством целлюлозы.

7.1.2. Перспективы азотнокислого способа

Помимо варки азотнокислой целлюлозы в обычных стационарных варочных котлах, предлагались и патентовались различные схемы и установки для непрерывной варки древесины лиственных пород и однолетних растений с азотной кислотой. Из этих предложений заслуживает упоминания способ Дельбай [41], проверенный на ползаводской установке. Схема процесса показана

Рис. 214. Схема непрерывной установки для получения азотнокислой целлюлозы:

1 — скважина древесины лиственных пород; 2 — рубительная машина; 3 — пневмоподатчик; 4 — сортировка для щепы; 5 — циклон; 6 — пыльная камера; 7 — напорный бак для воды; 8 — бак с азотной кислотой; 9 — холодильник для сдувочных газов; 10 — нитрозатор непрерывного действия; 11 — промывной отсек; 12 — нейтрализатор; 13 — ковшевой элеватор; 14 — реактор для щелочения; 15 — промывное отделение; 16 — разводка щелока; 17 — сортировка для целлюлозы; 18 — сгуститель; 19 — сборник сточных вод; 20 — вакуум-фильтр; 21 — напорные бачки; 22 — цистерна с азотной кислотой

на рис. 214. Древесина лиственных пород на рубильной машине строгального типа измельчается в стружку толщиной около 0,25 мм. Стружка поступает в нитратор непрерывного действия, в котором обрабатывается 42%-ной азотной кислотой при температуре не выше 20°C; выделения оксидов азота в этих условиях не происходит. Во второй половине того же горизонтального нитратора, снабженного мешалкой, стружка подвергается ступенчатой противоточной промывке водой от азотной кислоты, так что промытая стружка уносит с собой лишь 15% HNO_3 от массы получаемой целлюлозы. Щелочение производится 1%-ным раствором NaOH при нормальной температуре в горизонтальном аппарате такого же устройства, как нитратор, также разделенном на реакционную и промывное отделения. Промытая целлюлоза подвергается затем сортированию и титхлоритной отбелке. Выход блененной целлюлозы из березовой древесины составляет около 52%, причем целлюлоза отличается высокой механической прочностью.

В Советском Союзе азотнокислый способ варки исследовался довольно интенсивно. Н. Н. Непенин и Н. П. Старостенко в целлюлозно-бумажной лаборатории ЛТА [26] проверили возможность проводить обработку азотной кислотой древесины лиственных пород при низкой температуре (20°C). При этом использовалась не разбавленная, а концентрированная 42%-ная HNO_3 . При обработке березовой и осиновой древесины в виде стружки жидкостный модуль составлял 9:1, при обработке тонкой щепы 4,5:1. После 2 ч обработки березовой стружки 42%-ной кислотой выход целлюлозы составил 72% при содержании лигнина 5,2%, после 4 ч — соответственно 62 и 2,1%. Из осиновой стружки после 2 ч обработки 42%-ной HNO_3 была получена целлюлоза с выходом 65% и содержанием лигнина 4%. Применение 50%-ной кислоты ускоряло делигнификацию, но снижало выход целлюлозы на 6—7%. После азотнокислой обработки целлюлоза многократно промывалась водой, а затем подвергалась щелочению 1%-ным раствором NaOH при 20°C в течение 1 ч. Расход азотной кислоты (в расчете на 100%-ную HNO_3) при принятых условиях колебался в пределах от 7 до 11,5% от массы абсолютно сухой древесины. Целлюлоза отбеливалась по схеме X—Щ—Г, и была получена белая целлюлоза с белизной 70—80%, удовлетворительными химическими и прочностными свойствами и выходом 60% от исходной древесины.

В Киевском политехническом институте К. А. Долгов и И. М. Царенко [15] показали, что путем азотнокислой варки с разбавленной HNO_3 (при расходе 25% HNO_3 от массы сечки) при атмосферном давлении в течение 3 ч, с последующим горячим щелочением при 100°C, с расходом 12,4% NaOH от массы сечки (в течение 3 ч) из тростника можно получить мягкую целлюлозу с выходом 37%. После отбелики по схеме X—Щ—Г была получена вязкая целлюлоза с выходом 33% от массы исходной сечки, удовлетворяющая требованиям ГОСТ, за исключением несколько

повышенной зольности. Содержание альфа-целлюлозы в беленой целлюлозе составляло 95,2%, белизна равнялась 90%.

Во ВНПОбумпроме В. И. Сорокин [33] провел азотнокислые варки осинового щепы и получил целлюлозу самой различной степени провара — от полуцеллюлозы с содержанием лигнина 6—8% и выходом 60—65% до мягкой целлюлозы с содержанием 0,2—0,3% лигнина, предназначенной для химической переработки. Последняя была подвергнута трехступенчатой отбелке с горячим и холодным облагораживанием; в результате получена облагороженная целлюлоза с содержанием до 99% альфа-целлюлозы, имеющая выход 41—42% от исходной древесины. При подсчете расходных коэффициентов были определены удельные расходы на 1 т воздушно-сухой беленой целлюлозы: 200—220 кг HNO_3 и 150—160 кг NaOH .

В Институте химии древесины в Риге В. С. Громов с сотрудниками провел большие работы по азотнокислой варке отходов лесопиления [10], завершившиеся созданием пилотной установки на Яунциемской бумажной фабрике, на которой были проведены более 60 варок еловых опилок с получением полуцеллюлозы, пригодной для использования в производстве картона.

В литературе последнего времени можно найти работы, посвященные изучению азотнокислого способа варки и свойствам получаемых целлюлоз, однако отсутствуют сведения о применении этого способа в производственных условиях. Азотнокислая целлюлоза для химической переработки получается в небольшом количестве в США и Японии из сельскохозяйственных отходов — соломы, багассы и т. п. Большие расходы химикатов, нерешенность вопросов регенерации оксидов азота и обезвреживания токсичных газовых выбросов и вредных сточных вод — все это препятствует распространению азотнокислого способа.

7.2. ХЛОРНО-ЩЕЛОЧНЫЙ СПОСОБ

7.2.1. Разновидности хлорно-щелочного способа получения целлюлозы

Применение для делигнификации растительных материалов молекулярного хлора, так же как и азотной кислоты, известно очень давно: более 100 лет тому назад изобретателями были сделаны первые предложения. В основе хлорно-щелочного способа лежит действие хлора на лигнин с образованием хлорлигнина, слабо растворимого в воде, но хорошо растворимого в щелочи аналогично тому, что происходит при хлорно-щелочной отбелке целлюлозы. Однако, в отличие от отбелки, перед хлорированием сырья — сечки или щепы — необходима предварительная щелочная обработка, имеющая целью частичную делигнификацию и дефибрирование волокнистого материала. Без предварительной щелочной обработки доступ хлора к внутренним сло-

ям волокон чрезвычайно затрудняется, так как реакция хлорирования носит ярко выраженный топахимический характер. Таким образом, общая последовательность технологических операций при хлорно-щелочном способе включает: предварительную щелочную обработку; хлорирование; щелочение для удаления хлорлигнина.

Интенсивность предварительной щелочной обработки определяется свойствами исходного материала. Древесина хвойных пород, делигнификация которой по хлорно-щелочному способу происходит с трудом, требует глубокой щелочной обработки, по существу, варки с довольно значительным расходом щелочи. Солома, тростник и другие однолетние растения поддаются хлорно-щелочной делигнификации относительно легко, и предварительная обработка может быть ограничена мацерацией при атмосферном давлении. Однако практически можно производить и более глубокую щелочную обработку, приближаясь к щелочной варке с последующей хлорно-щелочной отбелкой. В связи с этим возникло несколько разновидностей хлорно-щелочного способа [24, с. 803].

Первый патент на способ получения целлюлозы из соломы путем хлорно-щелочной обработки получил де Вен в 1912 г. По этому способу соломенную сечку подвергают при температуре 120—140°C в течение 3—4 ч натронной варке с расходом щелочи 10% NaOH от массы соломы в котлах с принудительной циркуляцией. Полученную массу пропускают через сепаратор, сортировки грубого и тонкого сортирования и после сгущения до концентрации 5% направляют в хлоратор непрерывного действия. Хлорирование ведется хлорной водой с расходом хлора 8% от массы волокна. Хлорированную массу обрабатывают слабым раствором щелочи, для чего частично используется черный щелок. После промывки и сгущения массы следует гипохлоритная отбелка.

В 1916 г. хлорно-щелочной способ получения целлюлозы из соломы был запатентован Катальди и Помилио. По способу Катальди — Помилио, соломенную сечку предварительно обрабатывают щелочью в башнях высотой 8 м, работающих под атмосферным давлением. Обработку ведут при температуре 70—90°C в течение 1,5 ч, при расходе щелочи 8% NaOH от массы сечки. Экстрагисозинную сечку при концентрации около 15% промывают водой, сгущают до 25—30% и подают в башни высотой 6 м для хлорирования в течение 1,5 ч газообразным хлором. Расход хлора составляет 24% от массы целлюлозы. Хлорированную массу спускают в счежи, откуда подают в экстракционные роллы для щелочной промывки. Концентрация массы в роллах составляет 3%, расход щелочи 4% NaOH от массы целлюлозы, оборот ролла 1,5 ч, из которых на щелочную обработку затрачивается 15 мин. После щелочной экстракции целлюлоза проходит сортировки, песочницы, рафинеры и подвергается гипохлоритной отбелке. Повышенный выход и возможность осуществления предварительной

обработки без давления являются существенными преимуществами способа Кательди—Помилио, компенсирующими перерасход хлора.

7.2.2. Получение хлорно-щелочной целлюлозы по методу Цельдекор-Помилио

С 1940 г. непрерывные установки для производства хлорно-щелочной целлюлозы из однолетних растений поставляет фирма «Цельдекор-Помилио». Большинство заводов имеют небольшую производственную мощность, и лишь немногие вырабатывают от 50 до 100 т целлюлозы в сутки. Сырьем служит солома и на некоторых заводах — багасса.

По типовой схеме Цельдекор-Помилио [21] (рис. 215) соломенная сечка пропитывается раствором гидроксида натрия в резервуаре-смесителе; сечка поглощает примерно 3 кг раствора

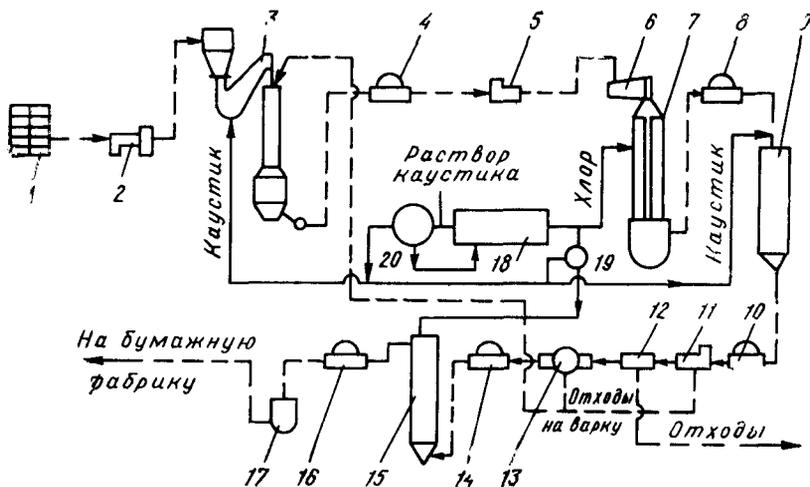


Рис. 215 Схема получения соломенной целлюлозы по хлорно-щелочному способу:

1 — кыпы соломы; 2 — соломорезка; 3 — колонка для щелочной обработки; 4, 8, 10, 16 — вакуум фильгры; 5 — винт-пресс; 6 — разрыхлитель; 7 — колонка для хлорирования; 9 — башня для щелочной экстракции; 11 — грубая сортировка; 12 — песочница; 13 — вибрационная сортировка; 14 — сгуститель; 15 — башня для гипохлоритной отбели; 17 — масляный блесейн; 18 — электролизер; 19 — хлоратор для приготовления гипохлорита; 20 — кристаллизатор для NaCl

на 1 кг абсолютно сухой массы. Варку пропитанной сечки проводят в вертикальной колонке непрерывного действия, работающей под атмосферным давлением. Сечка проходит колонку сверху вниз, в нижней ее части разбавляется оборотной водой и откачивается насосом на вакуум-фильтр для промывки. Для обогрева

используется пар низкого давления, причем часть пара подают в верхнюю часть колонки в виде острого пара, а часть обогревает колонку по всей высоте через паровую рубашку. Расход пара составляет 0,6—0,8 т/т сечки [20, с. 445]. На щелочную обработку расходуется от 7,5 до 12,5% NaOH от массы сечки, в зависимости от назначения целлюлозы. Продолжительность пребывания сечки в колонке от 1,5 до 3 ч. Высота колонки составляет от 9 до 21 м, в соответствии с чем температура в нижней части ее может колебаться в пределах 106—130°C.

Сваренная полуцеллюлоза с выходом 55—65% после промывки на вакуум-фильтре сгущается до концентрации 25—30%, разбивается в сепараторе и загружается в керамические колонки для хлорирования, работающие параллельно и непрерывно. Колонки собраны из отдельных керамических обечаек, соединенных между собой раструбами, и имеют общую высоту от 10 до 18 м. Хлорирование производится хлор-газом, причем хлор подается в нескольких местах по высоте колонки; общий расход хлора составляет 13—17% от массы беленой целлюлозы. Температура в колонке за счет тепла реакции повышается до 30—40°C [21, с. 37]. Продолжительность прохождения массы через колонки для хлорирования составляет 45—60 мин. Из нижней части колонок масса выгружается в бассейн, разбавляется водой и откачивается на сетчатые барабаны для промывки от соляной кислоты, количество которой составляет около 40% от расхода хлора. Сгущенная до 7—8% масса смешивается с раствором щелочи в количестве 2—4% NaOH от массы беленой целлюлозы и без подогрева проходит башню щелочной обработки. Далее целлюлоза подвергается очистке и отбелке гипохлоритом; расход хлора на отбелку составляет 1,5—3% от массы беленой целлюлозы. Выход беленой целлюлозы в среднем равен 45% от массы соломы [20, с. 446]. Суммарный расход хлора на 1 т воздушно-сухой беленой целлюлозы составляет от 150 до 200 кг, расход NaOH — от 200 до 280 кг.

Физико-механические и химические свойства соломенной целлюлозы, получаемой по хлорно-щелочному способу, близки к показателям сульфатной соломенной целлюлозы, за исключением зольности, которая сильно понижается за счет растворяющего действия соляной кислоты при хлорировании. Хлорно-щелочная целлюлоза в беленом виде применяется как полуфабрикат в композиции писчих и печатных бумаг, в том числе мелованных.

Экономически наиболее целесообразно было бы получать хлориды на месте путем электролиза поваренной соли в хлорном цехе при целлюлозном заводе. Предпосылкой является наличие дешевой электроэнергии, расход которой на электролиз составляет от 600 до 1000 кВт·ч/т целлюлозы.

Опыты переработки тростника по хлорно-щелочному способу, проведенные УкрНИИБе [7], дали неудовлетворительные результаты: целлюлоза получалась жесткая, с большим содержанием непровара. Очевидно, из-за относительно большей толщины стенок стебля тростник требует более эффективной щелочной обработки перед хлорированием, чем солома.

У нас в стране нет соломенно-целлюлозных заводов, работающих по хлорно-щелочному способу, и в ближайшем будущем строительство их не предполагается. Одним из важных нерешенных вопросов является использование и обезвреживание сточных вод, содержащих щелочь и хлор в относительно большом количестве. За рубежом делались попытки использования их для орошения сельскохозяйственных полей [21, с. 85], однако в современных условиях это совершенно неприемлемо.

7.3. КИСЛОРОДНО-ЩЕЛОЧНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

7.3.1. Кислородно-щелочная варка

В конце 1960-х годов в связи с развитием технологии кислородно-щелочной отбелки целлюлозы начались серьезные исследования способа кислородно-щелочной делигнификации [1]. Кислородно-щелочная варка древесной щепы протекает гораздо труднее, чем кислородно-щелочная отбелка волокнистой целлюлозы. Дело в том, что из-за плохой растворимости и медленной диффузии кислорода концентрация его на поверхности раздела фаз оказывается недостаточной, чтобы обеспечить расход на реакции с лигнином, и окислительные процессы охватывают лишь поверхностные слои щепы [44]. Окислительный потенциал синглетного кислорода в щелочном растворе недостаточно высок, чтобы обеспечить успешное окислительное разрушение молекул природного лигнина, в особенности в древесине хвойных пород. В условиях варки, при более высоких температурах и концентрациях щелочи, чем при отбелке, плохая селективность действия кислорода сказывается особенно резко: окислительная деструкция углеводов и целлюлозы проявляет себя существенным падением вязкости и механической прочности целлюлозы. Чтобы уменьшить окислительную деструкцию углеводов, прибегают к методу инъекционной варки, подавая порциями не только кислород, но и необходимую для нейтрализации кислых продуктов щелочь. Другим широко используемым методом является применение вместо гидроксида натрия менее активных щелочных реагентов — карбоната, бикарбоната и т. п.

Чтобы обеспечить более эффективную диффузию кислорода в древесную ткань, вместо обычной щепы применяют тонкую стружку или опилки. Оптимальной температурой кислородно-щелочной варки является 140—160°C. Применение более высоких температур приводит к существенному ухудшению физико-механических свойств целлюлозы. Рабочее давление в парогазовом про-

странстве при кислородно-щелочной варке варьирует от 0,5 до 5 МПа [1].

Для повышения селективности делигнификации и предотвращения деструкции целлюлозы предлагались различные добавки. Установлено, что соединения магния, в противоположность процессу КЩО, малоэффективны. Некоторый эффект дают добавки соединений марганца, моноэтаноламина, а также предварительная обработка щепы перед варкой пероксидом водорода или кислородом при температуре около 60°C [1].

В качестве примера получения целлюлозы нормального выхода можно упомянуть работу Канадского НИИ целлюлозы и бумаги, при которой варили щепу из черной ели толщиной 1—3 мм с расходом 11,6—14,2% NaOH от массы древесины при гидромодуле 10:1. Давление кислорода составляло 2,8 МПа, максимальная температура 150—160°C. В течение 1,5 ч поднималась температура и в продолжение 1,5 ч масса выдерживалась на максимальной температуре. Средний выход целлюлозы составил 52% от исходной древесины, при среднем содержании лигнина 4%. По свойствам целлюлоза была близка к сульфитной. Самуэльсон в Технологическом институте в г. Гетеборге проводил кислородно-щелочные варки березы, бука, сосны, ели в виде щепы толщиной 1—1,5 мм с растворами NaOH, Na₂CO₃ и их смесью с NaHCO₃ при расходах щелочи до 40% от древесины (в единицах NaOH). Первоначально на варку задавали не более 75% от общего расхода щелочи, остальное количество добавляли во время варки. Давление кислорода было равно 0,8—1,2 МПа, конечная температура колебалась от 100 до 175°C, продолжительность варки — от 6 до 10 ч. При таком режиме варки удавалось получить целлюлозу с выходом 46—56% от древесины, содержащую от 1,5 до 3% лигнина.

И. Е. Аракин во ВНПОбумпроме [3] подвергал одноступенчатой кислородно-содовой варке с 2%-ным раствором Na₂CO₃ осиновую стружку, с добавкой 0,5%-ного раствора моноэтаноламина. Жидкостный модуль составлял около 10:1, давление кислорода достигало 4 МПа. Варка происходила в течение 3—4 ч при 140—150°C или же в течение 60—75 мин при 170—180°C. В результате варок получена целлюлоза с выходом 60—62% от древесины, содержащая около 4% лигнина, пригодная для изготовления бумаги.

Механизм кислородного окисления лигнина и деструкции целлюлозы при кислородно-щелочной варке [42] остается в общих чертах таким же, как и при кислородно-щелочной отбелке (см. п. 3.4.3 в главе 3). Превращения лигнина при кислородно-щелочной варке в основном сводятся к следующим [6, с. 35]: активация макромолекул щелочью (образование карбионов в фенилпропановых единицах), расщепление эфирных и алкиларильных связей, элиминирование боковых пропановых цепей, раскрытие бензольных колец, полимеризационные реакции. К окислительным реакциям можно отнести реакции присоединения кислорода карбанионами и гидроперекисного аниона карбонильными группами, а также окисление эндиолов. Наименее стабильными к действию кислорода в щелочной среде являются эпок-

сидные, диоксиэтановые и хинонные структуры. В основе окислительно-щелочной делигнификации лежат процессы нуклеофильного или электрофильного присоединения и нуклеофильного замещения, но наряду с этим значительна и роль свободнорадикальных реакций. В частности, последние несомненно участвуют в полимеризационных процессах, идущих параллельно с окислительной деградацией лигнина [6, с. 52].

Основными реакциями, ведущими к деструкции полисахаридов, при кислородно-щелочной варке являются, как и при щелочной варке, отщепление концевых редуцирующих групп (peeling-реакция), стабилизация этих групп с превращением их в карбоксильные (stopping-реакция) и щелочной гидролиз цепевидных молекул (статистическая деструкция). Однако присутствие кислорода вносит особенности в эти процессы [6, с. 67]. Прежде всего под действием возникающих в щелочном растворе окислителей (HOO^- , OO^- , $\text{HOO}\cdot$, $\text{OO}\cdot$, H_2O_2 и т. д.) концевые группы полисахаридов превращаются в соответствующий озон типа $-\text{CO}-\text{COH}$ (дикарбонил), который в значительной степени определяет развитие реакций отщепления и стабилизации. Например, если звено с озоновой группировкой отщепилось и перешло в раствор, то оно может подвергаться окислению с образованием CO_2 , гликолевой кислоты $\text{CH}_2\text{OH}-\text{COOH}$ и дигидроксибутировой кислоты $\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{НСOH}-\text{CH}_2\text{OH}$. Присутствуя на конце цепи, озоновая группировка под действием окислителей может превратиться в устойчивую альдоновоокислую группу, и тогда происходит стабилизация. По этой причине реакция стабилизации более успешно конкурирует с отщеплением: если при нормальной щелочной варке на один случай стабилизации приходится в среднем 50 случаев отщепления, то при кислородно-щелочной варке эта цифра уменьшается до 10 и ниже. За этот счет несколько снижаются массовые потери углеводов и улучшается избирательность делигнификации по сравнению с натронной и даже сульфатной варкой.

Однако щелочной гидролиз полисахаридов, т. е. собственно щелочная деструкция, происходит гораздо интенсивнее в присутствии окислителей, и это является основной причиной снижения вязкости и ухудшения механической прочности волокна. Эта реакция, как считается, имеет свободнорадикальный механизм и состоит в том, что благодаря возникновению свободнорадикального центра на пятом или шестом углеродном атоме образуется карбонильная группа внутри цепи, что и приводит к ослаблению и разрыву гликозидной связи. Таким образом, присутствие окислителей инициирует щелочной гидролиз полисахаридов.

Для иллюстрации влияния замены гидроксида натрия на карбонат натрия приведены результаты, полученные в работе В. М. Крюкова и др. [19], которые проводили кислородно-щелочные варки целлюлозы с выходом 66% из

осиновой щепы. Температура варки составляла 170—180°C, жидкостный модуль 4 : 1, расход щелочи 16% Na₂O, продолжительность варки не более 60 мин. Как видно на рис. 216, оптимальным с точки зрения получения целлюлозы высокого выхода с максимальными показателями механической прочности оказался состав щелока 70% NaOH+30% Na₂CO₃.

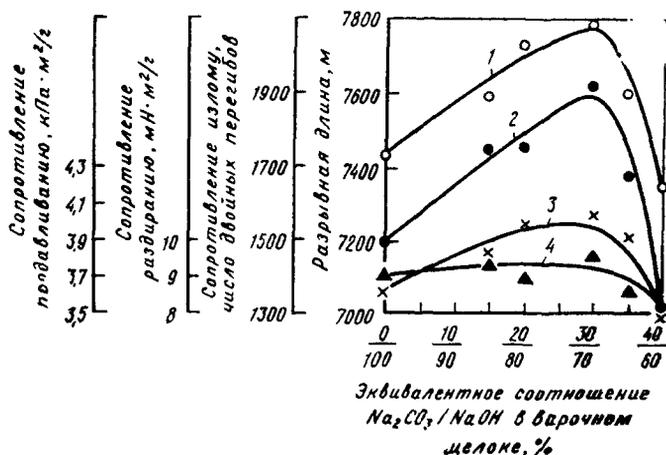


Рис. 216. Влияние соотношения Na₂CO₃:NaOH в варочном щелоке на показатели механической прочности полуцеллюлозы из осины:

1 — разрывная длина; 2 — сопротивление излому; 3 — сопротивление продавливанию; 4 — сопротивление раздиранию

7.3.2. Двухступенчатый процесс

Одноступенчатая кислородно-щелочная варка себя не оправдывает из-за неравномерности провара, которая ощущается даже при варке стружки и очень тонкой щепы лиственных пород. Попытки осуществить одноступенчатый варочный процесс прекращены во всем мире, и усилия исследователей направлены на отыскание оптимальных режимов двухступенчатой варки. При этом первая ступень проводится по нормальному натронному или содово-натронному способу до получения полуцеллюлозы, а вторая ступень — как кислородно-щелочная обработка с тем же реагентом, которая должна давать целлюлозу нормального выхода и нормальной степени провара. Для того чтобы облегчить задачу КЩО, во многих работах предлагается подвергать размолу полученную после первой ступени полуцеллюлозу.

Проведение первой ступени варки предлагается проводить в непрерывно действующих варочных установках типа Пандия или Камюр с горячей промывкой. М. А. Иванов и др. [35, с. 17] провели модельные опыты по сопоставлению результатов двухступенчатых варок осиновой щепы, при которых первая

ступень велась применительно к режиму в этих двух типах установок.

Варка в первой ступени типа	Пандия	Камю
Выход целлюлозы, % от древесины	56—60	56—60
Разрывная длина, м	8500—8900	9100—10200
Сопротивление продавливанию, $\text{кПа} \cdot \text{м}^2/\text{г}$	4,7—5,8	6,1—6,8
Сопротивление излому, число двойных перегибов	80—1400	1470—1720
Сопротивление раздиранию, $\text{мН} \cdot \text{м}^2/\text{г}$	6,8—8,6	7,2—9,0
Белизна, %	24—29	50—64

Из приведенных данных следует, что варка в первой ступени по типу Камю дает после КЩО целлюлозу с лучшими физико-механическими свойствами и лучшей белизной. Однако варка полуцеллюлозы, даже лиственной, в установках типа Камю связана с затруднениями.

При двухступенчатом процессе кислородно-щелочная варка теряет свое самостоятельное значение и превращается в кислородно-щелочную делигнификацию, выполняющую промежуточную роль между варкой и отбелкой. Такая обработка может проводиться в том же варочном котле, что и первая ступень, или же в отдельном реакторе. Последний вариант обязателен, если полуцеллюлоза перед второй ступенью подвергается размолу.

Если применяется промежуточная промывка, то необходимо задавать щелочь на каждую ступень особо. Если промывку не производить, тогда возможны два варианта: или задать щелочь на первую ступень в количестве, необходимом для обеих ступеней обработки, или же распределить расход щелочи по обеим ступеням в соответствии с потребностью каждой из них. Установлено, что раздельный ввод щелочи по ступеням оказывает положительное влияние на выход и качество целлюлозы [1].

Если в обеих ступенях применяется в качестве реагента NaOH , то выход после первой ступени может составлять от 53 до 65% от древесины (хвойных пород), после второй — 44—46%, и такая целлюлоза при числе Каппа 22—25 может использоваться для отбелки. Расход щелочи на первую ступень составляет 13—15% NaOH от древесины, на вторую — от 2,5 до 7% NaOH от волокна. В промежутке между ступенями производится размол полуцеллюлозы в дисковой мельнице с расходом энергии 250 кВт·ч/т целлюлозы. Температура натронной варки в среднем состав. яет 170°C, температура при КЩО 110°C, а давление кислорода поддерживается на уровне 1,4 МПа. Продолжительность обработки в первой ступени 120 мин, во второй — 90 мин. Это довольно типичные условия двухступенчатого процесса, обеспечивающие получение белимой целлюлозы с удовлетворительными физико-механическими свойствами.

При использовании на обеих ступенях Na_2CO_3 для вар-

ки древесины хвойных пород возможен такой режим: на первой ступени расходуется от 50 до 65% щелочи от массы щепы (в единицах карбоната), на второй — от 0 до 27%. На второй ступени, после промежуточного горячего размола массы в дисковой мельнице, можно продолжать обработку кислородом в присутствии черного шелока после первой ступени. Выход целлюлозы после первой ступени составляет 72—75%, выход целлюлозы после второй ступени 45—46%, и она пригодна для отбели (число Каппа 20—25) или может использоваться для выработки бумаги и картона в небеленом виде (число Каппа 50—70). При применении карбоната необходимо вести КЩО при более высоких температурах (от 130 до 170°C) и при более высоких давлениях кислорода (до 2,5 МПа и выше). Заметное положительное влияние на выход и физико-механические свойства целлюлозы оказывает добавка соединений магния (1% $MgCO_3$ от массы волокна при варке с $NaOH$). Кислородно-щелочную обработку (КЩО) проводят при концентрации массы от 3 до 20%; оптимальной можно считать концентрацию около 8—10%. Применение высоких концентраций, порядка 25—35%, не оправдывается, так как за счет экзотермического тепла окислительных реакций температура поднимается настолько, что это усиливает деструкцию целлюлозы [1].

В результате двухступенчатой варки может быть получена целлюлоза нормального выхода из древесины лиственных и хвойных пород с различной степенью провара, начиная от жесткой целлюлозы с числом Каппа 70—100 для покровных слоев тарного картона и кончая мягкой целлюлозой с числом Каппа от 10 до 40 для отбели. Выход целлюлозы из древесины после двухступенчатой обработки оказывается на 1—5% выше, чем при сульфатной варке до той же степени провара, за счет более высокого содержания гемицеллюлоз. Последнее определяет большую скорость размола кислородно-щелочных целлюлоз. По разрывной длине кислородно-щелочная целлюлоза превосходит сульфатную той же степени провара, но по остальным физико-механическим показателям уступает ей. Белизна кислородно-щелочной целлюлозы на 15—30% выше, чем сульфатной. Отбелика ее может осуществляться как по обычным многоступенчатым схемам, так и с применением кислорода, озона и H_2O_2 . Для получения белой лиственной целлюлозы с белизной 87—88% достаточно трехступенчатой схемы Д—Щ—Д. Хвойная целлюлоза может отбеливаться по пятиступенчатой схеме Х—Щ—Д—Щ—Д или шестиступенчатой Х—Щ—Г—Д—Щ—Д. Расход реагентов для отбели меньше, чем для сульфатной целлюлозы.

Чрезвычайно привлекательна кислородно-щелочная варка с экологической точки зрения: дурнопахнущие газовые выбросы полностью отсутствуют, сточные воды не содержат токсичных веществ. При производстве белой целлюлозы кислородно-щелочной способ по сравнению с сульфатным обеспечивает сокра-

шение объема сточных вод на 70%, цветности их на 90%, по БПК₅ на 55% и токсичности стоков в 100 раз [1]. Однако, несмотря на эти преимущества, кислородно-щелочная варка до сих пор не получила реализации в промышленном масштабе. Причина этого заключается в необходимости установки дорогостоящих реакторов для КЩО. Имеют значение также недостаточно высокие показатели механической прочности целлюлозы по сравнению с сульфатной, в особенности беленой.

7.3.3. Оксаммолиз и пульсационный методы варки

Для уменьшения деструкции целлюлозы при кислородной делигнификации, кроме замены гидроксида натрия на карбонат, некоторые исследователи пытались использовать гидроксид аммония. Этот способ получил в литературе название оксаммолиза, но правильное название его кислородно-аммиачным или кислородно-аммониевым. Свойства гидроксида аммония отличаются от свойств нелетучих оснований: с ростом температуры щелочность его снижается более резко. Например, 0,34 М раствор NH₄OH при температуре 20°C имеет рН равный 10,1, а при температуре 150°C — только 7,3. Поэтому кислородно-аммиачная варка протекает медленнее, чем кислородно-щелочная, требуя примерно в 1,5 раза большей продолжительности [17, с. 12].

Оксаммолиз наряду с окислительными реакциями, характеризующими кислородно-щелочную варку, сопровождается образованием азотсодержащих соединений лигнина, дальнейшее превращение которых в процессе варки приводит к появлению высокомолекулярных конденсированных продуктов, затрудняющих делигнификацию и вызывающих потемнение целлюлозы. Вполне возможно, что азот фиксируется в лигнине в прочносвязанной форме, в виде ароматических и алифатических групп [31]. Алифатические амины могут получаться из эпоксидов, в большом количестве возникающих при щелочно-кислородной варке. Ароматические амины могут возникать в результате замещения метоксильных групп на аминогруппы в метоксилинонах. Предполагают, что демеоксилирование происходит по радикальному механизму. Ароматические аминсодержащие фрагменты в щелочной среде способны участвовать в реакциях конденсации друг с другом, а также с включением в цепь фенольных и хинонных структур [6, с. 55]. Фенолы способны к окислительному сочетанию в присутствии аммиака и окислителей В. М. Никитин [30, с. 281] предполагает, что при оксаммолизе происходят не только окислительные, но и восстановительные реакции, в том числе взаимодействие аммиака с карбоксильными группами с образованием оксимов, гидразонов и т. п. соединений.

Впервые способ окислительного аммолиза был запатентован в 1966 г. в США для получения целлюлозы из багассы, причем было сделано заключение, что для древесины этот способ непригоден. Л. О. Иоффе с сотрудниками [18] показал, что это заключение неправильно. При варке под давлением 2—4 МПа

осиновой и даже еловой стружки, при конечной температуре 140—160°C и концентрации аммиака в растворе 0,12—0,15% удастся получить удовлетворительно проваренную целлюлозу с выходом 50—60% от древесины за приемлемое время (2,5—5 ч). Содержание остаточного лигнина в целлюлозе, однако, довольно значительно (4—6%) и при невысокой СП (от 600 до 900) целлюлоза имеет темный цвет из-за присутствия в ней азотопроизводных лигнина. Чтобы улучшить результаты, был разработан вариант двухступенчатого процесса, при котором первая

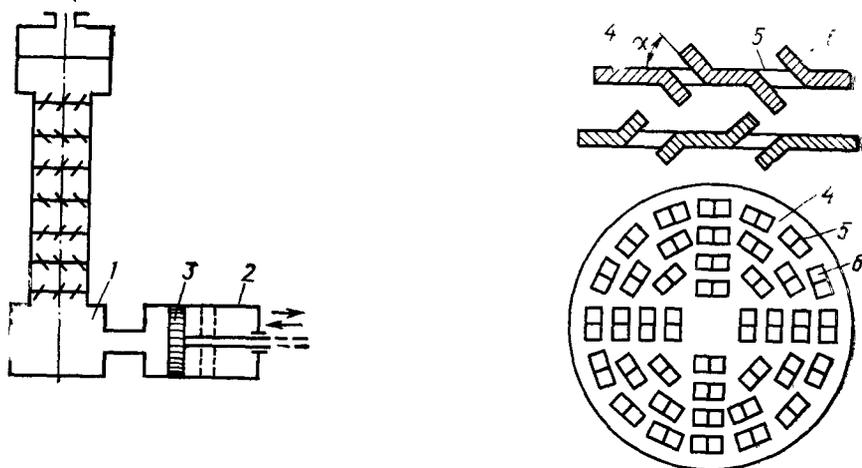


Рис. 217. Схема устройства пульсационного варочного аппарата:
1 — колонка; 2 — пульсатор; 3 — поршень; 4 — тарелки; 5 — щелевые отверстия; 6 — направляющие заслонки

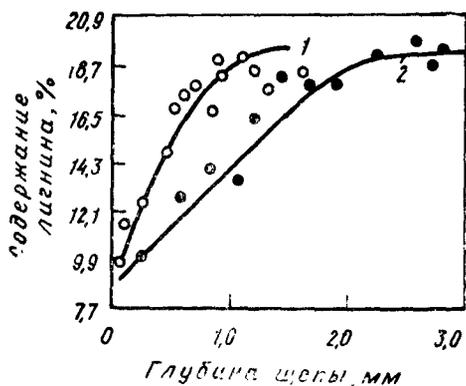


Рис. 218 Неравномерность делигнификации при кислородно-щелочной варке в автоклаве:
1 — гидромодуль 10,1, 2 — гидромодуль 10,1

ступень варки проводится как оксиаммонолиз до получения полуцеллюлозы с выходом около 70% от древесины, а во второй ступени варка ведется как кислородно-содовая или пероксидная обработка. При выходе целлюлозы 55—60% из еловой и 60—65% из осиновой стружки она содержала 3—4% лигнина, имела более

высокую СП (800—1100) и степень белизны 40—50%. Отработанный черный щелок предлагалось использовать после выпарки либо для выращивания белковых дрожжей, либо как удобрение в сельском хозяйстве, что, по мысли авторов, полностью решало проблему его утилизации без регенерации химикатов.

В последующие годы группа сотрудников ВНПОбумпрома под руководством Л. О. Иоффе и Ю. С. Иванова продолжала работу над совершенствованием технического оформления оксиаммонизной варки. Усилия были направлены в основном на то, чтобы заменить стружку щепой и разработать непрерывный вариант процесса. Эти стремления привели к созданию пульсационного варочного аппарата, принцип устройства которого показан на рис. 217 [17, с. 14]. Аппарат представляет собой вертикальную цилиндрической формы колонку, разделенную по высоте тарелками со щелевидными отверстиями, прикрытыми косо поставленными и обращенными вверх и вниз заслонками. Каждые две соседние тарелки имеют различно направленные заслонки (левые и правые), благодаря чему варочный раствор и плавающая в нем щепка приобретают вращательное движение в промежутке между тарелками, направление которого на каждом этаже меняется. В рабочем состоянии колонка плотно заполнена жидкостью, проходящей через нее сверху вниз. К нижней выпускной камере варочного аппарата подсоединен гидравлический цилиндр с поршнем, совершающим возвратно-поступательные движения от привода, что вызывает гидравлические микроудары внутри аппарата. Под действием этих пульсаций с наружной поверхности щепок отслаиваются проварившиеся целлюлозные волокна, обнажая глубже расположенные слои, которые, в свою очередь, подвергаются действию кислорода и аммиака. Таким путем удается преодолеть основную трудность делигнификации, обусловленную резко выраженным топахимическим характером процесса. Через систему циркуляции жидкости, снабженную фильтром (на рис. 217 не показан), волокно непрерывно удаляется из варочного аппарата и накапливается на фильтре в виде сваренной массы. Щепка и аммиачная вода, а также газообразный кислород под давлением непрерывно вводятся в аппарат, причем подогрев варочного раствора производится в системе циркуляции. Давление в варочном аппарате доходит до 4 МПа, температуру поддерживают на уровне 140—150°C.

Недостаток пульсационного варочного аппарата заключается в невозможности регулирования степени провара волокна, так как отслаивание волокон от щепы происходит самопроизвольно в зависимости от степени размягчения поверхностных слоев, которая у отдельных щепок может быть одинаковой при различном остаточном содержании лигнина. Однако пульсационный аппарат обеспечивает лучшую равномерность провара, чем кислородно-щелочная или кислородно-аммониевая варка щепы в обычном котле или автоклаве, которая характеризуется очень большой разницей в степени провара отдельных слоев

щепы на различной глубине от поверхности (рис. 21) Ю. С. Иванов указывает [по 17, с. 15], что при непрерывном выводе проварившихся волокон из зоны варки достигается достаточная равномерность провара промышленной щепы при соблюдении следующих условий пульсационной варки: давление 1,5—2 МПа, температура 140—150°C, жидкостный модуль от 7:1 до 10:1, рН варочного раствора 8—9. В пульсационном аппарате можно проводить как кислородно-аммониевые, так и кислородно-содовые варки.

После успешных испытаний лабораторного пульсационного аппарата на Сясьском ЦБК была сооружена опытная полужаководская установка, на которой были проведены многочасовые варки осинового и елового щепы по кислородно-содовому и кислородно-аммониевому способам, давшие целлюлозу с удовлетворительными физико-механическими показателями.

7.4. ОРГАНОСОЛЬВОЛИЗНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

7.4.1. Гидротропный способ

Гидротропными растворами называются концентрированные водные растворы органических солей, в которых хорошо растворяются вещества, плохо растворимые в воде при той же температуре. Сильнее всего этот эффект проявляется у очень хорошо растворимых нейтральных солей органических кислот. Типичные гидротропные растворы образуют натриевые и калиевые соли толуолсульфоновой, ксилолсульфоновой и цимолсульфоновой, а также бензойной, тиоциановой и салициловой кислот.

Лигнин и гемицеллюлозы растворяются гидротропными растворителями значительно легче, чем целлюлоза. На этом основан гидротропный способ получения целлюлозы из древесины, бамбука, багассы, соломы и других растительных материалов. Наиболее пригодны для этой цели такие растворители, как натриевые соли ксилолсульфоновой, цимолсульфоновой и бензойной кислот. Впервые гидротропный метод получения целлюлозы был запатентован в 1933 г. американским исследователем Мак-Ки [43], который применял нейтральный 30—40%-ный водный раствор ксилолсульфоната натрия. Варка древесины тополя с этим реагентом при 150°C в течение 11—12 ч привела к получению целлюлозы с выходом 52% от древесины. Целлюлоза содержала от 89 до 93% альфа-целлюлозы, медное число ее составляло 1,9—2,3 и зольность около 0,01%. Варка багассы протекала быстрее; за 3 ч обработки при 160°C была получена целлюлоза с выходом 48%, которая была подвергнута многоступенчатой отбелке; выход беленой целлюлозы составил 42% от исходного сырья.

Большое преимущество гидротропного способа варки состоит в том, что варочный раствор можно применять для варки многократно: 30—40%-ный раствор ксилолсульфоната способен эффективно растворять лигнин при 6—7-кратной последователь-

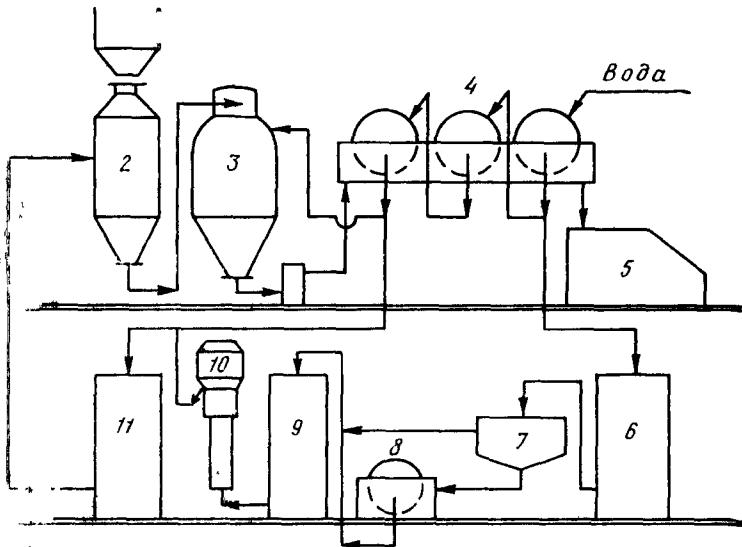


Рис. 219. Схема получения целлюлозы из багассы гидротропным способом
 1 — бункер для багассы, 2 — варочный котел, 3 — выдувной резервуар, 4 — вакуум-фильтр; 5 — бассейн небеленой целлюлозы; 6 — бак отработанного щелока; 7 — отстойник лигнина; 8 — фильтр для промывки лигнина, 9 — бак; 10 — выпарная станция, 11 — бак гидротропного раствора

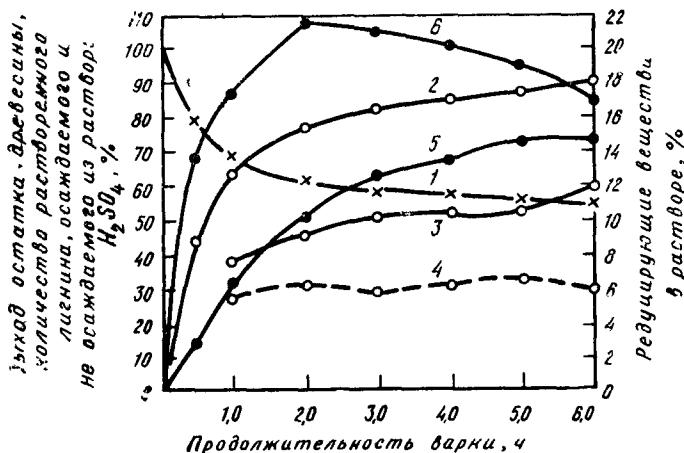


Рис. 220. Растворение компонентов основной древесины при гидротропной варке:

1 — выход древесного остатка (целлюлозы), % от древесины; 2 — количество растворенного лигнина, % от первоначального, 3 — количество осаждаемого лигнина % от сернокислотного, 4 — количество неосаждаемого лигнина, % от сернокислотного; 5, 6 — выход РВ до и после инверсии, % от древесины

ной обработке. После этого достигается предел насыщения, соответствующий примерно 350 г лигнина в 1 дм³, и раствор должен быть заменен свежим. Регенерация осуществляется просто: отработанный варочный раствор разбавляют водой до концентрации 10% ксилосульфоната, причем лигнин выпадает как коллоидный осадок. Лигнин отфильтровывают, раствор ксилосульфоната упаривают до концентрации 30—40% и он вновь пригоден для варки. На рис. 219 изображена схема промышленного использования гидротропного метода, учитывающая возможность подобной регенерации варочного раствора.

Наиболее обстоятельно способ варки древесины лиственных пород и соломы с ксилосульфонатом натрия исследовали В. С. Громов и П. Н. Одинцов [9]. Рис. 220 иллюстрирует процессы, происходящие во время гидротропной варки осиновой древесины; конечная температура составляла 150°C, продолжительность подъема 55 мин. Как видно, в первые 2 ч стоянки на конечной температуре растворяется 77% всего имеющегося в древесине лигнина и 22% углеводов (РВ после инверсии). В течение всей варки соотношение между количествами растворяющихся лигнина и гемицеллюлозы остается близким к 1:1. В первые часы варки углеводы переходят в раствор в полимерной форме, затем начинается их гидролиз до моносахаридов и частичное разрушение последних. Количество лигнина, не высаживаемое при разбавлении гидротропного раствора, остается примерно одинаковым в течение всей варки и равным около 30% от количества лигнина в древесине; этот лигнин, очевидно, представляет собой относительно низкомолекулярную фракцию. Гидротропный лигнин хорошо растворим даже в слабых щелочах и высаживается из щелочных растворов действием углекислоты, что подтверждает его фенольную природу. Содержание метоксидов в гидротропном лигнине составляет 17,5—20%, фенольных гидроксидов — около 3%.

В. С. Громов [8] разработал режимы гидротропной варки с промежуточной 2—3-часовой пропиткой при температуре 110—115°C, позволяющие получать из осиновой щепы целлюлозу с выходом 52—56% за 4,5—5 ч. Содержание лигнина в целлюлозе составляет 6,5%, альфа-целлюлозы — до 90%; при размоле до 60° ШР целлюлоза показала разрывную длину 4500—5000 м и число двойных перегибов 150—200. Из соломенной сечки в тех же условиях варки получается целлюлоза с выходом 47—50%, содержащая около 90% альфа-целлюлозы.

Латвийские исследователи В. С. Громов, А. П. Трейманис и др. наряду с достоинствами гидротропной варки отмечают ее недостатки, в частности длительность процесса и заметную деструкцию целлюлозы. С целью улучшения показателей механической прочности целлюлозы авторы предлагают [по 27, с. 9] добавлять к раствору гидротропной соли различные окислители в количестве от 0,5 до 5% от массы сырья. Присутствие окислителя в варочном растворе усиливает окислительную деструкцию лигнина, что сокращает продолжительность варки на 20—40% и способствует уменьшению гидролитической деструкции целлюлозы. Целлюлоза, полученная при гидротропной варке в присутствии окислителей (например, 0,5% H₂O₂), имела разрывную длину на 10—20% и сопротивление излому на 10—70% больше по сравнению с варкой без окислителей.

Добавление минеральной кислоты, например серной, к раствору ксилосульфоната сокращает продолжительность варки, но усиливает гидролитическую деструкцию целлюлозы. Добавка щелочи, напротив, оказывает благоприятное действие: целлюлоза по показателям механической прочности приближается к сульфатной; однако делигнификация не ускоряется. Например, при гидротропной варке осинового щепы с добавкой 3% Na_2O за 4 ч варки при 150°C была получена целлюлоза с выходом 56%, содержащая еще 9,5% остаточного лигнина.

Варка щепы лиственных и хвойных пород со смесью ксилосульфоната и этилового спирта при условии повышения температуры до 180°C дает возможность сократить продолжительность варки до 1,5 ч, но требует существенного изменения схемы регенерации варочных реагентов.

В Институте химии древесины АН Латвии сооружена пилотная установка для получения целлюлозы по гидротропному способу, однако вопрос о строительстве опытного завода не нашел положительного решения. Практическим недостатком гидротропного способа пока остается его неэкономичность, обусловленная дороговизной реагентов, которая сказывается, несмотря на относительно небольшую величину безвозвратных потерь (5—10%).

7.4.2. Варка со спиртами и гликолями

Кроме гидротропных растворов, для полной или частичной делигнификации растительного сырья может быть использован целый ряд органических растворителей, прежде всего спиртов. Горячие спиртовые растворы, подкисленные минеральными кислотами, растворяют древесный лигнин в различной степени. Для этой цели пригодны этиловый, метиловый, амиловые, бутиловые, бензиловые спирты, а также фенол, метилгликоль и этиленгликоль. Некоторые из них можно использовать для получения технической целлюлозы.

Основными химическими реакциями при делигнификации древесины спиртами в присутствии кислотного катализатора являются алкоксилирование и сольволитическая деградация лигнина, гидролиз гемицеллюлоз, частичная деструкция целлюлозы (алкоголиз), а также конденсационные реакции лигнина [27, с. 19]. Быстрая начальная реакция алкоксилирования лигнина происходит в основном за счет этерификации бензилспиртовых и переэтерификации бензилэфирных групп. Сольволитическая деградация, следующая за алкоксилированием, приводит к образованию мономеров, переходящих в раствор. Этому способствует гидролиз лигнинуглеводных и алкиларильных связей, происходящий под действием кислотного катализатора. В качестве побочного продукта при деградации лигнина образуются так называемые кетоны Гильберта, представляющие собой карбонильные соединения. Например, при этанолизе елового лигнина в присутствии

0,1% HCl было получено около 15% этих соединений от массы лигнина. Реакция алкоголиза лигнина в какой-то мере сопровождается его конденсацией, в результате которой возникнет лигнин, нерастворимый в спирте. Конденсация частично подавляется блокировкой растворителем реакционных бензилспиртовых гидроксидов лигнина.

Гемилцеллюлозы при кислотном этанолизе дают олиго- и моносахариды. Выход моносахаридов в щелоче увеличивается при использовании для варки водно-спиртовых растворов. Одновременно с гидролизом полисахаридов происходит процесс разрушения моносахаров с образованием фурфурола, оксиметилфурфурола, уроновых кислот. Чрезмерное повышение температуры спиртовой варки приводит к деструкции целлюлозы: в результате алкоголиза разрываются гликозидные связи и по месту их разрыва присоединяются молекулы спирта с образованием гликозида [37].

Немецкие исследователи [27, с. 22] показали, что в случае водно-этанольной варки при высокой температуре (180—185°C) и давлении 2 МПа сначала происходит быстрая солюбилизация основного количества лигнина, после чего реакция замедляется. В обеих стадиях скорость реакции подчиняется закону первого порядка. Энергия активации для реакции делигнификации еловых опилок оказалась равной 117 кДж/моль (для сульфатной варки 134 кДж/моль). Водно-этанольная варка лиственной щепы при одинаковых условиях процесса протекает вдвое быстрее, чем хвойной. Целлюлоза, получаемая в том и другом случае, по своим показателям близка к бисульфитной.

Варка с метиловым спиртом и водно-метанольными растворами в общих чертах происходит так же, как и с этанолом. Изучение кинетики делигнификации метанолом древесины эвкалипта позволило установить, что этот процесс подчиняется закону реакции первого порядка, так же как и этанолиз. Энергия активации его не зависит от температуры и составляет 63 кДж/моль, а температурный коэффициент — около 1,53 [27, с. 23]. Низкие значения энергии активации и температурного коэффициента свидетельствуют, что скорость процесса метанольной делигнификации управляется диффузией. Иными словами, этот процесс можно рассматривать как физическую экстракцию лигнина, сопровождаемую химическим взаимодействием. В качестве побочных явлений происходят гидролитическая деструкция и обратное осаждение нерастворимого лигнина на целлюлозном волокне.

Из числа гликолей особенно высокой делигнифицирующей активностью обладает этиленгликоль. Показано, что при варке хвойных опилок с этиленгликолем, содержащим 1% HCl в качестве кислотного катализатора, при температуре 160—165°C, при атмосферном давлении (температура кипения этиленгликоля равна 198°C) можно получить целлюлозу за несколько минут. В табл. 57 приведены результаты варок сосновых опилок, проведенных Расовым [по 24, с. 819] при подобных условиях.

Таблица 57

Содержание HCl в этилен- гликоле, %	Температура, °C	Продолжитель- ность варки, мин.	Выход целлю- лозы, % от древесины	Содержание в целлюлозе %		
				альфа-цел- лолозы	пентозанов	лигнина
0,06	165	5	48,6	63,8	4,6	1,9
0,47	165	5	40,3	78,9	—	0
0,16	165	3	44,7	83,0	2,0	Следы
0,31	165	10	41,3	—	—	—
0,31	155	5	43,0	82,2	—	0

Как видно, варка опилок с этиленгликолем в присутствии кислого катализатора при 165°C происходит необычайно быстро: за 5—10 мин получается полностью проваренная целлюлоза. Это обстоятельство заслуживает самого серьезного внимания.

Варку березовой и сосновой щепы с этиленгликолем подробно исследовала Л. О. Мялицина в лаборатории кафедры целлюлозно-бумажного производства ЛТА [22, 23, 25]. Было показано, что при этиленгликолевой варке березовой древесины в виде щепы обычных размеров необходима предварительная пропитка щепы этиленгликолем с добавкой 0,2% HCl при температуре 20°C и давлении 0,15—0,2 МПа в течение 5—10 мин. При условии предварительной пропитки варка березовой щепы с этиленгликолем при температуре 165°C, гидромодуле 4:1 и расходе 1% HCl в течение 5—10 мин обеспечивает получение целлюлозы с выходом 52—57%, содержанием остаточного лигнина 4—6%, имеющей СП около 1400—1600 и разрывную длину 8,0—8,2 км.

Подтверждено, что, так же как и этанолиз, процесс делигнификации при варке с этиленгликолем распадается на два этапа: основной, быстрый, в течение которого удаляется 65—85% лигнина, и более медленный, заключительный. Скорость делигнификации в обеих стадиях подчиняется закону реакции первого порядка. Энергия активации для первого этапа составляет 40 кДж/моль, для второго — 13 кДж/моль. Малая величина энергии активации свидетельствует, что скорость делигнификации лимитируется диффузией: на первом этапе внешней, на втором — внутренней. С повышением температуры от 150 до 170°C роль внешнедиффузионного процесса нивелируется и скорость делигнификации целиком зависит от внутренней диффузии в капиллярах древесины. При варке опилок делигнификация происходит быстрее, чем при варке щепы, причем тем быстрее, чем меньше размер опилок (рис. 221). Это подтверждает решающую роль процесса внутренней диффузии.

Путем вакуум-дистилляции из отработанного щелока можно отогнать до 98% практически чистого этиленгликоля. Ре-

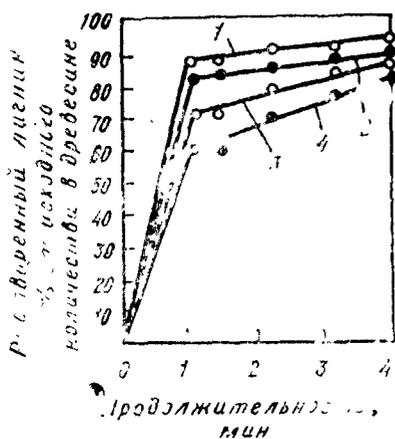
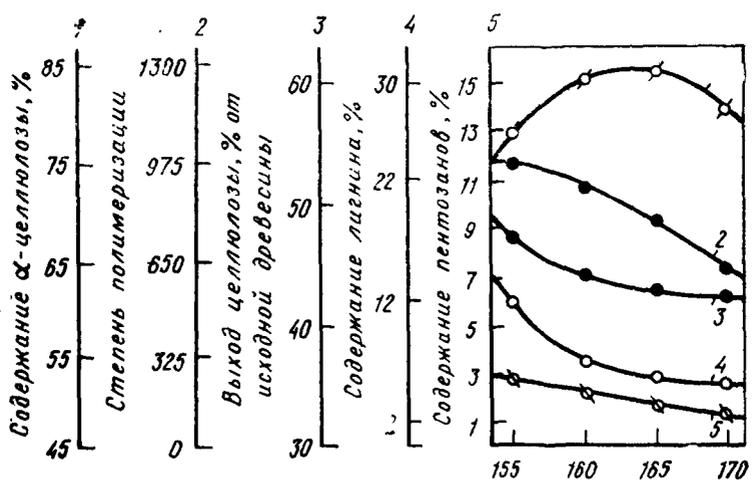


Рис. 221. Влияние размеров опилок на скорость растворения лигнина при варке березовой древесины с этиленгликолем:

1 — размер опилок 0,5 мм; 2 — 2 мм; 3 — 3 мм; 4 — 5 мм

Рис. 222. Влияние конечной температуры варки с этиленгликолем на выход и качество целлюлозы из сосновых опилок:

1 — содержание α -целлюлозы; 2 — СП; 3 — выход; 4 — содержание лигнина; 5 — содержание пентозанов



зультаты варок березовой щепы с регенерированным этиленгликолем оказались идентичны тем, которые получаются при варке со свежим реагентом. В частности, показатель избирательности был одинаковым (см. ниже).

	Свежий	После вакуум-отгонки из щелока	После доп. перегонки
Выход целлюлозы, % от древесины	9,5	48,7	50,7
Остаточный лигнин в целлюлозе:			
% от целлюлозы	6,5	6,4	6,6
% от древесины	3,2	3,1	3,3
Количество растворенных веществ, % от древесины:			
лигнина	17,6	17,7	17,5
углеводов	52,1	52,8	54,0
Показатель избирательности	2,9	2,9	2,9

Сосновая древесина варится с этиленгликолем несколько труднее, чем березовая, но варка сосновых опилок при температурах 155—170°C с добавкой 0,2% HCl успешно завершается при продолжительности подъема температуры 30 мин и стоянки на конечной температуре 5 мин. На рис. 222 показана зависимость выхода и показателей целлюлозы от конечной температуры варки. Оптимальной признана конечная температура 165°C, также как и при варке березовой древесины.

В этой же работе исследовано влияние природы катализатора при этиленгликолевой варке. Серная кислота при одинаковом массовом расходе в несколько большей степени ускоряет делигнификацию, чем соляная, но избирательность варки при этом заметно ухудшается. Хлорид алюминия, как кислый катализатор, занимает промежуточное положение между HCl и H₂SO₄. Применение щелочных добавок (NaOH, Na₂S) вместо кислых резко замедляет делигнификацию, и продолжительность варки в этом случае исчисляется не минутами, а часами (5—6 ч при 170°C); иными словами, теряется основное преимущество варки с этиленгликолем.

Из других работ представляет интерес исследование Б. Д. Богомолова и А. С. Грошева [11, 13], посвященное варке древесины с тетрагидрофуриловым спиртом в виде водно-спиртового раствора. Оказалось, что при высоких концентрациях скорость делигнификации превосходит скорость диффузии спирта внутрь щепы, и в результате не удается получить целлюлозу равномерного провара. В качестве оптимальных условий варки щепы из березы и осины рекомендуются температура 160°C, концентрация спирта в водном растворе 60—65%, добавка серной кислоты (в качестве катализатора) 0,2% от массы древесины, жидкостный модуль 5:1; при этих условиях за 4 ч варки получается целлюлоза с выходом от 37 до 50%, содержащая от 3 до 10% остаточного лигнина. Лигнин, осажденный из щелока после варки с тетрагидрофуриловым спиртом, по своим свойствам оказался близок к диоксанлигнину. Исследование кинетики процесса варки березовой древесины показало, что делигнификация протекает в две стадии. Начальная стадия происходит быстро, и скорость ее лимитируется диффузией; конечная стадия протекает относительно медленно, и скорость ее лимитируется химической реакцией, энергия активации которой оказалась равной 125 кДж/моль.

Фенолы, по-видимому, менее пригодны для делигнификации древесины, чем спирты и гликоли. В предложениях и патентах, которые на этот счет имеются [32], получение целлюлозы в большинстве случаев совмещают с осаждением из отработанного щелока лигнина, который подвергается гидрогенолизу с целью получения фенола, используемого для варки.

По некоторым данным [39], такие нейтральные спирты, как этилхлоргидрин и глицеролмоноклоргидрин, при варке с ними еловых и буковых опилок при температурах 100—122°C в присутствии 5—10% воды в течение 4 ч дают нормально проваренную целлюлозу с выходом около 50%, содержащую 90% альфа-целлюлозы. Наилучшие результаты обещает применение водно-бутаноловых, водно-этаноловых и водно-метаноловых смесей. Для примера

в табл. 58 приведены результаты варок древесины различных пород с 50%-ной водно-бутаноловой смесью при температуре 160°C, в присутствии небольших добавок щелочи. Подъем температуры до максимальной занимал 7 мин, охлаждение автоклава после варки — 25 мин [24, с 820]

Таблица 58

Порода древесины	Добавка NaOH, % от абсолютно сухой древесины	Продолжительность варки при максимальной температуре, мин	Выход целлюлозы, % от древесины	Содержание лигнина в целлюлозе, %
Развесистая сосна	2	60	43,9	2,8
То же	3	60	46,0	0,9
"	3	30	39,0	7,8
Олина	2	15	49,8	1,2
То же	2	30	47,1	0,9
"	3	30	40,3	0,3

Известен ряд проектов опытных заводов и установок для варки древесины в водных растворах этанола и метанола в присутствии катализаторов [32]. Например, фирма «Катцен» разработала проект завода производительностью 17 тыс. т целлюлозы в год с варкой щепы в 50%-ном этаноле при 200°C и давлении 2,8 МПа. Из еловой щепы в течение 1 ч удаляется 70—80% лигнина; выход целлюлозы составляет 50%, но целлюлоза имеет темный цвет (степень белизны 20%). После отбелки по схеме Д—Щ—Щ—Д—Щ или Х—Д—Щ—Д выход белой целлюлозы уменьшается до 48% при белизне 80—85%. Голландская фирма «Эльтен» запатентовала так называемый процесс СОР (catalized organosolv pulping), при котором варка ведется в водном растворе этанола и метанола при 220°C и давлении 4 МПа в течение 30—40 мин. Небеленая целлюлоза получается с выходом 55%. После КЩО и отбелки получается беленая целлюлоза для химической переработки, имеющая выход 45% от древесины. Фирма располагает опытным реактором объемом 15 дм³. Предполагалось организовать непрерывный процесс варки в трубчатом реакторе производительностью 30 т целлюлозы в сутки.

7.4.3. Варка с органическими кислотами

Некоторые органические кислоты достаточно успешно растворяют древесный лигнин. К таким кислотам относятся тиогликолевая, муравьиная, сульфаниловая, тиогидракриловая, масляная, уксусная, перуксусная и монохлоруксусная. Особенно активна последняя.

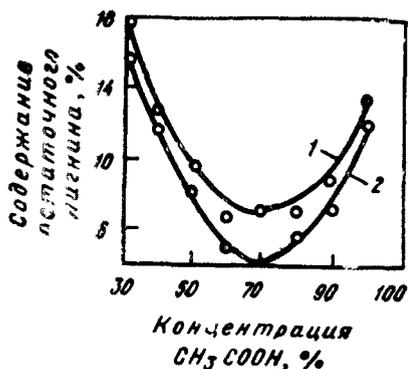


Рис. 223. Влияние концентрации уксусной кислоты на содержание остаточного лигнина в целлюлозе.

1 — береза; 2 — осина

При варке еловой щепы с 80—85%-ными водными растворами монохлоруксусной кислоты [24, с. 819] при температуре 110—120°C, без каких-либо катализаторов (небольшое количество HCl образуется во время варки) в течение 1—4 ч получается целлюлоза с выходом от 40 до 50%, практически свободная от лигнина и пентозанов. После трехступенчатой про-

мывки лигнина из щелока осаждался водой и в растворе оставались только сахара. Еловая целлюлоза, полученная по этому способу, после отбелки дала белую целлюлозу с выходом 40,6% от древесины, которая содержала 0,9% ксилана, 97,3% альфа-целлюлозы, 0,04% смолы, 0,1% золы и имела вязкость 67 мПа·с. Целлюлоза из ржаной соломы имела выход 44—50% и содержала 80—92% альфа-целлюлозы, целлюлоза из березы содержала 90—94% альфа-целлюлозы.

Сообщалось [39], что варка багассы с масляной кислотой также дает целлюлозу с высоким содержанием альфа-целлюлозы, а путем варки еловой древесины с 10%-ной перуксусной кислотой при 70°C в течение 4 ч можно получить удовлетворительного качества целлюлозу, содержащую 80,1% альфа-целлюлозы, 19,2% гемицеллюлоз, 6,9% пентозанов и 0,1% лигнина.

В США предложен метод варки в 80%-ном водном растворе муравьиной кислоты в присутствии патентованного катализатора [45]. В лабораторных условиях варку щепы проводили в течение 45 мин при температуре 100°C, причем была получена целлюлоза с выходом 59% и числом Каппа 50—60, обладающая высокими показателями механической прочности. В отработанном щелоке были найдены лигнин с молекулярной массой около 1000, а также сахара и уксусная кислота.

Наибольший практический интерес вызывает варка древесины лиственных и хвойных пород с уксусной кислотой. В. М. Резников, М. А. Зильберглейт и др. [14] показали, что при температуре варки 145°C и продолжительности 3 ч процесс делигнификации осиновой и березовой древесины наиболее успешно протекает при концентрации уксусной кислоты в водном растворе от 60 до 90% объемных (рис. 223). Методом оптимизации уточнили, что наиболее приемлемыми для древесины лиственных пород следует считать конечную температуру 155°C и концентрацию уксусной кислоты 75—85%. Было показано, что водные растворы уксусной кислоты можно использовать для варки древесины лиственных пород при малом (1:1) и сверхмалом (0,1:1) гидромодуле, т. е. в парогазовой среде, с последующей щелочной экстракцией.

В табл. 59 приведены результаты варок осиновой и березовой щепы с уксусной кислотой 75%-ной концентрации при малом гидромодуле, в течение 3 ч при конечной температуре 160°C, с последующей экстракцией лигнина 5%-ным раствором NaOH при 60°C в течение 1 ч (в числителе — осиновая древесина, в знаменателе — березовая).

Т а б л и ц а 59

Гидромодуль	Выход целлюлозы, % от древесины	Содержание оста- точного лигнина, %	Степень удаления, %	
			лигнина	углеводов
1:1	48,6/45,8	2,83/4,61	93,1/89,2	40,9/45,7
0,7:1	49,5/46,9	3,79/5,69	90,6/86,4	40,4/45,0
0,5:1	50,1/48,9	5,27/6,65	86,8/83,4	40,7/43,3
0,3:1	52,1/51,1	7,66/10,69	80,1/72,1	39,9/43,3
0,1:1	57,6/55,8	12,54/14,6	63,4/58,5	37,0/40,8

Лиственная целлюлоза, полученная по уксуснокислому способу, имела СП в пределах 1570—1990, содержание пентозанов от 4 до 10%, альфа-целлюлозы от 82 до 94%. Показатели механической прочности ее вполне удовлетворительные: разрывная длина 6,5—8,5 км; сопротивление продавливанию 250—500 кПа, излому — 1500—2500 двойных перегибов, раздиранию 400—600 мН. При варке еловой древесины с уксусной кислотой, однако, не удалось получить удовлетворительных результатов. Авторами работы возбужден вопрос о переводе одного из действующих отечественных сульфитцеллюлозных заводов на уксуснокислый способ варки.

7.4.4. Варка с диметилсульфоксидом

Из других органических растворителей особого внимания заслуживает диметилсульфоксид CH_3SOCH_3 , который, как было описано в п. 10.2.5 второго тома «Технологии целлюлозы», можно производить из дурнопахнущих конденсатов или из черного щелока сульфатцеллюлозного производства.

Б. Д. Богомолов и О. П. Алексеева [2, 5] установили, что диметилсульфоксид является активным растворителем елового лигнина. При варке еловых опилок с диметилсульфоксидом оптимальными условиями оказались: концентрация его в водном растворе 85%, количество катализатора (H_2SO_4) 0,2% от массы раствора, температура 160°C, продолжительность 2 ч. Варка еловой древесины в виде щепы продолжительностью 5—6 ч дала выход целлюлозы 39—40%. Для уменьшения деструкции целлюлозы был

применен двухступенчатый способ варки, при котором первая ступень проводилась в присутствии кислого катализатора (0,3% H_2SO_4) при 120—130°C в течение 2—3 ч, после чего варочный раствор сливался и на второй ступени использовался тот же 85%-ный раствор диметилсульфоксида, но без катализатора. Варка во второй ступени велась при 160°C в течение 5—6 ч. Выход целлюлозы составил 45—46% при жесткости 60—80 по перманганатному числу. Содержание альфа-целлюлозы было высоким (94,5%) как при двухступенчатой, так и при одноступенчатой варке. По своим химическим и физико-механическим свойствам диметилсульфоксидная целлюлоза оказалась очень близкой к сульфитной целлюлозе, полученной из той же еловой древесины.

Диметилсульфоксид нетоксичен и взрывобезопасен. Высокая температура кипения (189°C) позволяет вести варку при атмосферном давлении. Диметилсульфоксидная целлюлоза отличается хорошей отбеливаемостью. Например, при жесткости 100 по перманганатному числу полный расход хлора на ее отбелку оказался равным 5,4%, тогда как для сульфитной целлюлозы той же степени провара необходимо 7,8% хлора, а для сульфатной — 12%. Отбеленная по схеме X—ГО—Г—Г—К диметилсульфоксидная целлюлоза имела содержание альфа-целлюлозы 94,5—96,3%, зольность 0,02%, медное число 0,4—0,9 и вязкость 16—18 мПа·с. Реакционная способность по вискозному методу этой целлюлозы отвечала требованиям ГОСТа. Таким образом, показана возможность получения облагороженных целлюлоз, предназначенных для химической переработки.

Диметилсульфоксид из отработанного щелока можно выделить путем вакуум-перегонки и снова использовать на варку. При гидромодуле 6:1 в лабораторных условиях безвозвратный расход диметилсульфоксида составил 230 г/кг древесины. Лигнин из кубового остатка выделяется разбавлением водой до соотношения 1:1 с выходом около 25% от массы древесины. После отделения лигнина в растворе остаются сахара, которые после инверсии можно подвергать биохимической переработке на спирт и дрожжи.

С диметилсульфоксидом можно проводить не только кислые варки, но и щелочные, как показал в своей работе Боришек [38]. Варки еловой щепы обычных размеров производились со смесью диметилсульфоксида и сульфатного варочного щелока, содержащего NaOH и Na_2S в соотношении, соответствующем сульфидности 25%. Расход активной щелочи колебался от 10,5 до 16% Na_2O от массы древесины, максимальная температура — от 140 до 160°C, продолжительность подъема температуры — от 5 до 30 мин, варки на конечной температуре — от 1 до 3 ч. Для примера можно указать, что при расходе щелочи 10,5% Na_2O через 2 ч варки при температуре 150°C была получена целлюлоза с выходом 50%, содержащая 7,9% лигнина, а варка при 140°C в течение 3 ч привела к получению хорошо проваренной целлюлозы с выходом 46% при содержании лигнина всего 0,6%. Однако расход щелочи в этих опытах был

столь значительным, что их скорее можно считать сульфатными варками с добавкой диметилсульфоксида. На рис. 224 показано влияние конечной температуры на остаточное количество лигнина в целлюлозе в серии варок с расходом щелочи 10,5% Na_2O . Качество целлюлозы соответствовало качеству обычной сульфатной целлюлозы; например, разрывная длина колебалась в пределах от 5900 до 9250 м.

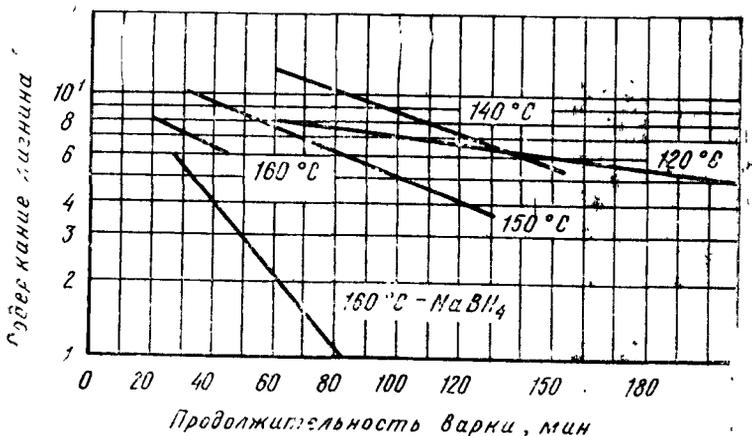


Рис. 224. Влияние температуры сульфатной варки в среде диметилсульфоксида на содержание лигнина в целлюлозе

7.5. МАЛОИССЛЕДОВАННЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СПОСОБЫ

7.5.1. Применение кислородных соединений хлора

Кроме молекулярного хлора, для делигнификации растительных материалов пригодны многие кислородные соединения хлора: диоксид хлора ClO_2 , хлорит натрия NaClO_2 , хлорат натрия NaClO_3 и др. Действие их при отбелке целлюлозы рассматривалось выше в главах 3 и 4.

Диоксид хлора обладает сравнительно низким окислительным потенциалом, однако при длительном воздействии он способен успешно разрушать древесный лигнин даже при низких температурах. Например, Хольмберг и Джан [39] показали, что при расходах ClO_2 , равных 50—60% от массы древесины, за 8 сут обработки при 20°C можно получить из осиновой и сосновой древесины техническую целлюлозу типа холоцеллюлозы, имеющую выход 73—82% при содержании остаточного лигнина, не превышающем 1,8% от древесины. При этом делигнификация древесины лиственных пород диоксидом хлора протекает гораздо легче и полнее, чем хвойных, а степень удаления пентозанов древесины лиственных пород оказывается меньшей, несмотря на их высокое содержание в исходной древесине.

Хлорит натрия по характеру действия на лигнин и углеводы очень

напоминает диоксид хлора, а именно: отличается такой же высокой избирательностью действия, с одной стороны, и медленностью — с другой. Для примера ниже приведены результаты опытов Джайме [20, с. 453].

Исходное сырье	Древесина сосны 1	Древесина сосны 2	Древесина тсуги	Ржаная солома
Расход NaClO_2 , % от сырья	109	75	35	40
Род буфера	Пиридин	CH_3COONa	CH_3COONa	Пиридин
Расход буфера, % от сырья	50	50	50	50
Начальное значение pH	3,0	2,5	—	2,5
Температура обработки, °С	60—70	50—60	70	50
Продолжительность, ч	48	27	48	48
Выход целлюлозы, %	57	58	62	56
Средняя СП	1290	1300	1200	1250
Содержание альфа-целлюлозы, %	83,0	78,5	85,5	77,0
Содержание пентозанов, %	8,8	8,9	12,6	22,8
Разрывная длина, км	12,4	13,4	13,8	11,8
Число двойных перегибов	3500	2750	9200	4800
Сопrotивление продавливанию, Н/см ²	80,3	81,4	56,8	63,7

Как можно видеть, варка с раствором NaClO_2 в кислой среде при 50—70°C обеспечивает получение целлюлозы высокого выхода, имеющей высокую СП, но низкое содержание альфа-целлюлозы вследствие присутствия больших количеств гемицеллюлоз. Добавка к раствору NaClO_2 в качестве буфера таких веществ, как пиридин и перацетат натрия, ускоряет делигнификацию и улучшает цвет целлюлозы. Последующая обработка 5%-ным раствором NaOH способствует удалению гемицеллюлоз, вследствие чего выход понижается до 48—50%, а содержание альфа-целлюлозы повышается до 91—96%. Однако расход хлората очень велик, а продолжительность варки достигает 2 сут.

В модификации Рункеля [39] древесная щепа сначала варится при 100°C со щелочью, затем дефибрируется в прутковой мельнице (без укорочения волокон) и обрабатывается хлоритом натрия при температуре 60—70°C и pH 4—5 с уксусной кислотой в качестве буфера. Если нужно, обработка повторяется дважды. В результате получается целлюлоза высокой прочности, с высоким выходом и высоким содержанием альфа-целлюлозы. Варка с раствором NaClO_2 в кислой среде с буферными добавками, с предварительной и последующей щелочной обработкой может с успехом применяться для получения целлюлозы из однолетних растений — соломы, эспарто и даже картофельной ботвы [39]. В этих случаях расход реагентов значительно ниже, чем при варке древесины. Соломенная целлюлоза имеет желтоватый оттенок, выход ее примерно на 10% выше, чем для сульфатного способа. Содержание пентозанов обычно выше 20%, альфа-целлюлозы — ниже 80%. Размол до невысокой степени помола дает пергаментированную бумагу с высоким сопротивлением изгибу и разрывной длиной около 8000 м.

Хлорат натрия значительно дешевле, чем диоксид хлора и хлорит

натрия, но его окислительное действие на лигнин древесины и других растительных материалов далеко не столь избирательно и эффективно. Еще слабее и еще менее избирательно действует на лигнин в природных растительных тканях гипохлорит. Поэтому серьезных попыток использовать хлорат и гипохлорит для получения технической целлюлозы из древесины и однолетних растений даже в схемах многоступенчатых процессов до сих пор не предпринималось. Можно упомянуть лишь патент Риса [по 45, с. 677], который предложил пропитывать щепу 20%-ным раствором NaClO_3 , после чего ее сушить и обрабатывать соляной кислотой при 50°C в течение нескольких часов. При этих условиях в щепе, очевидно, образуются хлор и диоксид хлора, которые и окисляют лигнин. Последующая щелочная экстракция при 80°C приводит к получению целлюлозы с выходом 70% от древесины. Расход реагентов остается высоким: 150—200 кг хлората, 50 кг HCl и 50 кг NaOH на 1 т целлюлозы.

Общим серьезным недостатком использования кислородных соединений хлора для получения технической целлюлозы является невозможность обеспечить должную охрану окружающей природной среды от вредного воздействия этих соединений. Поэтому надо полагать, что дальнейшего развития это направление в будущем не получит.

7.5.2. Применение экологически чистых окислительных реагентов

Из числа окислительных реагентов, применение которых для получения целлюлозы не угрожает нанесением ущерба живой природе, заслуживают упоминания в первую очередь пероксид водорода и перуксусная кислота.

Способ делигнификации растительных материалов путем обработки пероксидом водорода в кислой среде предлагался во многих работах и патентах [30, с. 259]. Пероксид водорода реагирует с лигнином древесины при концентрации его в водном растворе не менее 20—25% и при температуре 80— 100°C . Добавка серной кислоты в сильной степени активизирует действие пероксида. В. М. Никитин и В. М. Скачков [29] применяли для обработки древесины хвойных и лиственных пород в виде опилок и щепы растворы концентрированной серной кислоты, концентрация пероксида в которых составляла 5—11%. Результаты такой обработки еловой щепы указаны ниже.

Количество компонентов смеси на 10 г древесины:			
30 %-ной H_2O_2 , мл	50	50	50
серной кислоты:			
концентрация, %	72	72	98
содержание, мл	150	50	50
Продолжительность обработки при 20°C , ч	48	72	6
Выход целлюлозы, % от абсолютно сухой древесины	52,3	47,8	58,7
Степень полимеризации	645	892	1000

Следует заметить, что при действии пероксида водорода на серную кислоту концентрацией выше 60% образуется надсерная кислота: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_5 + \text{H}_2\text{O}$, которая, собственно, и реагирует с лигнином, отдавая на его окисление избыточный кисло-

род и превращаясь обратно в серную кислоту. Таким образом, концентрированная серная кислота является как бы переносчиком кислорода от пероксида водорода к лигнину [16]. Использование пероксида в смеси с крепкой серной кислотой нельзя признать экологически чистым способом делигнификации. Кроме того, расходы реагентов очень значительны. Поэтому этот способ вряд ли будет применяться в будущем. Механизм окисления лигнина пероксидом в среде крепкой серной кислоты заключается в превращении лигнина в ортохиноидные структуры, окисляющиеся далее до растворимых в воде двухосновных кислот [30, с. 261]. Высокмолекулярных продуктов практически не образуется.

Сходный механизм окисления лигнина до двухосновных растворимых кислот характерен для действия на лигнин перуксусной кислоты [30 с. 242]. Окисление лигнина перуксусной кислотой сопровождается его деметоксилированием, причем сиригингильные группы листовенного лигнина разрушаются быстрее, нежели гваяцильные группы как хвойного, так и листовенного лигнина. При получении препаратов холоцеллюлозы в аналитических целях делигнификацию проводят свежеприготовленной перуксусной кислотой. Предварительно составляют смесь равных объемов охлажденных до -2°C уксусного ангидрида и 30%-ного пероксида водорода и через 2 сут проверяют концентрацию образовавшейся перуксусной кислоты. Этой свежеприготовленной 10%-ной перуксусной кислотой обрабатывают древесные опилки при 90°C в течение 50 мин при перемешивании. При этих условиях древесный лигнин практически полностью окисляется и переходит в раствор в виде низкомолекулярных продуктов, а гемицеллюлозы не подвергаются сколько-нибудь заметному гидролизу.

Получение технической целлюлозы с помощью перуксусной кислоты, так же как и с некоторыми другими окислителями — перборатами, перманганатом, нитробензолом, оксидами металлов (серебра, меди, кобальта и др.), озоном и т. д., — практического применения до сих пор по различным причинам не нашло.

И. П. Дейнеко [12] недавно предложил получать техническую целлюлозу путем кислородно-органосольволизной варки, применяя кислород как окислитель в среде органических растворителей. Ниже приведены результаты, полученные при варке в водно-органосольволизной среде, т. е. в органических растворителях, смешанных с 20—40% воды (в числителе — при варке еловой щепы, в знаменателе — при варке осиновой щепы).

Варочный раствор	Ацетон (40%)	Этанол (6%)	Уксусная кислот. (80%)
Продолжительность, мин	270/360	330/360	210/330
Температура, $^{\circ}\text{C}$	150/135	150/140	150/130
Расход кислорода, % от абсолютно сухой древесины	15,7/9,2	12,9/8,6	10,1/6,7

Выход, % от абсолютно сухой
древесины:

CO ₂	7,4/5,8	5,6/3,9	7,3/2,8
целлюлозы	45,3/57,6	51,1/61,8	51,4/55,8
Содержание лигнина в целлюло- зе, %	5,5/6,2	5,8/5,0	5,4/3,1

Предложенный способ делигнификации несомненно представляет интерес.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ И РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аким Г. Л. Кислородно-щелочная варка целлюлозы//Бумажная промышленность. — 1978. — Т. 53. — № 2. — С. 12—15.
2. Алексеева О. П. Исследование процесса делигнификации еловой древесины диметилсульфоксидом и изучение свойств диметилсульфоксидных целлюлозы и лигнина: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Рига, 1967. — 23 с.
3. Аракин И. Е. Одноступенчатая кислородно-содовая варка целлюлозы//Обзорная информация. Вып. 12. — М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1980. — 25 с.
4. Баранов Н. А. Получение целлюлозы азотнокислым способом//Бумажная промышленность. — 1947. — Т. 22. — № 5. — С. 41—46.
5. Богомолов Б. Д., Алексеева О. П. Диметилсульфоксидный метод варки целлюлозы//Бумажная промышленность. — 1967. — Т. 42. — № 12. — С. 7—9.
6. Гермер Э. И. Новые методы получения волокнистых полуфабрикатов. — Л.: ЛТИ ЦБП, 1980. — 100 с.
7. Голуб Н. В., Икхельзон Е. С., Горбань З. Н. Разработка технологии получения целлюлозы из тростника по хлорно-щелочному способу//Сборник трудов УкрНИИБ. — 1960. — Вып. 4. — С. 55—74.
8. Громов В. С. Изучение процесса гидротропной варки лиственной древесины и соломы на целлюлозу: Автореф. дис. ... канд. техн. наук/АН Латв. ССР — Рига, 1957. — 24 с.
9. 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.
10. Громов В. С. Азотнокислая варка щепы из лесопильных отходов//Тезисы докладов на Всесоюзной конференции по химии и физике целлюлозы. — Рига: Ин-т химии древесины, 1976. — 35 с.
11. Грошев А. С. Исследование делигнификации древесины тетрагидрофуриловым спиртом: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Архангельск, 1981. — 24 с.
12. Дейнеко И. П. Химические превращения лигнина при делигнификации древесины кислородом: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. — Л.: ЛТА им. С. М. Кирова, 1990. — 49 с.
13. Делигнификация древесины тетрагидрофуриловым спиртом/Б. Д. Богомолов, А. С. Грошев, Г. И. Попова, А. П. Вишнякова//Химия древесины. — 1979 — № 6. — С. 43—46.
14. Делигнификация древесины лиственных пород водными растворами уксусной кислоты/В. М. Резников, М. А. Зильберглейт, Б. С. Симхович и др.//Бумажная промышленность. — 1988. — Т. 63. — № 9. — С. 12—13.
15. Долов К. А., Царенко И. М. Получение тростниковой целлюлозы для химической переработки//Cellulose Chemistry and Technology. — 1969. — Vol. 3. — P. 297—301.
16. Закис Г. Ф., Нейберте Б. Я. Действие на лигнин персульфатов//Химия древесины. — 1971. — № 9. — С. 109—118.
17. Иванов Ю. С. Перспективы развития кислородно-щелочной варки//Целлюлоза, бумага и картон: Обзорная информация. Вып. 1. — М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1989. — 26 с.
18. Иоффе Л. О., Сергеева В. В., Копнин Б. Н. Делигнификация растительного сырья методом окислительного аммонолиза//Бумажная промышленность. — 1974. — Т. 49. — № 7. — С. 8—10.
19. Крюков В. М., Иванов М. А., Кожевников П. А. Влияние карбоната нат-

- рия на процесс кислородно-щелочной варки//Бумажная промышленность. — 1979. — Т. 54. — № 10. — С. 15—16.
20. *Лендвел П., Морваи Ш.* Химия и технология целлюлозного производства: Пер. с нем. — М.: Лесная промышленность, 1978. — 544 с.
21. *Лысков М. И., Марков И. Г., Кузьминых И. Я.* Производство соломенной целлюлозы в Великобритании. — Киев: УкрНТОбумдревпрома, 1957. — 110 с.
22. *Мялицына Л. О.* Получение целлюлозы путем варки древесины с этиленгликолем: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Л., 1983. — 157 с.
23. *Мялицына Л. О., Непенин Ю. Н., Жалина В. А.* Варка березовой древесины с этиленгликолем//Бумажная промышленность. — 1983. — Т. 58. — № 1. — С. 9—10.
24. *Непенин Ю. Н.* Технология целлюлозы. Т. 2: Производство сульфатной целлюлозы. — М.: Гослесбумиздат, 1963. — 936 с.
25. *Непенин Ю. Н., Жалина В. А., Мялицына Л. О.* Варка сосновой древесины с этиленгликолем//Бумажная промышленность. — 1982. — Т. 57. — № 1. — С. 10—11.
26. *Непенин Н. Н., Старостенко Н. П.* Получение целлюлозы высокого выхода азотнокислым методом при низкой температуре//Химия и технология древесной целлюлозы: Сб. ст. — Л.: ЛТА им. С. М. Кирова, 1983. — С. 6—13.
27. *Непенин Ю. Н., Мялицына Л. О., Жалина В. А.* Варка целлюлозы с различными органическими растворителями//Целлюлоза, бумага и картон: Обзор информации. Вып. 8. — М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1984. — 40 с.
28. *Никитин Н. И.* Химия древесины и целлюлозы. — М.: Изд-во АН СССР, 1962. — 712 с.
29. *Никитин В. М., Скачков В. М.* О делигнификации осиновой древесины перекистью водорода//Химия древесины. — 1968. — № 2. — С. 43—45.
30. *Никитин В. М.* Теоретические основы делигнификации. — М.: Лесная промышленность, 1981. — 296 с.
31. *О механизме образования прочносвязанного азота при делигнификации методом окислительного аммонолиза/С. В. Некрасов и др.*//Химия древесины. — 1980. — № 2. — С. 48—59.
32. *Поздняков Г. И., Иоффе И. И., Вишневецкая С. С.* Сольволизная варка — технология будущего//Бумажная промышленность. — 1987. — Т. 62. — № 6. — С. 18—19.
33. *Сорокин В. И.* Азотнокислая варка осинового щепы//Целлюлоза, бумага и картон: Реф. информация. — 1974. — № 36. — С. 4—5.
34. *Сорокин В. И., Кожин В. В.* Технология производства целлюлозы азотнокислым способом. — М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1977. — 32 с.
35. *Эффективные способы варки целлюлозы/М. А. Иванов, И. Е. Аракин, В. М. Крюков и др.*//Целлюлоза, бумага и картон: Обзорная информация. Вып. 2. — М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1981. — 38 с.
36. *Abrahamsson K., Samuelson O.* Oxygen-alkali cooking of wood meal. Part III//Svensk Papperstidning. — 1973. — Vol. 76. — № 13. — S. 480—485.
37. *Baumeister M., Edell E.* Athanol-Wasser Anschluss//Das Papier — 1980. — Bd. 34. — H. 10A. — S. 9—18.
38. *Borišek R.* Probleme der Delignifikation mit organischen Lösungen//Buletinul Institutului Politehnic din Iasi (seria nouă). — 1964. — Т. 10(14). — Fasc. 3—4. — P. 85—92.
39. *Brounstein C. J.* A review of better-known pulping methods//Pulp and Paper Magazine of Canada. — 1952. — Vol. 53. — № 3 (Convention issue) — P. 247—258.
40. *Bucholts M., Jordan R. K.* Formic acid woodpulping could yield valuable chemical products//Pulp and Paper. — 1983. — Vol. 57. — № 9. — P. 102—104.
41. *Etwas über das Delbay-Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff//Wochenblatt für Papierfabrikation. — 1956. — Bd. 84. — H. I. — S. 5—7.*
42. *Lachenal D.* Mechanismes reactionnels des constituants du bois au cours des cuissons soude oxygene//Revue de L'ATIP. — 1976. — Vol. 30. — № 6. — P. 203—213.
43. *MacKee R. H.* Use of hydrotropic solutions in industry//Industrial and Engineering Chemistry. — 1946. — Vol. 38. — № 4. — P. 382—384.

44. Robert A., De Choudens C. L'oxygene dans l'industrie de pâtes celluloseuses//Revue de l'ATIP.—1982.—Vol. 36.—№ 6—7.—P. 332—342.

45. Rydholm S. A. Pulping Processes.—New York; London; Sydney: Interscience Publishers, 1965.—1270 p.

Глава 8

ДРУГИЕ ВИДЫ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

8.1. ОДНОЛЕТНИЕ РАСТЕНИЯ

8.1.1. Африканские травы альфа и эспарто

Альфа (*Stipa tenacissima*) и эспарто (*Ligacium spartum*) представляют собой дикие травы, в большом количестве произрастающие в прилегающих к пустыням местностях Северной Африки [10, с. 820]. Эти травы используются для получения целлюлозы в АНДР, Тунисе, Франции, Испании, Италии и особенно в Великобритании, где они составляют до 10% в общем сырьевом балансе целлюлозной промышленности [8, с. 15]. Эспарто и альфа растут кустами высотой от 0,5 до 1,5 м; листья их в начальный период роста развернуты, а затем свертываются в трубку диаметром 1,5—2,5 мм, напоминающую стебель без узлов. Целлюлозная масса, получаемая из эспарто и альфа, по морфологическому составу очень похожа на соломенную. Длина лубяных волокон от 0,3 до 2 мм, ширина 0,01—0,015 мм; кроме того, имеется значительное количество паренхимных клеток и клетки эпидермиса в форме «запятых», которые позволяют отличать эспарто в композиции бумаги. Содержание целлюлозы в соломе эспарто составляет 45—50%; выход технической целлюлозы при щелочных способах варки в среднем равен 42%.

На большинстве заводов траву альфа и эспарто перед варкой не режут на сечку, а лишь очищают от корней и сора и подвергают отпыловке в конических барабанах с билами. Потери при отпыловке составляют от 1 до 6%. На некоторых заводах готовят сечку длиной 30—50 мм в барабанных соломорезках с последующей отпыловкой ее в циклонах.

Замечено, что при варке целлюлозы из эспарто во вращающихся котлах масса легко образует закатыши, поэтому для варки эспарто по периодическому способу применяют стационарные варочные котлы. Котел при объеме 16 м³ имеет диаметр 2700 мм и высоту 2700 мм; в нижней части котла расположено фильтрующее днище, что позволяет вести промывку целлюлозы после варки. Котел обогревается прямым паром и снабжен паровым инжектором с внутренними циркуляционными трубами для щелока. С помощью механического уплотнения плотность загрузки травы доводят до 150 кг/м³ объема котла. Жидкостный модуль составляет 2:1, расход активной щелочи 10—12% NaOH от массы воздушно-сухой травы. Эспарто и альфа провариваются легче, чем солома хлебных злаков, поэтому конечную температуру понижают до 140—145°C. Общая продолжительность варки, включая заварку и спуск давления, не превышает 6 ч. По окончании варки из котла под давлением 0,15—0,2 МПа отбирают крепкий черный щелок на выпарку и массу в котле на

фильтрующем днище дважды промывают горячей водой, присоединяя слабый промывной щелок к крепкому. Промытую массу выгружают из котла и подвергают полумассному размолу и дополнительной промывке в роллах. После этого без какой-либо очистки целлюлоза направляется на отбелку.

Таким образом, техника получения целлюлозы из альфы и эспарто на небольших заводах довольно примитивна. На более крупных современных предприятиях варку ведут в непрерывных варочных установках типа Пандия или Цельдекор-Камюр (см. п. 6.3.4 в главе 6). Кроме натронного и сульфатного способов, альфу и эспарто на некоторых западноевропейских заводах перерабатывают по хлорно-щелочному и нейтрально-сульфитному способам.

В работе О. Акшиша [1] было исследовано влияние добавок антрахинона при натронных и сульфатных варках алжирской альфы. Ниже приведены результаты, полученные при натронных варках с расходом активной щелочи 15% NaOH от массы сечки, при гидромодуле 3:1, температуре 160°C и продолжительности варки 60 мин.

Расход антрахинона, % от массы сечки	0	0,05	0,1	0,5
Выход целлюлозы, % от массы сечки	47,1	50,3	51,6	52,0
Степень провара целлюлозы, перм. ед.	23	24	22	26
Показатели механической прочности:				
разрывная длина, км	4,6	5,6	5,3	5,0
сопротивление продавливанию, кПа	170	200	190	190
сопротивление раздиранию, мН	70	70	60	60
сопротивление изгибу, число двойных перегибов	45	100	50	59

Сходные результаты, подтверждающие увеличение выхода и улучшение показателей механической прочности целлюлозы при добавке антрахинона, были получены и при сульфатных варках альфы с сульфидностью щелока 20%. В той же работе [1] было констатировано повышение выхода целлюлозы из альфы при добавках к натронному или сульфатному щелоку веществ фенольной природы, экстрагируемых горячей водой из древесины эвкалипта.

В работе А. Хуасина [25] оптимальными условиями сульфатной варки алжирской альфы (без добавки антрахинона) признаны следующие: расход активной щелочи 14—16% Na₂O от массы сечки, конечная температура 140—150°C, продолжительность заварки 60 мин, варки на конечной температуре — 30 мин. Свойства полученной целлюлозы характеризуются следующими цифрами (числитель — варка при 140°C с расходом щелочи 16% Na₂O, знаменатель — варка при 150°C с расходом щелочи 14% Na₂O).

Число Каппа	19,0/18,2
Выход, % от массы сечки	38,5/41,6
СП	1010/1005
Разрывная длина, м	9830/9860

8.1.2. Багасса

Багасса представляет собой отжатые стебли сахарного тростника, являющиеся отходом сахарных заводов после экстракции из них сахара. Багасса широко используется для получения целлюлозы в Китае, Индии, Индонезии и в странах Центральной и Южной Америки, в частности на Кубе. В 1986 г.

мировое производство целлюлозы из багассы составило около 2 млн. т [29].

Сахарный тростник представляет собой однолетнее растение высотой от 2 до 6 м, с длинными и широкими листьями и стеблем толщиной 4—5 см, оканчивающимся метелкой. Сахарный сок содержится в паренхимных клетках стебля, дубяные же волокна в процессе выжимания сока практически не по-

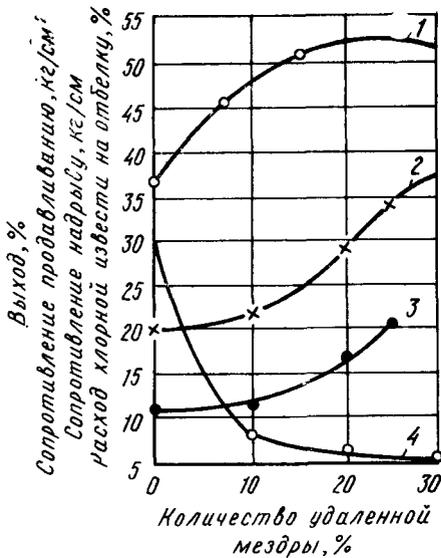
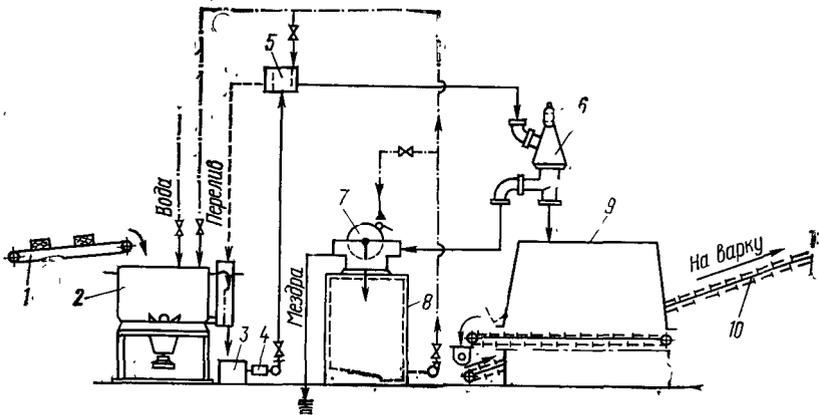


Рис. 225. Влияние удаления мездры (сердцевины) на выход, белимость и показатели механической прочности целлюлозы из багассы:

1 — выход целлюлозы; 2 — сопротивление надраву; 3 — сопротивление продавливанию; 4 — расход хлора на отбелку

Рис. 226. Схема мокрого отделения мездры от багассы:

1 — ленточный конвейер; 2 — гидроразбиватель; 3 — ловушка для песка; 4 — магнитный сепаратор; 5 — напорный бачок; 6 — машина «горкель»; 7 — фильтр; 8 — бассейн оборотной воды; 9 — бункер с конвейерным дном; 10 — наклонный конвейер



вреждаются. Вследствие высокой влажности и легкой загниваемости багассы, особенно в условиях влажного, жаркого климата, переработка ее возможна только на месте, т. е. в непосредственной близости от сахарных заводов.

Дубяные волокна багассы, имеющие длину 1,4—1,6 мм и ширину 0,02—0,04 мм, приближаются по своим размерам к либриформным волокнам древесины лиственных пород. Остаточное содержание сахара в багассе составляет

1,5—2,5%. В пересчете на сухую массу багасса содержит от 1,5 до 6% золь, столько же экстрактивных веществ, от 17 до 26% лигнина, 27—32% пентозанов, 55—60% целлюлозы Кросса и Бивена, 40—43% альфа-целлюлозы. В лигнине багассы содержится 16—18% метоксилов [29]. Неприятным свойством багассы является наличие значительных количеств (около 25%) так называемой мездры — сердцевинной паренхимной ткани, от которой сечка должна быть очищена перед варкой. Рис. 225 иллюстрирует благоприятное влияние удаления мездры на выход, белимость и механические свойства целлюлозы [24].

Методы отделения мездры можно разделить на сухие, влажные, мокрые [29]. При сухом методе, наиболее распространенном, тюки багассы, предварительно подсушенной на складе или в сушилке до влажности 10—20%, разрываются в разрывателе и багасса подвергается отпыловке и сухой очистке в комбинированной машине, отделяющей 50—70% мездры. Более успешные результаты дает отделение мездры на сахарном заводе, когда багасса находится еще во влажном состоянии (влажность около 50%). При этом отделяется до 70% мездры, которую используют как топливо без предварительной сушки. Отделение остатков мездры производят по мокрому методу на целлюлозном заводе — в гидроразбивателях при значительном разбавлении водой, за которыми устанавливают комбинированную машину типа «горкель». Машина состоит из барабанного сита, разделенного на несколько секций, внутри которого вращается вал с билами молоткового типа, разбивающими сечку; мездра отсортировывается сквозь сито в виде мелкого волокна. Общая схема мокрого способа отделения мездры показана на рис. 226. Мокрый способ обеспечивает удаление 80—85% мездры [29].

На большинстве заводов багассу перерабатывают по натронному и сульфатному способам, а на отдельных предприятиях также и по хлорно-щелочному. Показана возможность успешного получения целлюлозы из багассы по гидротропному способу. Для обработки багассы применяют непрерывные варочные установки типа Пандия [24]. При варке по сульфатному методу с расходом активной щелочи 12% Na_2O от массы сечки при температуре 180°C достаточно 10 мин, чтобы получить белимую целлюлозу (число Каппа 7,5) с выходом 52%. Натронная и сульфатная целлюлоза из багассы богата пентозанами, легко гидратируется при размоле, и получаемая из нее бумага отличается повышенной сожмнутостью и прозрачностью листа. Что касается показателей механической прочности, то целлюлоза из багассы показывает относительно высокую разрывную длину, но сопротивление излому и продавливанию у нее довольно низкое [23]. Относительно лучшую механическую прочность целлюлоза из багассы имеет в пределах выхода от 50 до 60%. Избирательность сульфатной варки для багассы значительно выше, чем у древесины лиственных и в особенности хвойных пород: как можно видеть из рис. 227, при общем выходе 60% в целлюлозе остается всего 2% лигнина и примерно 62% углеводов от их содержания в исходной багассе, а при выходе 50% целлюлоза содержит около 1% лигнина и почти 50% углеводов от наличия их в багассе [23].

На Кубе имеются несколько целлюлозных заводов средней мощности, перерабатывающих багассу. Один из них вырабатывает сульфатную целлюлозу с выходом 36—37% путем варки с водным предпролизом, которая в полубелом виде используется в 100%-ной композиции или с небольшой добавкой

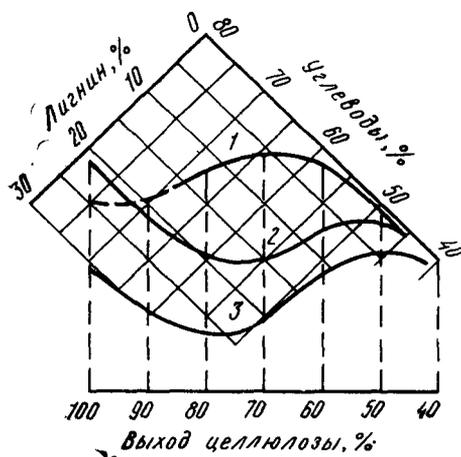


Рис. 227. Лигнин-углеводная диаграмма Шмида для сульфатной варки:

1 — багассы; 2 — березовой древесины; 3 — сосновой древесины

древесной целлюлозы для получения газетной бумаги. Якопян и Пауль [27] установили, что при предгидролизе багассы 0,5%-ной HCl происходит расщепление вторичной стенки волокон за счет удаления большей части пентозанов. Последующая натронная варка с 5%-ным NaOH при 160°C привела к разрушению вторичной стенки и частичной утрате волокнистой структуры, что,

конечно, должно в сильной степени ухудшать бумагообразующие свойства, в особенности растяжимость, сопротивление разрыву и раздиранию при получении бумаги из предгидролизной целлюлозы. Но для химической переработки предгидролизная целлюлоза из багассы вполне пригодна [24]: отбеливаемость такой целлюлозы удовлетворительна, а содержание альфа-целлюлозы после отбелики может достигать 96%.

Очень близко к багассе по своим свойствам сорго сахарное, выращиваемое в Италии, США и некоторых других странах и используемое, как и сахарный тростник, для получения сахара. Стебли сорго высотой до 5—7 м содержат 12—18% сахара в виде сока, после отжима которого они могут быть использованы как сырье для получения целлюлозы. Опыты, проведенные в Венгрии [7], показали, что из стеблей сорго получается целлюлоза, по своим свойствам близкая к целлюлозе из пшеничной соломы и значительно превосходящая целлюлозу из рисовой соломы, в частности по содержанию альфа-целлюлозы. Длина волокон целлюлозы из сорго колеблется от 0,5 до 4,5 мм, ширина волокон составляет 0,01—0,03 мм.

8.1.3. Рисовая и маисовая солома

Рисовая солома используется в качестве сырья для получения целлюлозы в Китае, Корее, Японии, Индии и некоторых других странах, в том числе в Венгрии.

По своему химическому составу рисовая солома отличается от соломы других хлебных злаков особенно высоким содержанием золы, которое достигает 14—18%. При этом в золе содержится до 80% оксида кремния. В то же время содержание лигнина в рисовой соломе несколько ниже, чем в ржаной и пшеничной. Вследствие более рыхлой структуры клеточной стенки и меньшего содержания лигнина натронную и сульфатную варку рисовой соломы можно вести при пониженной конечной температуре (140—150°C), а при получении

жестких целлюлоз не исключается возможность проведения варки при температуре 95—100°C без повышения давления.

Для примера в табл. 60 приведены результаты нескольких сульфатных варок рисовой соломы, проведенных по следующему графику: продолжительность заварки до 150°C — 1 ч, варки при 150°C — 1 ч; указаны также свойства небеленой и беленой целлюлозы после одноступенчатой гипохлоритной отбелики с расходом 4% активного хлора при рН 8,5—9,5 [10, с. 822].

Т а б л и ц а 60

Показатель	Варка			
	1	2	3	4
Количество активной щелочи, % NaOH от абсолютно сухой сечки	10	15	20	20
Сульфидность щелока, %	20	25	20	25
Выход, % от абсолютно сухой сечки:				
отсортированной целлюлозы	—	38,1	27,1	33,5
непровара	—	0,8	0,3	0,6
общий выход	50,2	38,9	27,4	34,1
Показатели механической прочности небеленой целлюлозы:				
разрывная длина, м	5506	8773	8028	9907
сопротивление продавливанию, кг/см ²	2,37	4,17	3,76	4,69
число двойных перегибов	203	—	727	1155
сопротивление раздиранию, г	49	47	75	62
Выход беленой целлюлозы, % от абсолютно сухой сечки	46,0	30,0	—	—
Белизна, %	65	72	—	—
Показатели механической прочности беленой целлюлозы:				
разрывная длина, м	6007	9105	—	—
сопротивление продавливанию, кг/см ²	2,28	4,36	—	—
число двойных перегибов	269	1685	—	—
сопротивление раздиранию, г	53	43	—	—

А. Ф. Хэ [20] исследовал основные факторы сульфатной варки рисовой соломы. Повышение конечной температуры от 140 до 150°C сокращает продолжительность варки вдвое в области выходов целлюлозы 58—68% от массы сечки. Повышение концентрации активной щелочи с 10 до 20 г $\text{Na}_2\text{O}/\text{дм}^3$ сокращает продолжительность варки до одного и того же выхода в 6 раз (что является существенным отличием от сульфатной варки древесины). Повышение сульфидности щелока начиная с 15% на каждые 5% увеличивает выход при одинаковом времени варки на 1% за счет некоторого улучшения избирательности делигнификации. Силикатная зола рисовой соломы при щелочной варке растворяется не полностью и остаточный лигнин в целлюлозе, определяемый аналитически, содержит значительные количества золы. При снижении выхода до 50% и ниже замечается деструкция целлюлозы, во избежание этого рекомендуется варку рисовой соломы заканчивать при выходе целлюлозы 53—54%. Целлюлоза из рисовой соломы содержит очень большое количество мелкого волокна — от 30 до 45%, состоящего из паренхимных и эндоспиральных клеток. Увеличение содержания мелочи до известного предела способствует улучшению физико-механических показателей изготавливаемой бумаги [20]

При сульфатной варке без давления при температуре 95—100°C достаточно 3—3,5 ч при расходе активной щелочи 9—10% Na_2O , чтобы получить из рисовой соломы целлюлозу с содержанием остаточного лигнина 4—4,5%, имеющую разрывную длину 7—7,5 км, растяжимость 4—4,5% и число двойных перегибов 250—300.

В Венгрии применяется щелочной моносульфитный способ варки рисовой соломы при соотношении $\text{SO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ в щелоке, равном 0,4. Расход Na_2O составляет 13% от массы соломы. Варку ведут в шаровых котлах вместимостью 30 м³ с оборотом 7 ч, включая промывку. В котел загружают около 5 т абсолютно сухой соломы, а целлюлозы получают около 1,5 т, т. е. выход целлюлозы составляет 30%. Беленая целлюлоза из рисовой соломы используется в композиции писчей, типографской, рисовальной бумаги и многослойного картона. При регенерации отработанных щелоков их полезно обескремнивать перед выпаркой.

Маисовая солома по своему характеру сходна с багассой и, в частности, содержит большое количество мездры (сердцевины), присутствие которой в сечке нежелательно, так как приводит к получению чрезмерно жирной, легко пергаментирующейся массы. Поэтому отделение мездры при подготовке сечки из маисовой соломы следует считать обязательным. Маисовая солома пока не нашла широкого применения для производства целлюлозы из-за трудности организации ее сбора и хранения.

8.1.4. Стебли хлопчатника, кукурузы, подсолнечника и табака

Стебли хлопчатника (гуз'а-пай) могут явиться мощным источником сырья для производства целлюлозы в южных районах нашей страны. В республиках Средней Азии ежегодно возобновляемые запасы этого растительного сырья составляют 6 млрд т

В поперечном разрезе стебля хлопчатника легко можно различить сердцевину, древесину, луб и кору. Средняя длина лубяных волокон составляет 2,5—

3 мм, древесных — 1 мм, ширина тех и других около 0,02 мм. По анализам В. В. Якиманского [22], в стеблях хлопчатника в среднем содержится около 40% целлюлозы Кюршнера, 19% пентозанов, 2% веществ, экстрагируемых спиртоэфирной смесью, 1,4% золы. В коре содержание золы и экстрактивных веществ значительно больше. В. В. Якиманский провел лабораторные, а затем и фабричные натронные и сульфатные варки во вращающихся шаровых котлах, которые показали, что целлюлоза из стеблей хлопчатника получается с невысоким выходом (30—35% от массы сечки). Расход активной щелочи при этих варках составлял 16—18% Na_2O от массы сечки. Было сделано заключение, что беленая целлюлоза из хлопчатника по своим свойствам и внешнему виду мало отличается от соломенной и в композиции с 25% древесной сульфитной целлюлозой дает писчую и печатную бумагу с удовлетворительными показателями механической прочности.

Египетские исследователи Фахми и Абрахам [26] пришли к выводу, что для получения белой целлюлозы из гуза-паи наиболее целесообразно использовать сульфатный и полисульфидный способы варки. Такая целлюлоза хорошо отбеливается и имеет высокие показатели механической прочности. Содержание силикатной золы в целлюлозе в несколько раз меньше, чем в целлюлозе из соломы и тростника. Американские исследования подтвердили, что физико-механические показатели сульфатной целлюлозы из стеблей хлопчатника не хуже, чем целлюлозы из пшеничной соломы.

С. В. Родин [14] установил оптимальные условия варки сульфатной полуцеллюлозы из стеблей хлопчатника с выходом 65% от массы сечки: расход активной щелочи 12% Na_2O от массы сечки, температура 160°C, продолжительность 25 мин. Полуцеллюлозу с успехом можно применять для выработки бумаги для гофрирования марки Б-1. Добавка антрахинона позволяет повысить выход полуцеллюлозы на 2% и сократить расход щелочи на 20—25%. Кроме сульфатного, для получения полуцеллюлозы из стеблей хлопчатника можно использовать содово-натронный способ варки. Содово-натронная полуцеллюлоза с выходом 72—74% имеет такие же показатели механической прочности, как сульфатная с выходом 65%. Опытные промышленные выработки на установке типа Пандия подтвердили результаты лабораторных исследований. Бумага для гофрирования марки Б-1 была получена при использовании в композиции 70—80% полуцеллюлозы из стеблей хлопчатника, 10—20% ЦВВ из древесины лиственных пород и 10% макулатуры.

Кукурузная солома, состоящая из стеблей и листьев, также может служить сырьем для получения целлюлозы. На долю листьев в кукурузной соломе приходится от 25 до 50% ее массы. Стебель, как и у хлопчатника, неоднороден и содержит сердцевину. По анализам К. А. Долгова [4], в кукурузной соломе в среднем содержится 37—40% целлюлозы, 14—15% лигнина, 13—30% пентозанов, 5—7% золы и 7—8% веществ, экстрагируемых спиртом. Кукурузная солома довольно легко проваривается по натронному и сульфатному способам при невысоких температурах варки (140—150°C). Выход сульфатной целлюлозы из кукурузной соломы в среднем составляет 35—37% от массы сечки. Получаемая целлюлоза отличается чрезвычайно высокой жирностью: без какой-либо механической обработки степень помола ее достигает 40—50°ШР. Легкая размалываемость делает кукурузную целлюлозу особенно пригодной для выработки жиронепроницаемых видов бумаги. Отбеливается кукурузная

целлюлоза заметно труднее соломенной. Отделение мездры в значительной степени улучшает свойства кукурузной целлюлозы аналогично тому, как это имеет место при производстве целлюлозы из багассы.

Подсолнечник является одной из распространенных масличных культур. Стебли подсолнечника по своим размерам и характеру очень близки к стеблям кукурузы и после щелочной варки дают подобного же качества целлюлозу, очень жирную, но поддающуюся отбелке и пригодную для бумажного производства. Тем не менее ни в нашей стране, ни за рубежом стебли подсолнечника пока не нашли практического использования в целлюлозном производстве.

Подсолнечная лузга от семечек подсолнуха представляет собой отход маслобойных заводов. Содержание лигнина в ней составляет около 28%, пентозанов — 25%, целлюлозы Кюршнера — около 42%. После натровой или сульфатной варки можно получить из подсолнечной лузги коротковолокнистую целлюлозу, удовлетворительно поддающуюся отбелке. Однако в ближайшее время вопрос о получении целлюлозы из подсолнечной лузги, так же как и из стеблей подсолнечника, вряд ли найдет положительное решение, так как лузга используется в сельском хозяйстве как силос, в качестве топлива и для производства поташа.

Табачные стебли предполагали применять для получения целлюлозы в Болгарии, располагающей обширными плантациями табака. Стебли болгарского табака, по данным проф. И. Иванова (Германия), содержат около 43% целлюлозы Кюршнера, около 20% лигнина, свыше 20% пентозанов и 7% золы. Лабораторные сульфатные варки с расходом активной щелочи 25% NaOH при жидкостном модуле 10:1 позволили получить целлюлозу с выходом 32—38%, содержащую 77—80% альфа-целлюлозы и 6—9% золы. Естественная жирность небеленой целлюлозы соответствовала степени помола 36°ШР. После размола до 50°ШР разрывная длина составляла 6500—7200 м, число двойных перегибов 1700—1800. Отбелка целлюлозы, полученной из табачных стеблей, происходит удовлетворительно, но с несколько повышенным расходом хлора по сравнению с отбелкой соломенной целлюлозы. Неприятным свойством табачных стеблей как сырья является довольно легкая их загниваемость при хранении [6].

В США в небольшом количестве для производства средних слоев тарного картона используются в промышленном масштабе стебли сои. Условия щелочной варки стеблей сои примерно такие же, как для щепы из древесины лиственных пород, но выход целлюлозы заметно ниже и качество ее хуже. Остается не решенным вопрос сбора и хранения этого вида сырья, а также удаления мездры из стеблей сои.

8.1.5. Другие виды культурных и диких однолетних растений

Лен-долгунец потребляется текстильной промышленностью и поэтому для целлюлозного производства может быть использована лишь бракованная солома льна-долгунца. Лен-кудряш сеют почти исключительно на семя, и его более короткая солома может быть целиком использована для получения целлюлозы. Средняя урожайность соломы льна-долгунца составляет около 2,5 т с 1 га, льна-кудряша — около 1,5 т. В льняном стебле имеются лубяные пучки,

состоящие из длинных и мало одревесневших (10% лигнина) волокон, и древесина, или костра, содержащая 28% лигнина.

М. Я. Робинов [13] провел фабричные опыты сульфатной варки соломы льна-долгунца; выход целлюлозы составил 42—44% при расходе активной щелочи 16—21% NaOH от массы сечки, расход хлора на гипохлоритную отбелку был равен 3—4% от целлюлозы. Полученная целлюлоза с успехом была переработана на писчую бумагу высшего сорта.

Я. Г. Хинчин и Н. А. Розенбергер [19], проводившие опытные фабричные варки соломы льна-кудряша по сульфатному методу, пришли к выводу, что при расходе активной щелочи 15—25% NaOH от массы сырья может быть получена целлюлоза с выходом 43—53%, которая после отбелки по комбинированной схеме дает беленую целлюлозу, пригодную для выработки писчих и печатных бумаг. Нейтрально-сульфитная варка также дала удовлетворительные результаты.

В США и Канаде перерабатывают некоторое количество соломы льна-кудряша на целлюлозу для производства филигранной и других тонких видов бумаги, от которых требуется большая прочность, например бумаги для воздушной почты, документной и для денежных знаков.

Льняная костра, выход которой при обработке льна составляет около 55% от массы соломы, при сульфатной варке дает целлюлозу с выходом на 2—3% меньше, чем солома; варка продолжается дольше, расход щелочи на 10—15% больше. В небеленом виде целлюлоза из костры может быть использована для выработки альбомных, обложечных, обойных, упаковочных видов бумаги, а также литых изделий из бумажной массы.

Картофельная ботва в некотором количестве использовалась для получения целлюлозы во время второй мировой войны в Германии. По показателям механической прочности целлюлоза получается неудовлетворительного качества и может применяться лишь в производстве низкосортных картонов в композиции с другими волокнистыми материалами. Недостатком картофельной ботвы как сырья является легкая гниваемость при хранении.

Рогоз (или чакан) — дикое болотное растение, широко распространенное наряду с тростником в дельтах южных рек. Общая площадь зарослей рогоза в нашей стране достигает нескольких тысяч гектаров. Для производства целлюлозы может быть использован стебель рогоза. Кроме того, в качестве целлюлозного сырья уже нашли себе применение волоски плодов рогоза, состоящие, как у хлопка, из чистой целлюлозы. Это природное целлюлозное волокно используется для получения различных эфиров целлюлозы, служащих для изготовления киноплёнки, пластических масс и других продуктов.

Чий представляет собой дикорастущее растение, в изобилии встречающееся в Средней Азии. Чий по своим свойствам близок к африканским травам альфа и эспарто. Натронная и сульфатная целлюлоза, выработанная из этого растения, может в беленом виде применяться для производства высокосортной бумаги.

Уже давно высказывались предложения использовать в целлюлозно-бумажном производстве в качестве сырья озерные и морские водоросли. В сибирских озерах встречаются водоросли *Cladofora fracta*, состав которых был исследован Н. П. Перекальским [12]. Оказалось, что в пересчете на абсолютно сухую массу эти водоросли содержат 13% целлюлозы Кюршнера, 3,5% пенто-

занов, 4,5% лигнина, 6% веществ, экстрагируемых спиртоэфирной смесью, и 63% минеральных веществ. Столь высокая зольность не позволяет использовать эти водоросли для получения целлюлозы, но они могут найти применение, например, в производстве толевого картона.

Крапива и осока принадлежат к числу широко распространенных диких трав. Осока после щелочной варки дает непрочное целлюлозное волокно, и масса из нее содержит много мелких паренхимных клеток. Более перспективным представляется использование в целлюлозном производстве крапивы, которая, как известно, служит сырьем для выработки текстильного волокна низших сортов канатов, веревок, мешковины.

Помимо упомянутых дикорастущих и культурно возделываемых однолетних растений, для получения целлюлозы принципиально пригодны еще очень многие другие: кенаф, кендырь, рами, джут, пенька и конопля, льняные отходы (пакля, кудель), отходы хлопкоочистительных заводов (делинт, линтер, шелуха), чина, юкка, кок-сагыз, канатник, сахарный цирок, седа, кунжут и ряд других [15, с. 25; 16, с. 32].

8.2. ОСОБЫЕ ВИДЫ ДРЕВЕСНОГО И ДРЕВОВИДНОГО СЫРЬЯ

8.2.1. Одубина

Одубина представляет собой экстрагированную дубовую щепу — отход дубильно-экстрактовых предприятий, которая обычно сжигается как топливо. Еще в 1930 г. в ЦНИИБе проводились работы по выяснению возможностей использования одубины для получения целлюлозы. Оказалось, что сульфитная варка одубины приводит к получению сорной целлюлозы темного цвета, требующей большого расхода хлора на отбелку и обладающей низкими показателями механической прочности [2]. Выход беленой сульфитной целлюлозы составляет всего 28—30% от массы одубины. Напротив, сульфатная варка одубины дает вполне удовлетворительные результаты [9]. Из неокоренной одубины получается прочная сульфатная целлюлоза для упаковочных видов бумаги и картона с выходом около 37% от массы щепы. Окоренная одубина после сульфатной варки дает целлюлозу, которую в беленом виде (расход хлора 5—6% от волокна) можно применять в композиции бумаги для письма и печати. Этот вывод был подтвержден фабричными опытами. Была показана возможность успешного получения целлюлозы из одубины по нейтрально-сульфитному способу.

В 1960-х годах был построен Майкопский ЦКК на базе переработки местной одубины по натронному способу в целлюлозу высокого выхода для производства средних слоев тарного картона. Основное оборудование целлюлозного завода состоит из непрерывной шеститрубной варочной установки типа Пандия производительностью 80 т/сут, прессов и вакуум-фильтров для промывки и дисковых мельниц для размола ЦВВ. Выход целлюлозы из абсолютно сухой одубины составляет около 55%, расход активной щелочи на варку — 11,5% Na_2O от массы одубины. Целлюлоза из одубины используется в композиции с макулатурой из крафт-мешков для выработки тарного картона марок Б-2 и Б-3.

8.2.2. Бамбук

Бамбук относится к числу многолетних быстрорастущих растений, произрастающих во влажном тропическом и субтропическом климате. Зарослями бамбука изобилуют леса Индии, Индокитая, Центральной Африки. В Китае ежегодно перерабатывается на целлюлозу более 500 тыс. т бамбука, в Индии — свыше 300 тыс. т. Бамбук представляет собой высокоствольный древесный злак, развивающийся очень быстро: на хорошей почве в условиях тропического климата трубообразный стебель бамбука может достичь в первый же год высоты 30—40 м при диаметре в нижнем отрубе 250—300 мм. По легкости культивирования, скорости роста и скорости возобновления бамбук не имеет себе равных в растительном мире [18].

Древесина бамбука отличается очень высокой плотностью и малой пористостью. Плотность ее составляет 0,8—1 г/см³, а пористость в абсолютно сухом состоянии не превышает 35—45%. Стенки трубки ствола не имеют сердцевинных лучей и с наружной и внутренней поверхности покрыты слоем гладкого эпидермиса. По высоте полый ствол бамбука разделен сплошными перегородками, образующими толстые узлы. Либриформные волокна бамбука несколько короче и тоньше, чем у древесины; отношение длины к диаметру составляет для них 180—200 и более. В процессе роста одревеснение стенок трубообразного ствола развивается постепенно: древесина трехмесячного бамбука содержит всего 3% лигнина, а 18-месячного — 15% [30]. В свежей древесине бамбука содержится много крахмала, сахаров и белковых веществ, благодаря чему она легко загнивает. Поэтому после заготовки бамбук вымачивают в воде или в известковом молоке. В Китае бамбук разделяют на месте заготовки: распиливают на отрезки длиной 1,5—2,5 м, расщепляют на дранку шириной 20—25 мм, связывают в пучки и в таком виде вымачивают. Древесина многолетнего бамбука содержит 45—57% целлюлозы Кюршнера, 25—28% лигнина, 22—25% пентозанов. Содержание веществ, экстрагируемых 1%-ным NaOH, достигает 15—20%, экстрагируемых горячей водой 3—4%, спиртобензольной смесью 2—3%. Зольность древесины бамбука заметно меньше, чем у соломы (2—3%); в составе золы много силикатов, и сосредоточена она главным образом в перегородках-узлах и в клетках эпидермиса.

Для варки целлюлозы из бамбука применяют щелочные способы — натронный, и главным образом, сульфатный. Расход активной щелочи составляет 20—22% NaOH от массы древесины бамбука. Максимальная температура варки обычно поддерживается на уровне 162—170°C, общая продолжительность варки достигает 5—6 ч. Выход небеленой целлюлозы при таких условиях составляет 41—43% от массы бамбука. Райт [30] предложил способ двухступенчатой натронной варки, при котором бамбуковая щепка сначала варится с черным щелоком в течение 2—2,5 ч при температуре 115—120°C, после чего следует вторая ступень варки с 5%-ным раствором NaOH при 140—160°C в течение 2 ч. Однако на практике этот способ не привился из-за усложнения процесса.

Бамбуковая натронная или сульфатная целлюлоза, полученная после варки драпки, прошедшей предварительное вымачивание, отбеливается так же легко, как древесная сульфитная целлюлоза. Целлюлоза, полученная из сырого бамбука, белится труднее и требует многоступенчатой отбелки.

Динь Ши Банг в лаборатории кафедры целлюлозно-бумажного производства ЛТА провел обширное исследование по получению белой целлюлозы для бумажного производства и для химической переработки из пятилетнего («старого») вьетнамского бамбука вида *Neohuzan dulloo* [11]. Образец бамбука имел следующий химический состав: целлюлозы Кюршнера 46,2%, лигнина 23,2%, пентозанов 24,4%, растворимость в спиртобензоле 2,38%, золы в узлах 3,22%, в междоузлиях 2,5%. Бамбук варили в виде раздавленной в вальцах

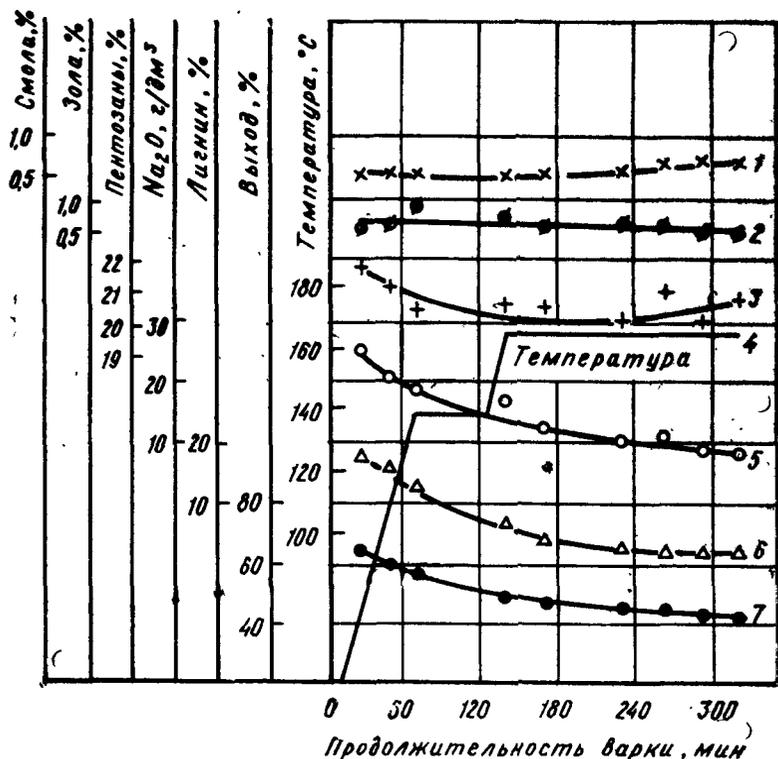


Рис. 228. Изменение основных показателей в ходе сульфатной варки бамбука: 1 — смола в целлюлозе; 2 — зола в целлюлозе; 3 — пентозаны в целлюлозе; 4 — температура; 5 — остаточная щелочность черного щелока; 6 — лигнин в целлюлозе; 7 — выход целлюлозы

щепы длиной 20—25 мм. На рис. 228 показано изменение температуры и основных химических показателей во время сульфатной варки с расходом активной щелочи 16% Na₂O от массы щепы, при сульфидности 18% и гидромодуле 4:1. После 5 ч 20 мин варки была получена целлюлоза с выходом 40,3%, содержащая около 3% остаточного лигнина от его содержания в бамбуке. В течение последнего часа варки на конечной температуре 165°C замечалось ухудшение избирательности процесса. Было установлено, что повышение конечной тем-

пературы варки до 180°C при условии промежуточной стоянки на 140°C ускоряет варку без снижения выхода и без ухудшения свойств целлюлозы. Сульфатная целлюлоза из старого бамбука при степени провара 80—90 перм ед. успешно отбеливается по пяти—шестиступенчатым схемам отбелки до белизны 85% с расходом хлора 1,7% на 1% остаточного лигнина.

Варка с водным предгидролизом при 160—170°C позволила получить из старого бамбука сульфатную целлюлозу с выходом 33%, содержащую 96% альфа-целлюлозы, которая после многоступенчатой отбелки без дополнительного облагораживания дала высокооблагороженную вискозную целлюлозу со следующими показателями.

Содержание альфа-целлюлозы, %	96,4
Содержание бета-целлюлозы, %	3,0
Вязкость, мПа·с	15—16
СП	910
Содержание смол и жиров, %	0,25—0,3
Содержание кремния, %	0,05
Содержание железа, %	0,02
Реакционная способность, %	
CS ₂ /% NaOH	120/12

Результаты, полученные в этой работе [11], были положены в основу при проектировании завода сульфатной вискозной целлюлозы из бамбука, построенного в СРВ в г. Виньфу, ныне успешного эксплуатируемого.

8.2.3. Тутовник, виноградная лоза и другие древовидные материалы

Тутовник, на котором разводят шелковичных червей, является первым растительным материалом, использованным для получения бумаги в Китае еще 2000 лет тому назад. Производство это в основном сохранилось в Китае и Японии до настоящего времени.

Тутовое, или шелковичное, дерево (*Morus*) достигает значительной высоты; ежегодно крону его подрезают, и полученные ветви с листьями используют для кормления шелковичных червей. Листья поедаются червями, а ветви представляют собой отход, который может найти себе применение как сырье для получения целлюлозы. Каждое дерево может дать ежегодно 10—15 кг ветвей тутовника. В среднеазиатских и кавказских районах развитого шелководства ресурсы этого сырья могут составлять многие сотни тысяч тонн ежегодно.

Длина древесных волокон тутовых ветвей составляет 0,7—0,8 мм, но ширина их значительно меньше, чем у древесины хвойных пород; благодаря этому лист бумаги, отлитый из тутовых волокон, имеет достаточно высокую прочность. Содержание лигнина в древесине тутовника около 30%, пентозанов 15%. Полузаводскими опытами, которые были в свое время проведены в ЦНИИБе, была установлена возможность получения целлюлозы из тутовника по натронному и сульфатному способам.

Аналогичным сырьем для получения целлюлозы является виноградная лоза, собираемая при ежегодной очистке виноградников. Сбор лозы в среднем составляет около 1,5 т с гектара. По данным В. А. Грабовского [3], древесина лозы содержит 33—38% целлюлозы, 23% лигнина, 16—17% пентозанов, 2,5—3%

зола, 5—7% веществ, экстрагируемых спиртом. Недостатком надо считать наличие темной трудноотделяемой коры и омертвевшей темной сердцевины, что значительно повышает сорность целлюлозы. Проведенные лабораторные и фабричные опыты подтвердили возможность получения целлюлозы из виноградной лозы при варке по натронному и сульфатному способам, но выход небеленой целлюлозы не превышает 30% от массы лозы. Расход активной щелочи составляет 15—16% Na_2O от массы древесины. Для отбелки необходимо применять многоступенчатую схему. Небеленая целлюлоза из виноградной лозы пригодна для выработки обертки. Беленая целлюлоза в композиции с древесной целлюлозой (30—35%) может применяться для производства культурных видов бумаги. Попытка обработки виноградной лозы по сульфитному и моосульфитному способам дала неудовлетворительные результаты.

Аналогично тому, как китайцы некогда получали бумагу из луба тутовника, в Непале до сих пор изготавливают ручным способом так называемую непальскую бумагу из луба кустарника *Daphne Bholua*. При этом древесина ветвей этого кустарника остается как отход. Шрестха Рошани под руководством проф. А. А. Леоновича [21] исследовала возможность получения натронной целлюлозы из этой древесины, содержащей 31% лигнина, 36% целлюлозы (с поправкой на пентозаны), 23% пентозанов, 3,2% веществ, экстрагируемых уксусом, и 1,2% золы. Натронная варка при расходе активной щелочи 18% Na_2O от древесины, с добавкой 0,2% антрахинона, при конечной температуре 180°C и с промежуточной стоянкой на 145°C общей продолжительностью 3 ч 45 мин позволила получить целлюлозу с выходом 50% от древесины, жесткостью по перманганатному числу 21, при количестве непровара 0,6%. Целлюлоза содержала 79% альфа-целлюлозы и имела среднюю СП, равную 1940. При степени помола 60° ШР небеленая целлюлоза показала следующие физико-механические свойства: разрывная длина 7850 м, растяжимость до разрыва 5%, число двойных перегибов 1700, сопротивление продавливанию 0,4 МПа, раздиранию 5,4 Н. Все эти результаты можно признать вполне удовлетворительными.

Солодковый корень представляет собой корневище дикого растения солодки, распространенного в солончаковых степях юго-восточной части нашей страны. Из солодкового корня путем экстракции водой добывают лакрицу. После экстракции остаются расщепленные куски корня размером 5—15 см. По данным В. А. Грабовского [5], солодковый корень содержит около 50% целлюлозы Кросса, 29,5% лигнина, около 10% веществ, извлекаемых спиртобензолом, и свыше 7% золы. Ценной частью древесины корня являются лубяные волокна, заключенные в сосудисто-волокнистых пучках. Длина лубяных волокон равна 1,3 мм, ширина 0,0125 мм. В опытном порядке были проведены лабораторные и фабричные варки солодкового корня. Удовлетворительный провар был достигнут при расходе 15% CaO или 5% NaOH от массы древесины; выход по целлюлозе составил около 60%; она имела разрывную длину 2000 м, растяжимость до разрыва 6,5%, число двойных перегибов 16. Сульфитная варка солодкового корня дала неудовлетворительные результаты.

8.3. ОЦЕНКА ПРАКТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ СЫРЬЯ

8.3.1. Оценка пригодности различного растительного сырья

Интересная работа по оценке пригодности различных видов растительного сырья для производства целлюлозы была проведена в лаборатории проф Джайме [28]. Были исследованы свыше 30 различных растительных материалов, определен их химический состав и проведены с ними опыты сульфатной варки в мягких условиях с расчетом получения целлюлозы с максимальными показателями механической прочности. По результатам варок для каждого растительного материала был вычислен показатель развариваемости по эмпирической формуле

$$A = (t_{\max} + 5) \tau a c,$$

где t_{\max} — максимальная температура варки, °C (от 120 до 170°C); τ — продолжительность варки при максимальной температуре, ч; a — содержание лигнина в целлюлозе, %; c — содержание Na в варочном щелоке, %.

Очевидно, чем меньше показатель A , тем легче проваривается материал. Далее были определены прочностные свойства небеленой целлюлозы: разрывная длина, число двойных перегибов, сопротивление раздиранию, определена средняя длина волокна и подсчитан суммарный показатель механической прочности по методу Джайме при степени помола 65°ШР. После умножения этого показателя на выход, %, деленный на 100, получали показатель пригодности небеленой целлюлозы для выработки бумаги. Путем деления последнего на показатель провариваемости, уменьшенный в 100 раз, получается общий показатель пригодности растений в качестве сырья для получения небеленой целлюлозы.

В табл. 61 приведены данные, полученные для некоторых из испытанных образцов однолетних растений, в порядке увеличения общего показателя пригодности.

Наиболее высокую оценку в качестве сырья для получения целлюлозы, предназначенной для бумажного производства, получили стебли кукурузы и сорго. Из других результатов интересно отметить высокую механическую прочность целлюлозы из корней клещевины, служащей источником получения касторового масла. Примечательны в 2—3 раза более высокие показатели пригодности, которые получили ржаная и пшеничная солома, по сравнению с тростником. На последних местах по общему показателю пригодности вполне заслуженно расположились виноградная лоза и картофельная ботва. Виноградная лоза вместе со стеблями подсолнечника показала наиболее трудную провариваемость.

В целом можно заключить, что система оценки пригодности растительного сырья для производства целлюлозы, предложенная Джайме, несмотря на ее известную условность, несомненно представляет практический интерес.

В той же работе [28] проведено сравнение свойств беленой целлюлозы, полученной путем трех—пятиступенчатой отбелки из образцов небеленой цел-

Таблица 61

Вид растения	Химический состав, %			Выход целлюлозы, %	Показатель			Общий показатель пригодности
	Зола	Пентозаны	Лигнин		провариваемости	механической прочн.	пригодности для бумаги	
Картофельная ботва	4,47	16,34	17,73	53,14	1512	37,1	1,97	0,13
Корневища рогоза	9,60	20,98	27,19	26,24	2173	14,6	3,84	0,18
Вереск	1,20	18,70	31,80	30,60	2138	20,8	6,30	0,30
Виноградная лоза	3,10	18,90	28,00	26,90	3705	44,0	11,84	0,32
Стебли подсолнечника (отжатые)	3,04	21,27	20,12	40,60	3488	70,1	28,40	0,82
Стебли хмеля	4,20	16,20	27,70	33,54	2120	53,1	17,81	0,84
Стебли клевера	2,15	19,52	20,94	43,32	1545	48,2	20,88	1,36
Рогоз	4,58	20,45	19,83	36,33	1254	40,3	17,91	1,43
Овсяная мякина	4,73	32,45	16,90	43,50	816	31,5	13,70	1,68
Корни клещевины	7,81	19,84	16,26	45,30	2897	110,2	49,92	1,72
Стебли подсолнечника (неотжатые)	5,70	21,27	20,12	50,75	1900	66,2	33,60	1,76
Стебли крапивы	3,21	19,24	20,45	47,00	629	28,2	13,25	2,11
Табачные стебли	7,26	21,08	18,05	35,76	1154	68,4	24,45	2,12
Отходы волокон юкки	4,00	16,50	35,60	31,70	610	41,4	13,12	2,15
Тростник суходольный (Германия)	4,08	20,76	16,44	32,48	947	68,9	22,38	2,36
Тростник суходольный (Греция)	2,89	24,31	20,02	42,14	895	55,9	23,56	2,63
Копыля низкого качества	3,23	14,24	14,07	43,33	950	65,9	28,54	3,00
Стебли клещевины	8,16	22,13	17,98	47,96	1073	87,6	42,01	3,91
Ржаная солома	5,50	22,22	16,20	48,40	621	58,6	28,36	4,57
Пшеничная солома	6,54	23,69	15,70	49,16	432	71,0	34,90	8,08
Стебли кукурузы	3,90	25,69	17,95	42,60	297	68,8	29,31	9,87
Стебли сорго	5,28	23,31	15,35	49,44	153	59,8	29,56	19,45

люлозы. При оценке были приняты во внимание такие показатели, как степень белизны, расход хлора на отбелку, прочность беленой целлюлозы, потери при отбелке. Наиболее высокую оценку получили беленые целлюлозы из стеблей кукурузы, табака, подсолнечника, ржаной соломы, стеблей сорго и стеблей клещевины.

8.3.2. Техничко-экономические показатели и экологические факторы

При решении вопроса об использовании видов сырья, которое чаще всего, но не вполне правильно называют недревесным сырьем [14], разумеется, необходимо принимать во внимание технико-экономические показатели, которые обещает это использование, а также экологические обстоятельства, связанные с необходимостью охраны природы.

В настоящее время в мире используется для производства целлюлозы не более 2% общих ресурсов недревесного сырья [17]. Общее количество целлюлозы, вырабатываемой из этого сырья, с учетом хлопка, не превышает 6% от мирового производства целлюлозы, но к 2000 г. по прогнозам эта доля должна возрасти до 7—8%. Для многих республик и областей нашей страны проблема использования недревесного сырья актуальна уже сейчас, а к 2000 г. она может встать в порядок дня для всей целлюлозно-бумажной промышленности. Поэтому необходимо этим вопросом заниматься серьезно и ответственно.

Техничко-экономическая целесообразность использования того или иного вида сырья в значительной мере определяется распространенностью этого сырья в сельском хозяйстве или в природе данного района. При этом совершенно обязательно должны приниматься во внимание экологические последствия влияния предполагаемых заготовок или сбора этого вида сырья на окружающую природу. Иными словами, ежегодные заготовки сырья не должны оказывать существенного ухудшающего влияния на условия обитания зверей и птиц в регионе, не должны создавать трудностей для проживания населения, усложнять вопросы его занятости в народном хозяйстве и т. д. и т. п. В особенности остро могут возникнуть экологические вопросы при использовании зарослей дикорастущих растений многолетнего пользования. Именно это обстоятельство, недостаточно учтенное при проектировании, явилось причиной того, что построенные в 1960—70-х годах четыре предприятия на базе использования естественных тростниковых зарослей в дельтах южных рек в первые же годы их эксплуатации оказались фактически без сырья.

Условия сбора и заготовки, транспортировки и хранения сырья также могут оказаться решающими при оценке технико-экономической целесообразности строительства новых предприятий по использованию недревесных видов сырья для производства целлюлозы. Если говорить об использовании сельскохозяйственных отходов (включая солому), то наиболее важным обстоятельством, которое приходится принимать в расчет, является концентрация этих отходов в местах заготовки. В свое время обсуждался вопрос о строительстве в Целинном крае соломенно-целлюлозного завода, работающего по хлорно-щелочному способу, и с точки зрения места расположения такого предприятия вопрос был решен достаточно продуманно. Можно, вероятно, считать целесообразным строительство комбината по переработке стеблей хлопчатника в одной из областей Узбекистана, где концентрируются хлопковые плантации.

Таким образом, ближайшие годы несомненно выдвинут много трудных вопросов — технологических, технико-экономических, экологических, связанных с настоятельной необходимостью приступить к практическому решению пробле-

мы использования недревесного сырья для производства целлюлозы в нашей стране.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ И РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акишиц О. Получение целлюлозы щелочным способом из альфы АНДР с повышенным выходом: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Л.: ЛТИ ЦБП, 1988. — 21 с.
2. Гиллер А. О. Получение бумаги из одубины//Материалы ЦНИИБ — 1934 — Вып. 3(15) — С. 72—91
3. Грабовский В. А. Использование виноградной лозы в бумажной промышленности//Материалы ЦНИИБ. — 1933. — Вып. 4(12). — С. 86—98.
4. Долгов К. А. Использование стеблей и листьев кукурузы для получения бумаги//Материалы ЦНИИБ — 1934. — Вып. 4(16). — С. 35—67.
5. Зконопниц-Грабовский В. А. Солодковый корень как материал для бумажного производства//Бумажная промышленность. — 1926. — Т. 5. — № 10. — С. 538—544.
6. Корженниковский Г. А., Каширин С. М. Характеристика табачного стебля как целлюлозного сырья//Сборник по химии табака и махорки. — Краснодар: ВНИИ табачной промышленности, 1935. — С. 15—28.
7. Кэсеги Д., Морвай И. Использование сорго сахарного для получения целлюлозы//Бумажная промышленность. — 1959. — Т. 34. — № 9. — С. 25—26.
8. Лысков М. И., Марков И. Г., Кузьминых И. Я. Производство соломенной целлюлозы в Великобритании. — Киев: УкрНТОбумдревпром, 1957. — 110 с.
9. Медведев И. А. Сульфатный способ обработки одубины для получения культурных сортов бумаг//Материалы ЦНИИБ. — 1934. — Вып. 3(15). — С. 122—136.
10. Непенин Ю. Н. Технология целлюлозы. Т. 2: Производство сульфатной целлюлозы. — М.: Гослесбумиздат, 1963. — 936 с.
11. Непенин Ю. Н., Динь Ши Банг. Получение сульфатной целлюлозы из вьетнамского бамбука//Cellulose Chemistry and Technology. — 1969. — Vol 3 — № 6. — P. 681—700.
12. Перекальский Н. П. К вопросу применения водорослей в картоноделовой промышленности//Бумажная промышленность. — 1931. — Т. 10. — № 1 — С. 37—41.
13. Робинов М. Я. Применение бракованной соломы льна-долгунца и отходов заводов первичной обработки льна, а также катонинных отходов в бумажной промышленности//Материалы ЦНИИБ. — 1935. — Вып. 1(17). — С. 203—224.
14. Родион С. В. Разработка технологии полуфабрикатов высокого выхода из стеблей хлопчатника для тарного картона: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Л.: ЛТА им. С. М. Кирова, 1987. — 23 с.
15. Рюхин Н. В., Кулев И. Г. Справочник технической литературы по целлюлозно-бумажному производству. — М.—Л.: Гослесбумиздат, 1950. — 472 с.
16. Рюхин Н. В. Справочник технической литературы по целлюлозно-бумажному производству. — М.: Гослесбумиздат, 1962. — 240 с.
17. Соломко В. С. Основные показатели развития целлюлозно-бумажной промышленности в мире//Целлюлоза, бумага и картон: Обзорная информация. Вып. 3. — М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1986. — 40 с.
18. Фотеев С. П. Получение целлюлозы из бамбука//Сборник трудов УкрНИИБ. — 1957. — Вып. 2. — С. 86—103.
19. Хинчин Я. Г., Розенбергер Н. А. Об использовании соломы льна-кудряша в бумажной промышленности//Бумажная промышленность. — 1930. — Т. 9. — № 7. — С. 29—38.
20. Хэ А. Ф. Изучение влияния некоторых технологических факторов на свойства сульфатной целлюлозы из рисовой соломы, перерабатываемой на бумагу-основу для гофрирования: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Л.: ЛТА им. С. М. Кирова, 1975. — 22 с.

21. *Шрестха Рошани Майя*. Химический состав и свойства *Daphne Bholua* как сырья для получения бумаги: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Л.: ЛТА им. С. М. Кирова, 1987. — 21 с.
22. *Якиманский В. В.* Получение целлюлозы из стеблей хлопчатника//Материалы ЦНИИБ. — 1932. — Вып. 4. — С. 21—40.
23. *Bagassa as pulp and paper industry raw-material* (J. Farkaš, J. Gajdoš, J. Fančí, E. Oltus//Buletin výskumného ústavu papieru a celulózy. — Bratislava, 1968. — Vol. 10. — № 1. — S. 38.
24. *Boyhan C. E.* Bagasse for pulp and paper making//Indian Pulp and Paper. — 1961. — Vol. 16. — № 5. — P. 321—327.
25. *Houacin A.* Contribution à l'étude de la delignification de l'alfa (*Stipa tenacissima*) par le procédés alcalins:Thésis de la dissertation pour la degré du docteur és sciences. — Grenoble: Ecole Fransaise de papéterie, 1983.
26. *Fahmy J., Abraham H.* Cotton stalks as a fibrous source for fine paper and rayon. I: Bleached pulp for fine paper//Cellulose Chemistry and Technology — 1976. — Vol. 10. — № 6. — P. 723—735.
27. *Jacopian V., Paul D.* Morfologische Untersuchungen an Bagasse und ihren Aufschlussprodukten//Faserforschung und Textiltechnik. — 1972. — Bd. 23. — H. 10. — S. 446—447.
28. *Jayme G., Hingenburg K., Hardess-Steinheuser M.* Die Bewertung der verschiedenen Cellulose-Rohstoffen//Das Papier. — 1948. — Bd. 2. — H. 3/4. — S. 45—56; H. 5/6. — S. 95—105.
29. *Moreno R. A.* Gestion ambiental en la production de papel a partir de bagazo//Pulpa y papel (Boletín técnico). — 1987. — № 1. — P. 25—43.
30. *Raitt W.* The digestion of grasses and bamboo for papermaking. — London, 1931. — 85 p.

Глава 9

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛУЦЕЛЛЮЛОЗЫ

9.1. ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛУЦЕЛЛЮЛОЗЫ

9.1.1. Химические и физико-механические свойства полуцеллюлозы

Появление полуцеллюлозы как полуфабриката бумажного производства относится примерно к 1930 г. В настоящее время производство полуцеллюлозы достигло особенно широкого развития в США. В Советском Союзе начало выпуску полуцеллюлозы было положено в 1961 г. с вводом в эксплуатацию Астраханского целлюлозно-картонного комбината; в последующие годы производство полуцеллюлозы в нашей стране получило дальнейшее развитие.

По выходу из исходного растительного сырья и по своим химическим и физическим свойствам полуцеллюлозу можно характеризовать как продукт, стоящий между древесной массой и целлюлозой, а точнее — между химической древесной массой, с одной стороны, и целлюлозой высокого выхода, с другой. Можно также считать полуцеллюлозу полуфабрикатом бумажного и картонного производства, в известной мере соединяющим в себе свойства целлюлозы и древесной массы и, таким образом, уподобляющимся готовой композиции для выработки бумаг и картонов

[8, с. 835]. Выход полуцеллюлозы в небеленом виде из исходного сырья для различных видов сырья и различного качества полуфабриката может колебаться примерно в пределах от 60 до 85% [3, с. 5]. Следует заметить, что четкой границы между целлюлозой высокого выхода и полуцеллюлозой и между полуцеллюлозой и химической древесной массой не существует. Очень часто продукт, называемый одними авторами полуцеллюлозой, другими квалифицируется как целлюлоза высокого выхода (это относится, например, к сульфитной полуцеллюлозе), или полуфабрикат, именуемый одними химической древесной массой, другими относится к полуцеллюлозе (такова, например, полуцеллюлоза, получаемая холодно-натронным способом). По виду исходного сырья полуцеллюлозу можно разделить на полуцеллюлозу из однолетних растений, из древесины лиственных и хвойных пород. Такое разделение вполне обоснованно, так как характер исходного сырья накладывает отпечаток не только на свойства полуцеллюлозы, но и на технологию ее получения.

Процесс производства полуцеллюлозы обязательно включает последовательную химическую и механическую обработку. Химическая обработка, как правило, ведется при таких же высоких температурах, как и варка целлюлозы, но с меньшим расходом химикатов. Однако в некоторых случаях при получении полуцеллюлозы применяется температура варки иная, чем при производстве целлюлозы (например, при механохимическом способе получения соломенной полуцеллюлозы). Практически для получения полуцеллюлозы наиболее широко используются сульфитный, бисульфитный, нейтрально-сульфитный, натронный и сульфатный способы; в принципе возможно применение любого способа делигнификации. Назначение химической обработки состоит в том, чтобы вызвать частичное растворение лигнина срединной пластинки, что обеспечивает возможность последующего более легкого разъединения волокон при механическом размоле. Степень делигнификации полуцеллюлозы, определяемая содержанием остаточного лигнина, может колебаться в довольно широких пределах в зависимости от назначения продукта, вида сырья и условий химической обработки. Примерно можно считать, что при химической обработке удаляется от 25 до 50% лигнина и 30—40% гемицеллюлоз от их содержания в исходном сырье. Вследствие более легкой делигнификации однолетних растений и древесины лиственных пород при одном и том же остаточном содержании лигнина полуцеллюлоза из однолетних растений и древесины лиственных пород содержит относительно больше гемицеллюлоз и имеет более высокий выход, чем полуцеллюлоза из древесины хвойных пород. Содержание пентозанов, вследствие большего их содержания в исходном сырье, в полуцеллюлозе из древесины лиственных пород и однолетних растений всегда больше, чем в полуцеллюлозе из древесины хвойных пород.

При механическом размоле и последующей промывке

происходит дальнейшая частичная потеря лигнина срединной пластинки, а также мелкого волокна, благодаря чему полуцеллюлоза после размола всегда имеет несколько меньшее содержание лигнина и выход ее на 4—5% меньше, чем непосредственно после варки [11]. Поскольку полуцеллюлоза является исключительно полуфабрикатом для бумажного и картонного производства и не применяется для химической переработки, высокое содержание пентозанов и гемицеллюлоз надо считать желательным. Благодаря этому обстоятельству полуцеллюлоза из древесины листвен-

Таблица 62

Способ варки	Древесина	Выход полуцеллюлозы, % от древесины	Химические свойства полуцеллюлозы		Показатели механической прочности				
			Содержание лигнина, %	Содержание пентозанов, %	Степень помола, °ШР	Разрывная длина, м	Число разрывных переломов	Среднее значение продавливан. ч., кПа	Среднее значение надрыву, мН
Сульфатный	Сосна	60,0	17,7	—	60	11 350	3050	550	600
	"	68,0	24,7	—	60	7 210	1457	360	560
	"	78,0	30,0	—	60	5 760	150	200	400
Нейтрально-сульфитный	Береза	85,4	14,8	25,3	60	11 171	192	—	—
	"	75,8	9,3	23,9	60	11 300	773	777	750
	"	73,5	8,7	24,7	60	11 800	721	744	700
Бисульфитный на натриевом основании	Ель	60,5	18,5	—	60	6 992	2053	422	960
	"	65,8	22,4	—	60	7 080	2053	466	800
	"	66,5	25,7	—	60	6 790	1490	466	920
Бисульфитный на магниевом основании	Береза	70,0	9,6	16,6	59	8 954	910	455	—
	"	78,1	11,9	18,5	62	8 094	610	488	—
	Сосна	70,0	10,8	7,1	62	7 420	4355	—	—
	"	75,4	19,8	7,1	48	5 998	1053	400	—
Сульфитный на кальциевом основании	Ель	60,0	11,6	—	20	9 830	2640	690	740
	"	71,9	21,5	—	20	7 900	820	522	710
	Осина	60,0	5,2	—	20	7 440	1060	388	850
	"	68,2	8,4	—	20	6 420	220	311	580

ных пород, несмотря на меньшую длину волокна, при некоторых способах обработки оказывается более приемлемым полуфабрикатом, чем длиноволокнистая полуцеллюлоза из древесины хвойных пород.

Показатели механической прочности полуцеллюлозы в целом хуже, чем целлюлозы высокого выхода и тем более жесткой целлюлозы нормального выхода. Механическая прочность в большой степени зависит от свойств исходного сырья и способа

обработки. Особенно прочная полуцеллюлоза получается из древесины лиственных пород по нейтрально-сульфитному способу и из древесины хвойных пород — по сульфатному (при выходе 60—65%) и по бисульфитному. Для характеристики химических и физико-механических свойств различных полуцеллюлоз в табл. 62 приведены данные, относящиеся к образцам, полученным в лабораторных условиях.

Одним из важных свойств почти всех без исключения видов полуцеллюлозы является повышение прочности при малой степени помола (20—22° ШР). Высокая прочность при садком помоле обеспечивает легкое обезвоживание на сетке и позволяет применять высокие скорости бумаго- и картоноделательных машин при выработке бумаги и картона, содержащих в композиции полуцеллюлозу.

Качественные требования к древесине для получения полуцеллюлозы, используемой для выработки тарного картона и оберточных бумаг, могут быть снижены вплоть до применения дровяной древесины вместо балансов. Требования к качеству щепы, напротив, повышенные: щепка должна быть мелкой и равномерной, так как в противном случае при полуцеллюлозной варке с малым расходом химикатов получается очень неоднородный продукт. Окорка балансов при выработке полуцеллюлозы для тарного картона, как правило, не производится. Вследствие высоких выходов полуцеллюлозы удельный расход древесины на 1 т продукции получается небольшим (2,5—3,5 пл. м³), что является одним из преимуществ полуцеллюлозного производства. Другим преимуществом надо считать возможность успешного использования в качестве сырья смешанной древесины хвойных и лиственных пород и всякого рода древесных отходов вплоть до лесосечных.

9.1.2. Область применения полуцеллюлозы

Небеленая полуцеллюлоза применяется для выработки бумаги для внутренних слоев гофрированного картона, грубой обертки, основы для кровельного картона, внутренних слоев многослойного картона, древесно-волоконистых плит. Для внутренних слоев гофры, изготавливаемых из жесткой и упругой бумаги массой 140—160 г/м², оказалась особенно пригодной лиственная нейтрально-сульфитная полуцеллюлоза с выходом 70—80% от древесины. Для выработки ее используются как рыхлые лиственные породы с низким содержанием лигнина (осина, тополь, эвкалипт), так и плотные лиственные породы с более высоким содержанием лигнина (береза, бук и клен). В обоих случаях получается прочная полуцеллюлоза, по цвету близкая к еловой сульфитной целлюлозе [8, с. 838]. В меньших количествах для изготовления внутренних слоев тарного картона используется сульфатная лиственная полуцеллюлоза, имеющая темный оттенок и получаемая с несколько меньшим выходом из древесины (65—75%). Для той

же цели пригодна и лиственная полуцеллюлоза, получаемая по холодно-щелочному способу с выходом 85—90% из древесины. По показателям механической прочности она уступает нейтрально-сульфитной и сульфатной полуцеллюлозе, но удовлетворяет требованиям, предъявляемым к тарному картону, а в беленом виде может применяться в композиции печатных бумаг. Кроме древесной полуцеллюлозы, для выработки бумаги для тарного картона в США используется соломенная полуцеллюлоза, получаемая варкой соломы с известковым молоком.

Сульфитная полуцеллюлоза с выходом 60—65% в большом количестве применяется для замены жесткой сульфитной целлюлозы в композиции газетной бумаги.

Нейтрально-сульфитная полуцеллюлоза с выходом 65—70% из древесины лиственных пород после отбелики выпускается в беленом и полубеленом виде для выработки типографских, документных, шелковых бумаг, основы для парафинирования и пергамина.

Бисульфитная полуцеллюлоза из древесины хвойных или лиственных пород при выходе 60—75% из древесины может использоваться для выработки гофры, при выходе 60—65% — для наружных слоев тарного картона, для оберточных бумаг, для замены сульфитной целлюлозы в композиции спичечных, обойных, афйшных и т. п. видов бумаги. Лиственную бисульфитную полуцеллюлозу, как и нейтрально-сульфитную, можно подвергать отбелике и использовать для выработки книжных и типографских бумаг.

Сульфатная полуцеллюлоза из тростника впервые в Советском Союзе начала применяться для получения тарного картона. Для той же цели может служить и натронная полуцеллюлоза из одурины.

9.2. ВАРКА ДРЕВЕСНОЙ ПОЛУЦЕЛЛЮЛОЗЫ

9.2.1. Щелочная и нейтрально-сульфитная варка

При варке древесной полуцеллюлозы по сульфатному или натронному методу в периодически работающих котлах применяются в основном те же режимы варки, что и при получении целлюлозы нормального и высокого выхода. Разница заключается лишь в расходе активной щелочи, который более или менее значительно снижается [8, с. 839]. На американских сульфатцеллюлозных заводах, вырабатывающих полуцеллюлозу для гофры, расход активной щелочи обычно составляет 6—8% Na_2O от массы абсолютно сухой древесины. Заварка продолжается 45—60 мин, варка на конечной температуре (170—175°C) 1,5—2 ч. Выдувка производится с полного давления, что обеспечивает хорошее опорожнение котла и способствует разбиванию полупроваренной щепы. Для облегчения выдувки на некоторых заводах в нижний конус котла перед концом варки подают черный щелок. Для приема массы из котла, кроме обычных выдувных резервуа-

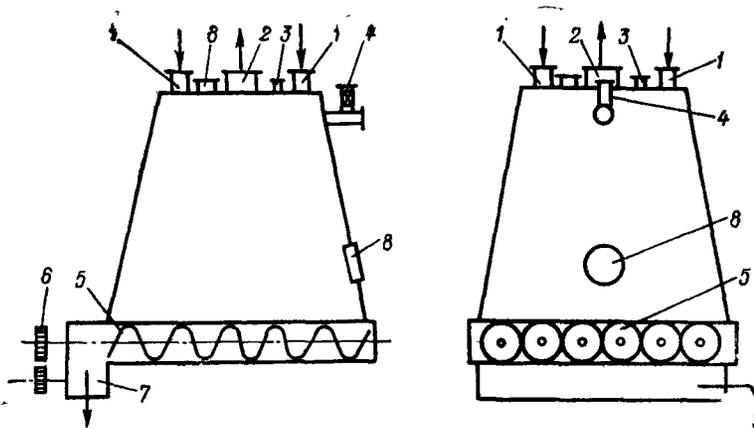
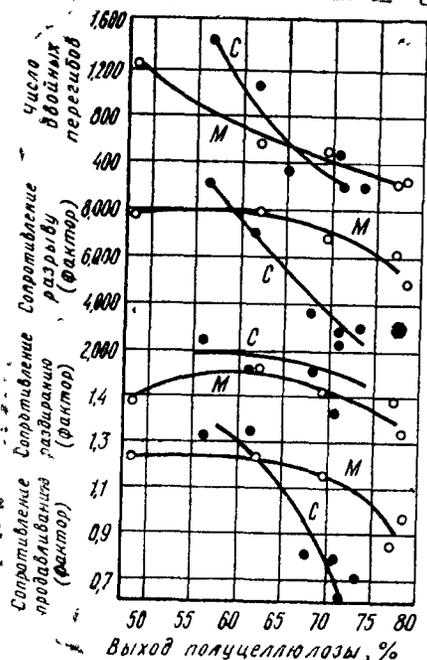


Рис. 229. Выдувной резервуар с подвижным дном:

1 — штуцера для присоединения выдувных труб; 2 — отвод пара; 3 — возврат избытка массы; 4 — предохранительный клапан; 5 — выгрузочные винтовые конвейеры; 6 — привод винтовых конвейеров; 7 — выход массы; 8 — смотровые люки

Рис. 230. Изменение показателей механической прочности сульфатной (С) и нейтрально-сульфитной (М) полуцеллюлозы из развесистой сосны в зависимости от выхода



ров, применяют так называемые резервуары с подвижным или «живым» дном, состоящим из ряда горизонтальных винтовых конвейеров (рис. 229). Такая конструкция способствует быстрой выгрузке из резервуара полуцеллюлозной массы, сохраняющей форму щепы.

Технология варки нейтрально-сульфитной полуцеллюлозы из древесины лиственных пород была подробно описана

в главе 7 первого тома «Технологии целлюлозы». Для варки сульфатной и нейтрально-сульфатной полуцеллюлозы в настоящее время широко применяются трубчатые варочные установки непрерывного действия типа Пандия, позволяющие вести варку при высоких температурах (180—190°C) при небольшой продолжительности (15—20 мин). Производительность этих установок чаще всего составляет от 80 до 180 т полуцеллюлозы в сутки, число варочных труб — от 4 до 8. Устройство и работа непрерывных ва-

ротных установок типа Пандия также были описаны в главе 7 первого тома «Технология целлюлозы». Из других типов непрерывных установок для варки полуцеллюлозы сульфатным или нейтрально-сульфитным способом используются установки типов Спроут-Вальдрон, Дефибратор, Импко, М-Д-Бауэр, Эшер-Висс и упрощенная конструкция установки типа Камюр с прямым обогревом котла. Описание их дано в главе 3 второго тома и главе 7 первого тома «Технологии целлюлозы» (см. также [2, с. 198 и 214]).

На рис. 230 сравниваются показатели механической прочности сульфатной и нейтрально-сульфитной полуцеллюлозы с различным выходом, полученной из одной и той же древесины — развесистой сосны [8, с. 841]. Нетрудно заметить, что при выходе свыше 65% прочность нейтрально-сульфитной хвойной полуцеллюлозы, в особенности по сопротивлению на разрыв и продавливание, оказывается значительно более высокой, чем сульфатной. Для лиственных пород разница в показателях механической прочности между нейтрально-сульфитной и сульфатной полуцеллюлозами при высоком выходе оказывается еще большей. Дело в том, что нейтрально-сульфитная варка в слабощелочной области рН в забуференной среде обеспечивает значительно лучшую сохранность углеводного комплекса древесины, в особенности в начальной стадии процесса, чем сульфатная варка в сильнощелочной области рН. Интересно отметить, что нейтрально-сульфитная полуцеллюлоза из осины при выходе 80% имеет практически такую же прочность, как и полуцеллюлоза из древесины хвойных пород. Следует указать, что в последние годы, по существу, стирается грань между нейтрально-сульфитной полуцеллюлозой и химической древесной массой, так как при производстве последней используется не только тот же самый реагент (Na_2SO_3), но и применяется термическое воздействие. Этот полуфабрикат получил название химико-термомеханической массы; выход его из древесины лиственных пород обычно составляет 85—90%, хвойных — 90—95%. Кроме того, широкое применение для выработки массовых видов бумаги, включая газетную, получила термомеханическая древесная масса, получаемая путем механического размола щепы в присутствии пара без добавки химических реагентов. Появление этих полуфабрикатов оказало известное сдерживающее влияние на развитие производства целлюлозы вообще и нейтрально-сульфитной в частности.

Однако нейтрально-сульфитная полуцеллюлоза с выходом 75—80% из древесины лиственных пород остается главным полуфабрикатом для выработки бумаги для гофры («флутинга»), а с выходом 60—70% в значительном количестве вырабатывается в беленом виде для использования в производстве белых картонов, бумаги для печати и письма, конвертных, журнальных, документных и других видов бумаги. В табл. 63 для примера приведены режимы варки нейтрально-сульфитной белимой полуцеллюлозы из древесины лиственных пород в периодических и непрерывных котлах [3, с. 132].

Показатель	Варка в периодическом котле	Варка в непрерывных условиях типа		
		Панчия	Камюр	Импко
Температура варки, °С	171—177	175—180	170—175	170
Давление при варке, МПа	0,85	1,0—1,15	1,0—1,15	1,2
Продолжительность варки, мин.	205	60	185—210	240
Выход полуцеллюлозы из древесины, %	61	60	63	62
Выход беленой целлюлозы из древесины, %	51	52	53	52

9.2.2. Бисульфитная и сульфитная варки

По бисульфитному способу при температуре варки 150—160°С удастся получать прочную полуцеллюлозу с высоким выходом из древесины как лиственных, так и хвойных пород при меньшем расходе химикатов и более короткой продолжительности, чем по нейтрально-сульфитному способу. Этому благоприятствует более низкий рН варочного раствора (3,5—5) и высокая концентрация бисульфитных ионов, обеспечивающая глубокое сульфонирование лигнина и высокую избирательность его растворения. Например, было показано [19], что бисульфитная варка полуцеллюлозы из березы требует расхода 8,5% NaHSO_3 от массы древесины, причем продолжительность варки сокращается по сравнению с варкой нейтрально-сульфитным способом в 2,5 раза, а показатели механической прочности остаются у бисульфитной полуцеллюлозы столь же высокими, как и у нейтрально-сульфитной.

Харт, Стреш и Росс [18], проводившие четырехчасовые варки еловых щепы с сульфитными растворами при различных температурах (от 125 до 170°С) и при постоянной концентрации натриевого основания, равной 2,4% NaOH , установили, что максимальные выходы полуцеллюлозы получаются в области эквивалентной смеси моносульфита и бисульфита (при эквимольном отношении $\text{SO}_2:\text{NaOH}=0,75$). При переходе к чистому бисульфиту (при отношении $\text{SO}_2:\text{NaOH}=1$) выходы полуцеллюлозы резко падают вследствие ускорения делигнификации и углубления гидролиза гемицеллюлоз. На рис. 231 показана [8, с. 844] зависимость скорости удаления лигнина от температуры и рН раствора (концентрация основания практически не оказывает влияния). Прямые сходятся в точке, соответствующей температуре 245°С; следовательно, если вести варку при такой высокой температуре, первоначальная скорость делигнификации не будет зависеть от рН варочного раствора, т. е. будет одинаковой как для

Рис. 29. Скорость делигнификации еловой древесины при бисульфитной варке в зависимости от температуры и pH варочного раствора

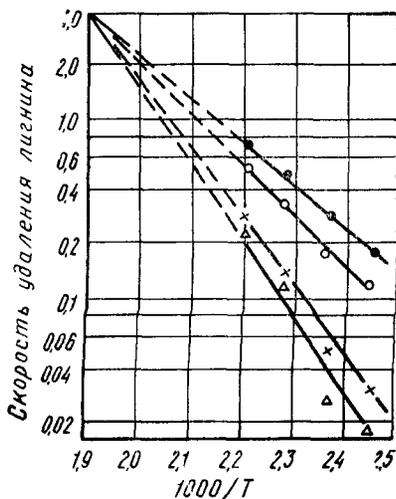
● — pH 1,5; ○ — pH 2,0; × — pH 3,0; △ — pH 4,0

сульфитной, так и бисульфитной варки. Для скорости растворения углеводов были получены аналогичные зависимости, но несколько менее четкие. Соотношение между количеством лигнина и углеводов в бисульфитной полуцеллюлозе при данной степени провара не зависит от условий варки; иными словами, путем изменения состава варочного раствора и температуры нельзя добиться более эффективной делигнификации.

В табл. 64 приведены результаты варок древесины различных пород, полученные на одном канадском заводе, где вырабатывали бисульфитную полуцеллюлозу с кислотой на натриевом основании для газетной бумаги [8, с. 845].

Масса, получаемая из бисульфитной полуцеллюлозы, размалывается и отбеливается так же легко, как обычная сульфитная целлюлоза. Однако повышение механической прочности при отбелке, как и для нейтрально-сульфитной лиственной полуцеллюлозы, наблюдается для лиственной бисульфитной полуцеллюлозы только при выходе 75%. Дорланд, Лиск и Мак-Кинни [17], исследовавшие бисульфитную варку на натриевом основании, указывают, что для получения массы хорошего качества из еловой древесины необходим расход бисульфита не менее 16% NaHSO_3 от массы щепы. Изменение температуры в пределах 155—170°C при варке до одинакового выхода не отражается на содержании лигнина, а для прочностных показателей полуцеллюлозы колебания температуры даже в пределах 145—180°C не имеют практического значения.

На канадских предприятиях были испытаны при бисульфитной варке методы предварительной пропитки, а также варка в паровой фазе [18]. Опыты прошли успешно, причем варка в паровой фазе, со спуском всего свободного щелока после пропитки, позволила снизить удельный расход химикатов до 50 кг серы и 80 кг карбоната на 1 т воздушно-сухой полуцеллюлозы с выходом 74% от древесины. Важность предварительной пропитки была подтверждена в работах Феллеги [24] и кафедры целлюлозно-бумажного производства ЛТА. В последней работе показана возможность получения прочной полуцеллюлозы с выходом около 65% при расходе 7,5% NaHSO_3 от массы древесины для лиственных пород и 11,3% для ели. Кубелка [20] показал, что максимальные



показатели механической прочности бисульфитной хвойной полуцеллюлозы проявляются при выходе 58—60%, причем некоторые показатели (разрывная длина) выше, чем у сульфатной целлюлозы. К подобному же выводу пришел Н. А. Розенбергер [12], сравнивавший прочность словой полуцеллюлозы с выходом 65%, полученной бисульфитным, нейтрально-сульфитным, сульфатным и сульфитным способами.

Таблица 64

Условия варки, выход и показатели качества полуцеллюлозы	Ель (100%)	Ель (100%)	Тополь (40%) и береза (60%)	Тополь (20%) и береза (40%) - клещ (40%)	Тополь (40%) и ель (60%)
Расход NaHSO_3 , % от массы древесины	16	18	16	16	18
Содержание всей SO_2 в варочном растворе, %	2,44	2,79	2,49	2,48	2,83
Температура варки, °С	155	165	155	155	165
Продолжительность ч:					
заварки	2,2	1,2	1,0	1,5	1,2
варки	2,2	1,5	2,0	1,5	1,0
Выход полуцеллюлозы, %	63	62	64	67	68
Показатели качества полуцеллюлозы:					
число Каппа	62	60	39	63	57
содержание лигнина, %	18,0	15,8	8,0	12,1	14,5
содержание пентозанов, %	—	4,2	12,7	13,7	6,9
белизна, %	45	55	57	45	53
степень помола после рафинирования, °ШР	16,5	16	20	28	16
фактор сопротивления продавливанию	44	48	33	28	38
фактор сопротивления раздиранию	114	120	82	61	74

Применение магниевого основания при бисульфитной варке получило довольно широкое практическое применение в США. По этому способу получают белую целлюлозу высокого выхода. Следует заметить, что варка с бисульфитом магния требует несколько большего расхода химикатов, чем с бисульфитом натрия, так как к концу варки образуется тиосульфат и варка прекращается при содержании связанного SO_2 в щелоче около 0,25%. По магниевобисульфитному способу с равным успехом может перерабатываться древесина как лиственных, так и хвойных пород, в том числе сосны. А. И. Бобров и А. Г. Спиридонова [по 8,

с. 846] показали, что варку с бисульфитом магния можно вести в паровой фазе при условии введения в щепу во время пропитки не менее 12% SO_2 . Полуцеллюлоза (выход 65—70%) из еловой щепы, полученная при варке в паровой фазе, легко дефибрируется и имеет высокую механическую прочность: разрывную длину 8000—10 000 м, сопротивление продавливанию 6—7 кг/см² и числом двойных перегибов 500—900. Варка в паровой фазе дает значительную экономию пара, однако расход оксида магния повышается на 40—50%.

При варке в жидкой фазе, как установлено в работах кафедры целлюлозно-бумажного производства ЛТА, для получения полуцеллюлозы с выходом 65—70% из сосны, березы и других пород достаточно иметь в варочном растворе 3% всего SO_2 при содержании 0,95% MgO . Расход MgO на 1 т полуцеллюлозы при варке с перепуском щелока получается равным примерно 35 кг, серы — 45 кг. При работе с регенерацией щелоков эти расходы сокращаются до 10 кг MgO и 20 кг серы на 1 т полуцеллюлозы.

Варка сульфитной полуцеллюлозы с выходом 60—65%, служащей полуфабрикатом для производства газетной бумаги, в сущности ничем не отличается от нормального сульфитного процесса, за исключением того, что варка прерывается на более ранней стадии, когда в твердой фазе уже закончилось образование лигносульфоновой кислоты, но переход ее в раствор далеко еще не завершился. На канадских сульфитцеллюлозных заводах варку полуцеллюлозы ведут с кислотой крепостью 6—8% всего SO_2 , содержащей 0,95—1,1% CaO ; конечная температура колеблется в пределах от 125 до 140°C. Стоянка на конечной температуре предусмотрена очень короткая или вовсе не предусмотрена. Продолжительность варки составляет 6,5—8 ч; оборот котла равен 8—9 ч. Котлы опоражнивают по способу выдувки, причем для облегчения этой операции в нижний конус котла через ряд тангенциально расположенных sprays насосом высокого давления подают оборотный щелок. Выход воздушно-сухой полуцеллюлозы из 1 м³ котла при варке без уплотнения щепы составляет 95—105 кг, при варке с уплотнением — достигает 125 кг. Расход серы не превышает 60—70 кг/т полуцеллюлозы. Сульфитная полуцеллюлоза имеет несколько большую сорность и несколько худшую белизну, чем обычная жесткая сульфитная целлюлоза, но прочность ее выше. В композицию газетной бумаги, вырабатываемой на быстроходных бумагоделательных машинах, добавляется 16—20% сульфитной полуцеллюлозы.

Кроме газетной бумаги, сульфитная полуцеллюлоза может служить полуфабрикатом для выработки тарного картона. В этом случае для покровных слоев картона может быть использована еловая сульфитная полуцеллюлоза с выходом 60—65%, а для гофрированных слоев — лиственничная (березовая) полуцеллюлоза с таким же выходом. По мнению Н. А. Розенбергера [13], пока-

затели механической прочности сульфитной березовой полуцеллюлозы при добавке 10—15% длиноволокнистой хвойной полуцеллюлозы удовлетворяют требованиям к полуфабрикату для выработки гофры

9.2.3. Холодно-натронный способ получения полуцеллюлозы

Холодно-натронный способ получения полуцеллюлозы из древесины лиственных пород нашел довольно широкое промышленное применение в США и Японии. Получаемая полуцеллюлоза содержит больше длинных волокон и меньше мелочи, чем древесная масса, и благодаря этому обладает большей прочностью и дает более плотный бумажный лист [7]. Было установлено [8, с. 849], что при холодной щелочной обработке древесной щепы происходит в основном набухание вторичной стенки волокна, межклетчатая же пластинка увеличивает свой объем только на 4—5%. Одновременно в заметной степени растворяется лигнин срединной пластинки, причем часть этого лигнина диффундирует вместе с раствором щелочи во вторичные слои клеточной стенки и в них адсорбируется. Механическое разделение на волокна происходит преимущественно по наружному слою вторичной оболочки, причем меньшее содержание лигнина в этом слое у лиственных пород облегчает дефибрирование.

Важную роль при обработке играет полнота пропитки щепы щелочью. Количество поглощенной щелочи, зависящее в свою очередь от концентрации раствора и условий пропитки, определяет выход полуцеллюлозы и качественные ее показатели. Пропитка продолжительностью до 2 ч растворами NaOH концентрацией от 15 до 100 г/дм³ позволяет получать тополевую полуцеллюлозу с выходом 85—95%, причем наибольшая механическая прочность ее достигается при концентрации NaOH 50 г/дм³, если пропитка щепы ведется под давлением в течение 1 ч или без давления в течение 2 ч. Практически щелочную обработку лиственной щепы ведут в различных условиях: открытых резервуарах без давления, непрерывнодействующем трубчатом реакторе типа Пандия, вальцовой мельнице, с применением гидравлического давления или предварительной эвакуации воздуха из щепы для ускорения пропитки в варочном котле под давлением 1—1,2 МПа и т. д. Расход щелочи составляет 8—10% NaOH от массы абсолютно сухой древесины. Для уменьшения расхода щелочи щепу после щелочной обработки пропускают через винтовой пресс или пресс-фильтр, а отжатый щелок после укрепления свежей щелочью возвращают для повторного использования.

Качество холодно-натронной полуцеллюлозы из осины, тополя и ольхи практически одинаково. Оптимальной концентрацией раствора для пропитки тополевой древесины является 3,5—4% NaOH, для березы — 5% NaOH [3, с. 175]. Концентрация щелочи, естественно, влияет на скорость и пол-

нолу пропитки, определяя тем самым продолжительность процесса и необходимой общий расход щелочи. При производстве холодно-натронной полуцеллюлозы особенно важна равномерность щепы по размерам. Рекомендуется рубить щепу длиной 10—15 мм и сортировать ее по толщине. Если щелочная пропитка проводится при атмосферном давлении, желательно, чтобы толщина щепы не превышала 3 мм [3, с. 174]. В некоторых случаях используется щепа в форме спичек. Оптимальной продолжительностью пропитки лиственной щепы щелочью на холоду можно считать примерно 2 ч [4]. Для ускорения обработки широко используют гидравлическое поддавливание, предварительное вакуумирование и пропарку щепы. Ниже приведены результаты опытов Н. А. Галесовой [3, с. 177], которые сводились к пропитке основной щепы раствором NaOH концентрацией 2,1—2,2 г при влажности щепы 5,5 г в обычных условиях и при пропарке и вакуумировании и пропарке.

Предварительная обработка щепы	Отсутствует	Вакуумирование	Пропарка
Условия пропитки			
температура, °С	18	18	40
продолжительность, мин	120	120	45
Выход полуцеллюлозы, % от массы древесины	85,6	86,1	85,5
Степень белизны, %	58	62	61
Показатели механической прочности при 40 °ШР			
разрывная длина, м	5500	6660	6150
число двойных перегибов	3	52	126
сопротивление раздиранию, мН	700	800	720

Как можно видеть из приведенных данных, вакуумирование и пропарка заметно улучшают такие показатели механической прочности, как разрывная длина и число двойных перегибов. С повышением температуры примерно до 60°C процесс пропитки ускоряется, пропитка происходит глубже и равномернее. Прочностные показатели полуцеллюлозы при этом повышаются, но белизна ее ухудшается. При температуре 60°C для получения полуцеллюлозы с выходом 85% продолжительность обработки должна составлять 35—40 мин.

Весьма эффективным методом щелочной пропитки является прессование с последующим распрессовыванием щепы в растворе щелочи. В этих условиях щепа жадно поглощает щелочной раствор и продолжительность пропитки сокращается до 20—30 с. Такой способ под названием Ргел-пропитки применяется в винтовых питателях некоторых непрерывных установок.

Одной из первых промышленных установок для получения холодно-натронной полуцеллюлозы из смеси древесины листовых пород явилась непрерывная установка типа Камюр, производительностью около 100 т/сут [16]. Установка была снабжена вертикальным котлом, работающим под гидравлическим давлением около 1 МПа. Пропитка щепы производилась раствором гидроксида натрия при температуре 30—40°C. После химической обра-

ботки пропитанная щепка подвергалась двухступенчатому размолу в однодисковых мельницах типа Спрут-Вальдрон. Полученная после сортирования полуцеллюлоза отбеливалась в две ступени пероксидом водорода и гидросульфитом натрия до белизны 70—75%. Выход белой массы составлял 82% от исходной древесины; она использовалась в композиции газетной бумаги.

Для повышения белизны небеленой холодно-натронной полуцеллюлозы производят добавку пероксида водорода непосредственно к пропиточному раствору [22]. Отмечают, что бумага из холодно-натронной полуцеллюлозы отличается повышенной светонепроницаемостью и хорошими печатными свойствами.

9.2.4. Варка с зеленым щелоком и содово-натронная варка

В начале 1970-х годов, как указано в разделе 4.4 второго тома «Технологии целлюлозы», появились новые разновидности щелочных способов варки, которые используются главным образом для производства полуцеллюлозы из древесины лиственных пород; это содово-натронный способ, щелочная моносульфитная варка и варка с зеленым щелоком. Щелочная моносульфитная варка имеет ограниченное применение из-за трудностей с регенерацией химикатов, остальные же два способа довольно широко используются в практике американских и японских предприятий, вырабатывающих полуцеллюлозу для гофры.

Варка с зеленым щелоком достаточно эффективна при получении полуцеллюлозы из древесины лиственных пород с выходом от 65 до 80% [14, с. 17]. При этом для варки можно использовать не только зеленый щелок, получаемый после выпарки и сжигания собственных черных щелоков, но также зеленый щелок, получаемый в процессе регенерации сульфатных или нейтрально-сульфитных щелоков. При использовании зеленого щелока длительность варки, расход энергии на размол и качество полуцеллюлозы оказываются примерно такими же, как при производстве нейтрально-сульфитной полуцеллюлозы, но капитальные затраты значительно ниже вследствие упрощения схем регенерации.

Заводские испытания, проведенные фирмой «Дефибратор» [14, с. 21], показали, что при одинаковом расходе общей щелочи полуцеллюлоза, сваренная с зеленым щелоком, по сравнению с нейтрально-сульфитной имеет более высокий выход и примерно одинаковые показатели механической прочности (в числителе — варка с зеленым щелоком, в знаменателе — нейтрально-сульфитная варка).

Выход полуцеллюлозы, % от древесины	80—82/75—77
Разрывная длина, м	6650/6750
Сопротивление продавливанию, кПа	294/274
Сопротивление раздиранию, мН	539/588
Сопротивление плоскостному сжатию («Конкор»):	
в машинном направлении	68/60
в поперечном направлении	42/40

Как показали опыты в лаборатории кафедры целлюлозно-бумажного производства ЛТА [9], добавка 0,05% антрахинона к массе березовой древесины при варке с зеленым щелоком позволяет на 30% сократить расход общей щелочи (с 9 до 6% Na_2O) при повышении выхода полуцеллюлозы с одинаковым содержанием лигнина (17%) на 5% и при сохранении одних и тех же показателей у механической прочности. Продолжительность варки с зеленым щелоком с добавкой антрахинона при температуре 175°C может быть сокращена до 10 мин (при продолжительности подъема температуры 20 мин).

Сульфатный зеленый щелок оказывается более активным, чем зеленый щелок, полученный в результате регенерации нейтрально-сульфитных щелоков. Болгарские исследователи [6] показали, что при варке березы повышение сульфидности зеленого щелока с 19 до 28% увеличивает выход полуцеллюлозы с 70 до 75%, при практически неизменном содержании в ней лигнина и пентозанов. При сульфидности зеленого щелока 23% получается полуцеллюлоза, физико-механические свойства которой аналогичны свойствам полуцеллюлозы при нейтрально-сульфитной варке. Однако расход энергии на ее размол несколько выше.

Примером крупного предприятия, вырабатывающего полуцеллюлозу путем варки с зеленым щелоком, может служить американский завод в г. Воллиант производительностью 400 т бумаги для гофрирования [1]. Сырьем является смесь, состоящая из 80—90% щепы дуба и других лиственных пород. Для варки применяется осветленный сульфатный зеленый щелок, содержащий 107 кг $\text{Na}_2\text{O}/\text{м}^3$ общей щелочи, 21 кг $\text{Na}_2\text{O}/\text{м}^3$ активной щелочи и имеющий сульфидность 24%, который вводится в пропарочную камеру непрерывной установки типа Камюр. Варочный котел обогревается прямым паром и имеет в верхней части парогазовое пространство. Пропарка продолжается 2—3 мин при давлении 0,1 МПа. Расход общей Na_2O от массы абсолютно сухой древесины составляет 8—12%. Варка в паровой фазе при 160°C и давлении 0,7 МПа продолжается 6—7 мин, варка в жидкой фазе — 90 мин. Полуцеллюлоза подвергается горячей промывке в котле в течение 3 ч, а затем домывается на вакуум-фильтре. Размол производится в две ступени: на мельницах типа Дефибратор, установленных на выдувной линии, и на дисковых мельницах типа Спрут-Вальдрон, установленных после выдувного резервуара. В составе сдувочных газов при варке полуцеллюлозы с зеленым щелоком обнаруживается заметно меньшее количество дурнопахнущих метилсернистых соединений, чем при обычной сульфатной варке, но содержится сероводород (в количестве 1—1,5 г/т древесины), улавливание которого необходимо уделять специальное внимание.

Содово-натронный, или «бессернистый», способ получения полуцеллюлозы из древесины лиственных пород завоевал определенные позиции в производственной практике благодаря глав-

ным образом своей «экологической чистоте». Однако опыт заводов, использующих «бессернистую» варку, показывает, что она сопровождается выделением дурно пахнущих газов: в сдвочных газах обнаружены метилсернистые соединения, источником которых является сера, попадающая в систему с топливом [14, с. 15]. Таким образом, «экологическая чистота» не оправдывается, а по качеству содово-натронная полуцеллюлоза уступает не только нейтрально-сульфитной, но и получаемой варкой с зеленым щелоком. Расход энергии на размол содово-натронной полуцеллюлозы на 20% больше по сравнению с расходом при размолу нейтрально-сульфитной. Отработанный щелок содово-натронной варки имеет более высокую вязкость, а теплота сгорания его сухого вещества ниже, чем у нейтрально-сульфитного.

Эти недостатки содово-натронного способа сдерживают его развитие, но в то же время заставляют искать возможности его модификации. В работе кафедры целлюлозно-бумажного производства ЛТА показано [14, с. 15], что добавка антрахинона к содово-натронному щелоку при получении березовой полуцеллюлозы показываетсся значительно более эффективной, чем при получении сульфатной и нейтрально-сульфитной полуцеллюлозы.

Примером предприятия, вырабатывающего листовую полуцеллюлозу для производства бумаги-основы для гофры, является американский завод в г. Биг Айленд производительностью 500 т/сут [1, с. 71]. Лиственная щепка варится в пяти варочных непрерывных установках типа Пандия, имеющих каждая 6 варочных труб диаметром 600 мм. Расход общей щелочи на варку составляет 5,5% Na_2O от массы абсолютно сухой древесины. Жидкостный модуль при варке равен 2:1. Щелок содержит 15% NaOH и 85% Na_2CO_3 , считая по общей Na_2O , при концентрации последней 53 кг/м³. Варка проводится при 190° и давлении 1,2 МПа и продолжается всего 5—6 мин. На выдувных линиях установлены мельницы типа Дефибратор для первичного размола. Выдутая масса непосредственно из выдувных резервуаров передается для вторичного размола в дисковые мельницы типа Сутерленд, а после промывки на вакуум-фильтрах дополнительно размалывается перед подачей на бумагоделательные машины на мельницах типа Спрут-Вальдрон и в конических мельницах.

9.3. РАЗМОЛ, ОЧИСТКА И ОТБЕЛКА ПОЛУЦЕЛЛЮЛОЗЫ

9.3.1. Размол полуцеллюлозы

Полуцеллюлоза после варки всегда сохраняет форму исходной щепы и может быть превращена в волокнистую массу лишь посредством достаточно энергичного механического воздействия — размола в специальной размольной аппаратуре. Наиболее эффективен горячий размол полуцеллюлозы, когда она подвергается

ся размолу непосредственно после варки вместе с пропитывающим ее горячим отработанным щелоком. Повышенная температура и присутствие щелока способствуют лучшей пластификации остаточного лигнина срединной пластинки, что облегчает отделение волокон друг от друга и снижает расход энергии. Практические наблюдения показывают, что на горячий размол энергии расходуется на 30—35% меньше, чем на холодный размол той же массы после ее промывки. Очень часто размол полуцеллюлозы ведут в две ступени, применяя на первой ступени горячий размол, а на второй — холодный, или же горячий размол в обеих ступенях.

Теория размола полуцеллюлозы, т. е. сильно линифицированных волокнистых материалов разработана очень мало. Н. Я. Солечник с сотрудниками [15, с. 102] предложили в своих работах релаксационную теорию размола. Согласно этой теории волокна во время размола под действием ударной переменной нагрузки «работают на усталость», постепенно поддаваясь деформациям сжатия, сдвига, изгиба и т. д. Способность волокон противодействовать этим деформациям зависит от соотношения скорости приложения нагрузок и скорости релаксации волокна, т. е. способности волокна восстанавливать свою форму и размеры после снятия нагрузки. Волокна, медленно релаксирующие, быстрее размалываются — укорачиваются и фибриллируются. Для ряда целлюлозных материалов была экспериментально установлена прямая зависимость между скоростью размола и скоростью релаксации волокна.

Практически удельный расход энергии на размол полуцеллюлозы колеблется в пределах от 50 до 250 кВт·ч/т. При этом большая часть энергии затрачивается на нагревание массы и меньшая — на собственно размол [21]. Интересно отметить, что холодно-натронная полуцеллюлоза из тополя размалывается легче, чем сульфатная целлюлоза из той же породы, а расход энергии на размол сульфитной полуцеллюлозы и целлюлозы из древесины одних и тех же пород оказался примерно одинаковым.

Нерыхлевски и Пустельник [23] указывают, что оптимальный режим размола полуцеллюлозы необходимо выбирать с расчетом получения массы с минимальным содержанием как грубой фракции, так и фракции мелкого волокна. При размоле полуцеллюлозы в дисковой мельнице к числу основных факторов относятся концентрация массы и величина зазора между дисками, определяющая пропускную способность мельницы. При увеличении концентрации массы (в пределах 3,5—7%) одновременно с увеличением пропускной способности замечается рост таких механических показателей, как сопротивление разрыву и продавливанию, но сопротивление раздиранию падает, очевидно, в результате усиления рубящего действия дисков. Удельный расход энергии на размол повышается с увеличением концентрации массы и с уменьшением пропускной способности мельницы.

9.3.2. Аппаратура для размола полуцеллюлозы

Из отдельных конструкций размалывающих аппаратов, применяемых для горячего и холодного размола полуцеллюлозы, заслуживают внимания: цилиндрические мельницы, одно- и двухдисковые мельницы разнообразных типов, дефибраторы Асплунда, конические мельницы и гидрофайнеры и некоторые специальные конструкции — верифайнеры, хемифайнеры и др.

Цилиндрическая мельница типа Брэкертрэп применяется только для предварительного горячего размола и преимущественно для сульфатной целлюлозы высокого выхода и полуцеллюлозы. Назначение ее состоит в разбивании пучков волокон, сохранивших форму щепы, без существенного укорочения волокон. Для полного дефибрирования массы необходимо вторая ступень размола. Устройство мельницы типа Брэкертрэп описано в п. 1.2.2 главы 1.

Устройство однодисковой мельницы типа Сутерленда, обычно применяемой для горячего размола, показано на рис. 232. Мельница состоит из двух дисков из нержавеющей стали: одного неподвижного, другого вращающегося с частотой 450—600 мин⁻¹. Масса концентрацией от 3,5 до 8% и под давлением около 0,4 МПа подается по входному патрубку и через отверстие в центре неподвижного диска попадает в зазор между дисками, ширина которого составляет около 0,025 мм. Присадка неподвижного диска регулируется гидравлическим приспособлением. Размалывающую поверхность обоих дисков образуют радиальные или слегка наклонные канавки и выступы, играющие роль ножей. По направлению от центра к периферии канавки расширяются, но глубина их делается меньше; на выходе массы из канавок посредине их установлены дополнительные короткие ножи-выступы, наличие которых способствует задержанию массы в рабочем пространстве и повышению давления. Той же цели служит контрольное кольцо с узкими отверстиями, окружающее каждый из дисков. Мельницы типа Сутерленда строятся четырех величин с дисками диаметром 508, 815, 1060 и 1220 мм и потребной мощностью соответственно 100, 150, 300 и 450 кВт. Расход энергии на горячий размол составляет около 50 кВт·ч/т полуцеллюлозы, на холодный — около 100 кВт·ч/т.

Однодисковая мельница типа Спрут-Вальдрона (рис. 233) также имеет два стальных диска, причем неподвижный диск вмонтирован в торцевую крышку, которая легко открывается на шарнире при ремонтах и осмотре. Массу подают с помощью питательного винта через центральное отверстие в неподвижном диске. Мельница имеет открытую конструкцию, т. е. работает при атмосферном давлении. Вращающийся диск насажен на вал электродвигателя, установленного на общей раме. Присадку вращающегося диска с точностью до 0,006 мм осуществляют с помощью установочного винта, снабженного микрометром. Рабочие поверхности дисков — сменные и снабжены выступами и канавками,

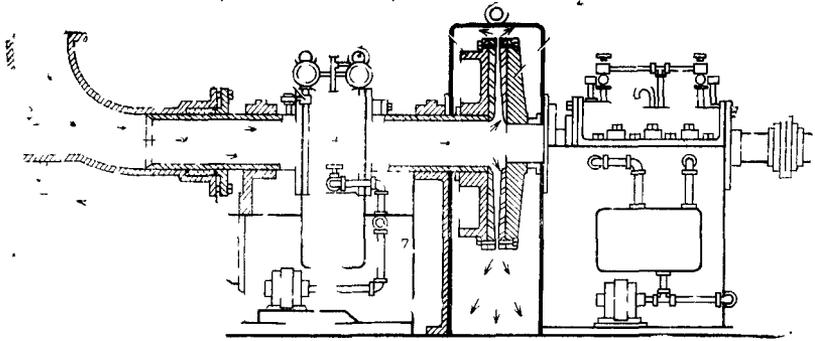


Рис. 232. Устройство дисковой мельницы типа Сутерленда:

1 — неподвижный диск, 2 — вращающийся диск; 3 — вход массы; 4 — гидравлический цилиндр для присадки неподвижного диска; 5 — манометр; 6 — указатель присадки, 7 — подвод воды к цилиндру

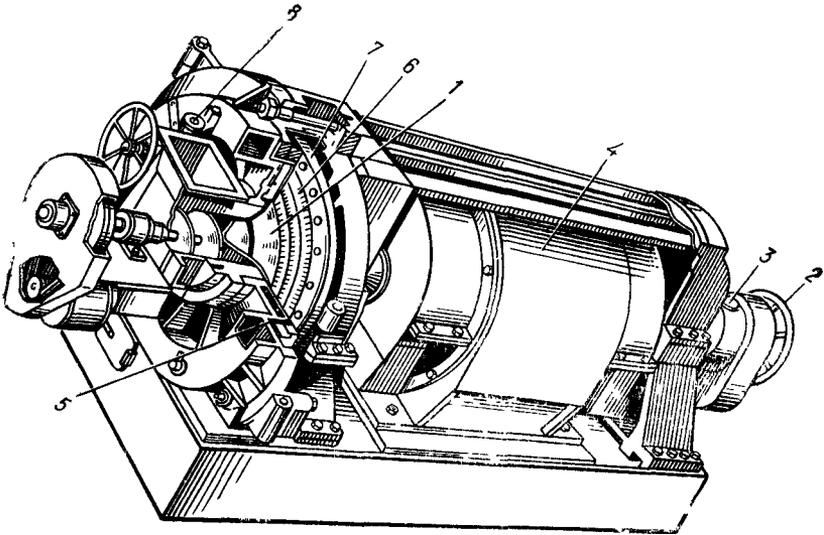


Рис. 233. Однодисковая мельница типа Спруут-Вальдрона:

1 — вращающийся диск; 2 — штурвал для регулирования присадки; 3 — микромер, 4 — электродвигатель, 5 — неподвижный диск, 6 — рабочая поверхность дисков; 7 — контрольное кольцо 8 — указатель ширины выходной щели

характер которых зависит от желаемого эффекта размола. Продолжительность пребывания массы и производительность можно регулировать с помощью установочного кольца, охватывающего диски

Мельница модели 36-2 при частоте вращения дисков (диамет-

ром 900 мм) 800 мин⁻¹ работает на массе концентрацией 5—6%, обеспечивая при мощности электродвигателя 350 кВт производительность 60—75 т/сут. При предварительном размолу сульфитной полуцеллюлозы удельный расход энергии составляет 80 кВт·ч/т.

Отечественное машиностроение выпускает большое количество типоразмеров однодисковых мельниц типа МД и двухдисковых мельниц МДС, которые широко используются на предприятиях [10, с. 158].

Гидрофайнер представляет собой быстроходную коническую мельницу, ротор и статор которой снабжены съемными рубашками из хромистой стали, имеющими ножи шириной 10—14 мм. Для облегчения поступления массы в рабочее пространство на ротор насажена крыльчатка, что позволяет работать с концентрацией массы до 6%. Ротор приводится во вращение непосредственно от электродвигателя или через редуктор; частота вращения выбирается с расчетом получения по среднему диаметру ротора окружной скорости 25—30 м/с. Гидрофайнер первой величины имеет ротор диаметром 275/480 мм и длиной 680 мм; частота вращения составляет 1450 мин⁻¹, привод осуществляется непосредственно от электродвигателя мощностью 150 кВт. Пропускная способность соответствует 180 м³/ч жидкой массы; при концентрации массы 5—6% и однократном пропуске массы через гидрофайнер производительность его составит до 250 т/сут. Гидрофайнер шестой величины имеет ротор диаметром 500—840 мм, вращающийся со скоростью 600 мин⁻¹ от электродвигателя мощностью 350 кВт; пропускная способность составляет 450 м³/ч жидкой массы.

Хемифайнер, применяемый для размола холодно-натронной полуцеллюлозы, представляет собой вертикальную дисковую мельницу с медленно вращающимся верхним диском и неподвижным нижним. К числу особенностей конструкции относятся: подвод массы с помощью питательного шнека, возможность регулирования скорости вращения диска в пределах 0,5—1,5 м/с и подвод пара, позволяющий повышать температуру до 75—80°C. Удельный расход энергии на размол лиственной холодно-натронной массы в хемифайнере равен 100—125 кВт·ч/т.

Вертифайнер применяется для первой ступени размола [3, с. 239]. Неподвижный диск закреплен на верхней крышке, а вращающийся диск прижимается к нему снизу. Присадка регулируется червячным передаточным механизмом; зазор регулируется индикатором с точностью до 0,025 мм. Масса подается в мельницу конвейером через отверстие в центре неподвижного диска. Мельница работает при высокой концентрации массы (30—40% и выше). Масса передвигается к поверхности дисков при помощи лопастей крыльчатки, насаженной на вращающейся головке. Вертифайнер служит для размола нейтрально-сульфитной, холодно-натронной полуцеллюлозы и сульфатной и сульфитной целлюлозы высокого выхода. Производительность мельниц составляет 100—200 т/сут при мощности привода электродвигателя 1100—2200 кВт.

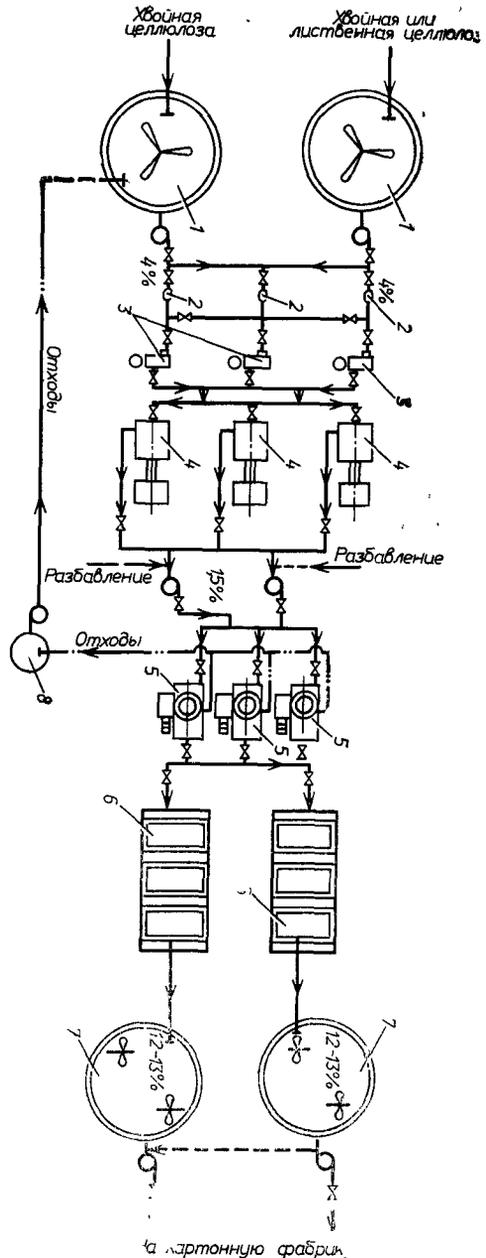
9.3.3. Схемы промывки, размола и очистки полуцеллюлозы

Рис. 234. Схема производства сульфатной целлюлозы высокого выхода для наружных слоев тарного картона (в плане):

1 — выдувные резервуары; 2 — магнитные сепараторы; 3 — цилиндрические мельницы; 4 — дисковые мельницы типа Сутерленда; 5 — центрифуги; 6 — вакуум-фильтры; 7 — бассейны для массы высокой концентрации; 8 — бассейн для отходов

Отработанный щелок от сваренной полуцеллюлозной массы иногда частично отделяют в сцезах и выдувных или вымывных резервуарах с «живым» дном (см. рис. 229). Для более полного отбора щелоков и промывки полуцеллюлозы устанавливают барабанные фильтры и прессы различных типов — пресс-фильтры, сдвоенные прессы, дисковые прессы и др.

Промывка полуцеллюлозной массы на барабанных фильтрах возможна только после предварительного размола полуцеллюлозы. При этом происходит значительное (на 30—40%) снижение производительности фильтров, по сравнению с производительностью при промывке целлюлозы нормального выхода, не подвергшейся горячему размолу. Иногда возникают затруднения с образованием фильтрующего слоя на барабане фильтра и слой массы получается более тонким. Наиболее целесообразно отжимать щелок и промывать полуцеллюлозу в



прессах различных типов. Прессы не только обеспечивают высокую эффективность отжима неразбавленного щелока (что особенно важно в полуцеллюлозном производстве, так как исходная концентрация щелока после варки невысока), но и могут заменить собой аппараты для предварительного размола, так как тресование под давлением вызывает раздавливание пучков волокон и их разделение.

Схему использования оборотных щелоков при промывке полуцеллюлозы строят по такому же замкнутому противоточному принципу, как и при промывке целлюлозы нормального выхода.

При сортировании полуцеллюлозной массы нет необходимости отделять сучки и непровар, так как после размола масса их не содержит. При выработке небеленой полуцеллюлозы из древесины лиственных пород обычно отсутствует и тонкое сортирование. В прочих случаях мелкий сор и костру необходимо отсортировать. Для сортирования и очистки полуцеллюлозной массы применяют центробежные сортировки различных типов, а также центрискрины и центриклинеры.

Рассмотрим несколько примерных схем размола, промывки и сортирования полуцеллюлозы. На рис. 234 изображена схема производства сульфатной целлюлозы высокого выхода для покровных слоев тарного картона на заводе производительностью 450 т/сут [5]. Масса, разбавленная в выдувном резервуаре оборотным черным щелоком до 4%, последовательно проходит размол сначала на трех цилиндрических мельницах Брэкер-трэн, затем на трех дисковых мельницах Сутерленда с дисками диаметром 1220 мм. Для сортирования перед вакуум-фильтрами установлены центрискрины; отходы возвращаются в выдувные резервуары. Промывка происходит на трех вакуум-фильтрах, работающих по противоточной схеме. Промытая масса собирается в бассейнах высокой концентрации, откуда перекачивается на картонную фабрику. Заслуживает внимания, что вся аппаратура от выдувных резервуаров до вакуум-фильтров — закрытого типа и работает под давлением, что исключает проникновение воздуха в массу и исключает пенообразование.

На рис. 235 представлена схема завода производительностью 270 т/сут нейтрально-сульфитной полуцеллюлозы с непрерывной варкой в трубчатых установках типа Пандия. Масса выдувается в резервуар с подвижным дном. Размол производится в одну ступень на мельницах Спрут-Вальдрона при концентрации массы 15%. Установлены пять мельниц мощностью 330 кВт с диаметром дисков 915 мм. Промывают массу в четыре ступени на винтовых прессах. Сортирование массы на целлюлозном заводе отсутствует.

Схема сульфитного полуцеллюлозного завода, вырабатывающего в сутки из древесины хвойных пород 165 т полуцеллюлозы с выходом 65—70% для газетной бумаги, изображена на рис. 236. После промывки в снеже полуцеллюлоза подвергается размолу в две ступени на двух дисковых мельницах Бауэра. Размолотая масса сортируется в две ступени на центробежных сортировках и центриклинерах. Общий расход энергии составляет около 200 кВт·ч/т, степень помола 20°ШР.

На рис. 237 представлена схема производства холодно-натриной

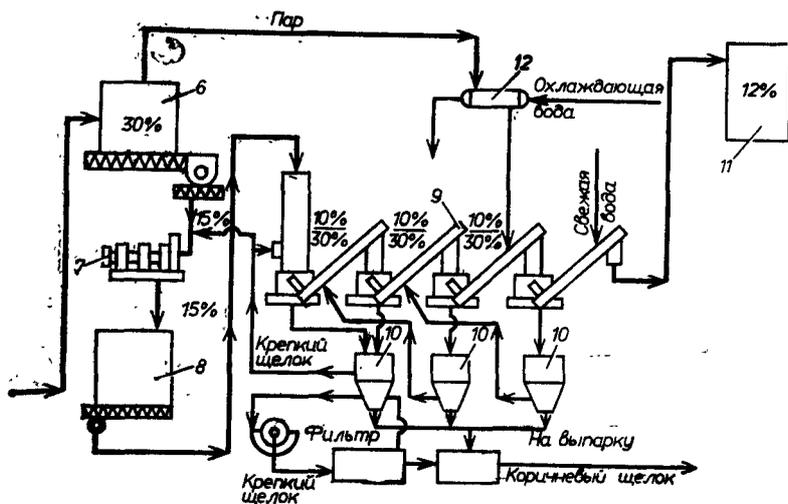
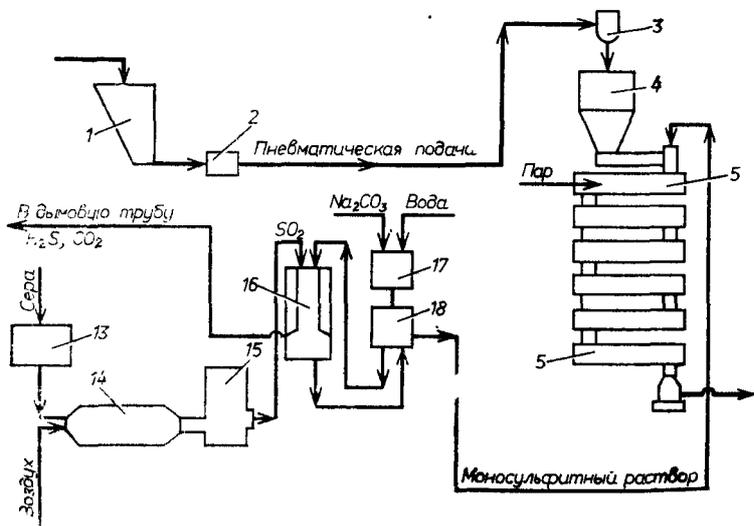
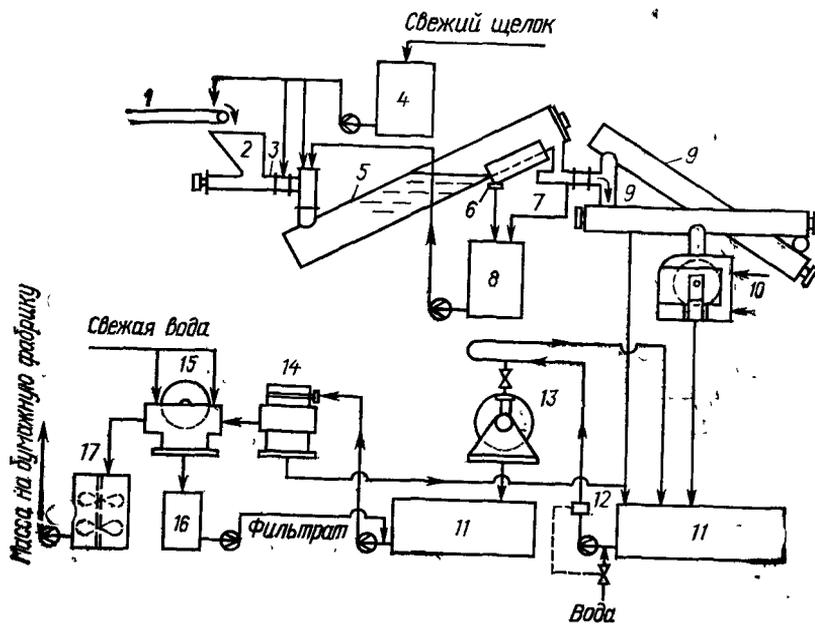
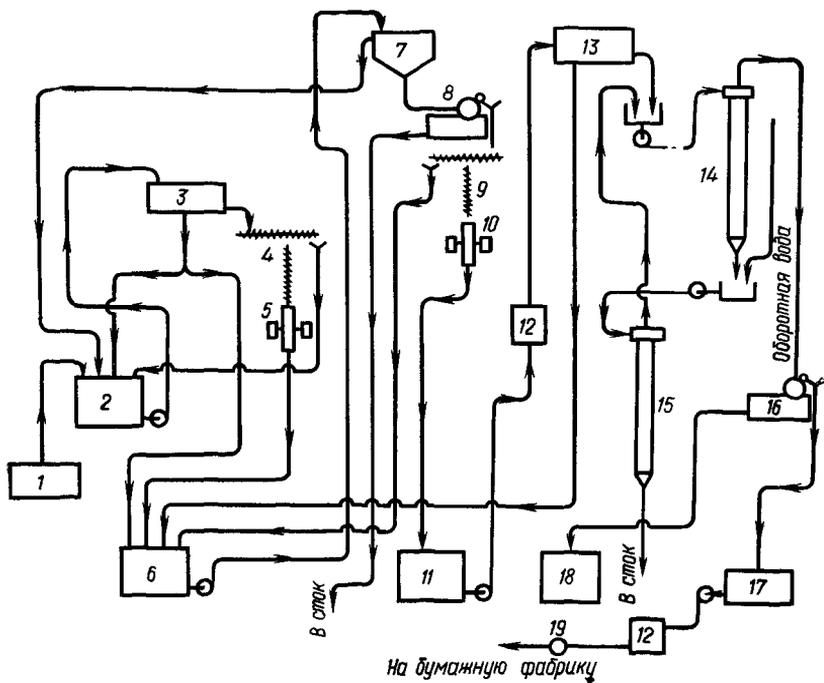


Рис. 235. Схема завода нейтрально-сульфитной полусульфитной целлюлозы:

1 — склад для щепы; 2 — вентилятор; 3 — циклон; 4 — бункер для щепы; 5 — варочная установка; 6 — выдувной резервуар с подвижным дном; 7 — дисковая мельница Спруут-Вальдрон; 8 — бассейн; 9 — винт-пресс; 10 — баки щелоков; 11 — бассейн высокой концентрации; 12 — конденсатор; 13 — плавильник; 14 — серная печь; 15 — камера дополнительного сгорания; 16 — абсорбер; 17 — бак для соды; 18 — бак для варочного раствора



полуцеллюлозы. Первая ступень размола проводится в хемифайнере, вторая — в дисковой мельнице Сутерленда. Размолотая масса сортируется в одну ступень на селективфайере и промывается на вакуум-фильтре.

9.3.4. Отбелка полуцеллюлозы

Отбелке подвергается только лиственная полуцеллюлоза, полученная нейтрально-сульфитным и холодно-натронным способами. Вполне возможна также отбелка лиственной бисульфитной полуцеллюлозы.

Нейтрально-сульфитную полуцеллюлозу чаще всего отбеливают в три ступени по схеме X—Щ—Г. Иногда гипохлоритную добелку разделяют на две ступени. Пероксидная добелка применяется редко. Трехступенчатая отбелка позволяет получать беленую нейтрально-сульфитную полуцеллюлозу со степенью белизны 80—85%. Показатели механической прочности беленой полуцеллюлозы оказываются лучше, чем небеленой, в особенности по числу двойных перегибов. Потери при отбелке составляют 15—20%, причем, кроме лигнина, теряется заметное количество гемицеллюлоз, главным образом гексозанов. При содержании лигнина в небеленой полуцеллюлозе 10—12% на хлорирование расходуется 15—18% хлора от массы волокна. Щелочение проводят или на холоду, или при температуре 60—70°C с расходом NaOH 1,5—2% от волокна, при концентрации массы 10—12%. Расход хлора на гипохлоритную добелку составляет 1—2%. Добелка проводится либо при низкой, либо при высокой концентрации массы. Выход беленой полуцеллюлозы от исходной древесины лиственных пород равен 55—60%.

Некоторое количество нейтрально-сульфитной полуцеллюлозы выпускается в полубеленом виде со степенью белизны 70—75%. Для получения такой белизны достаточна одноступенчатая гипохлоритная отбелка или подбелка пероксидом. Примерный режим обработки пероксидом: концентрация массы 12%, температура 50°, pH 5, продолжительность 5—7 ч, расход 3% Na₂O, 6% Na₂SiO₃, 0,1% MgSO₄; в конце отбелки добавляют серную кислоту. Потери волокна составляют 2—3%, количество удаляемого лигнина около 20—25% от его содержания в небеленой полуцеллюлозе.

Рис. 236. Схема размола и очистки сульфитной полуцеллюлозы:

1 — сцеза; 2 — мешальный бассейн; 3 — обезвоживающий барабан; 4, 9 — винтовые конвейеры; 5 — дисковая мельница первой ступени; 6 — мешальный бассейн; 7 — напорный ящик; 8 — вакуум-фильтр; 10 — дисковая мельница второй ступени; 11 — мешальный бассейн; 12 — регулятор концентрации; 13 — центробежная сортировка; 14 — центриклинер белой ступени; 15 — центриклинер второй ступени; 16 — стуситель; 17 — мешальный бассейн; 18 — бак оборотной воды; 19 — расходомер массы

Рис. 237. Схема производства полуцеллюлозы холодно-натронным способом:

1 — конвейер для щепы; 2 — бункер; 3 — питатель; 4 — мерник; 5 — реакционная труба; 6 — сито для отделения избытка щелока; 7 — выгрузатель; 8 — бак оборотного щелока; 9 — винтовые конвейеры; 10 — хемифайнер; 11 — масляные бассейны; 12 — регулятор концентрации; 13 — дисковая мельница; 14 — селективфайер; 15 — вакуум-фильтр; 16 — бак оборотной воды; 17 — бассейн высокой концентрации

Расход хлора на одноступенчатую гипохлоритную отбелку равен 8—10% от волокна, потери волокна 6—8%, количество удаляемого лигнина 30—40%.

Холодно-натронная полуцеллюлоза достаточно хорошо отбеливается в две ступени: на первой ступени — гипохлоритом, на второй — пероксидом водорода. Достижимая степень белизны позволяет вводить листовенную белевую холодно-натронную полуцеллюлозу в композицию бумаг для печати.

9.4. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛУЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ОДНОЛЕТНИХ РАСТЕНИЙ

9.4.1. Производство соломенной полумассы

Производство желтой соломенной полумассы по праву можно назвать старейшим видом полуцеллюлозного производства: оно насчитывает уже два века существования. Соломенно-полумассное производство получило значительное развитие в США, где желтая полумасса используется для выработки средних слоев гофры, а также в Голландии, Англии и некоторых других странах.

Техника производства соломенной полумассы весьма близка к технике соломенно-целлюлозного производства. В США для варки полумассы применяют нерезаную солому, в остальных странах — резаную и отпыленную сечку длиной 20—50 мм. Варку осуществляют в шаровых вращающихся котлах диаметром 2,8—4 м, объемом от 10 до 33 м³, используя в качестве химикатов известь и гидроксид натрия. При варке с одним известковым молоком расход СаО от массы сечки составляет около 10%, при добавке гидроксида натрия можно расходовать, например, 5—7% Сао и 2% NaOH. В качестве добавок к извести применяют также кальцинированную соду, сульфид и сульфит натрия. Температуру варки большей частью не поднимают выше 150°C. Оборот котла составляет 5—6 ч. Выход полумассы колеблется в пределах 70—75%. Непосредственно после варки выход получается несколько больше, но 5—8% волокна теряется при последующем размоле и промывке массы. Расход пара равен примерно 0,5 т/т полумассы.

После варки давление в котле понижают до атмосферного и массу из котла выгружают в сцезу, где она некоторое время выдерживается для завершения диффузионных процессов и смешения с массой нескольких варок. На некоторых заводах масса непосредственно подается на размол сетчатым конвейером, который позволяет отделить избыток щелока. Предварительный размол массы проводят в промывных роллах. Для окончательного размола перед картоно- или бумагоделательной машиной используются одно- и двухдисковые или конические мельницы. Желтая соломенная масса имеет после варки характерный неприятный запах, который иногда сохраняется в готовой бумаге или картоне.

Кроме варки с известью, приобрел промышленное значение механохимический способ получения соломенной полумассы. В этом случае нерезаную солому помещают в гидроразбиватель, куда заливают щелочь или известковое молоко с расчетом получения концентрации сечки 10—12%, и при подогреве острым паром до 95—98°C сечку подвергают размолу в течение 1 ч. Полученную полумассу спускают в промывной ролл, откуда она поступает на окончательный размол в роллы или рафинеры. При продолжительности размола 1,5 ч гидроразбиватель диаметром 4,8 м обеспечивает производительность 40 т полумассы в сутки. Выход полумассы в зависимости от расхода химикатов колеблется в пределах 70—80%. По механохимическому способу можно приготовить полумассу для отбелки. В этом случае после обработки в гидроразбивателе массу промывают на барабанном фильтре, разбивают в сепараторе и пропускают через сортировки тонкого сортирования. Отбелка проводится или в одну ступень гипохлоритом с получением полубеленого продукта, или в три ступени по схеме X—Щ—Г, которая позволяет достигнуть белизны в 75—80%.

9.4.2. Получение полуцеллюлозы из тростника и багассы

Промышленное производство тростниковой полуцеллюлозы для тарного картона организовано на Астраханском целлюлозно-картонном комбинате. Варку осуществляют по сульфатному и нейтрально-сульфитному способам в непрерывных установках Пандия. Для получения тростниковой полуцеллюлозы с выходом от 60 до 75% по сульфатному и нейтрально-сульфитному методам при температурах от 164 до 179°C необходимы расход щелочи около 7% Na₂O от массы сечки и продолжительность процесса 15—25 мин. Сваренная масса при концентрации около 12% выдувается в резервуар, в нижней части которого разбавляется черным щелоком до 4%, проходит через магнитные сепараторы и размалывается на быстроходных дисковых мельницах типа Спруут-Вальдрон производительностью 80—100 т/сут и мощностью 300 кВт. Для отбора щелоков и промывки массы служит система, состоящая из вакуумного сгустителя, дискового пресса типа Давенпорта и двух последовательно работающих низковакуумных фильтров. Крепкий щелок на варку и регенерацию отбирается со сгустителя. В прессе масса отжимается до концентрации 35%. Промытая масса при концентрации 15—16% элеватором подается в бассейн для массы высокой концентрации.

Ниже приведена характеристика физико-механических свойств бумаги для гофрирования, полученной из тростниковой полуцеллюлозы.

Полуцеллюлоза	Сульфатная		Нейтрально-сульфитная	
Степень помола, °ШР	31	2	17	8
Масса 1 м ² , г	111	131	138	121
Разрывная длина, м	160	100	900	110
Растяжимость, %	2,9	3,5	2,2	2,9
Сопротивление проглатыванию, кПа	33	41	966	373

На зарубежных предприятиях из числа однолетних растений для получения полуцеллюлозы все шире используется багасса. В Пуэрто-Рико работает завод, вырабатывающий полуцеллюлозу для гофры по натронному способу. Завод расположен рядом с сахарным заводом, где производится не только отжим сахарного сока, но и отделение мездры, которую сжигают в топках котельной. Сахарный завод работает 4 мес в году, поэтому при целлюлозном заводе имеется биржа багассы, рассчитанная на восьмимесячный запас. Варка ведется по непрерывному способу в аппаратах типа Дефибратор. Сваренная масса выдувается в выдувной резервуар и подвергается предварительному размолу в конических мельницах, а затем промывается на двух барабанных вакуум-фильтрах. Массу очищают на центробежной сортировке и в центриклинерах.

Из других однолетних растений в США для производства тарного картона довольно широко используются стебли сорго и кукурузы

9.5. РЕГЕНЕРАЦИЯ ЩЕЛОКОВ ПОЛУЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА

9.5.1. Особенности регенерации сульфатных полуцеллюлозных щелоков

Ввиду того, что варка полуцеллюлозы происходит при относительно низком расходе и в раствор при варке переходит относительно мало органических веществ, отработанный щелок после полуцеллюлозной варки имеет низкую концентрацию сухого и органического остатка. Например, если жидкостный модуль при сульфатной варке соответствует $3,5 \text{ м}^3$ щелока на 1 т абсолютно сухой древесины, то при выходе полуцеллюлозы 75% концентрация органических веществ в растворе после варки составит всего 70 г/дм^3 . Низкая концентрация щелоков неизбежно ведет к увеличению расхода пара на их выпарку, а низкий выход органических веществ в щелоке на 1 т полуцеллюлозы существенно снижает съем пара с паровых котлов-утилизаторов содорегенерационного агрегата. При выработке полуцеллюлозы 75%-ного выхода на каждую тонну исходной древесины переходит в раствор в 2 раза меньше органических веществ, чем при получении целлюлозы 50%-ного выхода. Следовательно, и размеры регенерационного агрегата и количество снимаемого пара в расчете на 1 т исходного сырья будут также вдвое меньше. Если же вести расчет на 1 т получаемой продукции, то размеры агрегата и удельный съем пара в случае выработки полуцеллюлозы окажутся в 3 раза меньше. Следовательно, если в содорегенерационном агрегате на 1 т целлюлозы нормального выхода можно получить $4,5 \text{ т}$ пара высокого давления, то при производстве полуцеллюлозы 75%-ного выхода съем пара будет равен только $1,5 \text{ т/т}$. Между тем удельный расход пара на варку полуцеллюлозы уменьшается по сравнению с расходом на варку целлюлозы только в 1,5 раза, а расход пара на выпарку вследствие уменьшения в 2 раза концентрации щелоков возрастает

примерно в 1,3 раза. Из этих грубых подсчетов видно, что с технологической стороны регенерация щелоков полуцеллюлозного производства по схеме выпарки и сжигания оказывается значительно менее эффективной, чем в производстве целлюлозы нормального выхода.

Необходимо заметить, что теплотворная способность сухого вещества черного щелока полуцеллюлозной варки оказывается более низкой (13 500—14 500 кДж/кг), чем для целлюлозы нормального или высокого выходов, так как при полуцеллюлозной варке в раствор переходит относительно больше богатых кислородом гемицеллюлоз и относительно меньше богатого углеродом лигнина.

Общая степень регенерации щелочи в полуцеллюлозном производстве при прочих одинаковых условиях оказывается ниже, чем в целлюлозном производстве. Потери щелочи особенно возрастают на стадии промывки, так как грубые волокна полуцеллюлозы даже при условии хорошего размола удерживают больше щелочи, чем хорошо проваренные волокна целлюлозы.

Поскольку самостоятельные заводы по выработке сульфатной и натронной полуцеллюлозы строят редко, обычно на том же предприятии вырабатывают и целлюлозы нормального выхода; в этих случаях при переработке полуцеллюлозных и целлюлозных щелоков их объединяют в один общий поток.

О регенерации щелоков от производства нейтрально-сульфитной (моносльфитной) полуцеллюлозы необходимое было сказано в главе 8 первого тома «Технологии целлюлозы».

9.5.2. Использование бисульфитных и сульфитных полуцеллюлозных щелоков

Правильный выбор схемы использования полуцеллюлозных сульфитных и бисульфитных щелоков представляет собой серьезную проблему. Исследования показали, что ввиду низкой концентрации сбраживаемых РВ в полуцеллюлозных щелоках использование их для производства спирта не является перспективным. Напротив, получение из них кормовых дрожжей, по-видимому, вполне целесообразно. Недостаток полуцеллюлозных щелоков, в особенности бисульфитных, заключается в значительном содержании олигосахаров, которые не могут потребляться дрожжами. Поэтому перед выращиванием дрожжей необходимо подвергать щелок дополнительной инверсии, т. е. кислотной обработке при повышенной температуре.

Весьма интересно, что содержание РВ в щелоке бисульфитной варки зависит не только от выхода полуцеллюлозы и рН варочного раствора, но главным образом от концентрации бисульфита. Для иллюстрации в табл. 65 приведены составы отработанного щелока магниво-бисульфитных и натрисво-бисульфитных варок, причем в последнем случае концентрация исходного раствора бисульфита была значительно ниже; в результате содержание РВ в щелоках как до инверсии, так и после оказалось заметно выше.

Щелок бисульфитной варки, проведенной с раствором, содержащим менее 1% связанной SO_2 , равноценен по содержанию РВ щелоку сульфитной варки при том же выходе полуцеллюлозы из древесины. Расчеты показывают, что из натриево-бисульфитного щелока можно получить при условии предварительной инверсии около 50 кг воздушно-сухих дрожжей на 1 т полуцеллюлозы 70%-ного выхода. После использования углеводной части для получения дрожжей полуцеллюлозная сульфитная или бисульфитная последрожжевая бражка может быть выпарена на концентраты или сожжена в топках паровых котлов.

Таблица 65

Основание в варочном растворе	Содержание связанной SO_2 в варочном растворе, %	Максимальная температура варки, °C	Выход полуцеллюлозы, %	Содержание в щелоке, %				
				сухого остатка	зола	редуцирующая ценность		
						до инверсии	после инверсии	прирост
Магниевое	1,51	160	67,3	11,37	1,45	1,05	2,53	1,48
	1,47	160	71,0	8,47	1,08	0,79	1,70	0,91
	1,26	160	77,3	6,68	0,82	0,67	1,47	0,80
Натриевое	0,78	160	66,5	8,61	1,46	2,07	3,17	1,10
	0,78	160	69,7	7,76	1,23	1,54	2,90	1,36
	0,53	160	71,0	6,00	0,95	2,03	2,85	0,82

Магниевое основание из бисульфитных щелоков или барды регенерируют путем сжигания в агрегатах типа БВ, снабженных циклонами для улавливания оксида магния и скрубберами для поглощения SO_2 из газов. При условии промывки целлюлозы на вакуум-фильтрах общая степень регенерации оксида магния составляет около 90%, серы около 75%. Свежую серу добавляют в топку регенерационного агрегата при сжигании щелока, что избавляет от необходимости иметь серные печи и отдельный кислотный отдел.

Натриевое основание из бисульфитных щелоков можно регенерировать совершенно так же, как из моносульфитных (см. главу 8 в первом томе «Технологии целлюлозы»).

Регенерация аммониевого основания, если оно применяется при варке бисульфитной полуцеллюлозы, не производится.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ И РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Американская техника и промышленность. Гл. 5: Лесная и целлюлозно-бумажная промышленность. — М.: Внешторгкредит, 1977. — С. 68—72.
2. Галева Н. А. Отбелка нейтральной сульфитной полуцеллюлозы из лиственной древесины//Труды ЛТИ ЦБП. — 1959. — Вып. 7. — С. 24—31.
3. Галева Н. А. Производство полуцеллюлозы и целлюлозы высокого выхода. — 2-е изд., испр. и доп. — М.: Лесная промышленность, 1970. — 318 с.
4. Косая Г. С., Христюк И. А. К вопросу о холодно-щелочном способе про-

изводства полуцеллюлозы//Материалы ВНИИБ. — 1965. — Вып. 50. — С. 50—66.

5. Мамлютин В. Н. Производство тарного картона/Бумажная промышленность — 1960. — Т. 35. — № 2. — С. 4—9.

6. Недева С., Иванова Н., Маринкова Т. Влияние на расхода на алкали и степенета на сульфидност врху свойствата на волокнетите материали получены при изваряване с зелена луга//Целулоза и хартия. — 1979. — Т. 10. — № 3 — С. 7—10.

7. Непенин Н. Н. Производство полуцеллюлозы//Материалы научно-технической конференции по вопросам теории и практики бумажного и деревообрабатывающего производства. — М.: НТОбумдревпрома, 1958.

8. Непенин Ю. Н. Технология целлюлозы. Т. 2: Производство сульфатной целлюлозы. — М.: Гослесбумиздат, 1963. — 936 с.

9. Непенин Ю. Н., Жалина В. А., Богданов В. В. Получение полуцеллюлозы для тарного картона с использованием зеленого щелока//Всесоюз. конф. «Развитие прогрессивной технологии и оборудования гофротарного производства и проблемы создания новых видов картонной тары»: Тезисы докладов. — Астрахань, 1984. — С. 51—53.

10. Оборудование целлюлозно-бумажного производства: в 2-х т. Т. 1: Оборудование для производства волокнистых полуфабрикатов/Под ред. В. А. Чичаева. — М.: Лесная промышленность, 1981. — 368 с.

11. Розенбергер Н. А. Производство древесной полуцеллюлозы и целлюлозы с высоким выходом//Бумажная промышленность. — 1954. — Т. 29. — № 11 — С. 5—9; № 12. — С. 8—12.

12. Розенбергер Н. А. Сульфитная полуцеллюлоза из хвойной древесины//Бумажная промышленность. — 1957. — Т. 32. — № 5. — С. 2—5.

13. Розенбергер Н. А., Онохин И. П., Копанцев М. М. Сульфитная полуцеллюлоза для тарного картона//Бумажная промышленность. — 1960. — Т. 35. — № 5. — С. 5—7.

14. Современные способы производства полуцеллюлозы/Ю. Н. Непенин, В. А. Жалина, В. Г. Кенин, А. Б. Курятников//Целлюлоза, бумага и картон: Обзор информ. Вып. 3. — М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1985. — С. 36.

15. Солечник Н. Я. Производство древесноволокнистых плит. — М.: Гослесбумиздат, 1959. — 260 с.

16. Bucklund A. Výroba vysokovytezkových buničin v kontinuálních varačích Kamyr//Papír a celulóza. — 1963. — V. 18. — № 4. — S. 4—6.

17. Dorland R. M., Leask R. A., Mc-Kinney J. W. Pulp production with sodium bisulphite//Pulp and Paper Magazine of Canada. — 1958. — Vol. 59. — N 5 (convention issue). — P. 236—246.

18. Hart J. S., Strapp R. K., Ross J. H. High-yield sulphite pulping with a soluble base//Pulp and Paper Magazine of Canada. — 1954. — Vol. 55. — № 10. — P. 114—123.

19. Husband R. M. High-yield bisulphite pulp from birch wood//Tappi. — 1953 — Vol. 36. — № 12. — P. 529—532.

20. Kubelka V., Prazák J., Remiášova M. Bisulfitové polobuničiny a jejich vlastnosti//Papír a celulóza. — 1961. — Vol. 16. — № 1. — S. 5—9.

21. Lengyel P. Die Zerfaserbarkeit verschiedener Halbzellstoffes//Zellstoff und Papier. — 1962. — Bd. 11. — H. 3. — S. 89—94.

22. Mróz W., Surewicz W. Otrzymywanie jasnej masy półchemicznej metoda sodowa na zimno//Przegląd Papierniczy. — 1989. — V. 45. — № 1. — S. 4—8.

23. Nierychlewski T., Pustelnik C. Badania nad ustaleniem kryteriów oceny pracy młynów tarczowych//Przegląd Papierniczy. — 1960. — V. 16. — № 7. — S. 193—198.

24. Výroba bisulfitových buničin se dřevárských štěpok/J. Fellegi, J. Jančí, R. Zemánek, M. Karhánek//Papír a celulóza. — 1961. — Vol. 16. — № 2. — S. 25—30.

Глава 10 ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЙ ОБЗОР

10.1. РАЗВИТИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА В 1975—1989 ГГ.

10.1.1. Краткие статистические сведения

В первом томе «Технологии целлюлозы», изданном в 1976 г., были приведены краткие исторические и статистические сведения о появлении и развитии целлюлозного производства в главенствующих странах мира, в том числе в Советском Союзе, вплоть до 1974 г. [5, с. 19]. Поскольку третий том «Технологии целлюлозы» издается в 1992 г., считаем необходимым привести некоторые дополнительные сведения о развитии производства целлюлозы и полуцеллюлозы, тыс. т, в различных странах за последние 15 лет

Год	1975	1980	1985	1989
США	36 168	41 714	41 381	50 775
Канада	9 393	12 460	11 695	13 195
Япония	5 834	8 018	7 424	8 809
СССР	5 718	7 500	6 720	7 950
Швеция	6 430	6 739	6 825	7 337
Финляндия	3 368	5 885	5 045	5 916
Бразилия	1 190	3 192	3 331	4 146
Франция	1 178	1 410	1 513	1 727
Испания	716	1 120	1 235	1 506
Португалия	491	865	1 338	1 482
ЮАР	497	827	860	1 474
Австрия	730	1 008	1 124	1 214
ЧСФР	495	681	958	960
Норвегия	842	576	796	893
ФРГ	675	818	914	874
Польша	577	630	737	754
Югославия	439	564	725	711
Новая Зеландия	555	569	573	664
Румыния	600	—	570	591
ГДР	434	514	520	503

Примечание. Таблица составлена по данным ФАО (Юнеско), опубликованным в 1976—1990-х годах в журнале «Pulp and Paper International».

Передовыми странами по производству целлюлозы в период 1975—1989-х годов продолжали оставаться США, Канада, Япония, Швеция, СССР и Финляндия. Япония закрепилась в группе ведущих стран, несмотря на то, что ресурсы древесного сырья в этой стране довольно ограничены и ей приходится компенсировать недостаток сырья импортом, главным образом из Канады и Австралии [12, 20].

Развитие целлюлозной промышленности в Советском Союзе в 1975—1989-х годах происходило не столь быстро, как это намечалось перспективными планами. Сказались общие причины замедления поступательного движения народного хозяйства нашей страны в «застойные» годы. Произошло резкое сокращение капиталъ-

ных вложений в строительство новых целлюлозных заводов. Многие предприятия испытывали затруднения в снабжении древесным сырьем. Из-за обострения экологической обстановки в 1980-х годах были законсервированы несколько сульфитцеллюлозных заводов, в том числе крупный Приозерский завод.

Из вступивших в строй новых предприятий необходимо отметить Усть-Илимский лесопромышленный комплекс в Восточной Сибири на р. Ангаре, вырабатывающий 650 тыс. т белой товарной сульфатной целлюлозы в год, который вступил в эксплуатацию в 1980 г. В том же году в составе Светогорского ЦБК был пущен построенный при участии финских фирм сульфатцеллюлозный завод № 2, выпускающий беленую целлюлозу из древесины лиственных пород в количестве 120 тыс. т/г. В течение последней пятилетки (1985—1990 гг.) новые целлюлозные предприятия в нашей стране не строились и достигнутое увеличение объема производства целлюлозы получено за счет модернизации и интенсификации производства на действующих заводах.

Таблица 66

Вид целлюлозы	Выработка целлюлозы за 1989 г., тыс. т. по странам						
	США	Канада	Япония	СССР	Швеция	Финляндия	ФРГ
Сульфатная целлюлоза:							
небеленая	19 658	1 350	1 858	2 669	2 197	734	—
беленая	24 448	9 500	6 536	1 916	3 806	4 491	—
Сульфитная целлюлоза:							
небеленая	—	1 212	—	1 188	171	69	7
беленая	1 418	415	31	892	579	85	147
Полуцеллюлоза	3 958	432	175	595	285	373	82
Прочие виды	225	13	—	691	300	164	138
Всего	59 775	13 195	8 809	7 950	7 337	5 916	874

Примечание: Таблица составлена по данным ФАО (Юнеско), опубликованным в 1976—1990-х годах в журнале „Pulp and Paper International“.

В табл. 66 представлено соотношение количеств отдельных видов целлюлозы, вырабатывавшихся в ведущих странах мира, тыс. т, по данным за 1989 г.

Как можно видеть, преобладающим видом является сульфатная беленая целлюлоза, а сульфатный способ производства целлюлозы сделался ведущим во всех передовых странах мира, не исключая и СССР. По имеющимся сведениям за 1987 г., доля сульфатной целлюлозы от общей выработки целлюлозы составляла, %: в Японии и Бразилии — 99, в США — 97, в Финляндии — 96, в Ка-

где — 86 [19, с 3]. В Советском Союзе в 1987 г. было выделено 62% сульфатной мощности от суммарной производительности целлюлозных заводов, иными словами, сульфатный способ и в нашей стране вышел на первое место.

Наоборот, сульфитный способ производства целлюлозы во всех странах мира, кроме ФРГ (см. выше), отошел на второе место. Причинами относительного свертывания сульфитцеллюлозного производства являются, с одной стороны, недостаточные ресурсы малосмолистых хвойных пород, с другой — успехи в области выработки белимой сульфатной целлюлозы и появление новых полуфабрикатов (термомеханической и химической древесной массы из щепы), заменяющих жесткую сульфитную целлюлозу в композиции газетной и типографской бумаги. Но наиболее существенным сдерживающим фактором оказались для сульфитцеллюлозного производства экологические проблемы, связанные с использованием и переработкой сульфитных щелоков [14]. В нашей стране в настоящее время существует 30 сульфитцеллюлозных заводов, и по их суммарной производственной мощности она оказалась на первом месте в мире [21].

Производство полуцеллюлозы различных видов (главным образом нейтрально-сульфитной) в США достигло 4 млн т, но в других странах оно развивалось значительно медленнее. Наша страна занимает второе место в мире. Как упоминалось в главе 9 темпы развития производства полуцеллюлозы затормозились после появления современных видов древесной массы — термомеханической и химико-термомеханической [22, с 5].

10.1.2. НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ПРОГРЕСС ЦЕЛЛЮЛОЗНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Прошедшее 15-летие ознаменовалось многими техническими достижениями в области целлюлозного производства, но каких-либо принципиальных изменений в технологии за это время не произошло [11].

В связи с ограниченностью ресурсов древесины хвойных пород во всех странах усилилось потребление для производства целлюлозы и полуцеллюлозы древесины лиственных пород [13, с 50]. На тех предприятиях, где перерабатывается сырая древесина лиственных и хвойных пород, переработка ее ведется обязательно поочередно.

Доставка древесины и ее освоение технологической щепы осуществляется как железнодорожным, так и водным путем. На советских предприятиях получил распространение сплав балансовой древесины в виде хлыстов [15], т. е. целых стволов длиной 15—20 м и более в крупных плотках, сформированных из пучков. Сплав хлыстов в крупногабаритных плотках экономически оправдывает себя на больших реках и озерах и может применяться для морских перевозок. На месте пучки хлыстов выгружаются с помощью теледок, например типа Л 71Б [15, с 72] или бремсбергов, а затем подвергаются раскряжке (рас-

пиловке) на слесерах. Пакеты и пучки хлыстов могут транспортироваться также в баржах. В этом случае для разгрузки барж применяют грейферные краны.

В технике окорки балансов не произошло существенных изменений. Широко используется сухая окорка в барабанах, в некоторых случаях двухступенчатая (для березовой древесины). Для предотвращения чрезмерного измельчения щепы при рубке вследствие ударов ее о кожу х рубительной машины советские конструкторы предложили применять рубительные машины без ударного действия, в которых вывод щепы из кожу х производится тотчас после ее отруба. Такие машины типа МРГ выпускаются отечественным машиностроением, и вскоре появятся более крупные модели, пригодные для использования на целлюлозных заводах. Сортирование щепы по толщине является важным усовершенствованием последнего времени [13, с. 46]. Однако при этом методе сортирования исключается возможность дополнительного измельчения толстой щепы на обычных дезинтеграторах, и для этой цели необходимо устанавливать лучильные станки, конструкции которых недостаточно надежны. Хранение щепы в кучах сделалось основным методом хранения древесины не только при снабжении предприятий привозной технологической щепой, но и при приготовлении щепы из балансов. Обязательным является предварительное отделение из технологической щепы посторонних крупных загрязнений на дисковых сортировках.

В области сульфитцеллюлозного производства основные тенденции совершенствования технологии сохраняются те же, что и 15—20 лет тому назад, включающие: широкое использование растворимых оснований [16, с. 307] натриевого, аммониевого, магниевого при приготовлении варочных растворов, внедрение бисульфитного способа варки, освоение ступенчатых сульфитных и комбинированных методов варки, совершенствование систем регенерации отработанных щелоков и химикатов. В то же время не замечается стремления переходить к освоению непрерывных методов варки сульфитной и бисульфитной целлюлоз и соответствующие установки исчисляются единицами.

В первом томе «Технологии целлюлозы» (гл. 7) при описании комбинированных сульфитно-щелочных способов варки мало внимания было уделено щелочно-сульфитным способам. Этому вопросу посвящена недавно вышедшая из печати монография профессора Г. А. Пазухиной [8]. В лаборатории кафедры целлюлозно-бумажного производства ЛТА Г. А. Пазухина разработала содовосульфитный способ варки, при котором в первой ступени производится горячая пропитка щепы раствором карбоната натрия, после чего избыток раствора сливается и в котел закачивается либо водный раствор SO_2 , либо сульфитная кислота с небольшим содержанием натриевого основания и производится нормальная сульфитная варка при конечной температуре 135—145°C. Перед пропиткой очень полезно производить 15-минутную пропарку щепы водяным паром при 100°C. Пропитку ведут раствором карбоната концентрацией 30 г $\text{Na}_2\text{O}/\text{дм}^3$ при температуре 60°C и давлении

0,8—1 МПа в течение 15 мин. При этом в щепу вводится достаточное количество основания для последующей сульфитной варки, древесная ткань в сильной степени набухает и теряет 5—6% своей массы за счет растворения экстрактивных веществ и легкогидролизуемых гемицеллюлоз. После слива избытка пропиточного раствора и закачки 6%-ного раствора SO_2 щепы выдерживается при температуре 65°C в течение 15 мин при постоянной циркуляции жидкости, а затем температура быстро поднимается до конечной и проводится варка до желаемой степени провара. Из еловой древесины получается равномерно проваренная целлюлоза с повышенным выходом, легко разделяющаяся на волокна и имеющая высокие показатели механической прочности. Г. А. Пазухина с успехом провела опытно-заводские варки по содово-сульфитному способу, но из-за некоторого усложнения технологического процесса пока не удалось осуществить этот способ на практике.

Двухступенчатый бисульфит-сульфитный способ применялся в течение 2 лет на Слокском ЦБК, причем получалась целлюлоза при степени делигнификации 35—40 по перманганатному числу с выходом 54%. Оборот котла составлял 10 ч [8, с. 175]. Опытные варки проводились и на других советских предприятиях, однако бисульфит-сульфитный способ остается в нашей стране все еще практически не осуществлен.

За рубежом — в Канаде, Швеции, Финляндии и других странах — имеется достаточно большое число заводов, применяющих ступенчатые сульфитные (на магниевом и натриевом основаниях) и комбинированные (на натриевом основании) способы варки. Ниже приведены данные по распространенности варки на растворимых основаниях в различных странах [21, с. 24].

Страна	США	Канада	СССР	Швеция	Финляндия
Число сульфитцеллюлозных заводов:					
на Са-основании	—	—	6	—	1
на Mg-основании	8	3	3	6	—
на Na-основании	3	18	12	2	2
на NH_4 -основании	7	4	13	—	—

Как видно, в Канаде наиболее широко применяется натриевое основание, что позволяет использовать комбинированные способы варки и осуществлять совместную с сульфатцеллюлозным производством систему регенерации щелоков [4, 14].

В США, Швеции и ФРГ применяют главным образом варку на магниевом основании с самостоятельной системой регенерации щелоков и химикатов. В нашей стране перевод сульфитцеллюлозных заводов на варку с растворимыми основаниями до сих пор не завершен: кроме указанных выше шести заводов, использующих кислоту на кальциевом основании, имеются еще пять заводов, применяющих смешанное кальциево-натриевое, и один завод, работающий на кальциево-аммониевом основании. Установки для сжи-

гания сульфитных щелоков и регенерации химикатов имеют только четыре завода: все три, работающие на магниевом основании, и один (Светогорский ЦБК) — на натриевом.

В области сульфатцеллюлозного производства наиболее характерными достижениями последних лет являются [11]: внедрение методов теплоэкономичной периодической варки с холодной выдувкой массы из котла; увеличение объема периодически работающих варочных котлов до 300 м³ [30]; использование антрахинона в качестве катализатора (более чем на 70 зарубежных предприятиях); развитие технологии углубленной делигнификации, в особенности при непрерывной варке в установках типа Камюр; внедрение «технологии массы средней концентрации».

Метод углубленной делигнификации применяют как на новых, так и на действующих модернизируемых предприятиях при варке белых видов целлюлозы. В результате повышения расхода активной щелочи на 4—5% при одновременном уменьшении ее средней за время варки концентрации происходит снижение числа Каппа на 7—8 единиц, сопровождаемое некоторым снижением выхода целлюлозы. Одновременно количество органических веществ в стоках отбелки и расход отбеливающих реагентов уменьшаются приблизительно на 20%, т. е. достигается очень важный экологический эффект. Варка с углубленной делигнификацией требует повышенного расхода пара [10]. С целью уменьшения расхода тепла устанавливают для отбираемых из котла щелоков третий испаритель, пары вскипания из которого используют для подогрева белого щелока, направляемого в пропиточный резервуар и зону противоточной варки; в этом случае общий расход пара на варку удается снизить до 0,6 т/т целлюлозы.

При промывке сульфатной целлюлозы все шире используют пресс-фильтры и ленточные (столовые) фильтры. Применение пресс-фильтров вместо обычных вакуум-фильтров позволяет в 2 раза уменьшить производственные площади и в 2,5 раза снизить расход энергии. Ленточные фильтры при примерно одинаковой площади установки дают возможность в 3 раза сократить расход энергии. Что касается потерь щелочи, то наименьшие потери обеспечивает использование непрерывных диффузоров давления с домывкой массы на пресс-фильтрах.

При производстве целлюлозы высокого выхода на выдувном трубопроводе устанавливают дисковые рафинеры для предварительного размола. На норвежском заводе «Мосс», вырабатывающем ЦВВ, на выдувном трубопроводе установлен разделитель потока, который делит массу на две части. сучки и непровар направляются в рафинер для размола и полученная ЦВВ используется для производства мешочной и оберточной бумаги, а хорошо проваренная целлюлоза после разделителя подвергается кислородно-щелочной обработке и применяется для выработки жиро-непроницаемых бумаг [10].

В области отбелки сульфатной целлюлозы перспективно

применение КЩО после варки по методу углубленной делигнификации, что позволяет частично или полностью исключить хлорирование из схемы отбелки. Во Франции предложен [28] способ двухступенчатой КЩО сульфатной целлюлозы с промежуточной ее активацией путем обработки небольшим количеством хлора, диоксида хлора или диоксида азота. Такая обработка снижает число Каппа с 30 до 3—5 и уменьшает сброс хлорорганических соединений до 1 кг/т целлюлозы. В Канаде разработаны [31] схемы отбелки сульфатной целлюлозы без участия хлорсодержащих реагентов с использованием кислорода, пероксида, озона и бисульфита натрия. Цветность стоков на 50% меньше, чем при отбелке по стандартной схеме Х/Д—Щ—Д—Щ—Д. После отбелки по схеме КЩО—О₃—Щ—П белизна целлюлозы достигает 80—86%, а добелка бисульфитом натрия повышает белизну до 88—90%.

Происшедшее в промышленности широкое внедрение укороченных схем отбелки сульфатной хвойной целлюлозы (о чем говорилось в п. 4.1.1. главы 4) связано с некоторым увеличением расхода хлора и потерь при отбелке. Чтобы этому в известной мере препятствовать, увеличивают относительную долю диоксида хлора в стадии хлорирования, применяют КЩО и углубленную делигнификацию при варке.

На ступени окислительного щелочения (ЩО₂) вместе с кислородом применяют добавку пероксида водорода, что снижает число Каппа и сокращает расход хлора при добелке, а также повышает конечную белизну целлюлозы. Дополнительным преимуществом использования пероксида при окислительном щелочении является снижение цветности стоков и сокращение расхода диоксида хлора или гипохлорита при добелке. Фильтрат после ЩО₂ можно полностью использовать в системе регенерации щелоков, при условии удаления хлоридов с помощью скруббера после СРК [32].

Передовые тенденции в области регенерации сульфатных щелоков были освещены во втором томе «Технологии целлюлозы». Широко используется предварительная выпарка щелоков до 22—25% сухого вещества за счет низкотемпературного тепла выдувочных установок и расширителей при отборе щелоков из непрерывных варочных котлов. Растет число выпарных установок, оборудованных аппаратами с падающей пленкой. Появилось несколько выпарных станций с термокомпрессией вторичного пара. На некоторых предприятиях осуществлено раздельное сжигание щелоков от варки древесины хвойных и лиственных пород, так как замечено, что последние сжигать труднее. Мощность современных СРК превысила 2000 т сухого вещества щелока в сутки. Для уменьшения взрывоопасности котлов экранные трубки выполняют из компаунд-стали [1].

Представляет интерес способ газификации черных щелоков в плазменном реакторе, разрабатываемый в Швеции [24]. Процесс длится менее секунды, причем получающийся плав содержит мало карбоната и много сульфида натрия. Это позволяет использовать раствор плава непосредственно для варки целлюлозы как белый щелок. Способ газификации черного щелока под высоким давлением, предложенный в США [29], дает плав обычного состава и горючий газ с высокой теплотой сгорания, используемый как топливо. Все эти предложения, однако, остаются пока практически нереализованными.

Для промывки известкового шлама стали применяться дисковые вакуум-фильтры, характеризующиеся большой компактностью и возможностью обезвоживания шлама до 70%. Установки для обжига шлама в кипящем слое пока большого распространения не получили.

10.2. ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

10.2.1. Экологические проблемы

Технология целлюлозы представляет собой одно из ответвлений химической технологии, развитие которой в современном мире в большой степени зависит от успешного решения вопросов охраны окружающей природы и сохранения условий для существования человечества.

Согласно действующим учебным планам, подробное освещение этих вопросов дается студентам в отдельном специальном курсе, и мы коснемся лишь наиболее важных проблем, специфичных для целлюлозного производства. Важнейшим вопросом является использование и переработка отработанных варочных щелоков, содержащих около половины органических веществ, входящих в состав древесины (или другого растительного сырья), и все количество химикатов, затраченное на варку. О вредности сульфитных щелоков для водоемов говорилось в первом же томе «Технологии целлюлозы» (с. 553). Сульфатные щелоки вредны для водоемов не в меньшей, а даже в большей степени, чем сульфитцеллюлозные, ибо содержат такие токсичные вещества, как метилсернистые соединения.

Возможность уничтожения или утилизации щелоков определяется полнотой их отделения от сваренной целлюлозы, что является задачей процесса промывки. Современные многоступенчатые схемы промывки на барабанных фильтрах обеспечивают отбор в виде крепкой фракции 96—97% органических и минеральных веществ, содержащихся в щелоке после варки. Применение пресс-фильтров, непрерывных диффузоров давления и ленточных (столовых) фильтров позволяет повысить эффективность промывки до 98 и даже 99%. Такие показатели практически достигаются на некоторых передовых сульфатцеллюлозных и бисульфитцеллюлозных заводах. Но, к сожалению, наряду с этим существуют, в частности в нашей стране, еще десятки сульфитцеллюлозных пред-

приятый, оборудованных сжемами для промывки целлюлозы, которые в лучшем случае, при применении двухступенчатых схем, не обеспечивают эффективности промывки выше 85—90%, а в худшем (при однократной промывке водой) эффективность ее падает на 50—60%. Неудовлетворительный отбор крепкого щелока на использование — первая причина острой экологической обстановки на большинстве отечественных сульфитцеллюлозных заводов [7].

Что касается уничтожения и утилизации щелоков, то в этом отношении сульфатцеллюлозные заводы находятся в гораздо лучшем положении, чем сульфитцеллюлозные. Черный щелок на всех сульфатных предприятиях обязательно подвергается выпарке и сжиганию, а получаемый после этого минеральный остаток (плав) служит источником получения свежего (белого) варочного щелока. В сульфитцеллюлозном производстве на советских предприятиях отработанный щелок используют для биохимической переработки с получением этилового спирта и кормовых дрожжей, после чего оставшаяся барда или последрожжевая бражка подвергается выпарке на товарные лигносульфонаты или же, в редких случаях, сжигается. Следует отметить, что выпарка сульфитных концентратов осложняется сильной коррозией аппаратуры. При сжигании щелоков на магниевом основании имеются достаточно надежные системы для регенерации серы и основания из дымовых газов, и на всех зарубежных и советских заводах это делается. Сжигание амониевых щелоков можно с успехом проводить в топках энергетических котлов, но без регенерации химикатов [1]. Сульфитный щелок на кальциевом основании на зарубежных заводах до недавнего времени также сжигался. Щелоки на натриевом основании могут сжигаться в СРК почти такого же устройства, как СРК для сульфатных щелоков. Однако регенерация химикатов из полученного зеленого щелока довольно сложна и не имеет типового решения. Большинство советских сульфитных заводов не имеют котлов для сжигания щелоков, а реализация товарных лигносульфонатов покрывает не более 30% того количества, которое предприятия способны вырабатывать. Все это является второй причиной обострения экологических проблем на сульфитцеллюлозных заводах и главным поводом, приводящим в ряде случаев к их закрытию или перепрофилированию.

Весьма важен вопрос о сокращении газопылевых выбросов до предельно допустимых концентраций (ПДК). В сульфитцеллюлозном производстве это в основном сернистый газ, выделение которого происходит в кислотном, варочном отделах и установках для регенерации [17]. Должное уплотнение аппаратуры и трубопроводов, внимательное обслуживание и контроль, а также использование современных методов абсорбции и адсорбции непоглощенных газов [3, с. 330 и 361] могут обеспечить достижение ПДК по SO_2 ($0,05 \text{ мг/м}^3$) в точках газовых выбросов в атмосферу на сульфитцеллюлозном заводе.

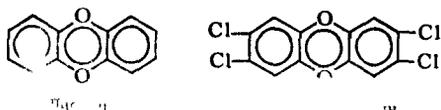
Значительно сложнее обстоит дело с улавливанием газопылевых выбросов в сульфатцеллюлозном производстве, где приходится бороться с выделением летучих дурнопахнущих и частично токсичных соединений — сероводорода, метилмеркаптана, диметилсульфида и др. В главе 9 второго тома «Технологии целлюлозы» отмечалось, что известные на сегодняшний день методы улавливания и уничтожения этих выбросов не гарантируют полного успеха, поэтому выделение дурнопахнущих и токсичных сернистых газов остается экологическим недостатком сульфатцеллюлозного производства. При этом главным источником зловония является не варка и выпарка, а сжигание щелоков. Наиболее эффективным методом улавливания сернистых соединений из дымовых газов следует считать абсорбцию их щелочными растворами в скрубберах глубокого охлаждения, установленных в хвостовой части СРК на выходе газов в трубу. Наиболее действенным технологическим средством уменьшения количества сернистых компонентов в газах является повышение концентрации черного щелока перед подачей в топку до 75—80% путем упаривания в суперконцентраторах: по опыту финских заводов, содержание SO_2 в газах падает при этом практически до нуля, иными словами, вся сера из черного щелока переходит в плав в виде минеральных соединений. Резко снижается при этом содержание в газах оксидов азота, которые представляют собой еще более опасный в экологическом отношении компонент, чем меркаптан и сероводород [1].

Количество дурнопахнущих продуктов, образующихся при варке и выпарке, возрастает при повышении сульфидности белых щелоков. В связи с этим возникло стремление к понижению сульфидности. Правильным путем в этом отношении является уменьшение расхода сульфата за счет снижения потерь щелочи в кругообороте или же замещение части сульфата содопродуктами. Необходимо также учитывать, что высокая сульфидность — положительный фактор варки, поэтому в каждом конкретном случае надо взвесить, целесообразно ли жертвовать этими преимуществами в надежде на достижение экологического эффекта.

Пылевые выбросы наиболее значительные при регенерации извести из каустизационного шлама. Применяемые уловители типа скрубберов Вентури и струйных, в особенности при двухступенчатой их установке, способны свести эти выбросы к допустимому минимуму. Для улавливания щелочного уноса из дымовых газов СРК наиболее эффективны электрофильтры при двух- или трехступенчатой установке.

Из сточных вод целлюлозных заводов наиболее загрязненными являются стоки отбельных цехов, а среди них — фильтраты от промывки массы после хлорирования, щелочения и облагораживания. В стоках от хлорирования в 1980-х годах найдены, правда, в микроскопических концентрациях порядка нескольких частиц

на миллион, но чрезвычайно сильные органические яды — продукты хлорирования диоксинов [34, 37]:



По своему физиологическому действию тетрахлордиоксин в десятки раз сильнее цианистого калия. Кроме хлордиоксинов, стоки от хлорирования содержат очень токсичные вещества — хлорфенолы, продукты хлорирования и окисления лигнина и большие количества свободной соляной кислоты. Чрезвычайно загрязненными являются и сточные воды от стадии щелочной обработки (в особенности, если при щелочении не добавляют кислород или пероксид водорода) и процесса облагораживания, о которых говорилось выше, в главе 4. Понятно поэтому стремление современной технологии к поиску «бесхлорных» схем отбелки — с использованием КЩО, отбелки озоном, пероксидом водорода и оксидами азота. Некоторые успехи этих направлений отмечены в главах 3 и 4, хотя в отношении оксидов азота нужно заметить, что они относятся к экологически вредным веществам.

Из нашего очень краткого обзора можно заключить что в настоящее время экологически наиболее трудная обстановка, в частности в нашей стране, сложилась вокруг сульфитцеллюлозного производства в связи с неудовлетворительным решением вопроса об использовании сульфитных щелоков. Для спасения существующих сульфитных заводов от ликвидации специалистами предлагаются следующие основные решения [2, 6, 18, 21]:

перевод на магниевое основание с регенерацией щелоков;

перевод на совместную систему регенерации щелоков на натриевом основании для заводов, расположенных на одной площадке с сульфатцеллюлозными;

транспортировка избытка лигносульфонатов на натриевом основании для использования на сульфатцеллюлозные заводы, имеющие запас мощности в системах регенерации;

установка энергетических котлов для сжигания щелоков на аммониевом основании.

Осуществление этих мероприятий требует безусловного перевода всех заводов на растворимые основания и установки на всех заводах выпарных станций для получения упаренных лигносульфонатов. Поскольку перечисленные мероприятия требуют очень больших капитальных затрат, практически они окажутся по силам лишь относительно крупным предприятиям. Мелкие же заводы с устаревшей техникой неизбежно ожидают ликвидации или конверсия. Вариантом последней может явиться перевод на производство химической древесной

массы с использованием для обработки щепы растворов сульфита или бисульфита [21].

10.2.2. Новые технологические процессы

В последнее время среди специалистов появилось немало «футурологов», пытающихся предсказать или предвидеть основные технические направления развития технологии целлюлозы, по крайней мере на ближайший период, до 2000 или 2005 года.

Единодушным является мнение, что свою ведущую роль на этот период сохранит сульфатный способ производства целлюлозы, несмотря на экологическое неблагополучие, связанное с выделением в окружающую среду дурнопахнущих метилсернистых соединений. Конкурентоспособным признается натронный способ с добавкой антрахинона, который обеспечивает получение целлюлозы с таким же выходом и такими же свойствами, как при обычном сульфатном способе, но без выделения вредных выбросов.

Сульфитный способ несомненно сохранит за собой право на существование [8, с. 195] и у нас в стране, и в Канаде, и в особенности в среднеевропейских странах, где проблема защиты воздушной среды от вредных выбросов стоит очень остро, например, в Германии. Необходимой предпосылкой, конечно, является решение вопроса о полном использовании лигносульфонатов и регенерации серы и основания из щелоков. Сульфитный способ дает возможность получать легкобелемую целлюлозу с повышенным выходом из древесины, что обеспечивает более низкую себестоимость ее по сравнению с сульфатной. При производстве целлюлозы для химической переработки, в частности вискозной и ацетатной, преимущество сульфитного способа несомненно.

Вполне вероятно, что наряду с обычным сульфитным несколько более широко в ближайшие годы будут использоваться ступенчатые и комбинированные разновидности сульфитных способов [8, с. 198]. Свое место сохраняют, очевидно, бисульфитный и нейтрально-сульфитный способы, конечно, обязательно сопровождаемые регенерацией химикатов из щелоков, будь то магниевое или натриевое основание. Перспективным следует признать способ щелочной моносульфитной варки с добавкой антрахинона, который, несмотря на сложность регенерации щелоков, со временем может стать соперником сульфатного способа [35], будучи свободен от главного недостатка последнего — выделения дурнопахнущих и токсичных соединений. Особенно большой интерес вызывает разновидность этого способа — с добавкой в варочный щелок 15—25% по массе метанола. Этим, так называемым способом ASAM можно перерабатывать древесину любых пород, получая глубоко проваренную целлюлозу, поддающуюся «бесхлорной» отбелке [35]. Многочисленные опыты на полузаводской установке на заводе «Байенфурт» (Германия) дали возможность разработать следующий оптимальный режим варки (в числителе — для ели и сосны, в знаменателе — для бука и березы):

Расход общей щелочи, % NaOH от абсолютно сухой древесины . . .	24/24
В том числе:	
Na ₂ SO ₃	17/17
NaOH	3/3
Na ₂ CO ₃	4/4

Добавка антрахинона, % от абсолютно сухой древесины	0,075—0,1/0,75—0,1
Добавка метанола, % от массы щелока	10/15
Максимальная температура, °С	180/180
Продолжительность подъема температуры, мин	60/60
Продолжительность варки, мин	150—180/120—150
Выход целлюлозы, % от древесины	50—51/51—54
Число Каппа целлюлозы	17—23/10—12
Степень белизны, %	45—46/54—57
Разрывная длина, км	11,4—11,8/8,7—9,8

Давление в котле при варке составляет 1,2—1,4 МПа. Растворенный в щелоке лигнин имеет необычно высокую степень сульфирования (0,8—1 атом серы на мономер) и низкую молекулярную массу. После «бесхлорной» отбелики по схеме КЩО—П—О₃—Щ—П получена белая целлюлоза с белизной около 87% при потерях при отбелке 1,5%.

Что касается новых способов производства целлюлозы, то речь может идти главным образом о кислородно-щелочных и органосольволизных или органосольвентных способах.

Как отмечено в разделе 7.3 главы 7, кислородно-щелочной способ является экологически безвредным и промышленное его осуществление чрезвычайно желательно, но из-за больших практических затруднений (недостаточной селективности процесса, ярко выраженного топахимического его характера) сделать это до сих пор не удалось. Решит ли проблему применение пульсационного варочного аппарата, покажет ближайшее будущее. Во всяком случае больших надежд связывать с этим способом не приходится. Это относится к любым разновидностям кислородно-щелочных способов получения целлюлозы: кислородно-натронному, кислородно-содовому, кислородно-аммониевому (оксиаммонолизу).

Иное дело — кислородно-щелочная делигнификация небеленой целлюлозы, используемая как дополнительная обработка после натронной или сульфатной варки. Этот процесс, конечно, будет быстро развиваться, особенно при получении целлюлозы из древесины лиственных пород. При комбинировании его с натронной варкой в первой ступени и «бесхлорной» отбелкой получается технологическая линия, которую условно можно считать экологически чистой. Число подобных предприятий несомненно будет год от году возрастать.

Значительно перспективнее, чем кислородно-щелочные способы, выглядят разнообразные способы варки с применением органических растворителей, часть из которых испытана в опытно-промышленном масштабе [9].

В 1989 г. на заводе фирмы «Репал» в г. Ньюкасл (Канада) введена в эксплуатацию опытно-промышленная установка, мощностью 33 т целлюлозы в сутки, работающая по методу «Алцелл», при котором варка производится с водно-этанольной смесью концентрацией 50% [11]. Переработке подвергается щепа березы, бука и клена, предварительно подвергнутая пропарке. Максимальная температура варки составляет 205°C, давление 3,5 МПа. По окончании варки в котле производится двухступенчатая промывка целлюлозы — сначала слабым отработанным щелоком, затем — свежим. Целлюлоза подвергается отбелке по схеме Х/Д—Щ—Д до белизны 90%. Из отработанного щелока высаживается лигнин и отгоняется этиловый спирт. Фирма предполагает в течение 3 лет подготовить этот процесс для промышленного использования. В ФРГ разработаны два заслуживающие внимания способа варки с использо-

ванием органических растворителей — «Органоцелл» и «Ацетосольв». Первый из них представляет собой двухступенчатую быструю варку. В первой ступени используется 50%-ный водный раствор метанола, варка ведется при 195°C в течение 15 мин. Во второй ступени щепа доваривается до желаемой степени провара со щелоком, содержащим 35% метанола, 15% NaOH и 0,2% антрахинона от массы древесины, при 175°C в течение 40 мин. Из древесины хвойных пород получается целлюлоза с числом Каппа 32, лиственных — с числом Каппа 14, в обоих случаях легкобелимая и по свойствам близкая к сульфитной. Способ «Ацетосольв» представляет собой варку с 93%-ной уксусной кислотой с добавкой 0,1—0,2% HCl в качестве катализатора [33].

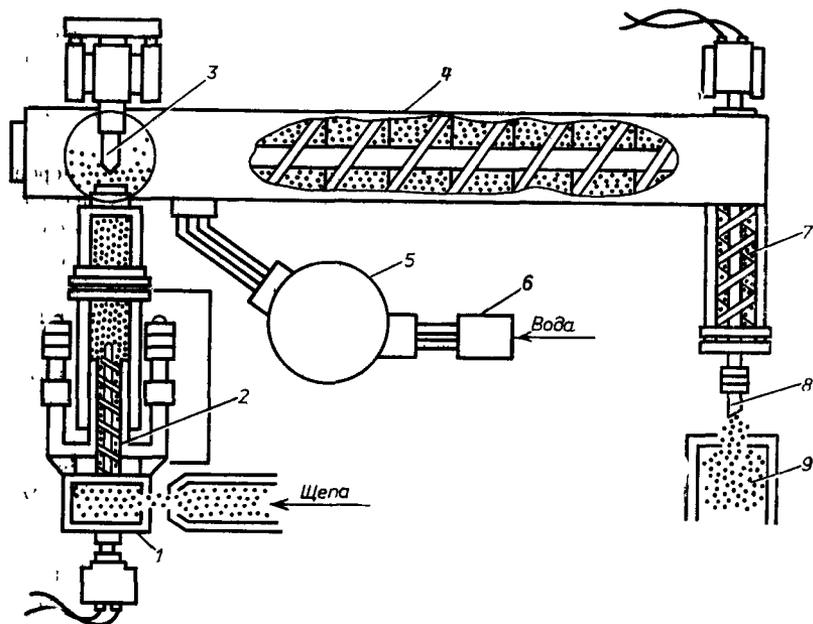


Рис. 238. Схема установки для получения химической древесной массы взрывным методом:

1 — загрузочная воронка; 2 — винтовой питатель; 3 — конический шпиндельный клапан; 4 — варочный аппарат (реактор); 5 — паровой котел; 6 — водоподготовка; 7 — разгрузочный (взрывной) клапан; 8 — разгрузочный (взрывной) клапан; 9 — приемник для массы

Варка проводится при температуре 110°C и атмосферном давлении в течение 2—3 ч. Уксусная кислота регенерируется путем отгонки из отработанного щелока. В качестве варочного аппарата предлагается использовать непрерывно действующий «карусельный» экстрактор. Целлюлоза получается глубоко проваренной и по физико-механическим свойствам близкая к сульфатной.

Можно полагать, что в XXI веке в ряде стран будут работать целлюлозные заводы, осуществляющие варку с органическими растворителями.

В самое последнее время появились сообщения о новых возможностях получения технической целлюлозы из древесины. Первое из них связано с возник-

шованием или точнее, со вторичным открытием взрывного способа получения древесной массы. Еще до второй мировой войны Мэсон запатентовал в Канаде и США способ получения древесной массы методом парового взрыва, эта масса получила название «мэсонит». Ныне этот способ возрожден в улучшенном аппаратурном оформлении в патентах канадских фирм, занимающихся получением взрывным способом химической древесной массы из осины [25]. Щепка предварительно пропитывается раствором сульфата натрия (4—8% Na_2SO_3 от массы древесины), а затем обрабатывается в специальном реакторе (рис. 238) водяным паром при температуре 230°C и при давлении 3,3 МПа в течение 12 с, после чего еще в течение 90 с выдерживается перед выстрелом. Полученная масса подвергается двухступенчатому размолу в рафинерах. Выход массы составляет 89—92% от абсолютно сухой древесины; механическая прочность ее выше, чем обычной химико-механической массы. Есть указания [26], что взрывная масса с выходом 90%, полученная из древесины лиственных пород, представляет собой прекрасную альтернативу обычной химико-термомеханической массе, приближаясь по физико-механическим свойствам к целлюлозе нормального выхода.

Фирма «Тигни» предлагает получать из древесины лиственных пород не химическую древесную массу, а целлюлозу для химической переработки на вискозу. Подробности относительно предварительной химической обработки, как и режима паровой обработки, не сообщаются, но указывается, что после взрыва из реактора получается техническая целлюлоза с выходом 43—48% из осиночной древесины, содержащая до 98% альфа-целлюлозы. Несмотря на рекламный характер, это сообщение заслуживает внимания.

Второе интересное направление в разработке новых методов делигнификации представляют собой биологические, или энзимные, способы. Давно известно, что некоторые грибы, в частности грибы белой гнили, способны разрушать древесный лигнин, не затрагивая целлюлозу. В последние годы в Швеции, Финляндии, Японии активно ведутся работы, направленные на изучение и отбор штаммов этих грибов с целью практического их использования для делигнификации древесины и технической целлюлозы. Эрикссон и Юнсруд [27] методами классической генетики выделили штаммы грибов белой гнили с высокой способностью разлагать лигнин и скрестили их с естественными штаммами. С помощью полученных мутантов за 2—3 нед удалось удалить из древесины березы 20—28% лигнина, из древесины ели и сосны — за 4 нед 6—10% лигнина. В японском Институте промышленных исследований [36] были изучены 48 видов белой гнили. Оказалось, что наибольшей активностью обладает грибок *Coriolus hirsutus*, который способен обесцвечивать лигносульфонаты. При pH 4 и температуре 33—36°C, в присутствии питательного раствора, содержащего глюкозу и фосфат аммония, грибок за 10 сут разлагал 29% лигнина тополя и 22% лигнина бамбука. За 2 мес. воздействия разрушалось 63% лигнина тополя и 80% лигнина багассы.

Конечно, трудно рассчитывать на то, что в ближайшие годы будут найдены методы ускорения деятельности грибов, которые позволяют надеяться на возможность получения технической целлюлозы из древесины или других растительных материалов микробиологическим путем. Но вполне возможно использовать эти методы для частичной делигнификации щепы при ее хранении на складах. Кроме того, биологический способ делигнификации можно использо-

вать для обработки целлюлозы при отбелке. В «Кескус лабораторно» в Хельсинки [23] с помощью грибов красно-белой гнили производили enzymную обработку небеленой сульфатной целлюлозы в виде жидкой массы концентрацией 2,5%. Обработка велась в течение 24 ч при температуре 45°C и рН 4,5—5. При этом число Каппа целлюлозы уменьшалось в 2 раза. После отбелки по схеме Х/Д—Щ—Д—Щ—Д достигалась белизна 89—90% при сокращении расхода активного хлора на 1% от массы целлюлозы.

В нашей стране исследования методов биологической делигнификации древесины и целлюлозы с 1990 г. проводятся в отраслевой лаборатории ЛТА им. С. М. Кирова под руководством профессора Г. А. Пазухиной.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ И РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глейзер И. Ш., Куклев Ю. И. Повышение эффективности энерготехнологического оборудования целлюлозно-бумажного производства. — М.: Лесная промышленность, 1990. — 208 с.
2. Иоффе Л. О. Перспективы производства целлюлозы//Бумажная промышленность. — 1986. — Т. 61. — № 2. — С. 14—17.
3. Максимов В. Ф., Вольф И. В. Очистка и регенерация промышленных выбросов. — М.: Лесная промышленность, 1989. — 416 с.
4. Непенин Ю. Н. Варка сульфитной целлюлозы с кислотой на натриевом основании при совместной регенерации сульфитных и сульфатных щелоков//Новая техника в производстве сульфитной целлюлозы: Сб. — Л.: ВНТО, 1956. — С. 65—89.
5. Непенин Н. Н. Технология целлюлозы: В 3-х т. — 2-е изд., перераб. Т. 1: Производство сульфитной целлюлозы. — М.: Лесная промышленность, 1976. — 624 с.
6. Оки Л. А. Совместная регенерация сульфатных и сульфитных щелоков на натриевом основании//Целлюлоза, бумага и картон: Экспресс-информация. Вып. 1. — М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1990. — С. 2—21.
7. Пазухина Г. А. Безотходная технология в целлюлозно-бумажном производстве. — Л.: ЛТА им. С. М. Кирова, 1989. — 56 с.
8. Пазухина Г. А. Ступенчатые методы производства целлюлозы. — М.: Лесная промышленность, 1990. — 216 с.
9. Поздняков Г. И., Иоффе И. И., Вишневская С. С. Сольволизная варка — технология будущего//Бумажная промышленность. — 1987. — Т. 62. — № 6. — С. 18—19.
10. Пономарев О. И., Шапиро В. О., Ляпина Ф. Д. Научно-технический прогресс в целлюлозно-бумажной промышленности за рубежом//Целлюлоза, бумага и картон: Обзорная информация. Вып. 3. — М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1988. — 40 с.
11. Пономарев О. И., Шапиро В. О., Ляпина Ф. Д. Научно-технический прогресс в целлюлозно-бумажной промышленности за рубежом//Целлюлоза, бумага и картон: Обзорная информация. Вып. 9. — М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1989. — 48 с.
12. Пономарев О. И., Ляпина Ф. Д., Шапиро В. О. Современное состояние целлюлозно-бумажного производства в ведущих странах мира//Целлюлоза, бумага и картон: Обзорная информация. Вып. 14. — М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1989. — 48 с.
13. Производство волокнистых полуфабрикатов из лиственной древесины/А. И. Бобров, М. Г. Мутовина, Т. А. Бондарева, В. К. Малышкина. — М.: Лесная промышленность, 1984. — 248 с.
14. Сапотницкий С. А. Совершенствование технологии сульфитных щелоков. — Л.: 1990. — 56 с.
15. Солодущин М. М., Овчинников М. М. Водный транспорт хлыстов. — М.: Лесная промышленность, 1986. — 144 с.

16. Соломко В. С. Состояние и перспективы развития целлюлозно-бумажной промышленности. — М.: Лесная промышленность, 1977. — 336 с.
17. Хачатурова Л. Р., Новик Е. Р. Локальная очистка газовых выбросов в ЦБП за рубежом//Целлюлоза, бумага и картон: Обзорная информация. Вып. 15—16. — М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1989. — 48 с.
18. Чебурица Л. Л. Работа предприятий целлюлозно-бумажной промышленности СССР в 1985—1988 гг.//Целлюлоза, бумага и картон: Экспресс-информация. Вып. 5. — М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1990. — С. 6—10.
19. Чекунин В. Н. Современные тенденции развития и совершенствования производства целлюлозы//Целлюлоза, бумага и картон: Экспресс-информация (Зарубежный опыт). Вып. 7. — М.: ВНИПИЭИЛеспром 1989. — 38 с.
20. Чекунин В. Н. Основные тенденции развития целлюлозно-бумажной промышленности Японии//Целлюлоза, бумага и картон: Обзорная информация. Вып. 13. — М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1989. — 48 с.
21. Шамко В. Е. Состояние и перспективы развития сульфитных процессов//Целлюлоза, бумага и картон: Обзорная информация. Вып. 1. — М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1988. — 52 с.
22. Шамко В. Е. Полуфабрикаты высокого выхода. — М.: Лесная промышленность, 1989. — 318 с.
23. Application of enzymes in bleaching//L. Viikari, M. Ranua, A. Kantelinen, M. Linko, T. Sundkvist//4-th Intern. Symposium of Wood and Pulp Chemistry. — Paris, April 27—30: 1987. — Vol. 1. — P. 151—154.
24. Bernhard R., Martenson J. Plasma gasification of kraft thick liquor//Pulp and Paper Canada. — 1986. — V. 87. — № 10. — P. 64—65.
25. Chaudhuri P. B. Explosion pulping — exploratory trials//Tappi Journal — 1989. — V. 72. — № 12. — P. 196—199.
26. Explosion pulping of aspen//B. Kokta, A. Ahmed, Huai—Yu Zhan, M. Barbe//Paperi ja Puu. — 1989. — V. 71. — № 9. — P. 1044—1055.
27. Eriksson K. E., Johnsrud C. Biological pulping//Symposium of Wood and Pulp Chemistry/Vancouver, August 26—30, 1985. — Technical Papers. — P. 101—103.
28. Gerhardt U. Optimized prebleaching of an oxygen—bleached softwood kraft pulp in a short bleaching sequence//Paperi ja Puu. — 1988. — V. 70. — № 3. — P. 253—263.
29. Kohl A. L., Newcomb J. C. Effect of pressure on smeltwater explosion//Tappi Journal. — 1986. — V. 69. — № 9. — P. 82—85.
30. Kovasin Kari. Sunds Defibrator cooking technologies//The 7-th Sunds Defibrator Technical Seminar — Pori (Finland), September 1990. — Stockholm: 1990. — P. 1—16.
31. Nonchlorine bleaching of chemical pulp (Abstract)//Environmental Conference Proceedings. — Portland (Oregon), 1987.
32. Noréus Sture. The closed cycle mill concept — a reality at the turn of the century?//The 7-th Sunds Defibrator Technical Seminar — Pori (Finland), September 1990. — Stockholm: 1990. — P. 1—16.
33. Schadstofffreie Erzeugung von gebleichtem Zellstoff: Lignin und Hemicellulosen nach dem Acetosolv—Verfahren//H. H. Nimz, A. Berg, C. Granzow, R. Casten//Holz—Zentralblatt. — 1988. — Bd. 38. — № 95/96. — S. 1360—1361.
34. Some new insights into origins of dioxins formed during chemical pulp bleaching//R. H. Voss, C. E. Luthe, B. I. Fleming, R. M. Berry, L. H. Allen//Pulp and Paper Canada. — 1988. — V. 89. — № 12. — P. 151—161.
35. The ASAM—process — competitor to kraft pulping?//R. Patt, H.—L. Schubert, O. Kordsachia, E. Oltman, W. Ridder//The 7-th Sunds Defibrator Technical Seminar — Pori (Finland), September 1990. — Stockholm: 1990. — P. 1—17.
36. Yoshihara Karutoshi, Akamatsu Isao, Kamishima Hiroshi. Выбор грибов белой гнили, обладающих значительной делигнифицирующей способностью (яп.)//Камипа гикэси (яп.). — 1985. — V. 39. — N-7. — P. 681—690.
37. Wayne K. New pollution control phase means more than just dioxin prevention//Pulp and Paper Journal. — 1988. — V. 41. — № 9. — P. 18—21.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Активизация целлюлозы 253, 564
- Альфа-пинеи 398
- Альфа-трава 508
- Альфа-целлюлозы содержание 247, 251, 262, 267, 270
- Антрахинон 509, 542

- Багасса 509
- Баланс отбелки материальный 380
- Баланс очистного отдела материальный 81
- Баланс сушки материальный 136
 - тепловой 137
- Бамбук 519, 520
- Бассейны массные 67
 - горизонтальные 68, 69
 - вертикальные 70, 72
- Башня вытеснения 369, 371
- Башня диффузии 350, 351, 352
- Башни отбельные 192, 293, 295, 336
- Башни облагораживания 299, 301
- Белизна целлюлозы 188, 261, 326, 335
- Бета-ситостерин 416
- Биохимическая переработка щелоков 276, 566
- Ботва картофельная 517, 524
- Брак сухой 174, 176
- Буферность растворов гипохлорита 182, 219

- Вакуум машина 151
- Варка азотнокислая 471, 474, 476
 - водно-метанольная 494
 - водно-этанольная 494
 - гидротропная 490
 - кислородно-органо-растворительная 505
 - с диметилсульфидом 500
 - с этиленгликолем 494, 496, 497
- Варка инъекционная 481
 - одноступенчатая 481
 - двухступенчатая 484
- Варочные котлы 441
 - шаровые 441
 - штуцерные 441
- Варочные установки 447
 - типа Пандия 447
 - типа Цельдекор-Камюр 448

Вентиляционная установка 195
Вещества нейтральные 409, 416
Вещества редуцирующие 555
— окрашивающие 189, 190
Влага химически связанная 120
— адсорбированная 120
— осмотически связанная 120
Влажность воздушно-сухая 122, 301, 380
Водоросли морские 517
— озерные 517
Воды сточные 378, 387, 567
Волокно мелкое 89, 362, 425, 529
Восстановители 214
Выбросы газопылевые 566, 567
Вязкость целлюлозы 242, 263, 268, 270, 349, 409, 416
Вязкость щелоков 459

Газогенератор 167
Гемицеллюлозы 220
Гидравлический пресс 172
Гидроразбиватель 176
Гистерезис сушки 122

Делигнификация предварительная 320
Делигнификация углубленная 191, 563
Диализ 271
Диметилдисульфид 398
Диметилсульфид 398
Диоксины 568
Дрожжи кормовые 555

Закон Дальтона 126
Загрязненность стоков 204, 568
Зола силикатная 439, 460
Зольность целлюлозы 243, 270, 351, 356, 459

Избирательность делигнификации 483
Известь хлорная 288, 402
Ингибиторы 214
Индекс удаления костры 28
Ионообмен 275
Испарительная способность 143

Камфара 403
Канифоль талловая 414
Катализаторы 497, 498
Кинетика варки соломы 440
— отбелки 244
— сушки 124, 130

Кисловка массы 243
Кислород 185, 186
Кислородно-щелочная обработка 193
— отбелка 210, 217
Кислоты жирные 406, 414
— смоляные 273, 416
Кислоты минеральные 243
— азотная 471
— сернистая 243
— сульфаминовая 203
Кислоты органические 273, 498
— масляная 499
— монохлоруксусная 499
— муравьиная 273, 499
— перуксусная 499
— уксусная 499
Колонки поглотительные 294, 304
Костра льняная 517
Корень солодковый 522
Крапива 518, 524
Креолин 418

Лен-долгунец 516
— кудряш 516
Лоза виноградная 521
Лузга подсолнечная 516

Магния соли 214, 324
Масло ализариновое 415
Масло талловое дистиллированное 415
— сырое 406
Масса сучковая 90
Машина сушильная 99
Медное число 256
Мездра 511
Мельницы 544
— типа вертифайнер 546
— типа гидрофайнер 546
— типа Спрут-Вальдрона 545
— типа Сутерленда 544
— типа хемифайнер 546
Мельницы горячего размола 13
— дисковая 93
— молотковая 91
— однодисковая 14
— рафинеры 14
— типа Брэкертрэп 13, 544
— фибриллизатор 15
Метанол 403

Метилмеркаптан 398
Механизм сушки 122, 128
Механическая прочность целлюлозы 131, 371, 503, 513, 536
Мыло сульфатное 404

Набухание объемное 265
Насос массный типа МС 73
Непровар 6

Обескремнивание щелока 460, 461
Облагораживание целлюлозы 195
— горячее 195, 252, 272
— кислородно-щелочное 260
— холодное 195, 251, 263
— холодно-горячее 270

Общий расход хлора 379, 380

Одубина 518

Одорант 404

Окислители 492, 505

Оксиаммонолиз 487

Оксиды азота 187, 339, 567

Окислительно-восстановительный потенциал 183, 222, 342

Ороговение 133

Осадки минерально-смоляные 373

Основание 556

— аммониевое 374, 556

— магниевое 326, 345, 556

— натриевое 326, 556

Осока 518

Отбелка в газовой фазе 237, 240, 244

— оптическая 191

Отбелка полуцеллюлозы 551

Оценка пригодности сырья 523

Парацимол 396

Пек талловый 416

Первораты 187

Пероксидный ион 185, 233

Персульфаты 187

Питатели массные 308

— винтовой 309

— ротационные 309

Плотность папки 135

Поверхностно-активные вещества 260, 352

Подсолнечник 516

Полумасса соломенная 552

Полуцеллюлоза 465, 527

— физико-механические свойства 528, 529, 536, 539

— химические свойства 536, 539

- Полуцеллюлоза древесная 501
 - бисульфатная 529, 534
 - нейтрально-сульфатная 533
 - с земным щелоком 540
 - содово-натронная 540
 - сульфитная 529, 537
 - холодно-натронная 538
 - щелочная 529, 532
- Полуцеллюлоза соломенная 531
 - тростниковая 553
- Предгидролиз водный 355
 - воднопаровой 355, 444
 - кислотный 355, 444
- Предельно-допустимая концентрация 204, 566
- Пресспат 90
- Прессы мокрые 109
 - винтовой типа Андерсена 17
 - гидравлический 172
 - двухбарабанный 454
 - жидкостного давления 454
 - отсасывающие 110
 - пресс-фильтры 67, 312
 - пресс-фильтры промывные 563
 - типа Вента 11
 - типа Давенпорта 451
- Проблемы экологические 504, 525, 565
- Промывка полуцеллюлозы 548

- Радикалы окислители 213, 483
- Разрыватель одновальный 465, 466
- Расчет воздушной сушки 161
- Расчет сушильной части пресспата 146
- Реагенты отбеливающие 178, 187
 - гипохлориты 181, 182
 - диоксид хлора 183, 186, 239
 - кислород 185
 - озон 187
 - оксиды азота 187, 339, 567
 - пероксид водорода 185
 - перуксусная кислота 187, 241
 - трихлоризоциануровая кислота 187
 - хлорат натрия 187, 240
 - хлорит натрия 186, 240
- Реакционная способность 248, 352
- Реверсия белизны 190
- Рогоз 517, 524

- Саморазложение гипохлоритов 183
- Саморезка ротационная 170, 171

- Сгустители 59
 - бесшаберные 59
 - двухбарабанные 61, 312
 - шаберные 60
- Сепараторы сухие 11
 - мокрые 12
- Сечка 427
- Синий светофильтр 188
- Скипидар сульфатный 397
 - очищенный 400, 403
- Скорость витания 164
- Скорость циркуляции воздуха 133
- Смесители массы 304
 - винтовые 307
 - двухвальные 306
 - дисковые 307
 - инжекторные 305
 - одновальные 306
 - радиальные 307
 - статические 307, 308
 - типа Камюр 305
 - типа Пеннсалт 305
- Смолистость общая 8, 261, 270, 355
 - вредная 8, 361
- Смолоотделители 54
 - фротопульпер 57
- Соли гидротропные 490
- Солома 420, 468
 - кукурузная 515
 - маисовая 512, 514
 - пшеничная 524
 - рисовая 512, 524
- Соломорезка 430
- Соломотряс 433
- Сорго сахарное 512, 523, 524
- Сор мелкий 6, 46
- Сорность 7, 454
- Сортирование грубое 6, 17, 454
 - тонкое 33, 454
- Сортировки центробежные 29, 34
 - вибрационные 29, 37
 - давления вертикальные 30, 39
 - отечественные 41
 - типа МС 43
- Спирты нейтральные 497
- Способ варки Алцелл 570
 - АСАМ 569
 - Ацетосольв 571
 - взрывной 572

- ораноцелл 571
- Способы варки целлюлозы:
 - азотнокислый 471, 474
 - бисульфитный 562, 563, 569
 - бисульфит-сульфитный 562
 - гидротропный 490
 - кислородно-щелочной 478
 - нейтрально-сульфитный 466
 - окислительные 502, 505
 - с диметилсульфоксидом 500
 - содово-сульфитный 561
 - с органическими кислотами 499
 - со спиртами и гликолями 493
 - сульфатный 559, 563, 567
 - сульфатно-моноссульфитный 469
 - сульфитный 560, 561, 563, 566
 - хлорно-щелочной 478
- Стабильность белизны 190, 243
- Станок продольно-резательный 170
 - упаковочный 173
- Стебли хлопчатника 514, 515
 - кукурузы 523
 - сои 516
 - табачные 516
- Степень полимеризации 261, 270
- Ступени отбелики 193
 - гипохлоритом 194, 218
 - диоксидом хлора 194, 225
 - кислотка 242
 - кислородно-щелочная отбелика 193, 209, 348
 - монооксидом хлора 239
 - озоном 236
 - окислительное щелочение 208, 209, 339
 - оксидами азота 238
 - пероксидом водорода 194, 231, 234
 - перуксусной кислотой 241
 - трихлоризоциануровой кислотой 242
 - хлорирование 193, 195
 - хлоратом 240
 - хлоритом 240
 - щелочение
- Сульфан 404
- Суперконцентратор 567
- Сучковителы вибрационные 17
 - центробежные 19, 21, 22
- Сушилкы воздушные 132, 151
 - аэрофонтанные 162, 165
 - вертикальные шкафы 153, 165
 - горизонтальные 151, 152, 155

- на воздушной подушке 154, 156
- парофонтанная 169
- типа Американ Продактс 168
- типа Ритца 168
- типа FC 157, 158
- типа Флект 151, 152, 153, 164
- типа Эр-Эндюстри 160
- Сушка конвективная 120, 126
 - контактная 120, 129, 139
- Схемы отбелки 192, 194, 326, 333, 455
 - бесхлорная 568
 - комбинированная 192, 194
 - многоступенчатая 192, 194, 327, 347
 - одноступенчатая 192
 - укороченная 328, 341, 364, 568
- Схемы очистного отдела 75, 77, 78, 80, 90
- Схемы производства полуцеллюлозы 549, 551
- Схемы сортирования целлюлозы 31, 32, 50, 51
- Термообработка щелока 279
- Технико-экономические показатели отбелки и облагораживания 377
 - очистного отдела 88
 - сушильного отдела 176
- Тростник обыкновенный 420, 468
 - сахарный 510
- Тростникорезка 430
- Тутовник 521
- Улавливание волокна 94
- Установки для кислородно-щелочной отбелки 314
 - отечественная 320
 - типа Сапоксаль Камюр 316, 318, 322
 - типа Сунд 315
- Установки для приготовления гипохлорита 285, 286
 - диоксида хлора 289
 - пероксида водорода 292
 - хлорной воды 283
- Установки непрерывного действия Пандия 447, 542
 - типа Цельдекор-Камюр 449
- Физические свойства щелока 457
 - вязкость 458
 - плотность 458
 - теплоемкость 459
 - теплота горения сухого вещества 459
 - элементарный состав 459
- Фильтры барабанные 52
 - высоковакуумные 64
 - давления 66

- непрерывной диффузор типа Камюр 310
- низковакуумные 63
- типа Вако 57, 95
- Фильтры ленточные 563
- Фитостерин 416
- Флюорин 241
- Фракционаторы вилревые 46
 - радикалоны 52
 - типа Аттис 56
 - типа Валвик 55
 - типа фортрап 47
 - центриклинеры 48

- Химические добавки при облагораживании 259
 - при хлорировании 203
- Химические и механические потери при отбелке 220, 251, 254, 261, 346, 378
- Хлор активный 183, 288, 328
- Хлоратор 288
- Хлордиоксины 193
- Хлорфенолы 193, 203, 204

- Цветность 188
- Целлюлоза азотнокислая 476
 - ацетатная 349, 353, 362
 - березовая 361
 - бисульфитная 327
 - буковая 361
 - вязкозная 349, 357, 362
 - высокого выхода 360, 547
 - кислородно-щелочная 481
 - кордная 356, 360
 - лиственная 270
 - натронная 248
 - нейтрально-сульфитная 466
 - полубеленая 325
 - предгидролизная сульфатная 248, 268
 - соломенная 426, 466
 - сульфатная 248, 253, 267, 330
 - сульфитная 248, 254, 328
 - сульфитная для нитрации 354
 - тростниковая 426, 467
 - хлопковая 211, 249
 - хлорно-щелочная 477
 - щелочная 264

- Цилиндры сушильные 140
 - подогревательные 113
- Циклон отпыловочный 433

Цистерна жидкого хлора 283

Цимол 395

Частицы коры 7

— минеральные 7

Число Каппа 209, 235, 324, 339, 341, 536

— перманганатное 334, 347

Чий 517

Щелок белый 260

Щелочение окислительное 208, 209, 339

Щелок для облагораживания 272, 273, 278

Щелочная деструкция полисахаридов 212, 214, 216, 255, 483

Экстрактивные вещества 344, 425

Электродиализ 275

Эспарто 508

Этиленгликоль 494, 497

Эффект очистки 24, 27

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Очистка целлюлозы	6
1.1. Общие принципы очистки целлюлозы	6
1.1.1. Характеристика загрязнений и нежелательных включений в целлюлозной массе	6
1.1.2. Общая схема очистки целлюлозы	10
1.2. Предварительное сепарирование и предварительный размол	11
1.2.1. Устройство сухих и мокрых сепараторов	11
1.2.2. Сепарирование целлюлозы высокого выхода	13
1.3. Грубое сортирование	17
1.3.1. Вибрационные сучколовители	17
1.3.2. Центробежные сучколовители	18
1.3.3. Другие типы сучколовителей	22
1.4. Тонкое сортирование	23
1.4.1. Основы теории сортирования целлюлозы	23
1.4.2. Классификация сортировок и схемы сортирования	28
1.4.3. Центробежные сортировки	34
1.4.4. Вибрационные сортировки	37
1.4.5. Вертикальные напорные сортировки	38
1.4.6. Сортировки типа МС	43
1.5. Удаление минеральных загрязнений и «точечного» сора	46
1.5.1. Фортрапы и центриклинеры	46
1.5.2. Центриклинерные установки и радиклоны	50
1.6. Обессмоливание и фракционирование целлюлозы	54
1.6.1. Типы смолоотделителей и фракционаторов	54
1.6.2. Схемы фракционирования и использование мелкого волокна	55
1.6.3. Обессмоливание целлюлозы с помощью фротапультперов	57
1.7. Сгущение целлюлозной массы	59
1.7.1. Сгустители	59
1.7.2. Сгущение на барабанных фильтрах	62
1.7.3. Другие аппараты для сгущения и обезвоживания целлюлозы	66
1.8. Устройство очистных отделов	67
1.8.1. Вспомогательное оборудование очистных отделов	67
1.8.2. Примерные технологические схемы очистных отделов	73
1.8.3. Баланс воды и волокна очистного отдела	81
1.8.4. Производственно-технические показатели очистного отдела	88
1.8.5. Производственный контроль и обслуживание в очистном отделе	89
1.9. Переработка отходов очистного отдела	90
1.9.1. Размол сучков	90
1.9.2. Переработка отходов сортирования	93
1.9.3. Улавливание волокна из избыточных вод очистного отдела	94
1.9.4. Общая схема переработки отходов	96

Список использованной и рекомендуемой литературы	98
Глава 2. Обезвоживание и сушка целлюлозы	99
2.1. Обезвоживание целлюлозы на мокрой части пресспата	99
2.1.1. Подача целлюлозной массы на сетку пресспата	99
2.1.2. Сеточный стол пресспата	101
2.1.3. Прессовая часть пресспата	108
2.1.4. Производительность мокрой части пресспата	114
2.1.5. Привод мокрой части пресспата и расход энергии	119
2.2. Теория сушки целлюлозы	120
2.2.1. Состояние влаги в целлюлозной папке	120
2.2.2. Кинетика и механизм сушки целлюлозы	122
2.2.3. Влияние основных факторов на скорость сушки и качество целлюлозы	130
2.2.4. Материальный и тепловой балансы процесса сушки	136
2.3. Сушка целлюлозы на сушильных цилиндрах	139
2.3.1. Устройство открытой сушильной части	139
2.3.2. Подача пара и отвод конденсата	141
2.3.3. Производительность сушильной части	142
2.3.4. Вентиляция сушильной части	144
2.3.5. Расчет сушильной части пресспата и расход пара	146
2.3.6. Сушка целлюлозы на цилиндрах под вакуумом	150
2.4. Сушка целлюлозы в воздушных сушилках	151
2.4.1. Горизонтальный и вертикальный сушильные шкафы первых типов	151
2.4.2. Горизонтальные сушилки с воздухопорным движением полотна	154
2.4.3. Расчет воздушной сушки	161
2.4.4. Аэрофонтанные сушилки для целлюлозы	162
2.5. Резка и упаковка целлюлозы	170
2.5.1. Резка целлюлозы на листы и рулоны	170
2.5.2. Упаковка целлюлозы	172
2.6. Устройство сушильных отделов	173
2.6.1. Производственный контроль и организация труда в сушильном отделе	173
2.6.2. Брак на сушильной машине и его переработка	174
2.6.3. Техничко-экономические показатели работы сушильного отдела	176
Список использованной и рекомендуемой литературы	177
Глава 3. Теория отбелки и облагораживания целлюлозы	178
3.1. Отбеливающие реагенты	178
3.1.1. Хлор и его свойства	178
3.1.2. Гипохлориты	181
3.1.3. Дюоксид хлора	183
3.1.4. Пероксид водорода	185
3.1.5. Кислород	185
3.1.6. Прочие отбеливающие реагенты	186
3.2. Задача отбелки и общая схема процесса отбелки	187
3.2.1. Цель и задачи отбелки	187
3.2.2. Общая схема процесса отбелки	192
3.3. Теория процессов отбелки целлюлозы	195

3.3.1. Хлорирование целлюлозы	195
3.3.2. Щелочная обработка целлюлозы после хлорирования	204
3.3.3. Кислородно-щелочная отбелка	209
3.3.4. Гипохлоритная отбелка	218
3.3.5. Отбелка целлюлозы диоксидом хлора	225
3.3.6. Отбелка целлюлозы пероксидом водорода	236
3.3.7. Отбелка целлюлозы озоном, оксидами азота и другими реагентами	236
3.3.8. Кисловка массы	242
3.3.9. Кинетика процессов отбелки	244
3.4. Теория процессов облагораживания целлюлозы	247
3.4.1. Задачи облагораживания и свойства облагороженных целлюлоз	247
3.4.2. Способы облагораживания целлюлозы	250
3.4.3. Горячее щелочное облагораживание	252
3.4.4. Кислородно-щелочное облагораживание	260
3.4.5. Холодное щелочное облагораживание	263
3.4.6. Использование отработанных щелоков от облагораживания	272
Список использованной и рекомендуемой литературы	279
Глава 4. Техника отбелки и облагораживания	283
4.1. Приготовление отбельных растворов	283
4.1.1. Хранение жидкого хлора и приготовление хлорной воды	283
4.1.2. Приготовление гипохлоритных растворов	285
4.1.3. Разводка хлорной извести	288
4.1.4. Получение диоксида хлора	289
4.1.5. Приготовление растворов пероксида и щелочи	292
4.2. Аппаратура для отбелки и облагораживания целлюлозы	293
4.2.1. Отбельные башни	293
4.2.2. Вспомогательное оборудование отбельных установок	304
4.2.3. Установки для кислородно-щелочной отбелки	314
4.3. Технологические схемы и режимы отбелки и облагораживания целлюлозы различных видов	321
4.3.1. Получение полубеленой целлюлозы	324
4.3.2. Отбелка сульфитной и бисульфитной целлюлозы для бумажного производства	326
4.3.3. Отбелка сульфатной целлюлозы для бумажного производства	330
4.3.4. Отбелка лиственной целлюлозы для бумажного производства	343
4.3.5. Отбелка и облагораживание хвойной целлюлозы для химической переработки	349
4.3.6. Отбелка и облагораживание лиственной целлюлозы для химической переработки	361
4.4. Современные тенденции в технике отбелки целлюлозы	364
4.4.1. Короткие схемы отбелки	364
4.4.2. Отбелка вытеснением или динамическая отбелка	368
4.4.3. Отбелка в газовой фазе	374
4.5. Производственно-технические и технико-экономические показатели процессов отбелки и облагораживания	377
4.5.1. Химические потери и выход беленой целлюлозы	377
4.5.2. Расход отбеливающих реагентов	379
4.5.3. Материальный баланс процесса отбелки	380

4.5.4. Расход пара, воды и электроэнергии	387
4.6. Устройство отбельных отделов	388
4.6.1. Сортирование и сгущение беленой целлюлозы	388
4.6.2. Производственный контроль и обслуживание в отбельном отделе	390
Список использованной и рекомендуемой литературы	391
Глава 5. Побочные продукты сульфит- и сульфатцеллюлозного производства	394
5.1. Утилизация продуктов сдувок	394
5.1.1. Использование «сульфитного масла» (цимола)	394
5.1.2. Очистка сульфатного скипидара	397
5.1.3. Получение метанола и сульфана	403
5.2. Переработка сульфатного мыла и таллового масла	404
5.2.1. Выход и состав сульфатного мыла	404
5.2.2. Получение сырого таллового масла	406
5.2.3. Облагораживание таллового масла	410
5.2.4. Продукты, получаемые из сульфатного мыла и таллового масла	415
5.2.5. Получение фитостерина	416
Список использованной и рекомендуемой литературы	418
Глава 6. Производство целлюлозы из соломы и тростника	420
6.1. Характеристика соломы и тростника как сырья для целлюлозного производства	420
6.1.1. Анатомическое строение и химический состав соломы и тростника	420
6.1.2. Свойства соломенной и тростниковой целлюлозы и область ее применения	425
6.2. Подготовка сечки	427
6.2.1. Заготовка и транспорт соломы и тростника	427
6.2.2. Хранение соломы и тростника на складе	429
6.2.3. Резка и сухая очистка сечки	430
6.2.4. Мокрая очистка сечки	435
6.3. Щелочная варка и промывка целлюлозы	437
6.3.1. Особенности щелочной варки соломы и тростника	437
6.3.2. Техника периодической варки соломы и тростника	441
6.3.3. Варка соломы и тростника с предварительным гидролизом	444
6.3.4. Техника непрерывной варки соломы и тростника	445
6.3.5. Промывка соломенной и тростниковой целлюлозы	450
6.4. Очистка и отбелька соломенной и тростниковой целлюлозы	454
6.4.1. Грубое и тонкое сортирование	454
6.4.2. Отбелька и облагораживание соломенной и тростниковой целлюлозы	456
6.5. Регенерация сульфатных и натронных щелоков от варки соломы и тростника	457
6.5.1. Физические свойства и химический состав щелоков	457
6.5.2. Обескремнивание черного щелока	460
6.5.3. Выпарка и сжигание черных щелоков	461
6.5.4. Каустизация щелоков и степень регенерации щелочи	463
6.6. Получение целлюлозы из соломы и тростника по сульфитным способам варки	465

6.6.1. Сульфитная и бисульфитная варка соломы и тростника	468
6.6.2. Получение нейтрально-сульфитной целлюлозы из соломы и тростника	466
Список использованной и рекомендуемой литературы	470
Глава 7. Прочие способы получения целлюлозы	471
7.1. Азотнокислый способ варки	471
7.1.1. Общая характеристика азотнокислой варки	471
7.1.2. Перспективы азотнокислого способа	475
7.2. Хлорно-щелочной способ	477
7.2.1. Разновидности хлорно-щелочного способа получения целлюлозы	477
7.2.2. Получение хлорно-щелочной целлюлозы по методу Цельдекор-Помилио	479
7.3. Кислородно-щелочные способы получения целлюлозы	481
7.3.1. Кислородно-щелочная варка	481
7.3.2. Двухступенчатый процесс	484
7.3.3. Оксаммонолиз и пульсационный методы варки	487
7.4. Органосольволизные способы получения целлюлозы	490
7.4.1. Гидротропный способ	490
7.4.2. Варка со спиртами и гликолями	493
7.4.3. Варка с органическими кислотами	498
7.4.4. Варка с диметилсульфоксидом	500
7.5. Малоисследованные окислительные способы	502
7.5.1. Применение кислородных соединений хлора	502
7.5.2. Применение экологически чистых окислительных реагентов	504
Список используемой и рекомендуемой литературы	506
Глава 8 Другие виды растительного сырья для получения целлюлозы	508
8.1. Однолетние растения	508
8.1.1. Африканские травы альфа и эспарто	508
8.1.2. Багасса	509
8.1.3. Рисовая и мансовая солома	512
8.1.4. Стебли хлопчатника, кукурузы, подсолнечника и табака	514
8.1.5. Другие виды культурных и диких однолетних растений	516
8.2. Особые виды древесного и древесного сырья	518
8.2.1. Одубина	518
8.2.2. Бамбук	519
8.2.3. Тутовник, виноградная лоза и другие древесные материалы	521
8.3. Оценка практических возможностей использования различных видов сырья	523
8.3.1. Оценка пригодности различного растительного сырья	523
8.3.2. Техничко-экономические показатели и экологические факторы	525
Список использованной и рекомендуемой литературы	526
Глава 9. Производство полуцеллюлозы	527
9.1. Характеристика полуцеллюлозы	527
9.1.1. Химические и физико-механические свойства полуцеллюлозы	527
9.1.2. Область применения полуцеллюлозы	530
9.2. Варка древесной полуцеллюлозы	531

9.2.1. Щелочная и <u>нейтрально-сульфитная</u> варка	531
9.2.2. Бисульфитная и сульфитная варка	534
9.2.3. Холодно-натронный способ получения полуцеллюлозы	538
9.2.4. Варка с зеленым щелоком и содово-натронная варка	540
9.3. Размол, очистка и отбелка полуцеллюлозы	542
9.3.1. Размол полуцеллюлозы	542
9.3.2. Аппаратура для размола полуцеллюлозы	544
9.3.3. Схемы промывки, размола и очистки полуцеллюлозы	547
9.3.4. Отбелка полуцеллюлозы	551
9.4. Получение полуцеллюлозы из однолетних растений	552
9.4.1. Производство соломенной полумассы	552
9.4.2. Получение полуцеллюлозы из тростника и багассы	553
9.5. Регенерация щелоков полуцеллюлозного производства	554
9.5.1. Особенности регенерации сульфатных полуцеллюлозных щелоков	554
9.5.2. Использование бисульфитных и сульфитных полуцеллюлозных щелоков	555
Список использованной и рекомендуемо литературы	556
Глава 10. Заключительный обзор	558
10.1. Развитие целлюлозного производства в 1975—1989 гг.	558
10.1.1. Краткие статистические сведения	558
10.1.2. Научно-технический прогресс в целлюлозном производстве	560
10.2. Перспективы развития технологии целлюлозы	565
10.2.1. Экологические проблемы	565
10.2.2. Новые технологические процессы	569
Список использованной и рекомендуемой литературы	573
Предметный указатель	575

Учебное издание

Непенин Николай Николаевич, Непенин Юрий Николаевич

**ТЕХНОЛОГИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ.
ОЧИСТКА, СУШКА И ОТБЕЛКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ.
ПРОЧИЕ СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Том III

Учебное пособие для вузов

Редактор Д. А. Гиматова
Художник В. И. Воробьев
Художественный редактор К. П. Остроухов
Технический редактор Е. Б. Капралова
Корректоры

ИБ № 2736

Сдано в набор 06.04.94. Подписано в печать 10.07.94. Формат 60×90/16. Бумага типографская № 1.
Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. кр.-отл. 37. Уч. изд. л. 40. Тираж 3000 экз.
Заказ 97.

Средна „Знак По ета“ издателство „Экология“, 101000, Москва, ул. Кирова, 40а.

Геспублика „Карелия“. Сортавальская книжная типография. 186750, г. Сортавала,
ул. Карельская, д. 42.