

Министерство образования Российской Федерации
Архангельский государственный технический университет

**КОМПЛЕКСНАЯ
ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА
ДРЕВЕСИНЫ**

Под ред. проф. И.Н. Ковернинского

*Допущено Министерством образования
Российской Федерации в качестве
учебника для студентов вузов,
обучающихся по специальности
"Технология химической переработки
древесины"*

Архангельск
2002

Авторы: И.Н. Ковернинский, В.И. Комаров, С.И. Третьяков,
Н.И. Богданович, О.М. Соколов, Н.А. Кутакова,
Л.И. Селянина

Рецензенты: кафедра лесохимических производств и БАВ СПбГЛТА;
Г.И. Чижов, д-р техн. наук, проф., зав. кафедрой
технологии бумаги СПбГТУРП

УДК 630*86.002.2(0785.8)
ББК 37.1
К 63

Комплексная химическая переработка древесины: Учебник для вузов / И.Н. Ковернинский, В.И. Комаров, С.И. Третьяков, Н.И. Богданович, О.М. Соколов, Н.А. Кутакова, Л.И. Селянина; Под ред. проф. И.Н. Ковернинского. – Архангельск: Изд-во Арханг. гос. техн. ун-та, 2002. – 347с.

Изложены основы техники и технологии целлюлозно-бумажного, лесохимического и гидролизного производств и производства древесноволокнистых плит, представляющих основные направления развития химической переработки древесины.

Предназначен для студентов вузов, обучающихся по специальности "Технология химической переработки древесины". Может быть полезен аспирантам, научным работникам, инженерам, специализирующимся в области химической технологии древесины, а также работникам смежных областей знаний и отраслей промышленности.

Ил. 87. Табл. 60. Библиогр. 12 назв.

ISBN 5 – 261 – 00054 – 3

© Архангельский государственный
технический университет, 2002

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящий учебник составлен в соответствии с Государственным образовательным стандартом высшего профессионального образования подготовки дипломированного специалиста по направлению 655000 «Химическая технология органических веществ и топлива» для специальности 260300 «Технология химической переработки древесины».

Материал учебника охватывает основные направления химической переработки древесины: целлюлозно-бумажные, лесохимические, гидролизные и микробиологические производства, а также производства древесных пластиков и плит и изложен с учетом современных достижений в технике и технологии. Учебник обеспечит получение студентами необходимого уровня подготовки для последующей практической деятельности в качестве инженеров по всем направлениям химической и химико-механической переработки древесины независимо от специализации.

ВВЕДЕНИЕ

Лес – национальное богатство России. Запасы древесины составляют около 80 млрд м³. Неоценимы водоохранные и почвозащитные, санитарно-гигиенические и эстетические свойства лесов, зеленых зон городов и лесопарков, а также их быстрорастущая рекреационная роль.

Начало использованию древесины для химической переработки положили древнейшие промыслы – углежжение и смолокурение. По мере развития химии и химической технологии древесина стала приобретать все большую значимость в качестве сырья для химической переработки. Одновременно складывалась теоретическая основа современной технологии химической переработки древесины – химия древесины – наука, на базе которой выросли целлюлозно-бумажная, гидролизная и лесохимическая промышленности, представляющие неотъемлемые отрасли народного хозяйства.

Проблема обеспечения все возрастающих объемов производства промышленной продукции технологическим сырьем выгодно выделяет древесное сырье из других природных сырьевых источников органических веществ (угля, нефти, природного газа). Особенностью древесного сырья является его быстрая естественная и непрерывная возобновляемость. Ежегодно за счет процесса фотосинтеза в ценные компоненты древесины превращается огромное количество углерода воздуха, оцениваемое ботаниками средним приростом 1,4 м³ древесины на 1 га лесной площади. Именно эта особенность позволяет иметь постоянную лесосырьевую базу для целлюлозно-бумажной промышленности за счет выращивания леса на специальных плантациях.

Химической переработкой древесины заняты целлюлозно-бумажная, гидролизная и лесохимическая отрасли. Ближким к ним является производство древесноволокнистых плит. Органически объединяемые видом перерабатываемого сырья – древесиной они основаны на различии в поведении ее основных компонентов по отношению к различным физико-химическим воздействиям в определенных условиях.

Крупнейшей отраслью химической переработки древесины является целлюлозно-бумажная промышленность, занимающая первое место по количеству перерабатываемой древесины в год. В настоящее время почти все

виды бумаги и картона вырабатываются из древесной целлюлозы и других древесных волокнистых полуфабрикатов. Древесная целлюлоза служит основным сырьем для производства искусственного ацетатного и вискозного волокон, часть ее используется при изготовлении пластичных масс, бездымного пороха, киноплёнки, лаков и др. Особое внимание уделяется значительному повышению комплексности переработки древесного сырья, повышению выхода целлюлозы и других полуфабрикатов из древесины, существенному расширению использования в качестве технологического сырья для выработки волокнистых полуфабрикатов древесины лиственных пород, технологической щепы из древесных отходов, низкокачественной хвойной древесины, а также максимальной утилизации макулатуры.

Гидролизное производство, являющееся одной из отраслей микробиологической промышленности, получило в Советском Союзе особенно широкое развитие. Оно позволяло перерабатывать низкокачественную древесину и миллионы тонн разнообразных древесных и сельскохозяйственных отходов в важнейший продукт – кормовые белковые дрожжи, а также вырабатывать этиловый спирт, фурфурол, ксилит. Планировалось осуществить мероприятия по ускоренному развитию микробиологической промышленности, призванной обеспечивать сельскохозяйственное производство ценными продуктами микробиологического синтеза. Вследствие низкого выхода целевых продуктов в настоящее время гидролизное производство значительно сократилось.

Лесохимическая промышленность объединяет несколько производств, которые отличаются большим разнообразием выпускаемой продукции. Термическая переработка (пиролиз) древесины дает древесный уголь, метиловый спирт, уксусную кислоту, фенольные смолы, различные органические растворители. В канифольно-скипидарном производстве получают канифоль и скипидар, которые используются в лакокрасочной, парфюмерной и фармацевтической промышленности.

Важное направление в лесохимии – использование живых элементов дерева – возникло на базе переработки практически не используемой древесной зелени. Получаемая из хвои, хлорофилло-каротиновая паста и другие препараты используются в медицине и парфюмерии. С производством витаминной муки из древесной зелени – кормового средства для животноводства – связывают перспективу рациональной утилизации огромного количества веток, хвои и листьев. В настоящее время интенсивно исследуется направление утилизации побочных продуктов и отходов производств химической переработки древесины, что позволит перейти к освоению ма-

лоотходной и безотходной технологии и, следовательно, значительно повысить комплексность переработки древесины, сократить выброс вредных веществ в окружающую среду.

В связи с постоянным ростом цен на нефтехимические продукты и прогнозируемыми трудностями с сырьем древесину все чаще начинают рассматривать как основной источник углеродсодержащего сырья для химического синтеза. Большие затраты на доставку древесины и отсутствие достаточно рентабельных способов ее химической переработки являются пока еще сдерживающими факторами. Решение этих задач в перспективе откроет новое направление в технологии химической переработки – органический синтез на основе органических веществ древесины.

У истоков создания отечественной промышленности и научной школы по химической переработке древесины стояли крупные ученые: чл.-кор. АН СССР Н. И. Никитин, профессора Д. В. Тищенко, С. А. Фотиев, Н. Н. Непенин, В. И. Шарков, С. Н. Иванов, В. М. Никитин, О. К. Гиллер, Л. П. Жеребов, Ю. Н. Непенин, Д. М. Фляте, Н. Я. Солечник, А.М. Чащин и многие другие ученые и инженеры.

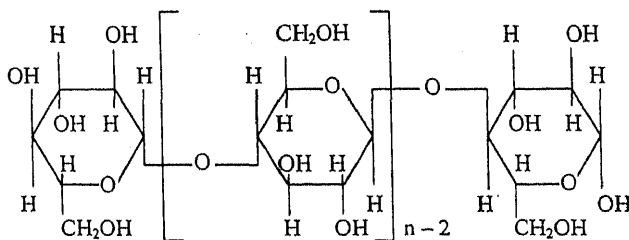
Глава I. ТЕХНОЛОГИЯ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ

1.1. ТЕХНОЛОГИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

1.1.1. Техническая целлюлоза и методы ее производства

Классификация технической целлюлозы и показатели качества.

Природная целлюлоза, или клетчатка, является основным веществом, из которого построены стенки растительных клеток, и поэтому растительное сырье разных видов служит единственным источником производства целлюлозы. Целлюлоза представляет собой природный полисахарид, линейные цепевидные макромолекулы которого построены из элементарных звеньев β -D-глюкопиранозы, соединенных между собой 1, 4- β -гликозидными связями. Эмпирическая формула целлюлозы $(C_6H_{10}O_5)_n$, где n – степень полимеризации (СП):



Каждое элементарное звено целлюлозы, за исключением концевых звеньев, содержит три спиртовые гидроксильные группы. Поэтому формулу целлюлозы часто представляют в виде $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$. На одном конце макромолекулы целлюлозы находится звено, имеющее дополнительный вторичный спиртовой гидроксил у 4-го атома углерода, на другом – звено, имеющее свободный гликозидный (полуацетальный) гидроксил у 1-го атома углерода. Это звено придает целлюлозе восстанавливающие (редуцирующие) свойства.

Степень полимеризации природной древесной целлюлозы находится в пределах 6000...14000, характеризует длину линейных макромолекул

целлюлозы и, следовательно, определяет те свойства целлюлозы, которые зависят от длины целлюлозных цепей. Любой образец целлюлозы состоит из макромолекул различной длины, т. е. является полидисперсным. Поэтому СП обычно представляет усредненную степень полимеризации. СП целлюлозы связана с молекулярной массой M соотношением $СП=M/162$, где 162 – молекулярная масса элементарного звена целлюлозы. В природных волокнах (оболочке клеток) линейные цепевидные макромолекулы целлюлозы водородными и межмолекулярными силами связи объединены в микрофибриллы неопределенной длины, диаметром около 3,5 нм. В каждой микрофибрилле насчитывается большое число (примерно 100...200) целлюлозных цепей, расположенных вдоль оси микрофибриллы. Микрофибриллы, располагаясь по спирали, образуют агрегаты из нескольких микрофибрилл – фибриллы (или пряди) диаметром около 150 нм, из которых построены слои клеточных стенок.

Процесс получения целлюлозы сводится к освобождению ее от лигнина, гемицеллюлоз, смол, жиров и танидов, сопровождающих целлюлозу в растительной ткани, каким-либо способом химической обработки. Поскольку основным веществом, от которого стремятся освободить растительную ткань в результате химической обработки, является лигнин, процесс получения целлюлозы называется делигнификацией соответствующего растительного сырья (древесины, соломы хлебных злаков, тростника и т. п.). Продукт делигнификации называется технической целлюлозой. Техническую целлюлозу получают в процессе варки, под которой понимают обработку древесного или другого растительного сырья раствором химических реагентов при повышенных температуре и давлении по специальному режиму в аппаратах периодического или непрерывного действия. Применяемый раствор химикатов называется варочным раствором.

В зависимости от режима обработки растительного сырья в процессе варки можно получить продукты с различным выходом, определяемым отношением массы полученного полуфабриката к массе исходного растительного сырья. Продукт с выходом от 80 до 60 % массы сырья называется полуцеллюлозой, для которой характерно высокое содержание лигнина (15...20 %). Лигнин межклеточного вещества в полуцеллюлозе в процессе варки растворяется не полностью (часть его остается в полуцеллюлозе); волокна соединены между собой еще настолько прочно, что для их разделения и превращения в волокнистую массу необходимо применять механический размол. Продукт с выходом от 60 до 50 % называется целлюлозой высокого выхода (ЦВВ). ЦВВ разделяется на волокна без механиче-

ского размола с помощью размыва струей воды, но содержит еще значительное количество остаточного лигнина в клеточных стенках. Продукт с выходом от 50 до 40 % называется целлюлозой нормального выхода, которая по степени делигнификации, характеризующей процентное содержание остаточного лигнина в стенках волокон, разделяется на целлюлозу жесткую (3...8 % лигнина), среднежесткую (1,5...3 % лигнина) и мягкую (менее 1,5 % лигнина).

В результате варки растительного сырья получают небеленую целлюлозу, представляющую продукт с относительно низкой белизной, содержащий еще большее число компонентов древесины, сопровождающих целлюлозу. Освобождение от них в процессе продолжения варки связано со значительным разрушением целлюлозы, как следствие, снижением выхода и ухудшением ее свойств. Для получения целлюлозы с высокой белизной – беленой целлюлозы, наиболее освобожденной от лигнина и экстрактивных веществ, техническую целлюлозу подвергают отбелке химическими отбеливающими реагентами. Для более полного удаления гемицеллюлоз целлюлозу подвергают дополнительной щелочной обработке (облагораживанию), получая в результате облагороженную целлюлозу. Облагораживание обычно совмещают с процессом отбелки. Отбелке и облагораживанию подвергают преимущественно мягкую целлюлозу и целлюлозу средней жесткости, предназначенные как для производства бумаги, так и для химической переработки.

Полуцеллюлоза, ЦВВ, небеленая целлюлоза нормального выхода, полубеленая, беленая, и облагороженная целлюлозы являются волокнистыми полуфабрикатами, находящими широкое практическое применение для производства самых разнообразных видов бумаги и картона. На эти цели перерабатывается около 93 % всей вырабатываемой в мире целлюлозы. Остальная часть целлюлозы служит сырьем для химической переработки.

Для характеристики свойств и качества технической целлюлозы, определяющих ее потребительскую ценность, применяют целый ряд различных показателей. Рассмотрим наиболее важные из них.

Содержание лигнина – один из основных показателей, оценивающих пригодность небеленой целлюлозы для выработки определенных видов бумаги и картона. В беленых целлюлозах содержание лигнина обычно не превышает десятых долей процента, поэтому этот показатель для них не определяют.

Содержание пентозанов в сульфитных целлюлозах составляет от 4 до 7 %, а в сульфатных той же степени делигнификации 10...11 %. Наличие пентозанов в целлюлозе способствует повышению ее механической прочности, улучшает проклейку, размалываемость, поэтому более полное сохранение их в целлюлозе для производства бумаги и картона благоприятно сказывается на качестве продукции. В целлюлозе для химической переработки пентозаны — нежелательная примесь.

Содержание смолы в сульфитной хвойной целлюлозе высокое и достигает 1...1,5 %, так как сульфитная варочная кислота не растворяет смолистых веществ древесины. Щелочные варочные растворы растворяют смолы, поэтому их содержание в целлюлозе щелочных варок невелико и составляет 0,2...0,3 %. Высокое содержание смолы в целлюлозе, особенно так называемой «вредной смолы», создает затруднения в бумажном производстве вследствие липких смолистых отложений на оборудовании.

Медное число характеризует степень деструкции целлюлозы в процессах варки, отбелики и облагораживания. На конце каждой целлюлозной молекулы имеется альдегидная группа, способная восстанавливать соли окисной меди до закиси меди, и чем больше деструктирована целлюлоза, тем больше меди может восстановить 100 г целлюлозы в пересчете на абсолютно сухую массу. Закись меди пересчитывают в металлическую медь и выражают в граммах. Для мягких целлюлоз медное число выше, чем для жестких. Целлюлоза щелочных варок имеет низкое медное число — около 1,0, сульфитная — 1,5...2,5. Отбелика и облагораживание значительно понижают медное число.

Степень полимеризации и определяется измерением вязкости растворов целлюлозы вискозиметрическим методом. Техническая целлюлоза неоднородна и представляет собой смесь высокомолекулярных фракций с различной СП. Характеризуя усредненную длину целлюлозных цепей, для технических целлюлоз СП находится в пределах 4000...5500.

Механические прочностные свойства целлюлозы испытывают после размола ее до степени помола 60 °ШР. Наиболее часто определяют сопротивление разрыву, излому, продавливанию и раздиранию. В зависимости от вида сырья, способа получения, режима обработки и других факторов перечисленные показатели могут колебаться в очень широких пределах.

Бумагообразующие свойства — это совокупность свойств, обуславливающих достижение требуемого качества изготавливаемой бумаги и характеризующихся рядом разнообразных показателей,

например поведением волокнистого материала в технологических процессах изготовления из него бумаги, влиянием его на свойства получаемой бумажной массы и готовой бумаги. Более полно бумагообразующие свойства волокнистых материалов будут рассмотрены в гл. 2.

Сорность целлюлозы определяется подсчетом соринков с обеих сторон смоченного образца целлюлозной папки массой 500 г при просвечивании его источником света определенной силы и выражается числом соринков, отнесенных к 1 м^2 поверхности. Например, содержание соринков для различных беленых целлюлоз, допускаемое стандартами, может колебаться от 160 до 450 шт. на 1 м^2 , для небеленых — от 2000 до 4000 шт.

Методы производства технической целлюлозы. Применяемые в промышленности и исследованные в лабораторных условиях многочисленные методы производства технической целлюлозы основаны на свойстве лигнина гораздо легче, чем целлюлоза, поддаваться разрушительному действию многих химических реагентов. В основу классификации методов производства целлюлозы в нашей стране положены вид и свойства применяемых химических реагентов, а при использовании нескольких реагентов—последовательность обработки ими растительного сырья. По виду и свойствам применяемых растворов химических реагентов различают щелочные, нейтральные и кислотные методы варки. Фактором, определяющим принадлежность конкретного метода варки к щелочным, нейтральным или кислотным, является концентрация водородных ионов (активная кислотность) в применяемом варочном растворе, характеризующаяся водородным показателем pH. Методы варки технической целлюлозы, получившие промышленное распространение, охватывают в настоящее время весь интервал значений pH, что дает возможность успешно варить любые древесные породы и получать широкий ассортимент волокнистых полуфабрикатов с различным целевым применением.

В основу щелочных методов варки положено действие щелочи на древесину. Наиболее широкое применение получил сульфатный метод варки, в котором активным варочным реагентом служит водный раствор смеси едкого натра NaOH и сульфида натрия Na_2S . Этим методом получают более половины производимой в мире целлюлозы. Значительное место занимает сульфитный метод варки, относящийся к группе кислотных. Активным варочным реагентом в сульфитном методе служит раствор сернистой кислоты H_2SO_3 , содержащий некоторое количество одного из гидросульфитов: кальция $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, магния $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$, натрия $\text{Na}(\text{HSO}_3)_2$ или аммония NH_4HSO_3 . В бисульфитном методе варки, представ-

ляющем также кислотный метод, варочным реагентом является водный раствор гидросульфита магния, натрия или аммония. Нейтрально-сульфитный метод варки представляет группу нейтральных методов получения целлюлозы. Варочным реагентом в нем служит водный раствор сернистокислых солей натрия Na_2HSO_3 или аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HSO}_3$, содержащий некоторое количество карбоната Na_2CO_3 или гидрокарбоната натрия NaHCO_3 .

Сравнительная характеристика сульфатной и сульфитной целлюлозы из еловой древесины при одинаковой степени делигнификации приведена в табл. 1.1. Как видим, прочность сульфатной целлюлозы выше, однако значительно ниже выход и хуже способность к размолу.

Таблица 1.1

Сравнительная характеристика целлюлоз

| Показатель | Целлюлоза | |
|--------------------------------|------------|------------|
| | сульфатная | сульфитная |
| Выход, % | <50 | < 54 |
| Содержание %: | | |
| лигнина | 5 | 5 |
| клетчатки | 77 | 79 |
| гемицеллюлоз | 18 | 16 |
| Продолжительность размола, мин | 85 | 18 |
| Степень помола, °ШР | 45 | 45 |
| Разрывная длина, м | 11 500 | 9500 |
| Сопротивление раздиранию, Н | 0,68 | 1,27 |
| Плотность, г/см ³ | 0,70 | 0,79 |

Наряду с перечисленными выше, применяются методы производства целлюлозы, включающие две последовательные обработки сырья различными реагентами. Если сырье обрабатывается последовательно реагентами, близкими по своей природе, такие методы относятся к группе ступенчатых. Наибольшее промышленное значение имеют сульфитно-сульфитный и бисульфитно-нейтрально-сульфитный методы. В случае последовательной обработки сырья на различных ступенях двумя или несколькими разнохарактерными реагентами методы относятся к группе комбинированных; промышленное значение приобрели предгидролизно-сульфатный, сульфитно-содовый и хлорно-щелочной методы.

О к и с л и т е л ь н ы е методы производства целлюлозы пока не получили промышленного применения, но усиленно исследуются и разрабатываются. В качестве активных реагентов для делигнификации растительного сырья в них используются окислители, отличающиеся высокой избирательностью по отношению к лигнину. Среди них следует назвать одно-

ступенчатый кислородно-содовый, двухступенчатый кислородно-щелочной, гидротропный, окислительного аммонолиза и другие методы без применения серосодержащих реагентов, с которыми связывают будущее целлюлозного производства.

1.1.2. Растительное сырье для производства волокнистых полуфабрикатов

Древесное сырье и его характеристика. Главным видом сырья для производства технической целлюлозы является древесина хвойных и лиственных пород. Запасы хвойных пород древесины в нашей стране сосредоточены в северо-восточных районах европейской части, в Западной и Восточной Сибири и на Дальнем Востоке. Отсутствие фенолов и низкое содержание смолы в древесине ели и пихты, на долю которых приходится соответственно 14 и 5 % всех лесных запасов, делают их главным видом сырья для сульфитно-целлюлозного производства и производства белой древесной массы. В дальнейшем преимущественное использование ели и пихты для производства белой древесной массы, сульфитной и бисульфитной целлюлозы будет сохраняться. Большая часть лесных запасов приходится на сосну и лиственницу, являющуюся преобладающей древесной породой в районах Восточной Сибири и Дальнего Востока. Из-за наличия в их древесине фенолов, высокого содержания смолы и водозэкстрактивных веществ (у лиственницы) сосна и лиственница плохо поддаются сульфитной варке и поэтому не применяются в качестве сырья для сульфитного метода. Однако для бисульфитного, бисульфитно-сульфитного, бисульфитно-нейтрально-сульфитного и сульфатного методов варки целлюлозы они успешно используются. Для сульфатного метода варки свойства растительного сырья не имеют решающего значения, поэтому для переработки в целлюлозу по этому методу пригодны все породы, но наибольшее промышленное применение нашла древесина сосны.

Среди лиственных пород древесины наибольшее промышленное значение приобрели береза, занимающая более 13 % лесных площадей, и осина. В южных районах страны промышленное значение могут иметь тополь, ольха, эвкалипт. Древесина лиственных пород широко используется в производстве полуцеллюлозы, сульфитной, бисульфитной и сульфатной целлюлозы, белой, химической, термохимической и термомеханической древесной массы.

При организации переработки древесины лиственных пород необходимо учитывать следующее: древесина лиственных пород значительно

труднее окаривается; средняя плотность лиственных пород на 25 % выше, а диаметр и длина волокна на 35...50 % меньше, чем хвойных; прочность лиственной целлюлозы также значительно ниже; проблема «выщипывания» волокна свойственна всем видам целлюлозы из лиственных пород, но она решается добавкой крахмала и синтетических веществ; тонкомерная древесина лиственных пород равноценна крупномерной, чего не наблюдается у хвойных.

Отличие химического состава древесных пород также существенно сказывается на выходе и свойствах получаемых из них волокнистых полуфабрикатов, поэтому этот фактор при производстве необходимо учитывать. В табл. 1.2 приведен химический состав древесины наиболее распространенных отечественных пород.

Таблица 1.2

Химический состав древесины, %

| Порода | Целлюлоза | Лигнин | Гексозаны | Пентозаны | Вещества, экстрагируемые горячей водой | Вещества, экстрагируемые эфиром (жиры, воски, смолы) |
|-------------|-----------|--------|-----------|-----------|--|--|
| Ель | 42,5 | 28,1 | 12,3 | 10,3 | 1,9 | 2,5 |
| Сосна | 50,6 | 27,5 | 11,8 | 10,4 | 2,3 | 3,4 |
| Пихта | 52,1 | 29,9 | 11,0 | 6,3 | 3,0 | 2,1 |
| Лиственница | 36,2 | 28,6 | 13,5 | 11,6 | 20,0 | 1,4 |
| Осина | 43,6 | 20,1 | 2,0 | 26,0 | 2,3 | 1,6 |
| Береза | 41,0 | 21,0 | 3,0 | 28,0 | 2,2 | 1,8 |
| Дуб | 37,1 | 22,0 | 2,7 | 22,6 | 7,0 | 0,8 |

Из физических свойств древесины в процессах ее химической переработки и особенно в производстве волокнистых полуфабрикатов наибольшее значение имеют влажность и плотность. Под влажностью древесины понимают содержание в ней воды, которое выражают в процентах по отношению к массе абсолютно сухой древесины (абсолютная влажность $W_{\text{абс}}$) или по отношению к массе влажной древесины (относительная влажность $W_{\text{отн}}$). Абсолютно сухой древесиной условно принято считать древесину, высушенную до постоянной массы при 105°C. В практике чаще пользуются относительной влажностью:

$$W_{\text{отн}} = (m/G) 100,$$

где m — масса воды, кг; G — масса влажной древесины, кг.

Для пересчета относительной влажности $W_{\text{отн}}$ в абсолютную $W_{\text{абс}}$ и наоборот пользуются соотношениями $W_{\text{отн}} = 100W_{\text{абс}}/(100 + W_{\text{абс}})$ и $W_{\text{абс}} = 100 W_{\text{отн}}/(100 - W_{\text{отн}})$. Влажность свежесрубленной древесины нахо-

дится в пределах 25...40 %. Воздушно-сухому состоянию древесины, высушенной в естественных условиях, отвечает 15...20 %-ная влажность. Влажность мокрой древесины (после длительного пребывания в воде) может достигать 60 % и более.

Плотность — это масса вещества, содержащаяся в единице его объема, которая выражается в килограммах на кубический метр. Для древесины различают два понятия плотности: плотность древесины как физического тела и плотность собственно древесного вещества. Вследствие капиллярно-пористой структуры древесной ткани ее внутренняя поверхность составляет около 300 м²/г, лишь от 20 до 50 % общего объема древесины приходится на долю древесного вещества (для ели около 30 %). Оставшийся объем древесины приходится на пустоты. Плотность древесины зависит как от плотности упаковки структурных элементов древесной ткани, так и от влажности. Плотность абсолютно сухой древесины зависит только от объема пустот, поэтому для сравнения между собой образцов древесины по плотности необходимо привести их к одной и той же влажности. Наиболее удобно пользоваться плотностью древесины в абсолютно сухом состоянии (а.с.д.).

Плотность собственно древесного вещества для всех пород древесины практически постоянна и принимается равной 1540 кг/м³. Плотность древесины большинства пород меньше единицы, поэтому в воде такая древесина плавает (плотность воды 1000 кг/м³). Исключение составляет древесина в состоянии полного насыщения пустот водой (при длительном хранении в воде). В этом случае плотность древесины превышает плотность воды, и она тонет. По этой причине наблюдались большие потери древесины при ее доставке сплавом, особенно россыпью (молом). Поэтому этот способ сплава в настоящее время на многих реках запрещен. Для наиболее широко распространенных пород плотность древесины в абсолютно сухом состоянии в среднем может быть принята, кг/м³: для ели 435, сосны 470, пихты 350, лиственницы 650, осины 430, березы 600, бука 660.

Ценность древесины как сырья для производства волокнистых полуфабрикатов определяется плотностью, показывающей, сколько древесного материала в килограммах (или тоннах) содержится в единице объема древесины. С увеличением плотности сырья возрастает производительность оборудования.

Балансы. Древесина хвойных и лиственных пород, поступающая на целлюлозно-бумажные предприятия в виде бревен толщиной в верхнем отрубе 60...240 мм и соответствующая возрасту 50...200 лет, называется

балансом. Качество балансов является определяющим фактором качества получаемого из них полуфабриката. Основные требования к качеству балансов устанавливаются действующими ГОСТами.

Подверженность деревьев различным заболеваниям, поражению грибами, микроорганизмами и насекомыми, благоприятной средой жизнедеятельности которых служит древесное вещество как на корню, так и особенно при хранении заготовленной древесины, обуславливает наличие в балансах пороков. Разнообразные пороки заметно снижают выход и качество полуфабрикатов, поэтому оценка качества древесины, поступающей на предприятие, имеет исключительное значение. К основным признакам, характеризующим качество балансов и устанавливаемым обычно их наружным осмотром, относятся ширина годичных колец, сучковатость, прямизна и округлость ствола, различные виды гнили.

Низкокачественная древесина. Под низкокачественной древесиной понимают круглые лесоматериалы, которые по своим качественным показателям или размерам не соответствуют стандартам и техническим условиям на деловую древесину. Основным пороком, по которому древесина переводится в разряд низкокачественной, является внутренняя гниль. Из общей массы низкокачественной древесины в среднем 85 % составляет древесина, пораженная внутренней гнилью, и лишь 15 % имеет другие пороки (кривизну, овальность, крень, сучковатость и т. п.).

Дрова для технологических нужд. Это древесина преимущественно лиственных пород, поставляемая предприятиям по специальным техническим условиям. Характерной особенностью дров как из лиственных, так и хвойных пород, применяемых для технологических целей, является трудность, а то и невозможность ее окорки (может поставляться в колотом виде), высокое содержание различных гнилей, большая кривизна, сильная сучковатость и разнообразие размеров. Кроме того, она не сортируется по породам. Получаемая из такой древесины смешанная щепка сильно засорена корой, гнилью и требует особых методов облагораживания (очистки). В связи с этим дрова могут использоваться только для варки полуцеллюлозы и целлюлозы по сульфатному методу. Использование дров экономически выгодно, так как их оптовая цена на 30...35 % ниже, чем балансов, но в то же время связано с технологическими трудностями.

Отходы лесопиления. Это отходы периферической части ствола деловых пиловочных бревен, практически нацело состоящие из заболонной древесины хвойных и лиственных пород. Такие отходы содержат мало сучков и других пороков. Кроме того, заболонная древесина сосны не со-

держит фенольных веществ, поэтому отходы лесопиления являются высококачественным технологическим сырьем для производства целлюлозы сульфатным, сульфитным и другими методами варки. Отходы лесопиления поставляются на целлюлозно-бумажные предприятия в виде готовой технологической щепы.

Отходы деревообработки. В виде технологической щепы используются отходы деревообрабатывающих предприятий — фанерных, мебельных, катушечных, тарных, столярных и др. По породному составу отходы чаще всего бывают лиственные или хвойно-лиственные. Щепка из этих отходов очень неравномерна по размерам, но почти не содержит сучков и гнилей. Такая щепка успешно применяется для производства полуцеллюлозы, термохимической и термомеханической массы, сульфатной, сульфитной и бисульфитной целлюлозы.

Тонкомерная древесина. Под тонкомерной древесиной понимают древесину, в большинстве случаев молодую, диаметр которой не превышает 13 см (в верхнем торце от 2 до 13 см включительно). Сюда также относятся вершины, сучья и ветви деревьев, т.е. стволовая часть лесосечных отходов, образующихся на лесозаготовительных предприятиях. В последнее время в разряд тонкомерной древесины относят плантационную молодую древесину с коротким циклом выращивания, служащую для получения «зеленой щепы», или щепы всего дерева (ЩВД), так как в этом случае ствол вместе с ветками измельчается в щепу. Основную массу тонкомерной древесины представляют лесосечные отходы и молодая древесина рубок ухода, главным образом хвойно-лиственных пород. Несмотря на худшие свойства щепы из тонкомерной древесины по сравнению с балансовой, использование ее экономически выгодно, особенно при решении проблемы комплексной механизированной заготовки, сбора, доставки, окорки и рубки этого сырья.

Технологическая щепка. Древесное сырье для выработки волокнистых полуфабрикатов используется главным образом в виде щепы. Основную массу составляет собственная щепка, получаемая из балансов непосредственно на целлюлозно-бумажных комбинатах. Все древесные отходы, низкокачественная древесина и дрова превращаются в технологическую щепку, которая поставляется на предприятия в готовом к переработке виде и должна содержать: не менее 84 % щепы нормальных размеров, не более 3 % коры, 6 % гнили и 1 % опилок, остальное — мелочь.

Опилки. Источником древесного сырья для получения целлюлозы являются опилки, образующиеся в огромных количествах при распиловке

заготовленной древесины. Сульфатная целлюлоза из опилок хвойных пород по механическим показателям близка к сульфатной целлюлозе из древесины лиственных пород; выход ее на 5 % ниже, чем из нормальной щепы.

Недревесное сырье. Наряду с древесиной в производстве волокнистых полуфабрикатов находит применение недревесное сырье: однолетние растения, вторичное сырье, макулатура, причем на долю макулатуры приходится более половины указанных источников сырья.

Однолетние растения. Кроме древесины, для производства волокнистых полуфабрикатов используют однолетние растения (стебли тростника, солому хлебных злаков и т. п.), что представляет особый интерес для безлесных районов страны. Существенным преимуществом этого вида сырья является ежегодная возобновляемость, однако трудность сбора, доставки и хранения пока ограничивают его применение. Целлюлоза из однолетних растений придает ряд специфических свойств бумаге (повышает гладкость, непрозрачность, белизну) и поэтому является желательным волокнистым полуфабрикатом в композиции многих видов бумажной продукции.

Вторичное сырье. Тряпье (тряпичные волокна), являясь более дефицитным по сравнению с целлюлозой волокнистым материалом, в настоящее время используется для изготовления бумаги в относительно небольшом объеме. Тряпичные волокна, получаемые из хлопчатобумажного и льняного тряпья, волокнистых отходов текстильного, канатно-веревочного и швейного производств, волокон хлопка, льна и др., длиннее и прочнее волокон древесной целлюлозы, придают бумаге и картону повышенную прочность и эластичность. Поэтому они применяются преимущественно для выработки высококачественной документной, денежной, чертежной, картографической, копировальной, писчей и многих технических видов бумаги и картона.

Макулатура. Это один из видов сырья для целлюлозно-бумажной промышленности, ресурсы которого постоянно возрастают с увеличением потребления бумаги и картона. Значительный рост переработки макулатуры объясняется следующим: 1 т макулатуры заменяет 3...4 м³ древесины, а это позволяет экономить древесное сырье; макулатурная масса почти в 2 раза дешевле древесной массы и целлюлозы; стоимость строительства бумажных фабрик для переработки макулатуры в 1,5 раза ниже стоимости предприятий для производства первичных полуфабрикатов; проще решаются проблемы охраны природы и рационального использования природных ресурсов. В нашей стране макулатура применяется в производстве более 40 видов картона и бумаги (80 % потребления приходится на долю та роупаковочных видов).

1.1.3. Хранение древесины и ее подготовка для производства волокнистых полуфабрикатов

Доставка, выгрузка и учет древесного сырья. Заготовленные в лесу балансы в виде долготья (длина бревен 4,5...6 м) или коротья (длина бревен 1,25...1,5 м), а также технологическая щепа и дрова из соответствующих лесозаготовительных или деревообрабатывающих предприятий доставляются на целлюлозно-бумажные комбинаты водным, железнодорожным или автомобильным транспортом. Наиболее экономичным видом транспорта является сплав древесины по рекам и озерам в буксируемых плотах или баржах. Технологическая щепа поставляется специальными автощеповозами большой вместимости (от 12 до 40 м³), железнодорожными вагонами-щеповозами (до 150 м³) и водным транспортом в баржах (деревянных 250...300 м³, стальных 800...1000 м³).

Целлюлозно-бумажные комбинаты преимущественно расположены на берегах больших рек или озер, поэтому основную массу сырья они получают сплавом в плотах и баржах и частично железнодорожным и автомобильным транспортом. Поскольку возможность водной доставки древесины ограничена навигационным периодом, обычно 4–5 мес. в году, создается необходимость хранить на предприятиях большие запасы древесины для обеспечения их работы в течение 8–9 мес. При современных масштабах производства целлюлозно-бумажной продукции потребление древесины крупными предприятиями оценивается сотнями тысяч, а иногда и миллионами кубометров в год. Практически справиться с приемкой такой массы балансов и дров, да еще в течение 120...140 дней, составляющих продолжительность приплава древесины, можно только лишь при высокой степени механизации всех работ и совершенной организации лесных складов.

Хранение древесного сырья осуществляется на лесных складах, представляющих собой открытую сухую (незатопляемую) площадку, по возможности ровную, расположенную на невысоком берегу реки с прямой береговой линией и примыкающей тихой акваторией. Лесной склад оснащается механизмами для выгрузки, транспортировки и укладки древесного сырья, подачи его в производство, а в некоторых случаях распиловочным и окорочным оборудованием. Сооружение и устройство лесного склада связано с большими капитальными затратами. Поэтому определяющими факторами при выборе размеров склада, его оснащения механизмами и организации складского хозяйства являются режим поступления и вид доставки сырья, которые должны обеспечивать хранение минимальных запасов.

На лесной бирже производятся выгрузка сырья из транспортных средств, распределение и укладка его на биржевой площадке, хранение и подача в производство. Для этого используются поперечные и продольные лесотранспортеры (производительностью соответственно 100...200 и 30...60 м³/ч) для подъема и выгрузки из воды долготья и коротья отдельными бревнами. Для подъема крупных пучков (25...30 м³) из воды применяют рельсовые выгрузатели (бремсберги, $Q = 250...300$ м³/ч). Универсальными механизмами, широко используемыми при погрузке и разгрузке барж, вагонов, автотранспорта, подъеме пучков из воды, выкладке и разборке штабелей и куч, являются различные типы стреловых и мостовых кранов. Для выгрузки, перемещения и укладки в штабеля преимущественно долготья на крупных предприятиях служат мостовые и кабельные краны. Для беспорядочной укладки коротких балансов в кучи при кучевом методе хранения древесины применяют кучеукладчики (стаккеры). Наиболее эффективным и производительным методом выгрузки коротья из вагонов является применение роторного вагоноопрокидывателя. Время разгрузки одного вагона составляет около 3 мин (20 вагонов в час).

Существует четыре метода хранения древесного сырья: в штабелях, в кучах, водный, открытый.

В штабелях могут храниться неокоренные и окоренные балансы в виде долготья и коротья. Для выгрузки древесины из воды или железнодорожных вагонов, укладки пучков древесины в штабеля и их разборки широко применяются различные грузоподъемные механизмы.

Древесину, прибывающую сплавом в плотках в виде крупных пучков объемом 25...30 м³, направляют на лесной рейд, где производятся ее приемка, роспуск плотов и подача пучков к подъемным механизмам. Пучки балансов поднимают из воды и складывают в штабеля. Таким же путем выгружают древесину из барж и платформ, которые подаются под краны по железнодорожным путям.

Организации хранения балансов и технологических дров в кучах отдают предпочтение при строительстве современных целлюлозно-бумажных предприятий, так как этот метод обеспечивает лучшее использование складских помещений и высокую степень механизации. Балансы хранятся только в окоренном виде в свободно насыпаемых кучах высотой до 30 м и шириной в основании до 100 м.

Выгружаемые из воды или железнодорожных платформ пучки древесины поступают на раскатный стол и далее на лесотранспортер многопильного станка (слешера), где распиливаются на чураки длиной 1,25...1,5 м.

Распиленные балансы направляются на окорку. Окоренные балансы попадают на ленточный лесотранспортер, а с него на главный кабельный конвейер, транспортирующий их к кучеукладчику (стаккеру). Кучеукладчик состоит из платформы, передвигающейся вдоль и над конвейером по рельсовым путям, к нижней части опор которой прикреплена металлическая ферма с изменяющимся углом наклона к горизонту (от 0 до 30°). На ферме смонтирован пластинчатый цепной транспортер. С главного конвейера балансы поступают в приемный лесонакопитель кучеукладчика, затем захватываются наклонным транспортером фермы, поднимаются на установленную высоту и, свободно падая, образуют кучу. По мере роста кучи постепенно увеличивают угол наклона фермы кучеукладчика. Это предотвращает падение чураков с большой высоты (около 30 м при стационарном устройстве фермы), обуславливающее размочаливание торцов и их забивание землей, песком и другим сором. Передвигаясь, кучеукладчики могут укладывать балансы в кучи длиной до 500 м. Вместимость куч достигает 250 тыс. м³ древесины; производительность кучеукладчика свыше 200 м³/ч. Современные сдвоенные кучеукладчики могут укладывать кучи по обе стороны рельсового пути. При необходимости биржа оборудуется несколькими кучеукладчиками.

Для подачи балансов из куч в производство используют тот же цепной конвейер кучеукладчика, для чего снабжают его реверсом, транспортирующим балансы на обратную ветвь главного конвейера, доставляющего их к промывным барабанам в древесно-подготовительном цехе. Для разгрузки куч используют стреловые краны с многолопастными грейферными захватами вместимостью 3...5 м³ древесины.

При водном методе хранения древесины в зимнее время осуществляют в специально устроенных незамерзающих рейдах.

На открытых складах хранятся технологическая щепка (на открытых площадках в кучах большого объема) и щепка собственного изготовления. Этот метод требует значительно меньших капитальных и эксплуатационных затрат, чем хранение балансов в штабелях и кучах, и поэтому является экономически более выгодным.

Технологическая щепка, поступающая в железнодорожных вагонах или автощеповозах, разгружается в траншеи, оборудованные скребковыми транспортерами, откуда подается в производство или на склад хранения. Разгрузку барж осуществляют стреловыми, грейферными кранами или пневматическими установками.

Насыпку куч и их разгрузку для подачи щепы в производство осуществляют с помощью бульдозеров, винтовых конвейеров, пневмотранспортеров и ленточных транспортеров. Наиболее экономичным и удобным для насыпки куч и подачи щепы в производство является пневмотранспорт. Простота обслуживания, высокая производительность и надежность обусловили его широкое применение. Транспорт щепы осуществляется по трубопроводам потоком воздуха, создаваемым воздуходувкой. Скорость переноса щепок составляет 35...45 м/с, а концентрация щепы в потоке воздуха 3,5...6 %. Объем куч равен 150...250 тыс. м³ щепы при высоте 25...30 м. Фактическая загрузка площади склада достигает 6...8 м³ древесины на 1 м².

К преимуществам хранения щепы в открытых кучах относится выветривание и окисление смолы, как и при хранении балансов в штабелях и кучах, что снижает в последующем смоляные затруднения в сульфитно-целлюлозном и пенообразование в сульфатно-целлюлозном производствах. Механические и химические свойства целлюлозы, сваренной из щепы, хранящейся не более 6 мес., мало отличаются от свойств целлюлозы, полученной из балансов. Срок хранения щепы из древесины лиственных пород не более 3 мес. К недостаткам этого метода можно отнести потери древесины (2...5%) от загнивания, некоторое снижение белизны целлюлозы и опасность самовозгорания куч.

Древесина учитывается в объемной мере, выражаемой в кубических метрах. При этом различают кубические метры складочной древесины (скл. м³) и плотной древесины (пл. м³).

В складочных кубометрах древесины выражают общий объем, занимаемый древесиной и пустотами, образованными неплотностью прилегания балансов (из-за округлости, кривизны, сучков и т. п.) или щепок друг к другу, в плотных кубометрах древесины – объем, занимаемый только древесиной. Поэтому между ними существует следующее соотношение: 1 скл. м³ древесины равен 0,72 пл. м³ древесины или 1 пл. м³ древесины равен 1,4 скл. м³ древесины. Также принимают, что в 1 м³ щепы содержится 0,5 скл. м³ древесины или 0,33 пл. м³ древесины.

Подготовка древесины к переработке. Хранение древесины на лесных складах является одной из главных операций по подготовке древесины к переработке. Дальнейшие операции по подготовке балансов и дров к процессу варки целлюлозы или полуцеллюлозы сводятся к распиловке, окорке, рубке балансов в щепу, сортировке щепы и дополнительному измельчению крупной щепы. Эти операции выполняются в древесно-подготовительном цехе (ДПЦ).

Производство различных видов древесной массы может осуществляться как из балансов, так и из щепы. Поэтому в одном случае подготовка

древесины ограничивается распиловкой и окоркой, а в другом – аналогична подготовке древесины для целлюлозного производства.

В недалеком прошлом производство волокнистых полуфабрикатов базировалось на традиционном балансовом сырье, подготовка которого осуществлялась непосредственно на целлюлозно-бумажных комбинатах. В последние годы ресурсы древесного сырья существенно возросли за счет вовлечения в переработку низкокачественной древесины, отходов лесозаготовок, шпало- и таропиления, лесопиления и деревообработки. Экономическая целесообразность подготовки этих видов сырья для использования в местах их непосредственного получения, вызванная более рациональным использованием государственных транспортных средств, привела к образованию широко разветвленной структуры древесноподготовительного производства (рис. 1.1). Основной единицей в этой структуре остается ДПЦ целлюлозно-бумажного предприятия, другими структурными звеньями являются цехи и участки лесозаготовительных, лесопильных и деревообрабатывающих предприятий-поставщиков технологической щепы.

Распиловка древесины. На рис. 1.2 показано устройство и принцип действия многопильного станка (слешера), получившего наибольшее распространение для распиловки балансов. Слешер состоит из смонтированного на наклонной деревянной или металлической раме многоцепного транспортера. Цепи транспортера шарнирного типа снабжены мощными захватами и приводятся в движение от привода, расположенного под рамой, через звездочки, закрепленные на валу. Балансы поступают к слешеру лесотранспортером, с которого автоматически сбрасываются на движущийся транспортер. Захваченные балансы с постоянной скоростью (около 0,2 м/с) поочередно надвигаются на вращающиеся дисковые пилы, распиливаются на отрезки определенной длины и поступают на продольный транспортер, которым подаются к окорочным устройствам. Число пил на слешере определяется необходимым числом резов. В целлюлозном производстве 6–7-метровые балансы обычно распиливаются на отрезки длиной 2...2,5 м. В этом случае достаточно двух пил, как это показано на рис. 1.2. При распиловке балансов на более короткие отрезки для древесномассного производства число пил на слешере увеличивается до шести-семи. Диаметр пил равен 1500 мм, толщина 6 мм, производительность слешера 150...250 пл. м³ древесины в 1 ч. Потери древесины на опилки составляют 0,3 %. При распиловке балансов для производства древесной массы эти потери больше (до 2...3 %), так как часть древесины теряется в виде отпиливаемых торцов бревен.

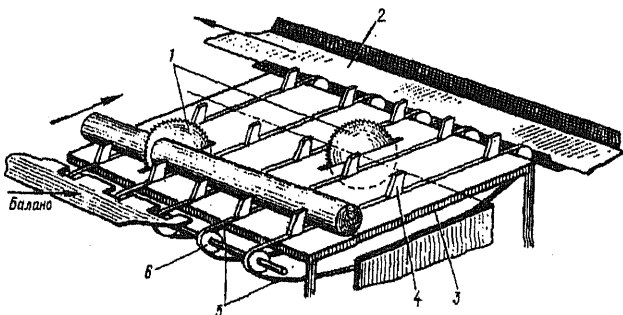


Рис. 1.2. Устройство и принцип действия многопильного станка:
 1 – пилы; 2 – продольный транспортер; 3 – наклонная рама; 4 – захват;
 5 – многощепной транспортер; 6 – звездочка

Окорка древесины. Балансы перед измельчением в щепу или перед дефибрированием должны быть очищены от коры (окорены), которая плохо проваривается по сульфатному методу и совершенно не проваривается по сульфитному, сильно засоряя целлюлозу. На долю коры приходится значительная часть объема ствола, которая в среднем составляет для еловых балансов 11, сосновых 15, осиновых 14, березовых 13 и лиственничных 16 %. В процессе окорки стремятся более полно очистить балансы от коры с минимальными потерями древесины, которые в любом методе окорки неизбежно имеют место. Определяющее значение в процессе отделения коры от древесины принадлежит силам сцепления коры с древесиной, зависящим от влажности и температуры коры. Наиболее желаемым является отделение коры по слою камбия, которое легко осуществляется в свежесрубленной летней древесине. Подсушивание древесины увеличивает силы сцепления коры с древесиной в 2–3 раза, а промораживание при температуре от -5 до -20°C в 8–10 раз. Поэтому подсушенная и замороженная древесина окоривается очень трудно и с большими потерями. Продолжительное пребывание в воде, пропарка древесины паром или замачивание в горячей воде облегчают окорку. Это учитывается при выборе методов окорки.

В практике применяются в основном механические методы, в которых кора отделяется от ствола различными приемами: срезанием острыми ножами; трением балансов друг о друга; сдиранием по слою камбия и смыванием струёй воды под очень высоким давлением. Распространение получили окорочные машины, в основу работы которых положены принципы трения и сдирания. Это окорочные станки трения и роторные око-

рочные станки. Наиболее широко применяются непрерывно работающие окорочные барабаны, позволяющие окоривать как коротье (барабаны со свободным заполнением), так и долготье (барабаны с параллельной укладкой баланса).

Все более широкое применение находят двухсекционные барабаны для полусухой и сухой окорки. Устройство и принцип действия такого барабана показаны на рис. 1.3. Окорочный барабан состоит из двух секций — закрытой (для предварительной обработки баланса) и открытой (окорочной). Закрытая секция представляет собой сплошной стальной цилиндр, к внутренней поверхности которого приварены профильные балки для подрезания и разбивания коры.

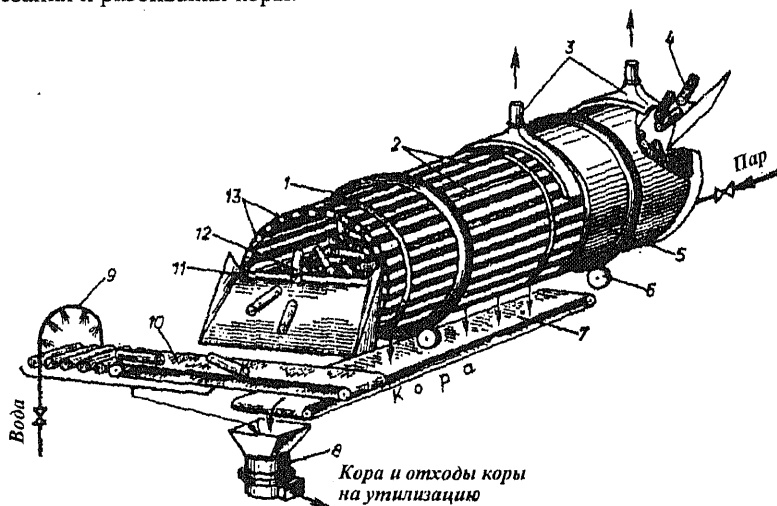


Рис. 1.3. Устройство и принцип действия барабана для сухой окорки баланса:

- 1 — открытая окорочная секция; 2 — щели для удаления коры; 3 — вытяжная вентиляция; 4 — неокоренный баланс; 5 — закрытая секция; 6 — опорный ролик; 7 — транспортер отходов окорки; 8 — корорубка; 9 — кольцевой спрыск; 10 — транспортер окоренных балансов; 11 — подвижный затвор; 12 — окоренный баланс; 13 — профильные балки

Открытая секция также имеет вид барабана, собранного из профильных балок, между которыми имеются продольные щели шириной 60 мм. Для повышения эффективной окорки балки обращены ребрами внутрь барабана. Барабан устанавливается на роликовые опоры и приводится в движение приводом. Внутренний диаметр барабана 3850 мм, длина 20570 мм, частота вращения 6 мин⁻¹. Балансы длиной от 1 до 2,5 м подаются с торца

барабана в закрытую секцию, заполняя барабан на 50...60 %, и за счет вращения барабана, переваливаясь и ударяясь о его стенки и один о другой, медленно продвигаются к противоположному, выгрузочному, концу. При таком характере передвижения балансов происходит интенсивное разрушение и сдирание с них коры. Сдирание коры облегчают пропарка и увлажнение древесины паром в закрытой секции, который подается туда под давлением 0,6 МПа. Избыток пара из барабана удаляется вытяжной вентиляцией. Расход пара на окорку 1 пл. м³ древесины 20...25 кг. Основная масса коры с балансов удаляется в открытой окорочной секции. Кора влажностью 40 % проваливается через щели, попадает на транспортер, подающий кору и другие отходы окорки (отколотые щепки, опилки и т. п.) на корорубку. Потери древесины составляют 0,5...2 %.

Время пребывания балансов в барабане зависит от их физических свойств и состояния (мороженные, лежалые, листовые) и регулируется подвижным затвором. Пройдя барабан, окоренный баланс поступает на транспортер, с него на рольганг, где прилипшая к нему кора и сор сдуваются сжатым воздухом или смываются водой при помощи sprays. Далее баланс поступает на измельчение. Производительность барабана 35...50 пл. м³/ч.

К преимуществам сухой окорки относятся: уменьшение расхода воды на окорку в 10 раз (при применении обмыва) или полное отсутствие потребления воды (при обдуве воздухом), позволяющее получить после окорки сухую кору (сухость 60 %); отсутствие надобности применения короотжимных прессов; снижение эксплуатационных расходов.

Рассмотренный принцип работы характерен для всех типов окорочных барабанов. Отечественная промышленность выпускает окорочные барабаны КБС для окорки дров и отходов лесозаготовок и КБ для окорки балансов и дров. Производительность барабанов 50...200 м³/ч. Из другого окорочного оборудования в последние годы широкое применение нашли роторные окорочные станки, позволяющие получать сухую кору, которая после измельчения направляется на сжигание.

Отходы окорки достигают 15 % объема перерабатываемой древесины. Для предотвращения загрязнения окружающей среды их необходимо утилизировать. Наиболее простым и распространенным способом использования отходов является сжигание их в специальных топках паровых котлов. При мокром способе окорки влажность коры составляет 75...85 %. В этом случае ее нужно обезвоживать до сухости 40...45 %. Воду удаляют при помощи водоотделительных барабанов или короотжимных прессов. Теплота сгорания отжаты коры 6000...7000 кДж/кг, что делает процесс

сжигания рациональным. Кору можно использовать для производства строительных плит и картонов, для химической переработки и получения сельскохозяйственных удобрений.

Рубка балансов в щепу. Задачей рубки является измельчение окоренных балансов в щепу, однородную по размерам (длина 16...20 мм, ширина 20...25 мм, толщина 2...3 мм) и с гладким отрубом. Повсеместно на целлюлозных заводах балансы измельчают дисковыми многоножевыми рубительными машинами (рис. 1.4). Рабочим органом рубительной машины является стальной диск с радиально расположенными ножами. Диск закреплен на горизонтальном стальном валу тремя подшипниками и приводится в движение приводом. Диаметр диска составляет 2...4 м, число ножей от 8 до 16, частота вращения до 650 мин⁻¹.

Балансы по наклонно расположенному (угол наклона от 45 до 50° к горизонту) питательному патрону один за другим подаются к диску и попадают под удары ножей. Режущие кромки ножей, взаимодействующие с упорным ножом, отрубают от бревна шайбы толщиной 15...25 мм, которые фасками ножей раскалываются вдоль волокон на отдельные кусочки, проскакивают сквозь прорези диска на его другую сторону и, ударяясь о стенки кожуха, дробятся в щепки. Толщина отрубаемых шайб регулируется выступом ножа над диском. Лопатками, укрепленными на ободу диска, по патрубку щепы вместе с потоком воздуха выбрасывается в циклон или бункер. Освободившись от щепы в циклоне или бункере, воздух возвращается обратно в кожух рубительной машины по всасывающему воздуховоду.

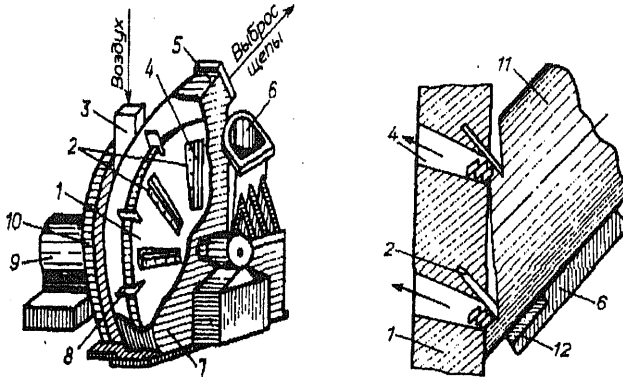


Рис. 1.4. Устройство дисковой многоножевой рубительной машины и принцип измельчения балансов:

1 – стальной диск; 2 – ножи; 3 – всасывающий воздуховод; 4 – прорезь в диске; 5 – патрубок; 6 – питающий патрон; 7 – кожух; 8 – лопатка; 9 – привод; 10 – диск-маховик; 11 – баланс; 12 – упорный нож

Основной особенностью работы многоножевой рубительной машины (в отличие от малоножевой) является непрерывность процесса рубки: каждый последующий нож входит в древесину до выхода из нее предыдущего, как показано на рис. 1.4. Это обеспечивает затягивание балансов в машину и исключает их подпрыгивание. Щепа получается лучшего качества – более мелкая и однородная по размерам.

Отечественная промышленность выпускает рубительные машины МРН-100, -150, -300 производительностью 100, 150 и 300 пл. м³/ч. Расход электроэнергии на рубку балансов 3...4 кВт·ч на 1 м³ древесины. В результате рубки получается около 90 % нормальной щепы (щепы указанных выше размеров, применяемая для варки), примерно 8 % крупной щепы и 2 % отходов в виде опилок и пыли. Крупная щепа поступает на дополнительное измельчение (дезинтегрирование) и возвращается в общий поток. Общий выход нормальной щепы после рубки и дезинтегрирования составляет около 97 %, остальные 3 % – отходы. Для измельчения в щепу долготья в современных рубительных машинах применяют горизонтальную подачу древесины, обеспечивающую получение щепы более высокого качества.

Сортирование, транспортирование и хранение щепы. В процессе рубки наряду с нормальной щепой образуются мелочь и крупные куски, которые отделяются от нее сортированием. Сортирование щепы осуществляется при помощи плоских сортировок. Сортировка (рис. 1.5) состоит из металлического короба, установленного под углом 20° к горизонту, в котором одно над другим укреплены три сита: верхнее с отверстиями 30 x 30 мм, среднее – 10x10 мм и нижнее – 5x5 мм. Короб укрепляют на фундаменте или подвешивают так, что он может совершать колебательные движения (до 150 в 1 мин) в горизонтальной плоскости от специального механизма. Щепа с рубительной машины выбрасывается в циклон, где, поступая по касательной к цилиндрической стенке, теряет скорость и падает в нижнюю часть циклона. Из циклона щепа попадает на ленточный транспортер и направляется на сортировку. Несортированная щепа подается в приемный накопитель и распределяется по поверхности верхнего сита. Благодаря наклону сортировки и ее колебательным движениям щепы, продвигаясь вдоль поверхности сит, просеивается, разделяясь на фракции (крупная щепы, нормальная щепы, мелкая щепы, опилки и пыль), которые задерживаются верхним, средним, нижним ситами и поддоном короба. Нормальная и мелкая щепы объединяются в общий поток и ленточным транспортером подаются в варочный цех. Крупная щепы своим транспортером подается на дезинтегратор, после чего возвращается на сортирова-

ние. Опилки и пыль с поддона короба направляются на утилизацию (чаще всего на сжигание в топках паровых котлов).

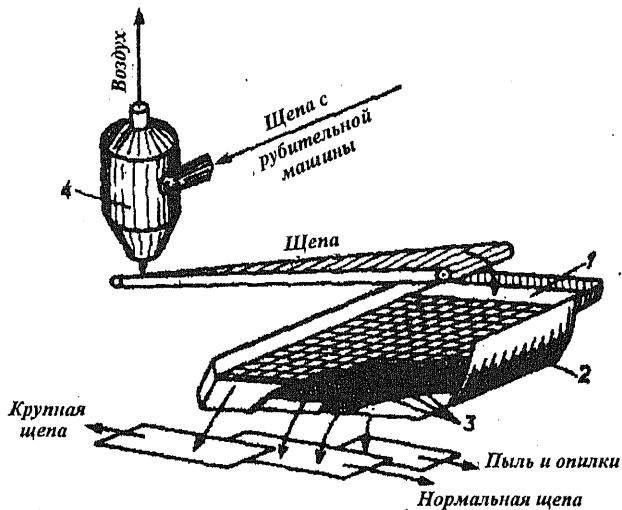


Рис. 1.5. Устройство плоской сортировки:

1— приемный карман; 2 — металлический короб; 3 — сита; 4 — циклон

Производительность сортировок марки СЩ, выпускаемых отечественной промышленностью (СЩ-60, -120, -500), от 60 до 900 м³ щепы в 1 ч. Отсортированная щепа из ДЩЦ поступает в бункера варочного цеха или в промежуточные наземные бункеры-силосы, в которых запас обычно обеспечивает суточную работу целлюлозного завода. Щепа в бункера подается ленточными транспортерами, ковшовыми элеваторами или пневматическими установками.

1.1.4. Производство сульфатной целлюлозы

Общая схема производства сульфатной целлюлозы. Начало щелочным методам варки положило применение в 1853–1854 гг. едкого натра (натронной щелочи NaOH) для варки соломенной и древесной целлюлозы. В 1879 г. немецкий инженер Даль предложил потери щелочи в натронно-целлюлозном производстве возмещать добавкой в систему регенерации дешевого сульфата натрия Na₂SO₄ взамен дорогостоящих кальцинированной Na₂CO₃ или каустической соды. Полученный в результате варочный раствор наряду с едким натром содержал значительное количество сернистого натрия Na₂S, который благоприятно повлиял на выход и качество

целлюлозы. Новый метод варки получил название сульфатного. Схема производства сульфатной целлюлозы показана на рис. 1.6.

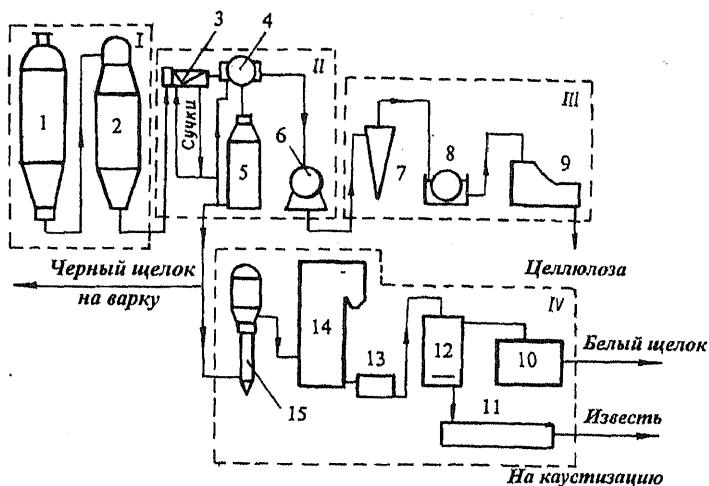


Рис. 1.6. Схема производства сульфатной целлюлозы в составе сульфатно-целлюлозного завода:

1 – варочный цех; II – промывной цех; III – очистной цех; IV – цех регенерации; 1 – варочный котел; 2 – выдувной резервуар; 3 – сучколовитель; 4 – промывной фильтр; 5 – сборник щелока; 6 – сортировка; 7 – центриклинер; 8 – сгуститель; 9 – бассейн целлюлозы; 10 – сорбник белого щелока; 11 – известерегенерационная печь; 12 – каустизатор; 13 – растворитель плава; 14 – содорегенерационный котлоагрегат; 15 – выпарной аппарат

Щепа, подготовленная в ДПЦ для производства целлюлозы, поступает в варочный цех, где она варится с варочным щелоком в котлах периодического или непрерывного действия при температуре 165...178 °С и давлении 0,7...1,2 МПа. После варки целлюлозная масса в промывном цехе отделяется от отработанного щелока и промывается, очищается в очистном цехе и направляется на обезвоживание и сушку в сушильный цех или же на отбелку в отбелный цех, а затем в сушильный. Отработанный щелок направляется в цех регенерации для регенерации щелочи и получения варочного щелока. Переработка побочных продуктов сульфатной варки осуществляется в лесохимическом цехе.

Состав и характеристика белого щелока. Водный раствор химикатов, применяемый для варки волокнистых полуфабрикатов, называют варочным раствором. Варочный раствор, содержащий в качестве активных химических компонентов смесь едкого натра и сульфида натрия в определенном соотношении, получил название сульфатного варочного щелока

или белого щелока. Оработанный щелок (после завершения варки) из-за его темного цвета получил название черного щелока. Кроме едкого натра и сульфида натрия, белый щелок содержит некоторое количество соды Na_2CO_3 ; сульфата натрия Na_2SO_4 и других солей натрия. Поскольку активное действие на древесину оказывают только едкий натр и сульфид натрия, суммарное их количество $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$ называют активной щелочью белого щелока. Суммарное количество $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ называют общей титруемой щелочью. Сумму всех солей натрия, имеющихся в белом щелоке, называют всей щелочью.

Практическое значение имеют следующие характеристики белого щелока, %:

$$\text{Степень активности (активность)} = \frac{\text{Активная щелочь}}{\text{Вся щелочь}} 100;$$

$$\text{Степень сульфидности (сульфидность)} = \frac{\text{Сульфид натрия}}{\text{Активная щелочь}} 100.$$

В производственных условиях активность белого щелока достигает 85...90 %, а сульфидность 20...35 %. В целлюлозном производстве количественное содержание компонентов принято переводить в эквивалентное количество оксида натрия Na_2O или едкого натра NaOH и выражать в единицах Na_2O (ед. Na_2O) или в единицах NaOH (ед. NaOH).

Для успешного проведения варки количество активной щелочи задается в определенном отношении к массе абсолютно сухой щепы, называемое расходом активной щелочи на варку. Расход активной щелочи выражают в процентах или в килограммах NaOH или килограммах Na_2O . Расход щелочи зависит от требуемой степени делигнификации целлюлозы и составляет 15...22 % в ед. Na_2O от массы а.с.д. Концентрация активной щелочи в белом щелоке колеблется в пределах 70...120 г $\text{Na}_2\text{O}/\text{л}$ или 90...155 г $\text{NaOH}/\text{л}$. Для пересчета ед. Na_2O в ед. NaOH и наоборот можно пользоваться соотношениями: ед. $\text{NaOH} = \text{ед. Na}_2\text{O} \cdot 1,290$; ед. $\text{Na}_2\text{O} = \text{ед. NaOH} \cdot 0,775$.

Химизм и механизм варки. Целью варки является более полное выделение целлюлозного волокна из древесной ткани в неповрежденном виде. Выделение целлюлозного волокна из древесной ткани основано на том, что лигнин, вследствие наличия в нем разнообразных реакционно-активных функциональных групп, легко поддается разрушительному действию щелочных, кислотных и окислительных химических реагентов по сравнению с целлюлозой и гемицеллюлозами. Кроме того, характер распределения лигнина в древесной ткани способствует защите целлюлозы от

реагентов до момента удаления его основной массы, после чего целлюлоза становится более доступной действию реагентов и также начинает разрушаться. По мере уменьшения содержания лигнина в клеточной стенке скорость его удаления замедляется, а скорость разрушения целлюлозы увеличивается и может достичь скорости удаления лигнина. Момент равенства наступает при достижении содержания лигнина в клеточной стенке 1...2 % по отношению к начальному содержанию в древесине. Очевидно, что дальнейшее продолжение варочного процесса приводит лишь к значительному разрушению целлюлозы и ухудшению ее свойств. Поэтому варку заканчивают до достижения указанного момента, обычно руководствуясь заданной жесткостью (остаточным содержанием лигнина) получаемого волокнистого полуфабриката.

Многообразие связей в полимолекуле лигнина, возникающих между отдельными структурными элементами при образовании его полимолекулы, обуславливает их различную устойчивость к действию химических реагентов. Для действия водных растворов щелочей и кислот при повышенной температуре наиболее уязвимы преимущественно простые эфирные связи β -0-4, по которым полимолекулы лигнина распадаются на отдельные фрагменты, способные растворяться и переходить из клеточной стенки в варочный раствор. Такой тип реакций относится к реакциям гидролитической деструкции, обуславливающим растворение и удаление лигнина.

В образующихся фрагментах освобождаются фенольные гидроксильные группы и появляются активные группировки бензильного спирта со свободным фенольным гидроксилем, которые способны к реакциям конденсации лигнина (объединению фрагментов лигнина между собой) под действием тех же катализаторов – кислот и щелочей. Реакции конденсации приводят к образованию новых прочных углерод-углеродных связей, увеличивающих молекулярную массу лигнина и резко снижающих его растворимость и реакционную способность.

Повышение температуры и концентрации щелочи или кислоты усиливает реакции конденсации, которые при высокой температуре становятся преобладающими над реакциями гидролитической деструкции лигнина. Следовательно, в противоположность реакциям гидролитической деструкции реакции конденсации препятствуют растворению и удалению лигнина.

Таким образом, в условиях щелочной (сульфатной) или кислотной (сульфитной, бисульфитной) варки одновременно протекают два конкурирующих процесса: гидролитическая деструкция лигнина и его конденса-

ция. Выделить целлюлозу из растительной ткани можно только лишь при обеспечении преимущественного протекания процесса деструкции и растворения лигнина. Для этого необходимо более полно блокировать образующиеся активные группировки бензилового спирта. Эту роль выполняют сульфид натрия (ионы гидросульфида SH^-) в сульфатном и гидросульфит (ионы гидросульфита HSO_3^-) в сульфитном варочных процессах.

Присоединение ионов SH^- (сульфидирование) и HSO_3^- (сульфонирование), проникающих в толщу клеточных стенок с варочным раствором, к активным группам лигнина с варочным раствором начинается и продолжается в твердой фазе. Этому способствуют высокая концентрация активных реагентов в исходном варочном растворе и умеренная температура в начале варки. Достигнув определенной степени сульфидирования (сульфонирования), лигнин начинает растворяться и переходить в варочный раствор. Интенсивному удалению лигнина из древесной ткани способствует высокая температура варки, которая в этот момент достигает своего максимального значения. На более ранних стадиях варки лигнин удаляется преимущественно из вторичной стенки, а затем происходит удаление лигнина межклеточного вещества. К концу варки лигнин межклеточного вещества почти полностью растворяется, древесная ткань распадается на отдельные клетки, в стенках которых еще остается некоторое количество лигнина – остаточный лигнин.

Целлюлоза и гемицеллюлозы не остаются безучастными в варочных процессах. Гемицеллюлозы большей частью (особенно легкогидролизуемые) разрушаются и переходят в варочный раствор. Частично также разрушается и целлюлоза, но варку всегда стремятся вести так, чтобы целлюлоза выделялась полнее и в менее поврежденном виде. В целлюлозах, предназначенных для производства бумаги, стремятся по возможности больше сохранить гемицеллюлозы.

Влияние основных факторов на сульфатную варку. Под факторами понимают физические свойства растворов и сырья, изменяя которые можно управлять скоростью делигнификации и качеством получаемого полуфабриката. К основным факторам варки относятся: температура, расход активной щелочи на варку и концентрация ее в варочном растворе, сульфидность белого щелока, порода и качество древесины.

Температура варки – это легко изменяемый и наиболее действенный фактор, влияющий на скорость делигнификации и, следовательно, определяющий продолжительность варки. В практике руководствуются следующим правилом: при повышении температуры варки на каждые 10°C про-

должительность варки до одинакового выхода полуфабриката из древесины сокращается вдвое. Интервал температур, используемый при сульфатных варках, равен 165...185 °С. Температура ниже этого интервала существенно удлиняет варку, а выше значительно снижает выход и качество целлюлозы.

Теоретический расход активной щелочи на нейтрализацию всех кислых продуктов реакции в пересчете на массу исходной абсолютно сухой древесины составляет 12 % ед. Na₂O. Однако для нормального хода варки необходимо иметь избыток щелочи, составляющий 50...100 % теоретически необходимого. Увеличение степени делигнификации требует повышения расхода щелочи (табл. 1.3).

Таблица 1.3

Влияние расхода щелочи на степень делигнификации

| Целлюлоза | Выход, % | Содержание остаточного лигнина, % | Расход активной щелочи, кг Na ₂ O на 1 т в.с.ц. |
|-----------------|----------|-----------------------------------|--|
| Высокого выхода | 53...55 | 10...12 | 260...200 |
| Жесткая | 48...49 | 6...7 | 330...300 |
| Изоляционная | 45...46 | 4...5 | 360...330 |

Повышение расхода щелочи в 2 раза в интервале выходов 40...50 % сокращает продолжительность варки до одинаковой степени делигнификации вдвое.

Расход активной щелочи на варку A , кг, в расчете на 1 т воздушно-сухой целлюлозы (в. с. ц.) определяется по формуле

$$A = 880 a/b,$$

где a – расход активной щелочи Na₂O, % массы а. с. д.; b – выход целлюлозы по варке, %; 880 – содержание абсолютно сухой целлюлозы, кг, в 1 т в.с.ц. (в России за условную воздушно-сухую влажность принята 12%-ная относительная влажность).

Концентрация активной щелочи при варке тесно связана с расходом щелочи и жидкостным модулем варки (гидромодуль). Обычно гидромодуль – отношение объема жидкости в варочном аппарате к массе а.с.д. – изменяется мало и составляет (4 ...4,5) :1. Поэтому повышение расхода щелочи ведет к повышению ее концентрации и наоборот. Концентрация активной щелочи в варочном щелоке находится в пределах 30...60 г/л Na₂O или 40...80 г/л NaOH. Увеличение концентрации щелочи вдвое, так же как и ее расхода, сокращает продолжительность варки до одного и того же выхода вдвое. Одновременное увеличение и расхода и концентрации

щелочи сокращает продолжительность варки до достижения одинаковой степени делигнификации примерно в 4 раза.

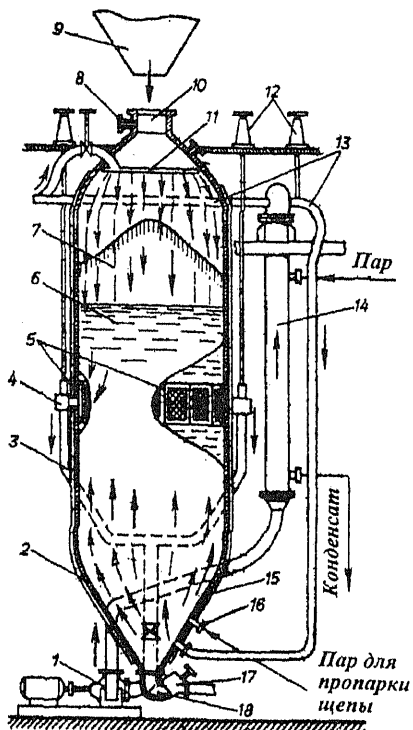
Сульфидность белого щелока в пределах 16...40 % положительно сказывается на результатах варки. Увеличение сульфидности ускоряет варку, повышает прочность и равномерность провара целлюлозы, уменьшает содержание в ней остаточного лигнина.

Порода и качество древесины оказывают непосредственное влияние на сульфатную варку. Из ели и сосны получается примерно равноценная по качеству сульфатная целлюлоза, но выход целлюлозы из ели на 1...1,5 % выше. Выход целлюлозы из березы на 1...2 % выше, чем из ели, а из осины несколько ниже, примерно на 2 %, что объясняется различной плотностью древесины и ее химическим составом.

Варка целлюлозы в котлах периодического действия. Периодический метод варки сульфатной целлюлозы осуществляют в стационарных вертикальных котлах вместимостью 100, 125, 160 и 200 м³, изготавливаемых из мягкой стали. Внутренние стенки котлов облицованы нержавеющей сталью, а наружные для снижения потерь тепла покрыты изоляцией толщиной 75...100 мм. Схема стационарного варочного котла, оборудованного системой принудительной циркуляции щелоков и непрямого обогрева, показана на рис. 1.7. Варочный котел представляет собой цилиндрический сосуд, переходящий с обеих сторон в конусообразное сужение, заканчивающееся сверху загрузочной горловиной диаметром 800 мм, внизу – выгрузочной диаметром 700 мм. Диаметр цилиндрической части котлов 3600...4500 мм, общая высота 13300...16900 мм. Котлы отличаются вместимостью и системами принудительной циркуляции. На рис. 1.7 показан котел, оборудованный системой Шауфельбергера – Эско. Штуцера для забора щелоков располагают в середине цилиндрической части, где, во избежание попадания во всасывающие трубопроводы щепы, устанавливают пояс сит с отверстиями 6...9 мм. Обратно в котел щелок подают в верхнюю и нижнюю конусные части. Циркуляционный насос должен обеспечивать 9...15-кратный обмен щелока в котле за время заварки, или 1/10 вместимости котла в минуту. Для эффективного нагрева щелоков необходимо, чтобы на 1 м³ объема котла приходилось 0,9...1,4 м² греющей поверхности подогревателя.

Рис. 1.7. Схема стационарного варочного котла для сульфатной варки:

1 – циркуляционный насос; 2 – корпус; 3 – всасывающий трубопровод; 4 – заборный патрубок; 5 – сита; 6 – уровень щелока; 7 – щепы; 8 – сдувной патрубок; 9 – бункер; 10 – загрузочная горловина; 11 – кольцевой спрыск; 12 – колонки управляющих задвижек; 13 – нагнетательные трубопроводы; 14 – подогреватель; 15 – изоляция; 16 – патрубок подачи пара; 17 – выдувной спрыск; 18 – выгрузочная горловина



Загрузка котла щепой. Щепу загружают в котел из бункеров, расположенных над котлами, или из наземных складов. Для облегчения высыпания щепы из бункеров на их нижней, конусной части устанавливают вибраторы. Из наземных складов щепу непосредственно в котлы подают ленточными транспортерами. Как в первом, так и во втором способах загрузки щепы в котел насыпается свободно. Плотность насыпки щепы в котел характеризуется

степенью заполнения, показывающей, какой объем древесины в пл. м^3 содержится в 1 м^3 вместимости котла. При свободной загрузке щепы в котел степень заполнения составляет $0,3 \dots 0,35$. Чем больше степень заполнения, тем выше выход целлюлозы с 1 м^3 котла за варку и, следовательно, выше производительность котла. Поэтому степень заполнения всегда стремятся повысить. Для этого пользуются специальными приемами: применяют паровые уплотнители или чаще всего проводят пропарку щепы паром и поливку ее белым щелоком. Для этого одновременно с загрузкой щепы в нижнюю часть котла подают пар, а сверху через циркуляционные спрыски – щелок. Таким образом, степень заполнения повышается до $0,4 \dots 0,43$, кроме того, прогрев щепы обеспечивает удаление из нее части воздуха и повышение температуры содержимого котла, что ускоряет последующую пропитку щепы варочным щелоком и саму варку.

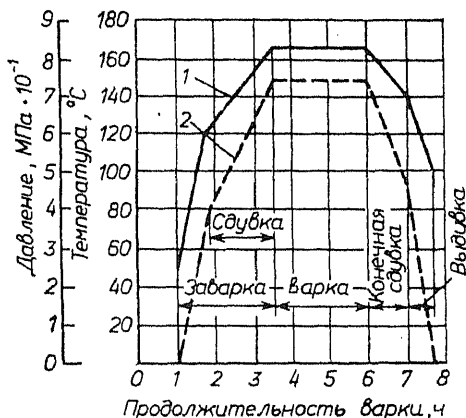
Заливка щелоков. Объем белого щелока на варку рассчитывают исходя из принятого по технологическому режиму расхода активной щелочи

для получаемого вида целлюлозы и концентрации активной щелочи в белом щелоке. Заливку щелока осуществляют из бака-мерника специальным или циркуляционным насосом варочного котла и частично совмещают с загрузкой щепы. Обычно расчетный объем белого щелока составляет 0,25...0,3 вместимости варочного котла. Щелок, пропитывая щепу, разбавляется содержащейся в ней влагой, и с учетом этого разбавления гидромодуль в котле устанавливают на уровне 2...1. Недостающее количество жидкости до гидромодуля (4...4,5):1 восполняется черным щелоком. Этот прием позволяет повысить концентрацию сухих веществ в черном щелоке и снизить расход пара на выпарку щелоков в системе регенерации щелочи. Белый щелок, поступающий из системы регенерации, концентрацией 70...120 г $\text{Na}_2\text{O}/\text{л}$ разбавляется в котле черным щелоком и влагой щепы до концентрации 30...60 г $\text{Na}_2\text{O}/\text{л}$ (с такой концентрации начинается варка). На практике в котел стремятся равномерно и одновременно закачивать белый и черный щелоки. Начальный рН щелока находится в пределах 12...13. При периодической сульфатной варке варочные котлы не заполняются щелоком полностью «под крышку». Общий объем щелоков в котле по возможности должен быть меньшим, что сокращает расход пара на варку и выпарку щелоков. Для современных варочных котлов, оборудованных мощными циркуляционными системами с непрямым нагревом щелоков (через подогреватели), объем жидкости на 1 м³ котла в момент варки может быть принят 500...600 л.

Варка. После закачки щелоков котел герметизируют и начинают варку. Варку целлюлозы проводят по определенному температурному режиму. На рис. 1.8 показан температурный график сульфатной варки жесткой небеленой целлюлозы. Подъем температуры в котле осуществляют нагревом щелока в подогревателе, через который его непрерывно прокачивают циркуляционным насосом. Количество пара, подаваемого в подогреватель, регулируется системой автоматического ведения процесса варки или же вручную варщиком по заданному заранее температурному графику. Все время варки условно разделяется на два периода: заварку – подъем температуры в котле от начальной (50 °С) до конечной температуры варки (168 °С) и пребывание (стоянка) на конечной температуре (собственно варку). Одновременно с подъемом температуры (кривая 1) поднимается и давление пара в котле (кривая 2).

Рис. 1.8. Температурный график сульфатной варки небеленой целлюлозы:

1 – температура; 2 – давление



Назначение заварки — равномерная по всей толщине пропитка щепы варочным щелоком до достижения конечной температуры варки. Заварка проходит при непрерывном нагреве щелока и его циркуляции в котле. Ускорению проникновения щелока в толщину щепы способствуют удаление воздуха из щепы в процессе пропарки, циркуляция щелока и постепенный подъем температуры в процессе заварки. При правильном ведении предшествующих операций (пропарки, заливки щелоков, постоянной циркуляции щелока) к концу заварки щепы оказывается полностью и равномерно пропитанной щелоком.

При варке такой щепы процесс делигнификации происходит одновременно по всей ее толщине. Целлюлоза получается равномерно проваренной и высококачественной. При неудовлетворительной пропитке наружные слои щепы провариваются значительно быстрее внутренних, в результате чего получается целлюлоза с неравномерным проваром и неоднородного качества. Скорость пропитки зависит от размеров, однородности и влажности щепы, температуры и продолжительности заварки. Влажная древесина пропитывается быстрее сухой. Пропитка щепы щелочными варочными растворами происходит легко и сравнительно быстро и обычно заканчивается еще в период заварки при достижении температуры 120...130°C, после чего получают значительное развитие химические процессы, присущие собственно варке.

В период заварки из щепы удаляется воздух и образуются летучие продукты: скипидар, метиловый спирт, метилсернистые соединения, которые затрудняют подъем температуры до конечной. Поэтому часть парогазовой смеси удаляют через сдувочный патрубок — производят так назы-

ваемую терпентинную сдвуху. Начинают ее при температуре 120...130 °С и продолжают до конечной, на что указывает излом ветви подъема температуры на графике (рис. 1.8). Продукты сдвухи направляют на специальные установки, где из них выделяют скипидар, метиловый спирт и др.

Летучие метилсернистые соединения (метилмеркаптан $\text{CH}_3\text{-S-H}$, диметилсульфид $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$ и сероводород H_2S), имеющие неприятный запах, относят к дурнопахнущим газам. Эти газы обуславливают специфический неприятный запах сульфатно-целлюлозного производства. Во избежание загрязнения воздушного бассейна дурнопахнущие газы необходимо улавливать и обезвреживать. Конденсат, полученный при улавливании летучих метилсернистых соединений, под названием сульфана используют для придания запаха бытовому газу.

Процесс собственно варки начинается с момента достижения в котле конечной температуры, заданной по технологическому режиму (168 °С). На конечной температуре котел выдерживается предусмотренное температурным графиком время. В период варки подача пара в подогреватель щелока сокращается, а циркуляция щелока продолжается до конца варки. Варка продолжается главным образом за счет тепла, выделяемого протекающими химическими реакциями. Свежий пар расходуется для компенсации потерь тепла и стабилизации процесса. В этот период интенсивно растворяется и переходит в варочный щелок лигнин клеточных стенок, межклеточного вещества и другие продукты разрушения древесины.

Перед заваркой щепы в котле, как показано на рис. 1.7, полностью не покрыта щелоком, а в верхней части орошается им. В процессе заварки и варки, по мере перехода в щелок компонентов древесины, щепки постепенно уменьшаются в размере, сохраняя прежнюю форму. Уровень твердой фазы (щепок) за счет уплотнения снижается, и к концу варки в котле образуется целлюлозная масса. Целлюлозные волокна в ней большей частью удерживаются в форме щепок, легко разделяющихся на отдельные волокна. Окончание варки определяют, руководствуясь температурой и временем заданного режима, а также по пробе массы, отобранной в конце варки через специальный штуцер. На многих сульфатно-целлюлозных заводах варка целлюлозы в котлах периодического действия в настоящее время полностью автоматизирована.

Опораживание котла. После окончания варки котел опораживают выдувкой целлюлозной массы в выдувной резервуар или промывкой диффузора с рабочего давления (1-й метод) или с пониженного давления (2-й метод). По 2-му методу давление в котле с рабочего 0,83...0,85 МПа

снижают до 0,4...0,5 МПа, делают так называемую конечную сдувку и с этого давления проводят выдувку. На большинстве целлюлозных заводов конечную сдувку не производят и выдувают массу из котла в выдувной резервуар с полного рабочего давления.

Выдувной резервуар – это приемная емкость, в которой накапливается перед промывкой масса из котлов и выделяются пары вскипания, образующиеся в большом объеме при выдувке. По форме выдувной резервуар напоминает варочный котел, цилиндрическая средняя часть которого высотой 6...8 м заканчивается конусами – верхним высотой 5...7 м и нижним высотой 2...4 м. Общая высота резервуара 16...22 м. Рабочая вместимость его должна составлять не менее трех вместимостей варочного котла (от 600 до 1600 м³).

Группу варочных котлов (4–6) соединяют с выдувным резервуаром трубопроводом, который подведен по касательной кверху цилиндрической части. Масса из котла поступает в верхнюю часть резервуара по касательной к внутренней стенке. Пары вскипания отводятся в теплоулавливающую установку, а масса концентрацией 11...12 % поступает в рабочий объем резервуара. В нижний конус подается черный щелок для разбавления массы до концентрации 3...5 %. Разбавленную массу насосом откачивают на промывку. Выдувной резервуар рассчитан на рабочее давление 0,10... 0,11 МПа. При большем числе варочных котлов устанавливают два выдувных резервуара.

Осмотр котла. Осмотр проводят с помощью переносного светильника, опускаемого внутрь котла. Цель осмотра — проверка готовности котла к варке.

Сумма продолжительностей перечисленных операций от загрузки котла щепой до его осмотра составляет полный оборот котла.

Режимы периодической сульфатной варки. В промышленности главным образом нашли распространение медленный и быстрый режимы сульфатной варки. Для медленной варки характерна невысокая конечная температура 165...168 °С. Целью такой варки, график которой показан на рис. 1,8, является получение высококачественной прочной целлюлозы с повышенным выходом из древесины (выход 52...55 %).

Быстрая варка применяется преимущественно для получения целлюлозы высокого выхода – ЦВВ (55...65 %) и целлюлозы нормального выхода: среднежесткой – 48...52 % и мягкой (белимой) – 35...40 %. Для нее характерны пропарка щепы, повышенный расход щелочи, быстрая заварка, повышенная конечная температура варки (174...178 °С) и выдувка массы с

полного давления. На сульфатно-целлюлозных заводах оборот котла для варки различных видов целлюлозы составляет 4...8 ч. В табл. 1.4 приведены режимы варок некоторых видов целлюлозы на отечественных предприятиях.

Таблица 1.4

Режимы варок некоторых видов целлюлозы

| Операция | Для мешочной бумаги | Для электроизоляционных бумаг | Для электрокартона |
|--|---------------------|-------------------------------|--------------------|
| Загрузка щепы с пропаркой и заливка щелоков, ч-мин | 0-55 | 0-40 | 1-30 |
| Заварка, ч-мин | 1-50 | 1-45 | 4-30 |
| Варка, ч-мин | 0-40 | 0-50 | 1-00 |
| Конечная сдувка, мин | 30 | 25 | - |
| Выдувка, мин | 30 | 30 | 40 |
| Осмотр котла, мин | 5 | 5 | 10 |
| Полный оборот котла, ч-мин | 4-30 | 4-15 | 7-50 |

Непрерывная варка сульфатной целлюлозы. Разработка непрерывного метода варки, впервые осуществленного в СССР проф. Л. П. Жеребовым в 1936 г. и получившего воплощение в 50-е годы в установках «Камюр» и «Хемипальпер-Пандия», явилась новой прогрессивной ступенью в развитии целлюлозного производства. Большая производительность варочных установок за счет исключения операций загрузки щепы, закачки щелоков и выгрузки массы; получение целлюлозы более однородной по качеству; компактность оборудования; снижение расхода пара на варку и ее значительное ускорение; меньшая потребность в производственных площадях; меньшая численность обслуживающего персонала, полная механизация и автоматизация всех технологических операций — вот преимущества, поставившие непрерывный метод в число передовых, по которому в настоящее время вырабатывается свыше 50 % целлюлозы и полуцеллюлозы.

Различают два метода непрерывной варки — медленный и быстрый. Принципиальное отличие их в том, что в первом методе сохраняется деление варки на заварку и собственно варку, а во втором — щепка попадает сразу в зону температуры, соответствующей конечной температуре варки.

Медленная варка. Наибольшее распространение получила медленная варка в непрерывно действующих установках «Камюр», мировое производство целлюлозы в которых превысило 50 млн т в год. В России эксплуатируются установки с суточной производительностью 300, 450...500, 800...900 т целлюлозы. На рис. 1.9 показана схема варочной установки

«Камюр» с горячей диффузионной промывкой целлюлозы в котле. Основным элементом установки является варочный котел цилиндрической формы производительностью 450...500 т в сутки; диаметр котла 4,7 м, общая высота 45 м. В варочном котле установлены ситовые пояса *a*, *b*, *в* и *г*. По высоте котла различают три температурные зоны: заварки – от загрузочного устройства до уровня ситового пояса *a*; варки – от уровня ситового пояса *b* до уровня ситового пояса *в*; диффузионной промывки — от уровня ситового пояса *a* и до низа котла.

Питатель высокого давления осуществляет питание котла щепой и одновременно является запорным клапаном, разделяющим область высокого давления в котле (1,0...1,2 МПа) от области низкого давления в пропарочной камере (0,07...0,15 МПа). Питатель состоит из корпуса и ротора, в теле которого имеются сквозные бочкообразные накопители (от 2 до 8). Когда очередной накопитель оказывается в вертикальном положении, происходит его загрузка щепой из пропарочной цистерны. Для удержания щепы в накопителе вход в патрубок для отвода избытка щелока закрыт металлической сеткой. После загрузки ротор поворачивается в горизонтальное положение и щепы из накопителя вымывается в питательный трубопровод щелоком, подаваемым насосом высокого давления. Щелок транспортирует щепу в загрузочное устройство варочного котла. Процесс загрузки повторяется поочередно со всеми накопителями. Чем больше накопителей, тем равномернее загрузка щепы в котел.

Загрузочное устройство котла состоит из цилиндрической сетки и вращающегося в ней вертикального винта. Щепы из питательного трубопровода попадает к винту и подается в зону заварки, а избыток щелока отфильтровывается через цилиндрическую сетку и опять возвращается насосом к питателю высокого давления. Необходимые для варки количества белого и черного щелоков подаются насосами в верхнюю часть котла. Соотношение их строго регулируется. Щепы под действием собственной массы медленно продвигается вниз и последовательно проходит зоны заварки, варки и, превратясь в целлюлозную массу, зону диффузионной промывки. В начале зоны заварки температура поддерживается 110...115 °С (поступает пропаренная щепы и горячий щелок). По мере продвижения щепы к ситовому поясу *a* температура повышается до 150 °С за счет нагрева в подогревателе непрерывно циркулирующего через него щелока. Щелок забирается насосом из зоны сит *a* и, пройдя подогреватель, возвращается в эту же зону. До конечной температуры варки 170...172 °С постоянно циркули-

Пары вскипания направляются на пропарку щепы, а щелок в циклон-испарителе второй ступени, из которого он подается на регенерацию. Продолжительность варки целлюлозы в котле 4,5 ч: время прохождения щепой зоны заварки 1,5 ч, зоны варки 1,5 ч, зоны промывки 1,5 ч. Расход активной щелочи составляет 12...19 % в ед. N_2O массы абсолютно сухой древесины в зависимости от жесткости целлюлозы.

Быстрая варка. Осуществляется в непрерывнодействующих установках «Пандия» (рис. 1.10). Установка состоит из варочных труб, оборудованных винтовыми транспортерами. Трубы расположены горизонтально одна над другой в вертикальной плоскости. Число варочных труб зависит от вида вырабатываемого полуфабриката и производительности установки и составляет 2...8 шт. Диаметр труб 0,6...1,2 м, длина 6...12 м.

В установках «Пандия» щепа из бункера, пройдя дозатор, питателем высокого давления винтового типа подается в пропиточную трубу. Винтовой питатель по направлению к загрузочному патрубку пропиточной трубы сужается, за счет чего щепа уплотняется и исключает прорыв пара из трубы в питатель. Спрессованная щепа (пробка) попадает в пропиточную трубу, где, перемещаясь к противоположному концу трубы, под действием винта, пара и щелока рассыпается, хорошо смешивается со щелоком и пропитывается. Проходя затем последовательно варочные трубы, щепа проваривается и через разгрузочное устройство передувается в выдувной резервуар. Температура варки во всех варочных трубах поддерживается 160...180 °С, продолжительность варки 15...60 мин.

В установках «Пандия» можно получать различные волокнистые полуфабрикаты, но чаще всего они используются для получения ЦВВ и полуцеллюлозы из лиственной древесины или целлюлозы из тростника и соломы. Производительность таких установок при выработке лиственной полуцеллюлозы с выходом 75 % составляет 200...250 т в сутки. При переработке тростниковой сечки с выходом 60...70 % производительность установки достигает 145...175 т в сутки.

Основные преимущества: быстрота варки; простота конструкции; небольшой габарит; возможность получать полуфабрикаты с различным выходом и равномерным проваром. К недостаткам можно отнести: более низкий выход и меньшую прочность целлюлозы из-за интенсификации варки; отсутствие промывки одновременно с варкой в одном аппарате; низкую производительность.

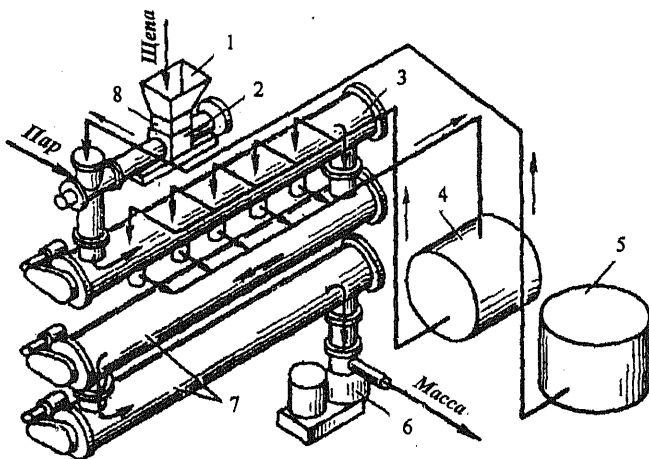


Рис. 1.10. Схема варочной установки «Пандия»:

1 – бункер; 2 – питатель высокого давления; 3 – пропиточная труба;
4 – бак циркулирующего щелока; 5 – бак белого щелока; 6 – загрузочное устройство; 7 – варочные трубы; 8 – дозатор

Сульфатная варка с предварительным гидролизом. Это по существу комбинированный метод варки, который проводится с целью получения целлюлозы с низким содержанием гемицеллюлоз. Большое содержание гемицеллюлоз в целлюлозе обычной сульфатной варки препятствует применению ее для химической переработки. Удаление гемицеллюлоз из древесины достигается обработкой щепы 0,3...0,5 %-ной серной кислотой при температуре 120...130 °С в течение 2...3 ч или водой при температуре 160...170 °С в течение 0,5...3 ч до проведения сульфатной варки. Обработка щепы кислотой или водой по указанным режимам называется предварительным гидролизом (предгидролизом).

Сульфатную варку с предгидролизом можно проводить как в периодически, так и в непрерывно работающих котлах. Выход целлюлозы из древесины составляет 37...40 %. Этим методом получают сульфатную вискозную и кордную целлюлозы. Предгидролизат после обработки щепы, содержащий около 17 % растворенных веществ древесины (главным образом углеводов), направляется на биохимическую переработку, в частности для получения белковых кормовых дрожжей.

В настоящее время в мире разработаны и нашли применение многие разновидности установок для непрерывной варки целлюлозы. Все технические решения, осуществленные в установках, направлены на повышение

эффективности использования древесного и недревесного сырья, увеличение выхода целлюлозы, варку низкокачественной древесины, опилок, тростника и соломы, однолетних растений, увеличение производительности и упрощение конструкции установок.

Регенерация щелочи. Черный щелок представляет собой водный раствор сложной многокомпонентной смеси органических и минеральных веществ. В процессах регенерации наиболее важное значение имеют плотность, вязкость, теплоемкость и температура кипения щелока. Плотность щелока зависит от содержания в нем сухого остатка (суммы органических и минеральных веществ в пересчете на абсолютно сухую массу). Очевидно, что чем меньше выход целлюлозы из древесины, тем выше содержание сухого остатка и наоборот. Содержание сухого остатка существенно влияет на все характеристики черных щелоков.

Основной задачей процесса регенерации является максимальное возвращение из черных щелоков использованной на варку активной щелочи с получением белого щелока заданных свойств. Регенерация химикатов значительно снижает себестоимость производства целлюлозы и существенно уменьшает загрязнение окружающей среды. Регенерация щелочи основана на сжигании органической части черных щелоков, в процессе которого минеральные вещества превращаются в сульфид натрия Na_2S и карбонат натрия Na_2O_3 , легко переводимый в NaOH . Для этого система регенерации включает процессы: упаривания и сжигания черных щелоков; каустизации зеленого щелока и обжига известкового шлама.

Черный щелок на регенерацию поступает с промывного отдела, где он отделяется от целлюлозы. Пройдя подготовку к выпариванию, черный щелок направляется в систему регенерации. Подготовка щелока к выпариванию включает операции по отделению от щелока мелкого волокна, выделению сырого сульфатного мыла и окислению черного щелока.

Выпаривание черного щелока. При промывке целлюлозы черный щелок 2–3 раза разбавляется промывной водой и в таком виде поступает на регенерацию. Содержание сухих веществ в нем составляет 13...17 %. Щелок с такой концентрацией сухих веществ не горит и поэтому не может быть подан непосредственно на сжигание. Черный щелок может сжигаться, если концентрация сухих веществ в нем не ниже 60...65 %. Концентрацию сухих веществ в черном щелоке повышают до 50...55 % выпариванием из него воды.

Выпаривание щелока проводят в выпарных аппаратах различных систем. Общее количество воды, которое необходимо удалить из щелока в процессе выпаривания, рассчитывают по формуле

$$W = Q (1 - c_{\text{нач}}/c_{\text{кон}}),$$

где W – количество упаренной воды, кг; Q – масса щелока, подаваемого на выпаривание, кг; $c_{\text{нач}}$, $c_{\text{кон}}$ – начальная и конечная концентрации сухих веществ в щелоке, %.

В целлюлозно-бумажной промышленности применяют многокорпусные вакуум-выпарные установки, составленные из четырех-семи выпарных аппаратов. Эффективность работы установки основана на многократном использовании тепла, отдаваемого свежим паром на испарение воды. Упаренный щелок из установки выходит с концентрацией сухих веществ 50...55 %. Эффективность работы установки оценивается по ее экономичности, под которой понимают отношение массы испаряемой воды к массе израсходованного свежего пара. Экономичность выпарной установки возрастает с увеличением числа корпусов:

| Число корпусов | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Экономичность | 2,4 | 3,2 | 3,8 | 4,7 | 5,5 |

На практике ограничиваются 6 - 7-корпусными установками, дальнейшее увеличение числа корпусов повышает паропроизводительность незначительно. Производительность вакуум-выпарных установок по упариваемой воде составляет 100...350 т/ч; давление свежего пара 0,3...0,35 МПа; температура 135...145 °С; вакуум в последнем выпарном аппарате 73...90,6 кПа.

Сжигание черного щелока. Упаренный щелок сжигают в специальных содорегенерационных котлоагрегатах (СРК). Они почти не отличаются от обычных паровых котлов, в качестве топлива в которых используется упаренный черный щелок с концентрацией сухого остатка 60...65 %. Сухой остаток состоит из 65...70 % органической части (продуктов разрушения древесины: лигнина, углеводов, экстрактивных веществ) и 30...35 % минеральной части (свободных едкого натра, сульфида натрия, карбоната натрия и щелочи, связанной с продуктами разрушения древесины). В среднем при выходе целлюлозы 35...55 % с черным щелоком на сжигание поступает 1700...920 кг сухих веществ на 1 т в. с. ц. по варке. Потери сухого остатка черного щелока в процессах промывки и выпаривания составляют примерно 10 %.

Непосредственно перед подачей в топку СРК упаренный до концентрации 50...55 % черный щелок проходит газоконтактный каскадный испаритель. За счет контакта с горячими дымовыми газами из щелока допол-

нительно удаляется часть воды, и горячий щелок концентрацией 60...65 % направляется к форсункам для подачи щелока в топку. Кроме того, к нему добавляется сульфат натрия Na_2SO_4 для восстановления производственных потерь щелочи. Температура в топке 800...1100°C. Под высоким давлением щелок форсунками впрыскивается в топку, быстро высыхает и сгорает. В процессе сжигания сгорает органическая часть щелока, а минеральная часть образует расплавленный остаток (плав), который собирается на поду топки.

Плав состоит главным образом из карбоната натрия (сода), в который превращается в процессе сжигания весь свободный и связанный едкий натр, и сульфида натрия, образованного восстановлением сульфата натрия оксидом углерода. Эти процессы можно представить уравнениями:



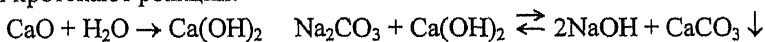
Плав по мере накопления на поду топки с температурой 850... 900°C стекает в растворитель плава, где он растворяется слабым белым щелоком с получением раствора зеленого цвета, называемого зеленым щелоком. Показатели работы СРК по черному щелоку приведены в табл. 1.5. Производительность работающих в России СРК по сухому остатку щелока от 350 (СРК-350) до 1750 т/сут (СРК-1750).

Таблица 1.5

Характеристика работы СРК

| Показатели | Выход целлюлозы, % | | |
|--|--------------------|-----------|-----------|
| | 50 | 48 | 46 |
| Выработка: | | | |
| пара, т/т в.с.ц. | 3...3,5 | 4,2...4,8 | 4,9...5,2 |
| плава, кг/т в.с.ц. | 260...290 | 330...350 | 360...380 |
| Потери щелочи, возмещаемые сульфатом натрия, кг/т в.с.ц. | 45...50 | 50...60 | 70...80 |

Каустизация щелока. Цель каустизации щелока — превратить малоактивный карбонат натрия, содержащийся в зеленом щелоке, в едкий натр. Это осуществляется обработкой зеленого щелока негашеной известью, при этом протекают реакции:



Образующийся по второй реакции CaCO_3 выпадает в осадок и называется каустизационным шламом. В растворе остаются едкий натр и сульфид натрия, т. е. снова получается белый щелок.

От каустизационного шлама белый щелок отделяется на вакуум-фильтрах и собирается в баке. Шлам скапливается в бункере шлама, промывается горячей водой на вакуум-фильтрах и поступает на регенерацию.

Фильтрат представляет собой слабый белый щелок, который используется для растворения плава.

По принятой технологии каустизации можно получать от 1000 до 4000 м³ белого щелока в сутки. Степень каустизации зеленого щелока (степень превращения Na₂CO₃ в NaOH) достигает 90 %. При выходе целлюлозы 48 % технико-экономические показатели работы отделения каустизации следующие:

| | |
|---|-------------|
| Расход CaO (85%), кг/т в.с.ц. | 260...270 |
| Количество шлама, кг/т в.с.ц. | 360...380 |
| Выход белого щелока, % зеленого | 80...90 |
| Расход пара, кг/т в.с.ц. | 0,15...0,20 |

Регенерация извести. Регенерацию каустизационного шлама CaCO₃ осуществляют обжигом его при температуре 1100... 1200 °С во вращающихся печах, обогреваемых генераторным газом. В процессе обжига протекает реакция CaCO₃ → CaO + CO₂. Получаемая негашеная известь вновь используется для каустизации зеленого щелока. Производительность вращающихся известерегенерационных печей от 30 до 250 т извести в сутки.

1.1.5. Производство сульфитной целлюлозы

Общая схема производства сульфитной целлюлозы. Современные разновидности сульфитных методов варки, в которых для делигнификации растительного сырья используется сернистая кислота, ее соли, многочисленны. Поэтому название сульфитный следует сохранять за классическим сульфитным методом варки, занимающим второе место по объему производимой целлюлозы. Общая схема производства сульфитной целлюлозы аналогична схеме производства сульфатной целлюлозы и включает: подготовку древесины; приготовление сульфитной кислоты; варку древесной щепы с кислотой в котлах под давлением 0,5...1,0 МПа при температуре 130...150 °С; промывку и очистку целлюлозной массы; отбелку и облагораживание целлюлозы; обезвоживание и сушку целлюлозы.

Состав и характеристика сульфитной кислоты. Сульфитная кислота представляет собой водный раствор кислого сернистокислого кальция (гидросульфита кальция), содержащий большой избыток растворенного сернистого ангидрида (диоксида серы SO₂). Условно состав сульфитной кислоты представляется выражением

рочной кислоте. При недостатке растворенного SO_2 гидросульфит кальция, который существует только в присутствии свободной H_2SO_3 , легко разлагается (особенно при повышенной температуре) на нерастворимый моносульфит кальция и сернистую кислоту $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_3$. Разложение гидросульфита делает невозможным нормальное протекание варки и завершается, как правило, получением непроваренной щепы темного цвета — так называемой «черной варкой». Опасность разложения гидросульфита кальция ограничивает возможность повышения конечной температуры варки (не более 155°C), что удлиняет варку (12...18 ч), а невозможность повышения рН кислоты (начальный 1,5...2) позволяет варить только еловую древесину.

В настоящее время более широкое применение для варки нашла сульфитная кислота, в качестве основания содержащая MgO , Na_2O или $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ (условно), образующих с SO_2 водорастворимые MgSO_3 , Na_2SO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ вместо нерастворимого CaSO_3 . Высокая стабильность кислоты на растворимых основаниях позволяет применять повышенные температуры варки, а хорошая растворимость гидросульфитов магния $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$, натрия NaHSO_3 и аммония NH_4HSO_3 дает возможность в необходимых случаях без осложнений увеличивать содержание основания в кислоте и поднимать рН варочного раствора вплоть до применения чисто бисульфитных (рН 4,5), а для натриевого и аммониевого оснований — нейтрально-сульфитных (рН 8...10) методов варки. Благодаря применению варочных растворов с широким интервалом значений рН (от 1 до 10) стало возможным в качестве сырья использовать все древесные породы и получать волокнистые полуфабрикаты с любыми степенью делигнификации и выходом из древесины.

Сырую сульфитную кислоту готовят по следующей схеме: получение SO_2 , очистка и охлаждение SO_2 поглощение SO_2 с получением кислоты.

Получение сернистого ангидрида. Сернистый ангидрид получают сжиганием серосодержащего сырья: серы, серного и флотационного колчеданов.

При сжигании серы образуется газообразный сернистый ангидрид (сернистый газ) по реакции $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$. Для сжигания серы применяют серные печи различных конструкций. Печные газы при концентрации в них сернистого ангидрида 16...18 % и температуре 1200...1300 °C выводятся из печи и направляются на охлаждение и очистку. Серный колчедан (пирит) представляет собой природный минерал состава FeS_2 с содержанием 40...45 % серы. Флотационный колчедан получается в виде отходов при

обогащении руд цветных металлов. Он поступает на целлюлозные заводы с содержанием серы от 38 до 47 %.

Обжиг колчедана осуществляется по следующей реакции: $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$. Концентрация SO_2 в газах составляет 9...11 %, т. е. в 2 раза меньше, чем при сжигании серы. Это объясняется затратой кислорода на образование оксида железа.

Обжиг колчедана в виде кусков ведут в специальных печах, среди которых наиболее эффективными являются печи с так называемым кипящим слоем УРКС (универсальная с кипящим слоем). Печные газы отводятся с температурой 800...900 °С, концентрацией сернистого газа 14...15 % и содержат около 10...27 % пылевидного огарка. Производительность печей 60...140 т колчедана в сутки. Основное преимущество перед другими конструкциями печей – использование сырья с низким содержанием серы, но получение газов с высокой концентрацией SO_2 (14...15 %).

Очистка и охлаждение печных газов. Полученный при сжигании серы и обжиге серного колчедана печной газ содержит вредные примеси: пыль, серный ангидрид, селен, соединения мышьяка, несгоревшую серу. Для получения качественной сырой кислоты печные газы должны быть полностью освобождены от примесей и охлаждены до 30...35 °С. Это диктуется способностью примесей разлагать кислоту и плохой поглощаемостью водой горячего газа.

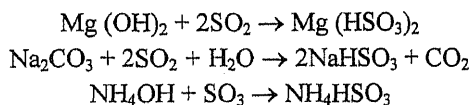
Поглощение сернистого ангидрида. На стадии поглощения SO_2 получают сырую кислоту для сульфитных методов варки. В зависимости от метода варки поглощение SO_2 проводят растворами определенных химикатов в аппаратах той или иной конструкции.

Кислоту на кальциевом основании для сульфитной варки получают преимущественно башенным методом. Поглощение SO_2 происходит в высокой деревянной или железобетонной кислотной башне, представляющей собой несколько расширяющийся книзу цилиндр (высота 35...40 м, диаметр внизу 2...2,5 м, наверху 1,5...2 м). Башня полностью загружена камнями известняка (с содержанием CaCO_3 96...97 %), удерживаемыми колосниковой решеткой, под которой находится бак для сбора сырой кислоты. Сверху башня орошается холодной водой, стекающей по известковым камням навстречу движущемуся снизу от колосниковой решетки сернистому газу. Сернистый газ растворяется в воде, образуя сернистую кислоту: $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$. Кислота, стекая по известняку, реагирует с ним, образуя гидросульфит: $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Ca}(\text{HSO}_3)_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Далее в

гидросульфите растворяется еще некоторое количество SO_2 , и сырая кислота собирается в баке под колосниковой решеткой.

Работающие периодически однобашенные установки применяются редко. Чаще используются непрерывно работающие двухбашенные установки производительностью до 300 м^3 кислоты в сутки на 1 м^2 площади сечения башни.

Приготовление кислоты на растворимых основаниях. Дальнейшее совершенствование сульфитной варки предусматривает перевод сульфитно-целлюлозных заводов на варку с кислотой на растворимых основаниях – магниевом, натриевом и аммониевом, которые получают поглощением сернистого ангидрида соответственно магниезиальным молоком $\text{Mg}(\text{OH})_2$, водным раствором карбоната натрия Na_2CO_3 и гидроксидом аммония NH_4OH по реакциям:



В полученных растворах гидросульфитов магния $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$, натрия NaHSO_3 и аммония NH_4SO_3 растворяют дополнительное количество SO_2 , превращая гидросульфитные растворы в сульфитные кислоты соответственно на магниевом, натриевом и аммониевом основаниях. Если гидросульфитные растворы не насыщать дополнительным количеством SO_2 , получаются кислоты для бисульфитной варки. Предельному содержанию связанного SO_2 соответствуют чистые моносulfиты натрия Na_2SO_3 и аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, которые используют в нейтрально-сульфитном методе варки.

Поглощение SO_2 соответствующими растворами осуществляют в абсорбционных аппаратах (абсорберах) различных конструкций и размеров. Чаще всего применяют насадочные и барботажные абсорберы, представляющие собой цилиндрические колонны из кислотоупорной стали диаметром $0,9...1,5 \text{ м}$ и высотой $10...20 \text{ м}$.

Полученную в кислотном цехе сырую кислоту перекачивают в баки или цистерны для хранения. Во время хранения кислота осветляется (отстаивается от взвешенных в ней примесей: известняка, моносulfита и др.) для повышения ее стабильности. Для осветления кислоты применяют специальные способы: осветляют на песочных фильтрах, добавляют полиакриламид (ПАА), выполняющий роль интенсификатора осаждения частиц, и пр.

Осветленную сырую кислоту превращают в варочную и используют для варки сульфитной целлюлозы. Обычно запас кислоты поддерживается на уровне полуторасуточного расхода, причем часть этого запаса хранят в виде сырой, а часть — в виде варочной кислоты.

Технология сульфитной варки. Варка сульфитной целлюлозы может осуществляться периодическим и непрерывным методами. Однако трудность практического осуществления непрерывной сульфитной варки до настоящего времени сохраняет преимущественно периодический характер сульфитно-целлюлозного производства. Варка осуществляется в вертикальных стационарных котлах вместимостью от 160 до 400 м³, стальной корпус которых изнутри защищен кислотоупорной футеровкой. В последнее время чаще используют биметаллические котлы сварной конструкции. Порядок проведения операций при сульфитной варке аналогичен сульфатному периодическому процессу, за исключением некоторых специфических особенностей в характере их выполнения.

Загрузка котла щепой. Загрузка проводится так же, как и при сульфатном методе. Количество загруженной в котел щепы имеет исключительно важное значение, так как от этого зависит производительность котла. При естественной засыпке щепы в 1 м³ объема котла помещается от 0,33 до 0,37 пл. м³ древесины или при влажности щепы 25 %, плотности еловой древесины 430 кг/м³ и объемной степени наполнения котла 0,35 м³/м³ примерно 137 кг а.с.д. Для повышения степени наполнения котла применяют воздушные и паровые уплотнители щепы. Наибольшего внимания заслужили паровые уплотнители, позволяющие довести степень наполнения котла до 0,42...0,50 (примерно 170...210 кг а.с.д./м³) с одновременным прогревом щепы до температуры 75...80 °С.

В отличие от сульфатной варки более полное предварительное удаление заключенного в щепе воздуха является обязательным условием успешной сульфитной варки. Оказывая противодействие проникновению кислоты в древесину, он замедляет процесс жидкостной пропитки и способствует нежелательному явлению — опережающей диффузии SO₂ в древесную ткань. Кроме того, постепенно выделяясь из щепы в процессе пропитки, воздух ускоряет рост давления в парогазовом пространстве котла, что требует проведения первой сдувки в более ранней стадии и вызывает обеднение кислоты растворенным SO₂, ухудшая условия заварки.

Наиболее простым и распространенным методом удаления воздуха является пропарка щепы паром, одновременно также повышающая плотность загрузки щепы в котел. Для пропарки применяется слегка перегре-

тый пар с температурой не выше 160... 180°C. Для полноты удаления воздуха температуру прогрева щепы доводят до 95...100 °С. Расход пара на пропарку составляет от 0,25 до 0,35 т на 1 т целлюлозы.

Наполнение котла кислотой. После загрузки котла щепой и пропарки, а чаще совмещая с этими операциями, в котел насосом закачивают варочную кислоту. Закачка кислоты длится 20...30 мин. В зависимости от метода обогрева котел заливают кислотой полностью «под крышку» (непрямой обогрев) либо оставляют свободное пространство в 5...10 м³, учитывая возможность размещения в котле конденсата пара (прямой обогрев).

Объем кислоты, заливаемой в котел, зависит от степени наполнения котла щепой. Кислота, следовательно, заполняет оставшееся свободное пространство. Если степень заполнения котла, например, 0,35 пл. м³/ м³, то объем кислоты, очевидно, составит 0,65 м³ на 1 м³ объема котла. Фактически объем кислоты в 1 м³ объема котла будет несколько больше, так как некоторая ее часть уже во время закачки успевает впитаться в древесину. Максимальный объем кислоты, который может быть поглощен щепой при пропитке, определяется плотностью и влажностью древесины.

Варка. Варка условно делится на два периода: заварку — подъем температуры от начальной 50...70 °С до 105...115°C и пребывание на этой температуре — и собственно варку, охватывающую остальной период от подъема температуры до конечной (128...155°C) до завершения варочного процесса.

Продолжительность заварки составляет от 2 до 6 ч и зависит главным образом от крепости кислоты, ее температуры и влажности щепы. В период заварки происходит пропитка щепы варочной кислотой и сульфирование лигнина в твердой фазе. Более полному завершению этих процессов служит пребывание при температуре 105...115 °С, что отличает сульфитный варочный процесс от сульфатного и других разновидностей варок. Это обусловливается наличием большого количества растворенного SO₂. При проникновении сульфитной кислоты в щепу растворенный SO₂ частично выделяется и в газообразном виде гораздо быстрее достигает лигнина, чем ионы гидросульфита HSO₃, создавая тем самым высокую кислотность. Повышение температуры в этих условиях выше 105...115 °С может вызвать конденсацию лигнина и испортить варку.

Температурный график варки сульфитной целлюлозы средней жесткости с кислотой на натриевом основании следующий: период заварки составляет 4,5 ч, варки — около 4 ч. Одновременно с ростом температуры в

котле увеличивается и давление. Уже при достижении температуры 80...100 °С давление в котле, за счет выделения из кислоты свободного SO₂ и воздуха из древесины, достигает предельно допустимое (0,6...0,65 МПа). Для дальнейшего подъема температуры необходимо проводить сдвук парогазовой смеси. С целью поддержания давления в котле на постоянном уровне наиболее целесообразно производить непрерывную сдвук. Сдуваемую парогазовую смесь направляют в систему регенерации SO₂ и тепла сдувок.

Окончание варки и опорожнение котла. Установление момента окончания варки, соответствующего получению целлюлозы заданного качества, — трудное и ответственное дело. Единственным средством наблюдения за ходом варки является анализ щелока, в котором периодически определяют содержание всего и связанного SO₂. Кроме этого, опытный варщик может установить окончание варки по субъективным показателям — цвету и запаху щелока. Для опорожнения котла давление в нем снижают до 0,15...0,3 МПа. Содержимое выпускают в закрытую ссечу или выдувной резервуар. Выдувка длится 10...15 мин. По окончании выдувки открывают загрузочную горловину котла и осматривают его. Если в котле осталась масса, проводят повторную выдувку массы.

Современные режимы сульфитной варки. Совершенствование сульфитной варки проводят комбинированно, используя все имеющиеся средства. С одной стороны, стремятся максимально уплотнить щепу для повышения выхода целлюлозы с 1 м³ объема котла, а с другой — повышая температуру и крепость кислоты до 7...8 % всего SO₂, стремятся сократить продолжительность процесса до 0...10 ч. За последние 15 лет особое место приобрела варка с кислотой на растворимых основаниях. Применяемые в практике режимы сульфитной варки отличаются большим разнообразием. Для примера приведем два из них.

Быстрая варка жесткой целлюлозы. Варку ведут в биметаллических котлах вместимостью 160 м³. Котлы оборудованы циркуляционными насосами (600 м³/ч) и подогревателями для непрямого обогрева. Крепость кислоты 8 ... 8,5% всего SO₂, кислота содержит 1,2...1,3 % связанного SO₂. Щепу загружают встроенным паровым уплотнителем. Общая продолжительность варки составляет около 5 ч. Получаемая из еловой древесины целлюлоза со степенью провара по перманганатному числу 100...110 содержит не более 3 % непровара и отличается высокой механической прочностью, позволяющей применять ее для выработки газетной бумаги на быстросходных бумагоделательных машинах.

Варка вязкой целлюлозы. Заслуживает внимания варка вязкой целлюлозы, предназначенной для химической переработки. После отбелки из нее вырабатывают искусственное вискозное волокно для производства шелковых и штапельных тканей. Степень провара вязкой целлюлозы по перманганатному числу 40...50, вязкость 0,7 %-ного медноаммиачного раствора 18...23 МПа·с. Температурный график варки показан на рис.1.11. Варку осуществляют в биметаллических котлах вместимостью 320 м³ с прямым обогревом, снабженных циркуляционной системой. Загрузку щепы производят паровым уплотнителем с вакуумизацией щепы. Крепость кислоты 6,5...7,7 % всего SO₂ и 0,95...1 % CaO. Общая продолжительность варки 7,5 ч.

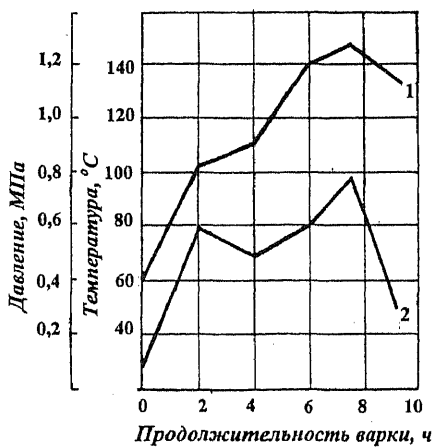


Рис. 1.11. Температурный график варки вязкой целлюлозы:

1 — температура; 2 — давление

варки, т. е. непрерывной варки, начинающейся сразу с максимальной температуры. Иметь же различные температуры одновременно в одном и том же варочном аппарате возможно только, если он находится под избыточным гидравлическим давлением, препятствующим парообразованию и кипению, и если сдувки из него практически не производятся.

Из предложенных вариантов непрерывной сульфитной варки промышленное внедрение получил двухступенчатый метод, предусматривающий в первой ступени предварительную пропитку щепы гидродисульфитной кислотой для завершения процесса сульфонирования лигнина, что совершенно необходимо, а во второй — варку щепы с концентрированным

Непрерывная сульфитная варка. Трудность практического осуществления непрерывной сульфитной варки связана, во-первых, с необходимостью иметь в варочном аппарате парогазовое пространство, в котором должно поддерживаться высокое парциальное давление сернистого газа, а во-вторых, с наличием в механизме делигнификации двух стадий — сульфонирования и растворения лигнина, которые требуют различных температур. Это ограничивает возможность использования высокотемпературной непрерывной варки и варки без за-

водным раствором SO_2 . Осуществляется процесс в установке «Камюр» с пристроенной к верхней горловине наклонной пропиточной камерой (рис.1.12). Установка работает так же, как и в случае непрерывной варки сульфатной целлюлозы, но пропаренная щепка вначале поступает не в загрузочное устройство варочного аппарата, а в наклонный пропиточный винтовой конвейер. Пропитка происходит при полном рабочем давлении 1,4...1,5 МПа, но при температуре не выше 120 °С в течение 10...12 мин. Щепка, пропитанная гидросульфитом, поступает в верхнюю часть котла, куда подаются в необходимом количестве жидкий диоксид серы и вода для создания нужного гидро модуля (3...3,5):1. Верхняя часть котла оборудована циркуляционной системой для непрямого обогрева и подъема температуры до 145...150 °С. Варка при составе кислоты 7...8 % всего SO_2 и 0,8 % связанного SO_2 продолжается в течение 2,5...3,5 ч, пока спускающаяся вниз по котлу масса не достигнет зоны отбора щелока. Сдувок из верхней части котла не производят и весь обратный сернистый газ в систему регенерации отбирают из испарителя, через который пропускается выпускаемый из котла сульфитный щелок.

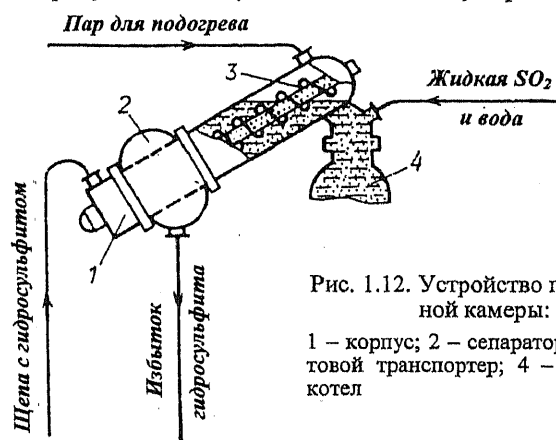


Рис. 1.12. Устройство пропиточной камеры:

1 – корпус; 2 – сепаратор; 3 – винтовой транспортер; 4 – варочный котел

Влияние основных факторов сульфитной варки на скорость процесса, выход и качество целлюлозы. К числу основных факторов сульфитной варки, оказывающих влияние на продолжительность процесса, выход и качество целлюлозы, а также выход сахаров в щелоке, следует отнести: температуру варки; состав кислоты, т. е. содержание в ней свободного SO_2 и основания; вид основания; качество щепы. Влияние всех факторов необходимо сопоставлять при соблюдении одного неперемного ус-

ловия — одинаковой степени провара целлюлозы. Степень провара целлюлозы, определяющая полноту извлечения лигнина, сказывается на всех показателях варки. При переходе от жестких целлюлоз (низкая степень провара) к мягким (высокая степень провара) увеличивается продолжительность варки.

Температура варки — один из главнейших факторов сульфитной варки. Повышение температуры ускоряет все реакции и процессы, сопровождающие варку: пропитку, сульфонирование лигнина, гидролиз образующихся лигносульфоновых кислот, а также углеводов. При повышении температуры варки одновременно с сокращением ее продолжительности снижается выход целлюлозы одинаковой степени провара. Объясняется это тем, что с повышением температуры ухудшается избирательность варки (гидролиз углеводов ускоряется в относительно большей степени, особенно гемицеллюлоз, чем делигнификация).

Повышение концентрации в кислоте свободного SO_2 ускоряет процесс пропитки, повышает концентрацию водородных ионов в варочном растворе и тем самым ускоряет реакцию сульфонирования и все гидролитические реакции. В результате следует ожидать значительного ускорения процесса варки в целом. Ускорение делигнификации и растворения углеводов при повышении крепости кислоты происходит примерно в одинаковой степени, т. е. избирательность варки не изменяется. Вследствие более быстрой и равномерной пропитки при варке с крепкой кислотой несколько повышается выход целлюлозы и улучшаются показатели ее механической прочности.

Присутствие основания в кислоте обуславливает повышенную концентрацию гидросульфитных ионов и обеспечивает полноту реакции сульфонирования лигнина, устраняет этим опасность конденсации лигнина, позволяет применять высокие температуры варки с целью ее ускорения. На скорость процесса делигнификации повышение содержания основания в кислоте действует одновременно в двух противоположных направлениях: с одной стороны, за счет повышения концентрации гидросульфитных ионов ускоряется сульфонирование и затормаживаются реакции конденсации лигнина, а с другой — за счет снижения концентрации водородных ионов замедляется скорость сульфонирования, гидролиза и сульфитация лигносульфоновой кислоты. Если повысить концентрацию основания в кислоте умеренной крепости, не изменяя содержания всего SO_2 , то результатом будет явное замедление варки. Если же одновременно с повышением содержания связанного SO_2 повышать и содержание растворенно-

го SO_2 в кислоте таким образом, чтобы концентрация H^+ -ионов оставалась на неизменном уровне, происходит некоторое ускорение варки. Варка с повышенным содержанием основания повышает выход целлюлозы, ее белизну и некоторые механические показатели (сопротивление разрыву и продавливанию), при этом снижается содержание редуцирующих веществ (РВ) в отработанном щелоке.

Кроме концентрации основания в кислоте во время варки, на ее результат оказывают влияние валентность и природа катиона, т. е. вид основания. Варка на магниевом основании не дает заметных преимуществ в отношении продолжительности и выхода целлюлозы по сравнению с варкой на кальциевом основании. Основным преимуществом варки на магниевом основании является большая гибкость процесса, позволяющая применять в зависимости от назначения продукта различные температуры варки и в широких пределах изменять содержание основания вплоть до использования чистых гидросульфитных растворов с рН 5...6.

Использование для варки кислоты с одновалентными растворимыми основаниями (натриевым и аммониевым) дает более существенные преимущества по сравнению с кислотой на магниевом основании. Одновалентные катионы поглощаются при пропитке практически равномерно всем объемом щепы, но в меньшей концентрации, чем двухвалентные, и степень нейтрализации лигносульфоновой кислоты в твердой фазе получается гораздо более низкой. Благодаря этому щепка равномернее пропитывается, в твердой фазе создается более низкий рН, лигнин быстрее гидролизуются и переходит в раствор при более низкой степени сульфонирования. Таким образом, обеспечивается сокращение продолжительности варки до одной и той же степени делигнификации с кислотой на одновалентных основаниях в пределах 15...20 %; несколько снижается расход древесины (до 5 %); на 5...10 % увеличивается производительность.

Сульфитный метод варки предъявляет к качеству щепы высокие требования. Высокая влажность щепы требует применения крепкой кислоты, но провар целлюлозы равномерный. Пересушенная щепка дает неравномерно проваренную костричную целлюлозу. Оптимальной считается влажность щепы 25...30 %. Степень измельчения щепы при сульфитной варке является своего рода компромиссом. При малых размерах щепы улучшается пропитка и нагрев, но ухудшаются механические свойства целлюлозы как результат повреждения древесных волокон. Напротив, варка более крупной щепы дает целлюлозу с высокими прочностными свойствами, но с неравномерным проваром и повышенным содержанием непровара.

Регенерация сернистого газа и тепла сдувок. С целью интенсификации процесса сульфитной варки в котел с варочной кислотой вводят значительно больше сернистого ангидрида, чем это требуется теоретически для протекания химических реакций. Поэтому как с точки зрения экономии, так и охраны окружающей среды, обязательным является улавливание уходящего со сдувками избытка ангидрида для повторного его использования в процессе варки. Вместе с сернистым ангидридом и сдуваемой из газового пространства котла парогазовой смесью удаляются: воздух, вытесняемый из щепы; летучие органические соединения, образующиеся в результате варки; водяной пар и варочная жидкость (10...15 % объема варочной кислоты). Перечисленные компоненты составляют сдувки, которые из котла по соответствующим трубопроводам направляются в отдел регенерации.

Назначение регенерации состоит в превращении сырой сульфитной кислоты в варочную необходимого состава путем поглощения сырой кислотой уходящих из котла избытка сернистого ангидрида и других сдувочных компонентов в регенерационной установке, а также улавливания тепла сдувок. Количественно работа регенерационных установок оценивается процентом регенерации SO_2 , под которым понимают отношение количества регенерируемого SO_2 к количеству SO_2 , заключенному в варочной кислоте:

$$P_{SO_2} = [(SO_{2\text{вар}} - SO_{2\text{сыр}}) / SO_{2\text{вар}}] 100.$$

Очевидно, что процент регенерации будет тем больше, чем крепче варочная кислота. Современные регенерационные установки обеспечивают процент регенерации SO_2 от 55 до 75 %.

Во всех существующих типах регенерационных установок осуществляется принцип противотока, согласно которому газы, содержащие наибольшее количество SO_2 , поглощаются наиболее крепкой кислотой, а газы с низкой концентрацией SO_2 – слабой сырой кислотой. В регенерационных установках используют два принципиально различных способа поглощения газа – холодный и горячий – и соответственно различают холодную и горячую системы регенерации. Для компенсации недостатков обеих систем иногда применяют более сложную холодно-горячую систему регенерации. В холодной системе регенерации сдувки поглощаются сырой кислотой после их предварительного охлаждения водой в холодильниках. Эффективное поглощение газа обеспечивается низкой температурой кислоты, что дает возможность вести процесс при атмосферном и несколько повышенном давлении. Однако тепло сдувок в этом случае теряется и за-

качиваемая в котел варочная кислота имеет относительно низкую температуру, что ведет к перерасходу пара на варку. При горячей системе регенерации тепло сдувок используется для нагрева варочной кислоты, но для обеспечения полноты поглощения газа необходимо повышенное давление, требующее более сложного аппаратного оформления процесса.

На рис. 1.13 показана типовая схема горячей регенерации. Основными элементами системы регенерации являются регенерационные цистерны, которые чаще всего выполняют шаровыми. Цистерны рассчитаны на давление от 0,1 до 0,6 МПа в зависимости от крепости и температуры кислоты. Вместимость шаровых цистерн достигает 600 м³.

Из варочного котла сдувки высокого давления (сдувки с полного рабочего давления 0,6...0,7 МПа) через эдуктор (смеситель), где они смешиваются с полуварочной кислотой, подаваемой из цистерны низкого давления насосом, направляются в регенерационную цистерну высокого давления, рассчитанную на рабочее давление 0,35 МПа. Сдувки низкого давления (ниже 0,3 МПа) через свой эдуктор, в котором они смешиваются с сырой кислотой, подаваемой насосом, направляются в цистерну низкого давления, работающую под давлением 0,15 МПа. Не поглощенные газы из цистерны высокого давления через регулятор давления перепускаются в цистерну низкого давления, а из нее — через регулятор давления в поглощательный бак с сырой кислотой.

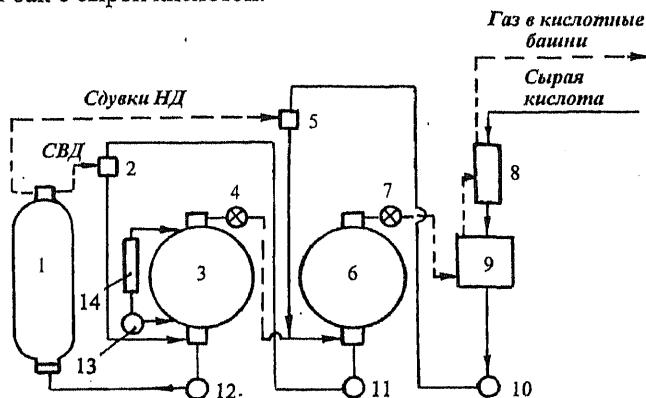


Рис. 1. 13. Схема горячей регенерации SO_2 с использованием тепла сдувок:

- 1 – варочный котел; 2,5 – эдукторы; 3 – цистерна высокого давления; 4, 7 – регуляторы давления; 6 – цистерна низкого давления; 8 – колонка с насадкой; 9 – поглощательный бак; 10, 11, 12, 13 – центробежные насосы; 14 – теплообменник

Затем часть не уловленного в баке газа поглощается в колонке с насадкой, орошаемой сырой кислотой, а оставшаяся часть направляется на доулавливание в кислотные башни. Готовая варочная кислота, получаемая в цистерне высокого давления, дополнительно подогревается паром в теплообменнике, через который она непрерывно прокачивается циркуляционным насосом. Для подачи варочной кислоты в котлы служит специальный насос.

Рассмотренная система регенерации дает возможность получать кислоту с содержанием 8...9 % всего SO_2 , около 1 % связанного SO_2 с температурой 90...100 °С.

Технико-экономические показатели варки. Наиболее важными технико-экономическими показателями варки являются: расход древесины, выход целлюлозы из 1 м³ объема котла, оборот варочного котла и его производительность, расход химикатов и теплоты.

Под расходом понимают расход сырья, химикатов и других материалов на производство единицы продукции, за которую в целлюлозно-бумажном производстве принимается 1 т воздушно-сухой целлюлозы, древесной массы, бумаги или картона. Расход древесины в плотных кубометрах рассчитывают по формуле

$$P = (880 \cdot 100) / \rho b,$$

где ρ – плотность древесины, кг/м³ (при фактической ее влажности); b – выход целлюлозы из древесины, %.

При одном и том же выходе целлюлозы из древесины расход баланса очень сильно зависит от плотности древесины. Выход целлюлозы из древесины зависит главным образом от степени провара целлюлозы. Чем в большей степени проварена целлюлоза, тем больше расход балансов и оборот. Фактический расход древесины на сульфатно-целлюлозных заводах, вырабатывающих жесткую целлюлозу, в зависимости от ее породы и качества составляет 4,5... 5 пл. м³/т.

Выходом целлюлозы по варке с 1 м³ объема котла называют массу небеленой целлюлозы I, II и III сортов плюс непровар, потери при промывке и очистке (кг), получаемые за одну варку. Для оценки работы всего целлюлозного завода или одного варочного котла в течение года применяют показатель выхода целлюлозы (τ) с 1 м³ объема варочного котла в год:

$$B = (\alpha \rho b) / 88,$$

где α – объемная степень наполнения котла древесиной, м³/м³ котла; ρ – плотность древесины, кг/м³ а. с. д.; b – выход целлюлозы из древесины, %.

Выход сульфатной целлюлозы с 1 м³ объема варочного котла за одну варку, включая непровар, составляет, кг: высокого выхода 95...100, жесткой 88...95, среднежесткой и электроизоляционной 82...85 и мягкой (белимой) 70...80. Для сульфитной целлюлозы сохраняются примерно те же значения.

Для оценки эффективности использования времени работы варочного котла большое значение имеет оборот котла брутто. Продолжительность собственно процесса варки (оборот котла нетто) от момента начала нагрева котла и до момента начала конечной сдвухи перед опоражниванием котла также оказывает существенное влияние на оборот котла брутто.

Зная оборот котла брутто, его вместимость и выход целлюлозы с 1 м³ на одну варку, можно легко определить суточную производительность котла (т в. с. целлюлозы) по формуле

$$M = BV \cdot 24 / (1000\tau),$$

где B – выход воздушносухой целлюлозы с 1 м³ котла, кг; V – вместимость котла, м³; τ – полный оборот котла, ч.

Годовая производительность котла определяется с учетом неизбежных простоев организационного и технического характера, которые учитываются средним коэффициентом времени простоев K , равным 1,03...1,08. Расчетное число дней работы в год основного оборудования целлюлозных заводов в нашей стране составляет 345 (365 минус 10 дней плановых остановок предприятия и минус 10 дней планово-предупредительных ремонтов ППР).

Тогда $M_{\text{год}} = (M/K) 345$.

Удельный расход химикатов, в частности серы, в сульфитноцеллюлозном производстве колеблется от 50 до 140 кг/т в. с. ц. в зависимости от многих факторов, рассмотренных ранее.

В сульфатно-целлюлозном производстве щелочь, расходуемая на варку, в результате регенерации химикатов из отработанного черного щелока непрерывно находится в кругообороте. Потери щелочи, имеющие место в производстве, восполняются в кругообороте добавкой свежего сульфата натрия в СРК. Обычно регенерируется 70...80 % щелочи, а на некоторых современных сульфатно-целлюлозных заводах процент регенерации достигает 85, т. е. из каждых 100 кг щелочи, заданной на варку, не менее 85 кг возвращается на варку и только 15 кг составляют безвозвратные потери. Расход свежего сульфата натрия на восполнение указанных потерь равен от 90 до 180 кг на 1 т целлюлозы.

Что касается расхода тепла на производство 1 т целлюлозы, то его оценивают отношением затрат пара на одну варку к выходу целлюлозы из котла и выражают в тоннах. Расход пара зависит от множества ранее рассмотренных факторов и составляет 1,5...2 т/т целлюлозы. Следует отметить, что расход пара на производство 1 т сульфатной целлюлозы в целом несколько ниже, чем на производство 1 т сульфитной целлюлозы, за счет экзотермических реакций щелочной делигнификации, дающих около 10 % всего необходимого тепла. Наряду с этим наличие мощных содо-регенерационных котлоагрегатов с паропроизводительностью 100... 200 т/ч обеспечивает потребность современных сульфатно-целлюлозных заводов в энергии за счет собственных энергетических ресурсов (СРК) почти на 100 %.

1.1.6. Другие промышленные методы получения целлюлозы

В связи с все возрастающими требованиями к охране окружающей среды, дефицитом растительного сырья и энергетическим кризисом исследованиям в области химии и химической технологии целлюлозы и древесины уделяется большое внимание. Изучены и нашли широкое применение бисульфитный, нейтрально-сульфитный, ступенчатые и комбинированные методы варок. Осваиваются промышленностью и исследуются в лабораториях многие новые эффективные методы варок: полисульфидный и сульфатный с добавлением антрахинона; варки без серосодержащих реагентов, обеспечивающие устранение вредных дурнопахнущих газовых и сточных выбросов; кислородно-щелочной; метод окислительного аммонолиза; гидротропный и др.

Бисульфитная варка. Наиболее распространены процессы, в которых варочными растворами являются чистые гидросульфиты NaHSO_3 (метод Арбайсо) и $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ (метод Магнефит), не имеющие растворенного SO_2 . Их начальный pH составляет 3,5...5. Варку древесины проводят при температуре 155...165 °С с гидросульфитами, содержащими 4...5 % всего SO_2 . Продолжительность варки составляет 5...5,5 ч. Бисульфитные методы позволяют перерабатывать практически все древесные породы, включая смолистую сосновую древесину.

Важным преимуществом бисульфитного способа является способность получаемых полуфабрикатов разделяться на волокна без применения размалывающего оборудования при относительно высоких выходах (60...62 % из хвойных и 53...56 % из лиственных пород древесины) [3]. Бисульфитный метод включает в себя преимущества сульфитного и сульфатного методов. Он обеспечивает получение прочных и светлых волокну-

стых полуфабрикатов высокого выхода в сочетании с возможностью утилизации гемицеллюлозной части отработанных щелоков при биохимической переработке на спирт и кормовые дрожжи.

Бисульфитную целлюлозу варят как периодическим, так и непрерывным методами в установках «Камюр».

Нейтрально-сульфитная варка. В качестве варочного раствора используется сульфит натрия Na_2SO_3 с добавкой некоторого количества соды ($\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$). Начальный pH раствора около 7. Количество сульфита, содержащегося в свежем щелоке, по отношению к абсолютно сухой древесине колеблется в пределах 7... 14 % при варке полуцеллюлозы и в пределах 15...20 % при варке белимой ЦВВ. Содержание в щелоке карбоната натрия (соды), выполняющего роль щелочного буфера, составляет 2,5...4 %. Конечная температура варки 160...185 °С, рабочее давление 0,65...1,25 МПа. Сырьем служит древесина лиственных пород, из которой вырабатывается полуцеллюлоза и ЦВВ.

Нейтрально-сульфитная варка осуществляется периодическим и непрерывным методами.

1.1.7. Производство полуцеллюлозы и целлюлозы высокого выхода (ЦВВ)

Полуцеллюлозой называют волокнистый полуфабрикат с выходом от 90 до 60 %, а ЦВВ – с выходом от 60 до 50 % массы исходного растительного сырья. Характерной особенностью, отличающей производство полуцеллюлозы от производства ЦВВ, является наличие двух ступеней обработки сырья: химической (варки) и механической (разделения полученного продукта на волокна). В результате варки из древесины получают продукт, лишь в небольшой степени освобожденный от лигнина и гемицеллюлоз (удаляется 25...50 % лигнина и 30...40 % гемицеллюлоз от их содержания в исходном сырье). Такая относительно низкая степень делигнификации обуславливает настолько сильную связь волокон древесной ткани с межклеточным веществом, что для их разделения требуется механическая обработка. Ступенью механической обработки является размол полученного продукта в волокнистую массу с помощью мельниц. При производстве ЦВВ растительное сырье делигнифицируется до такой степени, что межклеточное вещество удаляется практически полностью, и продукт может быть разделен на волокна без механического размола, например размыванием струёй воды.

Для варки полуцеллюлозы и ЦВВ пригодны все древесные породы, а также тростник и солома. Наиболее распространенными методами варки являются сульфатный, натронный, сульфитный, бисульфитный и нейтрально-сульфитный. Полуцеллюлозу и ЦВВ получают периодическим и непрерывным методами. Для варки полуцеллюлозы и ЦВВ перспективно использование непрерывнодействующих установок типа «Камюр», «Пандия», «Дефибратор». Степень химической обработки (варка) в установках «Камюр» и «Пандия» по сути ничем не отличается от варки целлюлозы.

Качество полуцеллюлозы и ЦВВ в значительной степени зависит от степени механической обработки – разделения получаемых в результате варки продуктов на волокна. Разделение полупроваренной (либо размятченной) щепы на волокна осуществляется в процессе размола на дисковых мельницах различных конструкций и исполнения. Следует отметить, что в современной технологии производства волокнистых полуфабрикатов, бумаги и картона дисковые мельницы применяются почти во всех потоках и для всех видов размола.

Размол – разделение на волокна размятченной и полупроваренной щепы, сучков, пучков волокон и костры, осуществляемое в варочных цехах в одну или две стадии. Первая стадия дефибрирования проводится до промывки полуфабриката в присутствии щелока, вторая – после промывки. Именно такой двухстадийный процесс находит все большее применение при производстве ЦВВ (выход 50...60 %) и полуцеллюлозы (выход 70...85 %).

В производстве сульфатной ЦВВ в последние годы получил распространение размол массы, осуществляемый в одну ступень в мельнице, устанавливаемой непосредственно на линии выдувки, при высоком давлении и температуре 80...100 °С (низкотемпературная выдувка характерна для аппаратов «Камюр»). Разделение массы на волокна в этом случае происходит без повышения степени помола, при минимальном укорочении волокон, значительном снижении содержания костры и непровара. Этот метод размола увеличивает выход целлюлозы на 3...4 %, который может достигать 60 %, без ухудшения ее качества.

Для многотрубных аппаратов «Пандия» характерен размол в две ступени: первая – горячий размол (при рабочих давлении и температуре) после варочного аппарата до выдувного резервуара, вторая – размол после промывки массы.

Во всех типах дисковых мельниц, выпускаемых зарубежными фирмами и отечественной промышленностью, принцип размола один и тот же,

отличаются они лишь конструктивными особенностями, производительностью и назначением. Наиболее распространены мельницы однодисковые и сдвоенные. На рис. 1.14 показано устройство отечественной однодисковой мельницы МД-3У (У – с усиленной камерой), предназначенной для внутривихревого размола массы при температуре до 190°С и давлении до 2,4 МПа. Диаметр размалывающей гарнитуры 1000 мм, частота вращения 1000 мин⁻¹, производительность 300...500 т/сут.

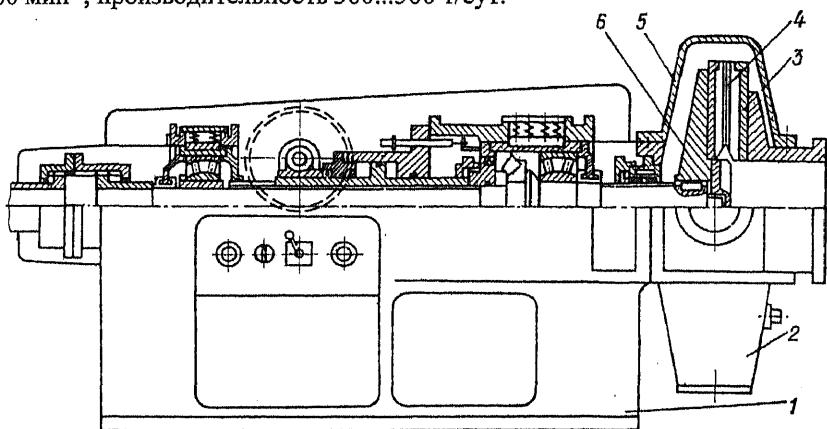


Рис. 1.14. Однодисковая мельница МД-3У с закрытой камерой:

1 – станина; 2 – размольная камера; 3 – неподвижный диск; 4 – размалывающая гарнитура; 5 – крышка камеры; 6 – диск ротора

В перспективе производство полуцеллюлозы химико-механическими методами будет широко развиваться. Предпосылками для этого являются: низкий расход сырья (2,5...3,6 м³/т), химикатов (6...8 % массы абсолютно сухой древесины), тепла и электроэнергии; невысокая требовательность к сырью; возможность переработки лиственных пород древесины и отходов, особенно на полуцеллюлозу для гофры; относительная простота и высокий технический уровень организации производства; дешевизна полуфабриката и высокий спрос его на производство тароупаковочных, оберточных, строительных и других видов бумаги и картона.

1.1.8. Промывка целлюлозы

Назначение и общая характеристика процесса промывки. Целлюлозная масса после варки представляет собой суспензию волокон в отработанном щелоке, в которой содержится 4...6 м³ (сульфатная варка) и 6...8 м³ (сульфитная варка) щелока на 1 т воздушно-сухой целлюлозы. Ос-

новная масса щелока (около 75 %) составляет свободный (наружный) щелок, окружающий отдельные щепочки, пучки волокон и волокна, 15...20 % щелока заключено во внутренних каналах и полостях клеток, около 5 % щелока содержится в межфибриллярных пространствах клеточных стенок.

Назначение промывки заключается в возможно более полном отделении отработанного щелока от целлюлозных волокон при минимальном разбавлении его промывной водой. Поскольку методы механического разделения щелока и волокна (прессование, центрифугирование) дают возможность удалить только свободный щелок и его часть, заключенную в волокнах, т. е. не обеспечивают полноты разделения, то главным образом применяют промывку водой.

При промывке водой свободный щелок из массы удаляется вытеснением без существенного разбавления. Щелок, заключенный внутри волокон, можно удалить только за счет диффузии веществ, растворенных в щелоке, из волокон в промывную воду. Этот процесс неизбежно связан со значительным разбавлением щелока промывной жидкостью, омывающей волокна снаружи. Полностью завершить процесс диффузии практически не удастся даже при длительной последующей домывке целлюлозы свежей горячей водой, и поэтому при отборе щелоков и промывке целлюлозы неизбежны потери растворенных веществ.

Технология промывки целлюлозы. Промывку целлюлозы осуществляют периодическим и непрерывным методами. Для промывки используют несколько типов аппаратов: диффузоры периодического и непрерывного действия, различные барабанные фильтры, прессы.

Промывка сульфатной целлюлозы и других полуфабрикатов, получаемых щелочными методами варки, по сравнению с промывкой сульфитных полуфабрикатов протекает значительно труднее и осложняется обильным пенообразованием из-за наличия в черном щелоке поверхностно-активных веществ (ПАВ). В качестве ПАВ выступают натриевые соли смоляных и жирных кислот (сульфатное мыло), продукты растворения экстрактивных веществ при щелочной варке. Поэтому для промывки сульфатной целлюлозы требуется применение более сложных схем и оборудования.

Промывка целлюлозы в настоящее время осуществляется высокопроизводительным непрерывным методом на барабанных фильтрах и в диффузорах непрерывного действия. Промывка в диффузорах периодического действия, являвшаяся основным методом промывки до середины 50-х годов, теперь встречается редко.

Промывка на барабанных фильтрах. Барабанный фильтр состоит из ванны и вращающегося в ней барабана, цилиндрическая поверхность которого выполнена из перфорированных стальных листов и обтянута снаружи мелкой (фильтрующей) сеткой. Принцип работы всех фильтров одинаков и заключается в отделении щелоков и промывной жидкости от слоя целлюлозной массы, формируемой на поверхности барабана, путем фильтрации жидкости через слой массы и сетку внутрь барабана при его вращении. В зависимости от метода интенсификации процесса фильтрации жидкости — созданием определенной разности давлений над слоем целлюлозы или под фильтрующей сеткой барабана — различают вакуум-фильтры и фильтры давления. В вакуум-фильтрах при помощи барометрических труб или вакуум-насосов под фильтрующей сеткой создается разрежение, а в фильтрах давления — давление между кожухом и барабаном, нагнетаемое воздуходувкой.

Барабанные фильтры имеют различную площадь фильтрующей поверхности: от 20 до 80 м². Производительность фильтров определяется съемом волокна с 1 м² площади фильтрующей поверхности. Съем массы при промывке целлюлозы нормального выхода составляет 7...8 т с 1 м² в сутки. К основным недостаткам барабанных фильтров относятся: громоздкость промывных установок, неравномерность промывки, исключение диффузионной промывки, плохое обезвоживание из-за пенообразования.

Поскольку отделить отработанный щелок от целлюлозной массы трудно, а полностью практически невозможно, то для отбора органических веществ щелока до 90 % и выше применяют многоступенчатые промывные установки. Во всех промывных установках осуществляется непрерывная противоточная схема, в которой целлюлозная масса движется навстречу промывной жидкости. На рис.1.15 показана схема 4-ступенчатой промывной установки для промывки сульфатной целлюлозы на рассмотренных выше 2-зонных вакуум-фильтрах. Масса из выдувного резервуара при концентрации 3...3,5 % подается на сучколовители для удаления сучков и непровара. Перед сучколовителем массу разбавляют крепким черным щелоком до концентрации 1...1,5 %. После сучколовителей масса поступает на фильтр, где ее промывают в две ступени: вначале крепким, затем слабым черным щелоком, отбираемым с фильтра. Перед фильтром массу концентрацией 12...16 % снова разбавляют до концентрации 1...1,5 % и промывают в две ступени на фильтре наиболее слабым (в этой схеме) черным щелоком и свежей горячей водой. Промытая целлюлоза собирается в бассейне, а фильтраты — в баках, причем в каждом баке отдельно собираются

по два фильтрата. Крепость фильтратов (черных щелоков), отбираемых последовательно на четырех зонах промывки, повышается. Последний фильтрат, отбираемый с первой зоны промывки, представляет собой крепкий черный щелок, используемый частично для варки и разбавления массы перед сучколовителями. Основная масса отобранного черного щелока поступает на регенерацию. Образующаяся при работе фильтров пена собирается в пеносборнике, гасится и присоединяется к крепкому щелоку.

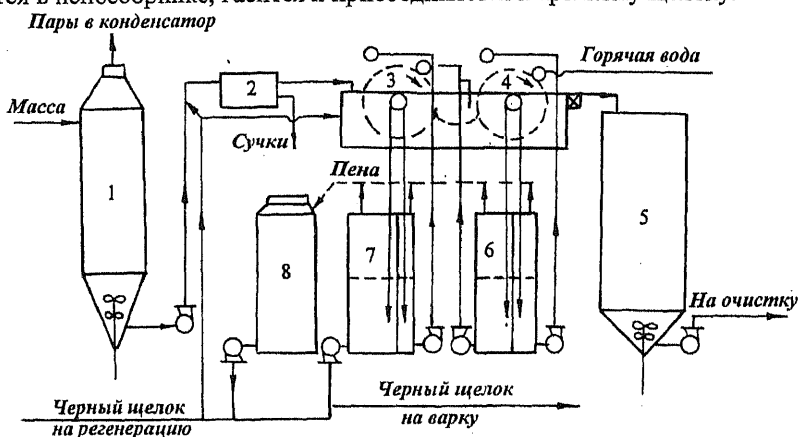


Рис. 1. 15. Схема 4 – ступенчатой промывной установки:

1 – выдувной резервуар; 2 – сучколовитель; 3, 4 – двухзонные барабанные вакуум-фильтры; 5 – бассейн промытой массы; 6, 7 – баки – сборники фильтрата; 8 – пеносборник

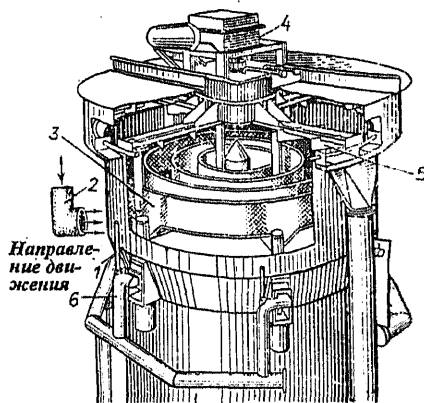
Промывка массы в диффузоре непрерывного действия. Этот метод промывки, предложенный фирмой «Камюр», лишен недостатков, характерных для барабанных фильтров. Промывка в диффузорах происходит при стабильной и высокой концентрации, в равномерном слое массы и при равномерном распределении промывной жидкости, высокой температуре без доступа воздуха и продолжительности вытеснения щелока в 60 раз превышающей таковую для фильтров.

Диффузор непрерывного действия (рис. 1.16) состоит из корпуса, внутри которого на расстоянии 350...450 мм концентрично расположены цилиндрические сита, имеющие сложное устройство. Масса из варочного аппарата концентрацией 10...12 % подается в диффузор снизу и медленно движется вверх в кольцевые пространства между ситами. Промывная жидкость поступает в зону промывки массы через сопла, движущиеся по окружности в массе посередине между ситами. Жидкость при выходе из сопла

диффундирует в радиальном направлении через массу к ситам, вытесняя щелок из массы. Фильтрат отводится через сита под небольшим вакуумом, причем в зависимости от места отбора щелока крепость его неодинакова. Промытая масса в верхней части диффузора непрерывно удаляется разгрузочными скребками в бассейн промытой массы.

Рис. 1.16. Общий вид промывного диффузора непрерывного действия:

1 – корпус; 2 – сопло; 3 – сито; 4 – приводной механизм скребков и сопел; 5 – скребок; 6 – дренажная труба



Разработаны также 2-ступенчатые диффузоры, в которых осуществляется эффективная 2-ступенчатая противоточная промывка целлюлозы.

Промывка массы методом отжима в прессах. Этот метод получил наибольшее распространение для промывки ЦВВ и полуцеллюлозы. Промывка в прессах организуется в несколько ступеней. Крепкий щелок из массы концентрацией 8... 12 % отжимается на первой ступени, затем сгущенная масса разбавляется слабым щелоком до той же концентрации, отжимается в следующем прессе и т. д. Перед последней ступенью промывки масса разбавляется свежей горячей водой. Показатели работы промывного отдела представлены в табл. 1.6.

Таблица 1.6

Характеристика работы промывного отдела

| Показатели | Диффузор периодического действия | Барабанный вакуум-фильтр | Диффузор непрерывного действия |
|--|----------------------------------|--------------------------|--------------------------------|
| Расход горячей воды, м ³ /т | 10...15 | 8...11 | 3...7 |
| Количество отбираемого щелока, м ³ /т в.с.ц. | 8...10 | 7...8 | 5...6 |
| Фактор разбавления, * м ³ /т в.с.ц. | 2,5...3,5 | 2...3 | 1,5...2,0 |
| Потери щелочи в пересчете на сульфат натрия, кг/т в.с.ц. | 20...35 | 15...35 | 7...11 |

*Показывает, какой объем воды, м³, дополнительно вводится при промывке в щелок на 1 т в. с. ц.

1.1.9. Очистка целлюлозы

Назначение и общие принципы очистки целлюлозы. Целлюлозная масса, получаемая в результате варки, древесная и макулатурная масса всегда содержат загрязнения, имеющие различное происхождение, форму и размеры. Перечисленные волокнистые массы также очень неоднородны по размеру волокон. Загрязнения или сор разделяют на органические (сучки, непровар, щепки, костра, частички коры, луб, узелки, пучки волокон, слизь, обрывки веревок, ниток, клочки бумаги и картона, кусочки полиэтилена, имеющие плотность, равную плотности целлюлозных волокон) и минеральные (песок, металлические включения с плотностью большей, чем у целлюлозы). Кроме того, для многих видов целлюлозы недопустимо присутствие мелких волокон (мелочи) – обрывков трахеид, сердцевинных лучей и смоляных ходов, являющихся носителями «вредной» смолы, а также частичек эмульгированной смолы. Перечисленные загрязнения не только ухудшают внешний вид волокнистых полуфабрикатов, но и существенно затрудняют их дальнейшую переработку. Поэтому более полное отделение всех загрязнений от волокон, а в некоторых случаях также повышение размерной однородности волокнистой массы фракционированием (отделением мелочи) является назначением очистки волокнистой массы.

Очистка волокнистой массы от сора происходит в сортировках различных конструкций. Процесс сортирования включает: грубое сортирование – отделение сучков, непровара и щепок; тонкое сортирование – отделение костры, частиц коры, луба и пучков волокон; отделение от массы минеральных загрязнений; фракционирование целлюлозы – отделение от массы мелочи и частичек смолы (характерно для очистки сульфитной целлюлозы). Все виды сортирования осуществляют в две-три ступени. Сортирование целлюлозы чаще проводят после промывки массы. Однако при промывке сульфатной целлюлозы сортирование можно осуществлять и перед промывкой (так называемое горячее сортирование).

Схемы очистки целлюлозы. Очистку целлюлозы осуществляют в очистных цехах целлюлозных заводов по многоступенчатой схеме. Во всех технологических схемах сохраняется непрерывный многоступенчатый принцип очистки, но сами схемы могут быть различны в зависимости от вида очищаемой массы, а также типа применяемого оборудования. Последовательность очистки следующая: грубое сортирование, выполняемое на вибрационных и центробежных сучколовителях; тонкое сортирование, чаще всего выполняемое в центробежных сортировках или вертикальных сортировках давления и вихревых очистителях (центриклинерах). В сорти-

ровках из целлюлозы удаляют большую часть костры – основной вид сора целлюлозной массы, а также луб, мелкий непровар и частично кору. В центриклинерах из целлюлозы удаляют песок, частицы цемента, кору, оставшуюся костру и луб. Сортирование на сучколовителях и сортировках выполняется обычно в две, а в центриклинерах — в три ступени.

Характерной особенностью очистки сульфитной целлюлозы является наличие в схеме смолоотделителей для удаления смолы с мелким волокном. На рис. 1.17 показана схема промывки и очистки небеленой сульфатной целлюлозы. Целлюлозная масса из бассейна перед промывкой поступает на грубое сортирование в сучколовитель. Пройдя сучколовитель первой ступени, отсортированная масса подается на промывку. Отходы направляются на сучколовитель второй ступени, после которого дополнительно отсортированная масса возвращается в бассейн и поступает на повторное грубое сортирование, а отходы объединяются с отводами от сортировок второй ступени тонкого сортирования и общим потоком направляются на переработку.

Промытая масса из бассейна подается непосредственно на тонкое сортирование, осуществляемое вначале в две ступени в сортировках, а затем в четыре ступени в центриклинерных установках. Поток отсортированной массы после сортировок первой ступени собирается в бассейне, откуда направляется на первую ступень центриклинеров. Пройдя их, масса поступает на вторую ступень центриклинеров, откуда поток очищенной массы, предварительно сгущенный на сгустителе, перекачивается насосом в бассейн высокой концентрации. Поток отходов от сортировок первой ступени сортируется в сортировках второй ступени. Отсортированная масса присоединяется к потоку массы на тонкое сортирование. Поток отходов от центриклинеров первой ступени объединяется с отходами от четвертой ступени и направляется в сток. Отходы от центриклинеров второй ступени сортируются на третьей ступени. Отсортированная масса присоединяется к потоку очищенной массы, а отходы сортируются на четвертой ступени. Отсортированная масса из четвертой ступени повторно сортируется на третьей ступени, а отходы направляются в сток.

Потери волокна при очистке зависят от многих факторов и обычно равны 1...2%. Количество сучков и непровара зависит от выхода целлюлозы и может составлять 1,5...2 % массы всего волокна.

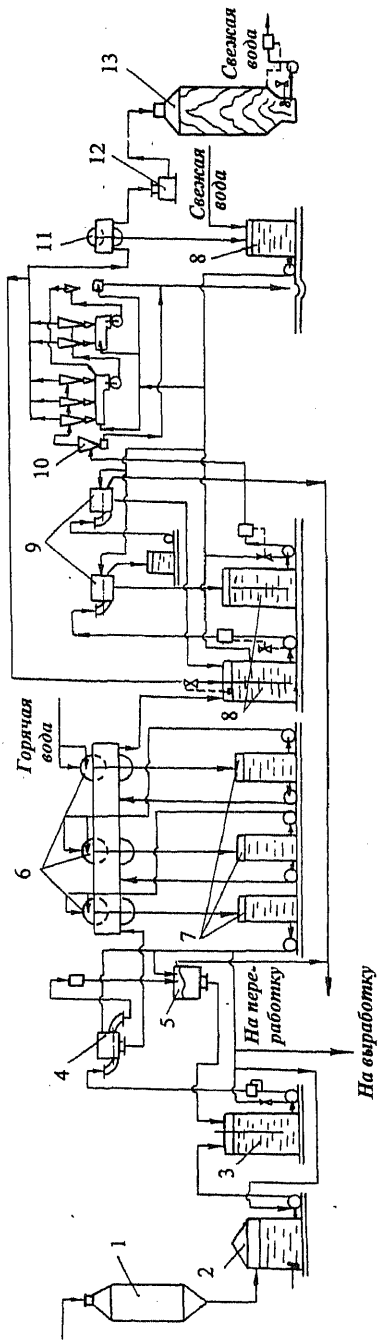


Рис. 1.17 Схема промывки и очистки сульфатной целлюлозы.

1 – варочный котел; 2 – моечный бассейн; 3 – выравниватель бассейна; 4 – сучколовитель I ступени; 5 – сучколовитель II ступени; 6 – промывные фильтры; 7 – баки щелоков; 8 – массный бассейн; 9 – сортировки; 10 – вихревые очистители; 11 – ступититель; 12 – насос высокой концентрации; 13 – бассейн высокой концентрации

О качестве очистки судят по показателю сорности целлюлозы, характеризующейся числом соринки, видимых невооруженным глазом во влажном образце целлюлозы в проходящем свете, с последующим пересчетом на 1 м^2 листа массой 500 г абсолютно сухого волокна. Сорность целлюлозы первого сорта должна быть не более 850 соринки площадью от 0,1 до 1 мм^2 на 1 м^2 . Вообще, контролируются соринки площадью от 0,06 до 5 мм^2 , что отвечает размерам частиц от точечного сора до частиц толщиной 0,3... ..0,5 мм и длиной до 7 мм. Отходы очистного отдела (сучки, непровар, отходы сортирования и волокно, улавливаемое из сточных вод) используются для выработки бумаги или картона.

1.1.10. Отбелка и облагораживание волокнистых полуфабрикатов

Назначение и методы отбелки. Вырабатываемые волокнистые полуфабрикаты имеют низкую белизну, оцениваемую сравнением их белизны с эталоном – сульфатом бария (BaSO_4), белизна которого принята за 100 %, и выражаемую в процентах. Так, белизна небеленых целлюлоз колеблется в пределах 20...65 % и для сульфатной целлюлозы (цвет коричневый) составляет 18...28 %, а для сульфитной (цвет серый) 55...65 %. Полуфабрикаты с такой белизной непригодны для производства белой бумаги и химической переработки. Назначением отбелки является придание волокнистому полуфабрикату высокой и стабильной белизны. Процесс этот называют отбелкой, а продукт, полученный в результате отбелки, беленым (например, целлюлоза беленая).

Темную окраску небеленых полуфабрикатов обуславливает содержащийся в стенках волокон лигнин, вернее его хромофорные группы, образующиеся как результат сложных структурно-химических превращений лигнина в процессе варки или термомеханохимических воздействий при размоле и дефибрировании древесины. Понижают белизну также смолы, таниды и другие вещества.

Отбелку полуфабрикатов осуществляют двумя методами: обесцвечиванием хромофорных групп изменением структуры лигнинных компонентов; удалением лигнина из волокон. Применение первого метода характерно для отбелки древесной массы и полуцеллюлозы, где существенное снижение выхода удалением лигнина лишило бы основного преимущества (высокого выхода полуфабриката), связанного с производством этих полуфабрикатов. Второй метод широко применяется для отбелки целлюлозы известными методами варки различного целевого назначения.

По существу происходящих процессов отбелку часто рассматривают как продолжение варки. Основное отличие состоит в проведении делигнификации в более мягких условиях, чем при варке, и применении избирательных белящих реагентов. Выяснено, что для приобретения целлюлозой белого цвета достаточно удаления из нее лигнина. Однако целлюлоза получается еще качественнее, если в процессе отбелки одновременно удается освободиться от танидов и красителей.

С химической стороны, основу процесса отбелки составляют реакции окисления лигнина кислородом и его хлорирования. Превалирование реакции хлорирования лигнина (образование хлорлигнина) наблюдается только при использовании газообразного хлора или хлорной воды, во всех остальных случаях протекает преимущественно окисление. Механизм разрушения лигнина представляется в виде цепного процесса. Вначале происходит окисление и разрыв боковых цепей лигнина (фрагментация), затем процесс распространяется на ароматические ядра с их частичным разрушением. Одновременно идет хлорирование ароматических ядер лигнина. Образующиеся в процессе отбелки окисленные и хлорированные лигнины и продукты их разрушения затем легко растворяются щелочью и удаляются из целлюлозы, а целлюлоза приобретает белый цвет. Следует помнить, что, воздействуя на лигнин, белящие реагенты частично разрушают гемицеллюлозы и целлюлозу, поэтому в процессе отбелки имеет место снижение выхода волокна как за счет удаления лигнина, так и из-за разрушения и удаления части гемицеллюлоз и целлюлозы.

Характеристика белящих реагентов. С начала XIX в. до настоящего времени основными отбеливающими веществами являются хлор и его соединения – гипохлориты, диоксид хлора, а также перекиси. Объясняется это высоким избирательным разрушающим действием хлора и его соединений на лигнин и другие окрашивающие вещества, превращающим их в легкоудаляемые соединения последующим растворением щелочью или водой, в то время как целлюлоза практически не затрагивается. В последнее десятилетие промышленное значение для отбелки приобрел кислород, явившийся основой перспективных методов отбелки: кислородно-щелочного и электрохимического.

Х л о р Cl_2 – ядовитый газ желто-зеленого цвета, обладающий резким запахом и удушающими свойствами, в 2,5 раза тяжелее воздуха, хорошо растворяется в воде, образуя хлорную воду. При 0°C и давлении 0,37 МПа превращается в жидкость. На целлюлозных заводах хлор поступает в жидком виде в стальных баллонах или вагонах-цистернах, где находится под давлением 1,5 МПа. В производство хлор подается в газообразном виде.

Гипохлориты кальция $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ и натрия NaOCl – растворы, получаемые насыщением хлором соответственно известкового молока $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и едкого натра или кальцинированной соды в хлораторах. Растворы гипохлоритов, как и других соединений хлора, характеризуются содержанием активного хлора. Содержание его в гипохлорите кальция 20...30 г/л, в гипохлорите натрия 25...40 г/л.

Диоксид хлора ClO_2 – ядовитый газ оранжево-желтого цвета. Под влиянием температуры выше 65°C , искр, прямых солнечных лучей разлагается со взрывом: $2\text{ClO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{O}_2$. Готовят его непосредственно на целлюлозных заводах восстановлением хлоратов натрия NaClO_3 или кальция $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ в сильноокислой среде различными восстановителями (метанолом, сульфатом хрома, диоксидом серы и т. п.): $2\text{NaClO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow 2\text{ClO}_2 \uparrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$.

Перекись водорода H_2O_2 имеет вид сиропообразной жидкости, легко разлагающейся на воду и кислород: $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. Для повышения стабильности перекиси к ней добавляют стабилизаторы (силикат натрия, соли магния, фенол, формальдегид и др.). Перекись водорода взрывоопасна. Ее поставляют в алюминиевых бочках при концентрации 30...60 %.

Перекись натрия Na_2O_2 – желтоватый порошок, легко поглощающий воду и углекислый газ из воздуха. Воспламеняет многие органические вещества, взрывоопасна.

Кислород O_2 . В связи с развитием методов щелочной делигнификации и отбеливания к числу отбеливающих реагентов добавился молекулярный кислород, применяемый в газообразном состоянии. Кислород – газ, не имеющий вкуса и запаха. При атмосферном давлении и температуре -183°C кислород – прозрачная голубая жидкость, несколько тяжелее воды. Кислород – высокоактивный газ, который легко вступает в реакцию с другими элементами с образованием оксидов, не горюч, но способствует горению. Масла, нефть и смазочные материалы обладают уникальным средством к кислороду и самовозгораются при контакте с ним.

Ступени отбелики. Достичь высокой белизны целлюлозы однократной обработкой каким-либо белящим реагентом невозможно. Для придания требуемых свойств и одновременно для рационального использования реагентов отбеливку проводят по многоступенчатой схеме. Причем из-за специфических особенностей действия, свойств и стоимости конкретных белящих реагентов, а также вида отбеливаемого волокнистого полуфабриката сочетание их в технологической схеме различно, т. е. носит комбинированный характер. Следовательно, отбеливку проводят по многоступенчатым комбинированным схемам. К основным факторам, влияющим на качество и выход белевой целлюлозы при обработке волокнистой массы на каждой ступени, относятся: качество исходной небелевой целлюлозы, расход и вид белящего реагента, продолжительность и температура обработки, pH среды и концентрация массы.

Количественно потребность в белящих реагентах оценивают по расходу активного хлора, определяемого прежде всего степенью делигнификации исходной целлюлозы и той степенью белизны, которую необходимо достичь. Во всех случаях чем меньше степень делигнификации и выше требуемая белизна целлюлозы, тем больше расход активного хлора на отбелку и наоборот. Общая потребность хлора на отбелку по всем ступеням может быть принята в пределах 5...7 % массы волокна.

Х л о р и р о в а н и е (Х) является наиболее дешевым методом отбелки волокон; его применяют на первых ступенях отбелки, куда поступает небеленая целлюлоза с высоким начальным содержанием остаточного лигнина. В специальных смесителях небеленую целлюлозу смешивают с газообразным хлором или хлорной водой и направляют в башню хлорирования. Соляная и хлорноватистая кислоты, образующиеся по реакции $\text{Cl}_2 + \text{HON} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$, обуславливают протекание процесса в кислой среде. Для хлорирования характерно образование хлорлигнина, придающего целлюлозной массе яркую оранжево-красную окраску, с которой она выходит из башни хлорирования и поступает на промывку водой, а затем на щелочную обработку. Хлорирование проводят при температуре 20...40°C, концентрации массы 3...3,5 % и времени пребывания в башне 40...45 мин. При отбелке жестких и особенно сульфатных целлюлоз хлорирование происходит в две ступени с обработкой целлюлозы щелочью между ними. Расход хлора на хлорирование в зависимости от степени делигнификации целлюлоз составляет 50...70 % общей потребности на отбелку.

Хлорирование сульфатной целлюлозы происходит медленнее, чем сульфитной, и отличается большей трудностью удаления остаточного лигнина. Если степень делигнификации сульфитной целлюлозы в процессе хлорирования в одну ступень по сравнению с исходной может быть понижена на 80...90 %, то степень делигнификации сульфатной понижается не более чем на 60...70%. Потребность в хлоре для дообелки после хлорирования сульфатных целлюлоз составляет 2...3 % общего количества, в то время как для сульфитных всего 0,5...1 %.

Щ е л о ч е н и е (Щ) представляет собой самостоятельную ступень отбелки, следующую за хлорированием. Остаточный хлор и частично хлорлигнин после хлорирования удаляют промывкой целлюлозы водой на вакуум-фильтрах. Основную же массу хлорлигнина извлекают щелочением целлюлозы (обработкой раствором едкого натра) в башнях щелочения, после чего оранжевая окраска исчезает и целлюлоза приобретает белый цвет. Расход едкого натра на щелочение составляет 0,5...1 % массы волокон.

на при обработке сульфитной целлюлозы и 1...2 % при обработке сульфатной. Концентрация массы 4...18 %, продолжительность 30...60 мин, температура при щелочении сульфитной целлюлозы 20...60 °С, сульфатной 60...70 °С. Из сказанного следует вывод, что отбелка сульфатных целлюлоз требует применения более сложных технологических схем и жестких режимов обработки реагентами.

Отбелка гипохлоритами (Г) преимущественно следует за ступенью хлорирования. В результате гидролиза гипохлоритов кальция и натрия образуются соответствующие щелочи – гидроксид кальция или гидроксид натрия, придающие среде щелочную реакцию: $\text{NaOCl} + \text{HON} \rightarrow \text{NaOH} + \text{HClO}$. В этих условиях хлорноватистая кислота легко разлагается на соляную кислоту и атомарный кислород: $\text{HClO} \rightarrow \text{HCl} + \text{O}$. Атомарный кислород в момент выделения обладает сильной химической активностью и интенсивно окисляет и разрушает окрашивающие и лигнинные вещества, а также обесцвечивает волокнистый материал.

Второй по значимости реакцией является хлорирование лигнина за счет выделения хлора по реакции $\text{NaOCl} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$. Гипохлоритную отбелку целлюлозы проводят в башнях гипохлоритной отбелки в щелочной среде при pH 8...9, концентрации массы 10...12 %, температуре 35...40 °С в течение 2...3 ч. Щелочная среда способствует улучшению качества целлюлозы, достижению лучшей растворимости продуктов окисления и высоких механических показателей целлюлозы. Для повышения качества целлюлозы гипохлоритную отбелку обычно разделяют на две ступени с промежуточной промывкой массы водой и щелочением. Расход хлора на отбелку составляет около 1 % к массе волокна.

Отбелку диоксидом хлора (Д) широко применяют в последние годы из-за избирательного и эффективного действия этого не затрагивающего целлюлозы реагента на лигнин. Отбелка диоксидом позволяет достичь высокой белизны без заметного снижения прочности целлюлозы и проводится в кислой среде при концентрации массы 7...14 %, температуре 50...80 °С, продолжительности обработки 1...3 ч и расходе активного хлора 0,2...1 % массы волокна. Отбелка диоксидом обычно следует за гипохлоритной ступенью и может проводиться в две ступени со щелочением между ними.

Отбелку перекисями (П) широко применяют для отбелки целлюлозы в сочетании с уже рассмотренными белящими реагентами и для отбелки древесной массы в сочетании с гидросульфитом натрия. Особенность перекиси как белящего реагента состоит в способности хорошо от-

беливать соринки, состоящие из коры и луба, и повышать белизну полуфабрикатов даже с высоким содержанием лигнина. Перекись и гидросульфит оказывают свое отбеливающее действие, изменяя структуру лигнина и смол в твердом состоянии не удаляя их и не разрушая волокна.

Отбелку перекисью проводят при температуре 50...90 °С, расходе перекиси 0,3...2 % массы волокна, продолжительности 1...2 ч, концентрации массы 10...12%. При расходе перекиси 2...4 % массы волокна одноступенчатой отбелкой можно повысить белизну целлюлозы на 10...25 единиц.

К и с л о в к а (К) – обработка целлюлозы сернистой или соляной кислотой – является конечной ступенью отбелки. Ее проводят в башнях или на барабанных фильтрах при концентрации массы 4...6 % в течение 30...60 мин. Кисловка стабилизирует (закрепляет) достигнутую белизну, снижает зольность и нейтрализует остаточный хлор. Она позволяет прервать отбелку в любой момент, что важно для регулирования процесса. Если на последней ступени отбелку целлюлозы проводят диоксидом хлора, то кисловку исключают, так как диоксид обеспечивает высокую стабильность белизны. Расход сернистого ангидрида на кисловку составляет 0,2...1 % массы волокна, рН среды 3...4, 5.

Облагораживание целлюлозы. Техническая небеленая целлюлоза содержит макромолекулы различной длины, т. е. имеет молекулярную неоднородность, которую определяют фракционированием — разделением ее на ряд фракций (частей), в каждую из которых входят макромолекулы с СП в определенных узких пределах. Основную массу целлюлозы (86...88 %) составляет α -целлюлоза. Это наиболее длинноволокнистая фракция, нерастворимая в 17,5%-ном растворе едкого натра. Остальные две фракции β - и γ -целлюлозы низкомолекулярные и при нагревании со щелочью растворяются, что приводит к выравниванию молекулярной однородности целлюлозы. Этот принцип фракционирования целлюлозы положен в основу процесса облагораживания технических целлюлоз, используемых для химической переработки.

Беленая техническая целлюлоза с содержанием α -целлюлозы 86...88 %, успешно применяемая для производства бумаги, малопригодна для химической переработки. В целлюлозе для производства вискозного и штапельного волокна содержание α -целлюлозы должно быть не менее 92 %, а для корда и ацетатного шелка — не менее 95,5...96,7 %. Такое высокое содержание α -целлюлозы достигается в процессе облагораживания целлюлозы за счет растворения низкомолекулярных фракций (СП < 250) целлюлозы и вместе с ними еще содержащихся в ней значительных количеств геми-

целлюлоз (2,7...6 %), лигнина (0,6...1,3 %), смол и жиров (0,6...1,0 %). Обычно потери волокна при получении целлюлозы, пригодной для химической переработки, составляют 28...30 %, из которых около 22 % приходится на облагораживание.

На практике применяют два метода облагораживания – холодное и горячее. Холодное облагораживание проводят обработкой целлюлозы 9...12 %-ным раствором едкого натра при температуре 18...20 °С в течение 30...60 мин и концентрации массы 15 %, а горячее – обработкой 0,5...2 %-ным раствором едкого натра при температуре 95...130 °С в течение 2...3 ч и концентрации массы 8...10 %. Наиболее широко применяют горячий метод, который совмещают с многоступенчатой отбелкой. облагораживание выполняют между определенными ступенями отбелки.

Современные схемы отбелки волокнистых полуфабрикатов. Для каждого вида полуфабриката, исходя из требований к конечному продукту, подбирают наиболее рациональную схему отбелки. На практике число ступеней отбелки целлюлозы колеблется от 3 до 11. Для отбелки сульфитной целлюлозы для бумаг, имеющей белизну после варки 55...65 %, применяют от 3 до 7 ступеней по схемам: X–Щ–Г; X–Щ–Г–Д; X–Щ–Г–Д–К; X–X–Щ–Г–Г–Д–К. В зависимости от выбранной схемы и исходной белизны целлюлозы конечная белизна достигает 85...95 %. Приведенные схемы отбелки сульфитной целлюлозы применимы для отбелки бисульфитной и нейтрально-сульфитной целлюлозы.

Сульфатная целлюлоза, имеющая после варки белизну 18... 28 %, поддается отбелке гораздо труднее сульфитной. При сохранении высокой прочности волокна ее не удастся отбелить более чем на 75 %. Применяемые в настоящее время схемы отбелки позволяют обеспечить получение белизны сульфатной целлюлозы до 85...90 %, но с потерей прочности волокна на 5...7 %. Схемы отбелки сульфатной целлюлозы: X–Щ–X–Щ–Г–Щ–Г–К; X–Щ–Г–Щ–Г–Д; X–Щ–Д–Щ–Д и X–Щ–Г–Д–Щ–Д.

Отбелку древесной массы осуществляют белящими реагентами, не приводящими к заметному снижению ее выхода. Так, повышение белизны на 4...6 % достигается гидросульфидом (ГС), а на 19...12 % – перекисью (П). При отбелке древесной массы применяются схемы: П–ГС; ГС– П. По указанным схемам без промывки между ступенями отбелки можно достичь белизны древесной массы 80 %. Аналогичные схемы применяют для отбелки термомеханической массы (ТММ). Белизна ТММ из хвойной древесины после отбелки достигает 72 %.

Техника отбелки. Отбелка волокнистых полуфабрикатов осуществляется в основном непрерывно в отбельных установках, конструкции которых значительно отличаются в зависимости от метода отбелки. К настоящему времени наряду с широко распространенным методом отбелки полуфабрикатов в водных растворах химических реагентов нашли применение новые перспективные методы: газовая отбелка и динамическая отбелка, или отбелка вытеснением.

Рассмотрим отбелку полуфабрикатов в водных растворах химических реагентов. В табл. 1.7 приведен режим отбелки целлюлозы с выходом 48 % по схеме X-Щ-Д-Щ-Д-К, предназначенной для производства бумаги-основы для мелования и бумаги для печати № 2. Конечная белизна целлюлозы при такой схеме достигает 88...89 %.

Таблица 1.7

Режим отбелки целлюлозы по схеме X-Щ-Д-Щ-Д-К

| Степень отбелки | Концентрация массы, % | Продолжительность обработки, мин | Температура, °С | pH среды | Белящие реагенты | Расход реагентов, % массы целлюлозы |
|---------------------------|--|----------------------------------|-----------------|-----------|------------------|-------------------------------------|
| Хлорирование | 3 | 60 | 16 | 1,5...2,5 | Cl ₂ | 5,6 |
| Щелочение | 11...12 | 120 | 70 | 10...12 | NaOH | 2,0 |
| Обработка диоксидом хлора | 10...12 | 210 | 80 | 7,5 | ClO ₂ | 0,6 |
| Щелочение | 11...12 | 120 | 65 | 10...12 | NaOH | 0,22 |
| Обработка диоксидом хлора | 10...12 | 120 | 80 | 7,5 | NaOH | 2,0 |
| Кисловка | Сернистая кислота подается в винтовой конвейер последнего промывного фильтра | | | | ClO ₂ | 0,4 |
| | | | | | NaOH | 0,12 |
| | | | | | SO ₂ | 1,0 |

В табл. 1.8 приведены показатели качества беленой сульфитной и сульфатной целлюлозы после их отбелки по различным схемам.

Таблица 1.8

Показатели качества целлюлозы после отбелки

| Схема отбелки | Белизна, % | Вязкость, МПа·с | Разрывная длина, м | Сопротивление надлому, число двойных перегибов |
|--------------------------------|------------|-----------------|--------------------|--|
| Сульфитная целлюлоза небеленая | - | 225 | 9 500 | 3 100 |
| X-Щ-Г | 92,0 | 35 | 8 000 | 1 100 |
| X-Щ-Г-Щ-Г | 92,0 | 33 | 9 200 | 2 500 |
| X-Щ-Г-Щ-Д | 92,6 | 139 | 9 700 | 4 800 |
| Сульфатная целлюлоза небеленая | - | 120 | 11 500 | 7 200 |
| X-Щ-Г | 80,4 | 17,5 | 11 100 | 5 400 |
| X-Щ-X-Щ-Г-Щ-Д | 86,8 | 42,6 | 11 400 | 9 000 |
| X-Щ-Г-Щ-Д-Щ-Д | 89,5 | 40,3 | 11 400 | 9 500 |

Кислородно-щелочная отбелка полуфабрикатов(КЩ) изобретена в СССР проф. В. М. Никитиным. Первые промышленные установки кислородно-щелочной отбелки введены в эксплуатацию в 1970 г. Метод такой отбелки основан на благоприятном окислительном воздействии молекулярного кислорода на лигнин древесных волокон в щелочной среде. Кислородно-щелочная обработка позволяет удалить практически весь лигнин (до 95 %). Однако такая высокая степень делигнификации целлюлозы кислородом в присутствии щелочи сопровождается значительным снижением выхода и ухудшением свойств. Поэтому глубину делигнификации целлюлозы ограничивают определенными пределами и, кроме того, для уменьшения окислительной деструкции углеводной части вводят стабилизаторы — различные соединения магния (магниевые комплексы).

Кислородно-щелочная отбелка обладает следующими преимуществами: значительно сокращается общий объем сточных вод и их токсичность; сокращается расход хлора на отбелку на 50... 80 %, а в некоторых случаях возможно полное его исключение; отработанный щелок может быть использован для приготовления варочных растворов; легче решаются проблемы удаления смолистых веществ; возможно полное отбеливание костры; химические потери волокна при отбелке сульфатной целлюлозы для бумаги уменьшаются на 1...2 %, а при отбелке и облагораживании сульфитной целлюлозы для химической переработки — до 6 %.

Сущность метода отбелки полуфабрикатов газообразными реагентами заключается в обработке распушенной целлюлозы концентрацией 30...40 % газообразными реагентами в реакторах специальной конструкции, где осуществлено противоточное движение массы и газа. Продолжительность отбелки массы по схеме X—A—D—A—D в установках незначительна: так, процесс хлорирования продолжается 1...5 мин, обработка аммиаком — секунды, а делигнификация диоксидом хлора — около 20 мин.

Динамическая отбелка — новый метод, основанный на непрерывном перемещении не только волокна в реакторе, но и раствора отбеливающего реагента относительно волокна. Такой характер ведения процесса способствует интенсивному удалению продуктов реакции от пограничного слоя волокно-раствор и обеспечивает высокую движущую силу химических реакций. В результате скорость процесса значительно повышается, продолжительность отбелки снижается в несколько раз и завершается в течение 10...15 мин. Перемещение раствора отбеливающего

реагента относительно волокна осуществляется его непрерывным прокачиванием (вытеснением) через слой движущейся массы.

Обработка массы осуществляется при концентрации 10...12 % без промежуточной промывки целлюлозы между ступенями отбелки, так как при вытеснении одного реагента другим смешения их из-за отсутствия перемешивания массы не происходит. В настоящее время уже работает несколько установок этого типа производительностью более 500 т/сут каждая. Отбелка методом вытеснения является важнейшим этапом в решении проблемы снижения металлоемкости, энергоемкости оборудования, уменьшения объема сточных вод и их токсичности.

С начала 80-х гг. отбелка целлюлозы стала привлекать особое внимание общественности и производителей целлюлозы в связи с наличием хлорорганических соединений, как в стоках отбельных цехов целлюлозных заводов, так и в готовой продукции целлюлозно-бумажной промышленности. Это так называемые АОХ (абсорбируемые органические галогены), в том числе весьма опасных веществ – хлордиоксинов и хлорфуранов. Альтернативой существующим способам отбелки являются новые разработанные схемы отбелки, получившие аббревиатуру ЕСФ (схема $DE_{щоп}D$) или ТСФ (схема $ZE_{щоп}ZR$), где D – диоксид хлора, $E_{щоп}$ – щелочение с использованием кислорода и перекиси водорода, Z – озон, R – перекись водорода. Испытания бесхлорной целлюлозы (ТСФ) на одной из фабрик, производящей бумагу для печати, показали, что, по сравнению с целлюлозой (ЕСФ), она имеет лучшие характеристики: более высокие белизну (хвойная – 89 %, лиственная – 90% ИСО); стабильность белизны; способность к размолу; небольшое снижение вязкости; равный уровень прочности; улучшение качества стоков.

1.2. ПРОИЗВОДСТВО МЕХАНИЧЕСКОЙ ДРЕВЕСНОЙ МАССЫ

Механической древесной массой называют волокнистый полуфабрикат, получаемый механическим разделением древесины на волокна. Открытие этого метода принадлежит немецкому изобретателю Ф.Келлеру, который в 1843 г. впервые получил волокнистую массу истиранием древесины на точильном камне.

В связи с развитием новых и модифицированных способов производства механической древесной массы принята номенклатура, которая приведена в табл. 1.9. Каждому процессу дается название и аббревиатура и указывается специфическое сочетание температуры, химикатов, давления и способа размола, используемых в производстве.

Номенклатура механических масс и методов их производства

| Вид массы | Аббревиатура | Метод производства (основные стадии) |
|--|-----------------------------|---|
| Дефибрерная древесная масса | ДДМ (SGW) | Дефибрирование при атмосферном давлении |
| Дефибрерная масса давления | ДМД (PGW) | Дефибрирование при температуре выше 100 °С |
| Рафинерная механическая масса | РММ (RMP) | Размол при атмосферном давлении без предварительной обработки |
| Терморафинерная механическая масса | ТРММ (TRMP) | Пропарка щепы при температуре выше 100 °С Размол при атмосферном давлении |
| Рафинерная масса давления | РМД (PRMP) | Щепа не пропаривается I и II ступени размола при температуре выше 100 °С |
| Термомеханическая масса | ТММ (TMP) | Пропарка щепы при температуре выше 100 °С I ступень размола при температуре выше 100 °С II ступень размола при атмосферном давлении |
| Рафинерная термомеханическая масса | РТММ (PRTMP) | Пропарка щепы при температуре выше 100 °С I и II ступени размола при температуре выше 100 °С |
| Химико-механическая масса | ХММ (CRMP) | Химическая обработка щепы при атмосферном давлении (низкая температура) Размол при атмосферном давлении |
| Химико-термомеханическая масса | ХТММ (CTMP) | Пропарка щепы с химической обработкой при температуре выше 100 °С I ступень размола при температуре выше 100 °С; II – ступень размола при атмосферном давлении |
| Термохимико-механическая масса | ТХММ (TCMP) | Пропарка щепы с химической обработкой при температуре 100 °С Размол при атмосферном давлении |
| Термомеханическая химическая масса (ОПКО) | ТМХМ (TMCP) | I ступень размола при температуре выше 100 °С Химическая обработка при атмосферном давлении II ступень размола при атмосферном давлении |
| Длинноволокнистая химико-механическая масса или химически обработанная масса | ДХММ (LFCMP) или ХДВ (CTLF) | Выделение путем сортирования длинного волокна из механической массы Химическая обработка и размол |

Родословное дерево механических древесных масс (которое включает некоторые виды сульфитной целлюлозы высокого выхода и полуцеллюлозы) показано на рис. 1.18.

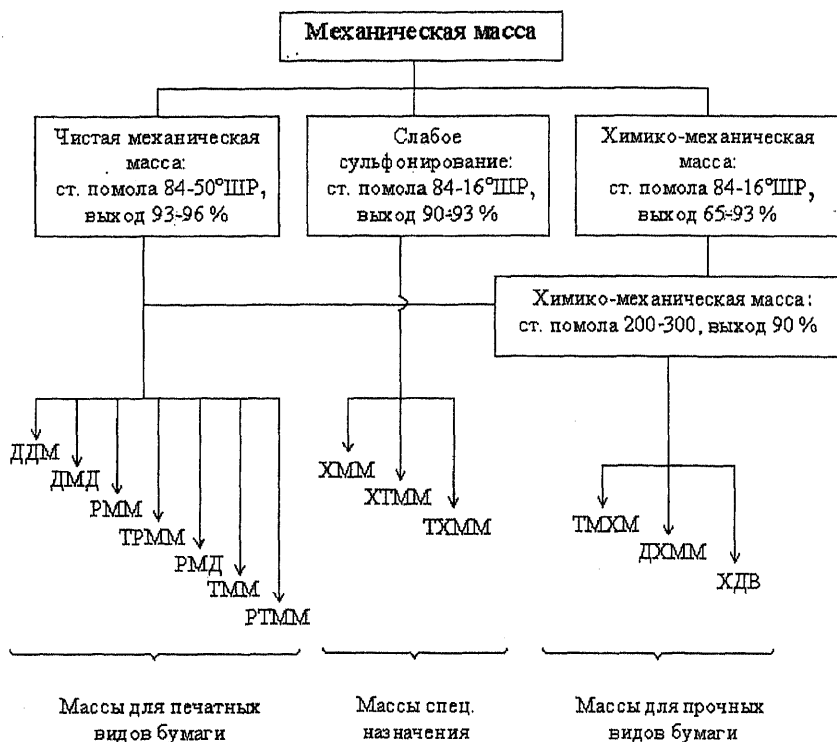


Рис.1.18. Родословное дерево механических масс

Древесная масса — один из самых экономичных полуфабрикатов: при ее изготовлении достигается 95...96 %-ный выход волокна из древесины. В ее производстве отсутствуют процессы варки, приготовления и регенерации химикатов, что значительно снижает загрязненность окружающей среды и требует менее дорогостоящих очистных сооружений.

Благодаря дешевизне и доступности древесная масса нашла широкое применение в производстве бумаги и картона. Она входит в композицию подавляющего большинства видов бумажно-картонной продукции в пределах от 10 до 90 %. Ее удельный вес в балансе волокнистых полуфабрикатов бумажно-картонного производства составляет около 40 %. Однако,

имея неоспоримые преимущества перед другими волокнистыми полуфабрикатами, древесная масса в то же время обладает рядом существенных недостатков: низкой по сравнению с целлюлозным прочностью бумажного листа, высокими требованиями к качеству древесного сырья и высоким удельным расходом электроэнергии при ее производстве.

В настоящее время существует два метода производства древесной массы – дефибрерный и рафинерный. В первом методе древесная масса производится истиранием балансов абразивной поверхностью камня в дефибрерах; она получила название дефибрерная древесная масса (ДДМ). Во втором методе древесная масса вырабатывается из щепы размолом ее в дисковых мельницах и называется рафинерной древесной массой (РДМ). Виды древесной массы, методы получения, характеристика качества и область применения приведены в табл.1.10.

1.2.1. Производство дефибрерной древесной массы

Общая схема производства ДДМ. Для производства ДДМ в основном применяется малосолистая высококачественная древесина ели и пихты в виде балансов. Подготовка древесины осуществляется так же, как и для целлюлозного производства. Балансы, после распиловки на отрезки длиной 1...1,2 м, в зависимости от типа применяемых дефибреров, подаются на линию загрузки дефибреров. В дефибрерах происходит разделение древесины на волокна, которые, смешиваясь с водой, подаваемой на spryski, образуют водно-волокистую суспензию – древесную массу концентрацией 1,5...2,5 %. Далее масса разбавляется водой до концентрации 1...1,5 % и проходит грубую очистку на щеполовках. Щепа, обмолыши, крупная костра направляются на разمول в молотковые мельницы, а качественная масса – в бассейн. Из бассейна масса направляется на тонкое сортирование, очистку и далее в композиционный бассейн. Древесная масса, полученная после обработки отходов в молотковых мельницах, и отходы тонкого сортирования направляются на рафинирование в дисковые мельницы. Рафинерная масса возвращается в основной поток неочищенной массы на повторное сортирование и очистку.

Дефибрирование древесины. Производство ДДМ осуществляется в дефибрерах. Применяемые в промышленности дефибреры, несмотря на большое разнообразие конструкции, принципиально отличаются только системой подачи балансов к основному рабочему органу – дефибрерному камню. Наибольшее развитие и распространение в промышленности нашли только два типа дефибреров – цепные и двухпрессовые.

Таблица 1.10

Виды древесной массы и область их применения

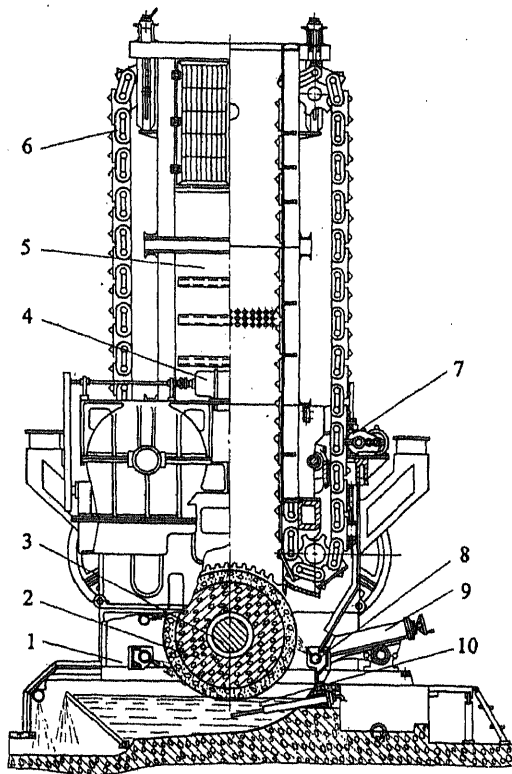
| Вид древесной массы | Метод получения | Вид сырья | Порода древесины | Метод предварительной обработки | Преимущества | Недостатки | Область применения |
|---------------------------------|-----------------|----------------|--|---------------------------------|---|--|--|
| Белая | ДДМ, РДМ | Балансы, щепка | Ель, пихта, осина, тополь | Без обработки | Высокий выход (95...96 %), отсутствие химикатов и загрязняющих выбросов | Низкая прочность и жесткость волокна, большой расход энергии (5000...8000 МДж/т) | В беленом и небеленом виде в композиции с целлюлозой в производстве белых видов бумаги и картона |
| Бурая | ДДМ | Балансы | Все породы | Пропарка | По свойствам приближается к полуцеллюлозе, большая гибкость, эластичность, механическая прочность волокна | Длительный процесс пропарки (7,9 ч), потери древесины (4...10 %), бумага без добавки других полуфабрикатов | Производство картона, упаковочной и оберточной бумаги без добавки других полуфабрикатов |
| Химическая | ДДМ, РДМ | Балансы, щепка | Береза, осина, тополь | Химическая обработка | По свойствам приближается к сульфитной небелемой целлюлозе, волокна длинные, эластичные, прочные | Выход 85...90 %, изменение химикатов, требующих очистки стоков | В беленом и небеленом виде в композиции писчих, газетных и типографских бумаг, бумаги для гофрирования |
| Термомеханическая (ТММ) | РДМ | Щепка | Все породы и отходы лесопиления, древесины, древесных отходов, дрова | Пропарка | Высокая механическая прочность, масса чище, отсутствие вредных выбросов и стоков, использование низкосортного сырья | Низкая белизна, пониженный выход (90 %) в виде в композиции массовых видов бумаг, газет, печатной, писчей, также картона. Позволяет придать продукции повышенные механические показатели | В беленом и небеленом виде в композиции массовых видов бумаг, газет, печатной, писчей, также картона. Позволяет придать продукции повышенные механические показатели |
| Химико-термомеханическая (ХТММ) | РДМ | Щепка | Все породы и отходы | Химическая обработка пропарка | По свойствам приближается к сульфитной целлюлозе; при сохранении выходного выхода (80...90 %) почти в 2 раза превышает прочностные показатели ТММ | Более сложный процесс, применение химикатов, требующих очистки стоков | Предполагается широкое применение в производстве бумаги и картона, где прочностные ТММ оказываются недостаточной |

Устройство и работу дефибрера рассмотрим на примере цепного дефибрера ДЦ-04-1 (рис. 1.19). Рабочий орган дефибрера – керамический дефибрерный камень диаметром 1800 мм – расположен внутри станины. Камень закреплен на главном валу и приводится во вращательное движение от электродвигателя. Частота вращения вала 300 мин^{-1} . Над камнем расположена шахта для загрузки балансов. В нижней части вдоль обрабатываемой камня закреплены гребенки, удерживающие баланс в зоне дефибрирования. При первом пуске цепного дефибрера балансы длиной 1,2 м укладываются в шахту вручную. В дальнейшем они поступают в шахту с линии загрузки дефибреров. К вращающемуся камню балансы со скоростью $80 \dots 100 \text{ мм/мин}$ подаются под действием массы штабеля и под давлением выступов движущихся вниз цепей.

Дефибрерные камни являются основным рабочим органом дефибрера. От состояния рабочей поверхности камня в значительной степени зависят качество ДМ, производительность дефибрера, расход электроэнергии. Камень должен иметь высокую механическую прочность, термо- и кислотостойкость, так как он работает с большой окружной скоростью под большим давлением и при значительных колебаниях температуры. Применяются искусственные кварцево-цементные и керамические камни.

Рис. 1. 19. Дефибрер цепной
ДЦ-04-1:

1 – станина; 2 – дефибрерный камень; 3 – главный вал; 4 – электродвигатель привода цепей дефибрера; 5 – шахта; 6 – цепь дефибрера; 7 – механизм подъема шахты; 8 – спрысковая труба; 9 – ковочный аппарат; 10 – ванна



Кварцево-цементные камни состоят из армированного стальными кольцами бетонного сердечника и рабочего абразивного слоя. В абразивный слой входят зерна абразивного материала — кварцевого песка, наждака или электрокорунда, скрепленного цементным связующим. Основным их недостатком является короткий срок службы (2...3 мес). В зависимости от величины зерен абразивного материала, образующих рабочий слой, камни предназначаются для выработки ДМ различного характера помола:

| Размер зерна, мм | 0,25...0,40 | 0,40...0,50 | 0,60...1,20 |
|----------------------|-------------|--------------------------------|-------------------------|
| Степень помола массы | Высокая | Средняя (длинноволокнистая) | Низкая (для картона) |

Керамические камни в качестве абразивного материала содержат корунд, электрокорунд или карбид кремния. Связующим служит смесь огнеупорной глины, полевого шпата и других веществ. Абразивный слой состоит из сегментов, прикрепляемых болтами к бетонному сердечнику. Керамические камни обладают большой прочностью и твердостью и могут работать при высоких окружных скоростях. Срок службы камня 2–3 года. Древесная масса, получаемая этим методом, более однородна, но имеет меньшую прочность из-за разрезания волокон древесины.

Процесс дефибрирования является сложным, условно подразделяется на два — разделение древесины на волокна (собственно дефибрирование) и разлом волокон — и протекает в зоне дефибрирования, под которой понимают зону контакта древесины с поверхностью камня. Высокая температура (до 170...190 °С), возникающая вследствие трения в зоне дефибрирования, вызывает интенсивное парообразование, обуславливающее размягчение и пластификацию древесины, ослабление связей между волокнами. Слои волокон с ослабленными связями отрываются и расщепляются абразивными зернами поверхности камня на пучки и отдельные волокна. Волокна дополнительно разделяются, разрабатываются и размалываются на рабочей поверхности камня и выносятся из зоны дефибрирования. Очистка камня производится двумя способами: смыванием оборотной водой, подведенной к спрыскам, или смыванием водой и окунанием камня в древесную массу, собираемую в ванне дефибрера.

К основным факторам, влияющим на производительность дефибрера и качество древесной массы, относятся: давление балансов на камень; температура и концентрация массы в ванне дефибрера при дефибрировании с погружением камня в массу; окружная скорость камня, состояние его поверхности и качество балансов.

1.2.2. Производство рафинерной древесной массы

Метод производства древесной массы из щепы размолом ее в дисковых мельницах получил широкое распространение. В настоящее время в мире вырабатывается более 4 млн т древесной массы. Ежегодный прирост ее производства составляет 1,2... 1,4 млн т, из них 90...95 % приходится на РДМ.

Предпочтение, отдаваемое этому методу производства древесной массы, обусловлено возможностью более полного использования сырья всех древесных пород с вовлечением в производство низкокачественной древесины, дров, отходов лесопиления, лесозаготовок и т. п., т. е. сырья, которое не может быть переработано классическим дефибрерным методом. Древесная масса, вырабатываемая этим методом, по некоторым показателям более качественна, чем ДДМ. По аналогии с ДДМ в зависимости от метода предварительной обработки щепы перед размолом различают белую, химическую, термомеханическую (ТММ) и химико-термомеханическую (ХТММ) рафинерную древесную массу.

Производство термомеханической древесной массы. Характерной особенностью производства ТММ является пропарка щепы перед размолом. Размол пропаренной щепы может осуществляться в одну или две ступени. Технологическая схема производства ТММ, включающая две ступени размола (первая под повышенным давлением, вторая – под атмосферным), показана на рис. 1.20.

Щепа, привозная или приготовленная на предприятии, по щеповоду через циклон поступает в силосный бункер, служащий для промежуточного запаса щепы. Далее через дозатор конвейером щепа подается на промыватель, где она освобождается от посторонних включений (металла, песка, камней). Промытая щепа воздуходувкой через циклон подается по пневмотранспортеру к дозатору и далее поступает в пропарочную камеру. Избыток щепы возвращается в силосный бункер. В камере при температуре 110...135 °С в течение 2...3 мин щепа пропаривается, а затем через питатель-дозатор подается на дисковую мельницу (рафинер) первой ступени размола, работающую под тем же давлением, что и пропарочная камера (или несколько большим). Далее через выдувной циклон масса направляется на рафинер второй ступени размола, откуда свободно выгружается в бассейн, где выдерживается в течение 20...30 мин. Разбавленная масса направляется на сортировки, в очистители, сгустители, отбельные башни и далее в емкость для хранения.

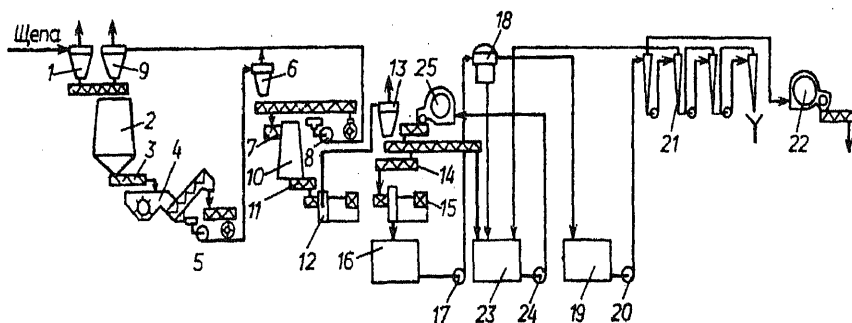


Рис. 1.20. Двухступенчатый способ производства ТММ:

- 1, 6, 9, 13 – циклоны; 2 – бункер для щепы; 3, 7, 11, 14 – питатели;
 4 – промыватель; 5, 8 – пневмотранспортеры; 10 – пропарочная камера;
 12 – дисковая мельница под давлением; 15 – дисковая мельница;
 16, 19, 23 – масляные бассейны; 17, 20, 24 – насосы; 18 – сортировка;
 21 – установка вихревой очистки массы; 22, 25 – вакуумные сгустители

Быстрый рост производства ТММ обусловлен очевидными преимуществами нового полуфабриката. Например, при выработке газетной бумаги с применением ТММ уменьшается расход целлюлозы. Кроме того, у ТММ выше прочность во влажном состоянии, чем у ДДМ, что является резервом для повышения скорости бумагоделательных машин или сокращения доли целлюлозы в композиции бумаги. Основные недостатки ТММ выражаются в большем расходе энергии, чем при выработке ДДМ (6500 ... 8000 МДж/т против 3400...4700 МДж/т), и меньшей белизне (на 4...5 %).

Используется ТММ в производстве обычной и тонкой (36...44 г/м²) газетной бумаги, офсетной бумаги, бумаги-основы для мелования, гофрированного картона. Содержание ТММ в композиции может достигать до 100 % без снижения качества бумаги. При этом отмечается снижение количества обрывов бумажного полотна и увеличение эффективности использования бумагоделательных машин.

Производство химико-термомеханической массы. Химико-термомеханический метод получения волокнистых полуфабрикатов находит промышленное применение при использовании в качестве сырья листовых и хвойных пород древесины. При этом стремятся получить такой волокнистый полуфабрикат, который по своим механическим показателям значительно превосходил бы ТММ и приближался к сульфитной целлюлозе при сохранении выхода 90 %, характерного для древесной массы.

Производство ХТММ в результате сочетания химической и термомеханической обработки щепы с размолом исключает недостатки производства ТММ – уменьшает степень потемнения массы в процессе пропарки и снижает расход энергии на размол. Этот метод позволяет получить наиболее длиноволокнистую древесную массу (сохраняет длину исходных волокон), что очень важно для производства древесной массы из коротковолокнистых (лиственных пород древесины).

Получение ХТММ является модифицированным методом производства ТММ, при котором щепа хвойных пород древесины предварительно пропитывается сульфитом натрия (расход 12 % массы древесины, рН 9...12), пропаривается при 135 ... 170 °С и размалывается в рафинере. Снижение выхода ХТММ по сравнению с ТММ составляет менее 5 %. Размол щепы осуществляется на том же оборудовании, что и при получении ТММ. В табл. 1.11 приведены показатели качества различных видов механической массы из хвойной древесины при одинаковой степени помола.

Таблица 1.11

Характеристика качества различных видов механической массы

| Показатели качества | ДДМ | Белая РДМ | ТММ | ХТММ |
|---|------|-----------|------|-------------|
| Разрывная длина, м | 2800 | 3000 | 3800 | 5500...7500 |
| Сопротивление раздиранию, МН·м ² /г | 3,43 | 5,58 | 7,35 | 7,85...9,81 |
| Белизна, % | 64 | 61 | 60 | 55...69 |
| Содержание мелкой костры в несортированной массе, % | - | 2,5 | 1,2 | 0,1 |

Из табл. 1.11 видно, что ТММ и особенно ХТММ по показателям качества существенно превосходят ДДМ.

Рекуперация и утилизация тепла. При производстве механической массы из щепы в большинстве случаев предусмотрена рекуперация тепла, т.е. использование паров самовскипания воды. При размоле щепы и рафинировании волокна образуется от 1300 до 2500 кг пара на 1 тонну вырабатываемого полуфабриката. На его образование расходуется 85...90 % энергии, потребляемой рафинером. Образующийся при размоле щепы вторичный пар используется для: 1) продувки щепы в бункере; 2) подогрева щепы в пропарочной камере перед размолем; 3) подогрева воздуха в экономайзере для вентиляции сушильной части бумагоделательной машины и для отопления производственных помещений; 4) получения с помощью теплообменников горячей воды для технологических и бытовых нужд; 5) получения в скрубберах теплой воды (промывки щепы и т.п.). Использование вторичного пара позволяет утилизировать до 80 % энергии, затраченной при размоле.

1.3. ПЕРЕРАБОТКА МАКУЛАТУРНОЙ МАССЫ

Под макулатурой понимают все виды бумажно-картонных изделий, утративших первоначальную ценность, и отходы их производства, пригодные для повторного получения волокнистой массы. Макулатура является крупным резервом вторичных волокон, используемых в качестве полноценного заменителя свежих волокнистых полуфабрикатов в производстве картона и бумаги.

Ресурсы макулатуры постоянно возрастают с увеличением производства и потребления бумаги и картона. Мировое потребление вторичного волокна составляет около 25 % всех волокнистых материалов, расходуемых на выработку бумаги и картона. Это составляет около 37 млн т макулатуры в год.

Возврат макулатуры в России в настоящее время составляет всего 8 % массы вырабатываемой бумаги и картона, или 420 тыс. т в год. Исходя из технической возможности и экономической целесообразности, 80...90 % перерабатываемой макулатуры используют в производстве тароупаковочных видов картона и бумаги и промышленно-технических видов картона. В России макулатурные волокна входят в композицию более 40 видов картона и бумаги. За рубежом макулатура широко используется также для выработки санитарно-гигиенических и бытовых видов бумаги.

Технологические схемы переработки макулатуры. Качество макулатуры как сырья для картонно-бумажного производства определяется природой исходного волокна, числом циклов его переработки, однородностью макулатуры по композиционному составу, загрязненностью и засоренностью различными примесями и включениями. Сбор вторичного сырья проводится заготовительными организациями, которые также производят предварительную его сортировку по видам, характеру и природе волокон на определенные сорта. Рассортированное и упакованное вторичное сырье направляется на картонные и бумажные фабрики для переработки.

На предприятия макулатура поступает в кипах. В технологический поток производства картона и бумаги она поступает в виде макулатурной массы – водной волокнистой суспензии, получаемой переработкой макулатуры по определенным схемам. Подготовку макулатурной массы проводят по двум схемам – при низкой (1,5...2 %) и высокой (3,5...4,5 %) концентрации. Первая схема более проста и включает: роспуск макулатуры на волокна, очистку волокнистой массы и размол; вторая – роспуск макулатуры, очистку массы, рафинирование массы без укорочения волокон, сортиров-

ку, повторную очистку, размол. Вторая схема более сложная, зато обеспечивает получение макулатурной массы более высокого качества. Для использования макулатурной массы в производстве белой бумаги ее облагораживают.

Р о с п у с к м а к у л а т у р ы представляет собой процесс разделения макулатуры на отдельные волокна без их повреждения. Осуществляется эта операция в гидроразбивателях – аппаратах, обладающих простотой устройства и обслуживания, небольшим расходом энергии и высокой производительностью (от 15 до 850 т/сут). Гидроразбиватели отличаются конструктивными особенностями, производительностью и могут работать как периодически, так и непрерывно. Вертикальный гидроразбиватель состоит из металлической или железобетонной ванны цилиндрической формы, книзу переходящей в сферическое днище и снабженной ротором.

Ванну гидроразбивателя наполняют оборотной водой до определенного уровня, который поддерживается непрерывной подачей воды и приводит в движение ротор. Макулатуру очищают от крупных посторонних включений — веревок, проволоки, тряпок и т. п. Затем россыпью, а в больших аппаратах кипами вместе с предварительно разрезанной проволокой загружают в ванну. Ротор создает сложный вращательный гидродинамический режим движения содержимого ванны, благодаря чему макулатура размокает и разбивается на волокна. Готовая макулатурная масса через отверстия подроторной плиты поступает в приемную коробку и из нее на очистку.

Для удаления из ванны крупных засорений перед пуском гидроразбивателя в работу в нее опускается проволочный канат, на конец которого под влиянием вращательного движения массы навиваются веревки, куски проволоки, тряпок и т. п. Образовавшийся жгут непрерывно удаляется из массы лебедкой. Концентрация массы в гидроразбивателе непрерывного действия поддерживается в пределах 2...4,5 %, периодического – до 6 %.

Макулатурная масса после гидроразбивателя подвергается очистке от металлических включений на магнитных очистителях (удаляются скрепки, иголки, куски железа и другие металлические включения). Тяжелые примеси и сор удаляются в центробежных (циклонах) и вихревых (центриклинерах) очистителях. Очистка макулатурной массы чаще проводится на очистителях массы высокой концентрации (2...6 %) марки ОМ (принцип действия центриклинеров).

Содержащиеся в макулатурной массе неразработанные кусочки бумаги, картона и пучки волокон отделяют с о р т и р о в а н и е м. На старых

предприятиях применяются так называемые протирочные сортировки СМ (сортировки для макулатурной массы). В современных технологических схемах для сортировки макулатурной массы широко используют односитовые напорные сортировки типа СЦН. Производительность сортировок зависит от диаметра отверстий сит и концентрации массы и колеблется от 30 до 500 т/сут. воздушно-сухого волокна. Отходы сортирования подвергают размолу, после чего сортируют. Хорошее волокно направляют в гидроразбиватель, а отходы – в сток.

Макулатурная масса отличается большой неоднородностью по степени помола волокон, поэтому при необходимости для выравнивания степени помола или доведения ее до определенного значения массу подвергают размолу. Размол макулатурной массы ничем не отличается от размола целлюлозы и выполняется на том же оборудовании (см. гл. 2).

Низкая белизна макулатурной массы, обусловленная главным образом типографской краской и естественным процессом старения, препятствует ее широкому использованию в композициях санитарно-гигиенических, писчих, печатных, тетрадных и других видов бумаги. Для возможности замены части дорогостоящей целлюлозы в композиции этих бумаг макулатурной массой ее подвергают о б л а г о р а ж и в а н и ю – обесцвечиванию и отбелке.

Технологическая схема обесцвечивания макулатуры представляет обычный процесс подготовки макулатурной массы с добавлением операций по отделению от волокна типографской краски и ее диспергированию, удалению диспергированной краски из волокнистой суспензии, отбелке макулатурной массы. Одновременно с этими операциями удаляются сажа, жиры, воски и загрязнения. Отделение печатной краски от волокна обычно совмещается с роспуском макулатуры и ее предварительной очисткой. Отделение краски от волокна осуществляется разрушением химической связи между краской и волокном сочетанием механических, химических и термических воздействий. Химико-механическая обработка проводится в гидроразбивателях или бассейнах при температуре 40...60 °С.

Основным химическим реагентом, отделяющим печатную краску, является едкий натр в сочетании с силикатом натрия Na_2SiO_3 . Отделяемая краска диспергируется, и частицы ее поддерживаются во взвешенном состоянии при помощи поверхностно-активных веществ (ПАВ), например марок ОП-7 и ОП-10. Для завершения процесса отделения краски массу после роспуска выдерживают в аккумулялирующих бассейнах в течение 1–2 ч. Удаление диспергированной краски из волокнистой массы осуществ-

вляют методами флотации либо промывки. Наиболее широко распространен метод флотации; более эффективной его разновидностью является пенофлотация. Облагороженная масса используется вместо дефибрерной древесной массы в производстве суперкаландрированных и мелованных видов бумаги с пониженной массой. Содержание вторичного волокна в их композиции составляет 70...90 %.

При повышенных требованиях к белизне макулатурной массы ее отбеливают. Для этого используют перекиси натрия и водорода, совмещая отбелку с роспуском макулатуры. А при необходимости осуществляют дополнительную отбелку в отбельных башнях в две или три ступени по схемам X-Г или X-Щ-Г.

Экономическая эффективность и перспективы использования макулатурной массы. При оценке экономической эффективности использования макулатуры установлено, что себестоимость 1 т макулатурной массы ниже себестоимости 1 т небеленой целлюлозы на 37,5 %, 1 т полуцеллюлозы – на 10,7 %, 1 т древесной массы — на 13,7 %. Расчеты показывают, что приведенные затраты в производстве макулатурной массы в 2,2 раза меньше, чем в производстве целлюлозы, в 1,3 раза меньше, чем в производстве полуцеллюлозы. Применение 1 т макулатурной массы взамен полуцеллюлозы экономит 3,4 м³ древесины, а взамен древесной массы – 2,1 м³ древесины.

Однако, несмотря на высокую экономическую эффективность применения макулатуры, использование ее в производстве целлюлозно-бумажной продукции еще недостаточно.

Глава 2. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА БУМАГИ И КАРТОНА

2.1. ХАРАКТЕРИСТИКА БУМАГИ И КАРТОНА

Словарь целлюлозно-бумажного производства дает следующее определение бумаги как материала: «Б у м а г а – материал в виде тонкого листа, состоящий в основном из предварительно размолотых растительных волокон, беспорядочно переплетенных и связанных между собой силами поверхностного сцепления... К волокнистой массе часто добавляют проклеивающие вещества и минеральные наполнители, придающие бумаге необходимые свойства. Кроме растительного сырья бумага вырабатывается также из синтетических, искусственных и минеральных волокон. Бумага является капиллярно-пористым материалом с упругопластическими свойствами...».

Между понятиями бумаги и картона не существует четкого различия. Условно принято считать, что картоном называется материал, имеющий массу 1 м^2 более 250 г и толщину более 0,5 мм.

2.1.1. Классификация бумаги и картона

Композиция бумаги по виду используемых волокон определяется номером (0, 1, 2, 3) который ставится после названия бумаги (например, типографская бумага №2). Ноль означает, что бумага изготовлена из трипичных волокон, 1 – из 100% волокон целлюлозы, 2 – из 50 % целлюлозы и 50 % механической древесной массы, 3 – из 35 % целлюлозы и 65 % механической древесной массы.

В соответствии с «Общероссийским классификатором продукции ОК 005-93» бумага в зависимости от ее назначения разделяется на девять групп, которые в свою очередь подразделяются на подгруппы:

1. Бумага для печати (газетная, типографская, офсетная, для глубокой печати, обложечная, форзацная, картографическая, бумага для печати прочная, бумага для обоев);

2. Бумага писчая и тетрадная, для черчения, рисования и печатная различного назначения (писчая и тетрадная, чертежная, рисовальная, картонная, билетная, печатная специального назначения – афишная, документная, эстампная);

3. Бумага электроизоляционная (кабельная, изоляционная термостойкая, электроизоляционная оксидная, кабельная с малыми диэлектрическими потерями, конденсаторная, электроизоляционная пропиточная и др.);

4. Бумага для ручной и машинной упаковки продуктов и различных изделий (этикеточная, пачечная и коробочная, подпергамент, мешочная, специальная упаковочная для производства папирос и сигарет, для промышленного и хозяйственного назначения – отборы от технических видов бумаги);

5. Бумага оберточная и упаковочная всех видов (без бумаги для гофрирования) – оберточная специального назначения, светонепроницаемая, спичечная и др.;

6. Бумага техническая различного назначения (специального назначения, диаграммная, бумага-основа для облицовочных материалов, для хроматографии и электрофореза и др.);

7. Бумага-основа (для приборов, для светочувствительной и переводной бумаги, для изделий бумажной промышленности – фильтрующих материалов, клеевой ленты, крепированной, клеенки и др., для фотобумаги, для парафинирования и др.);

8. Бумага для аппаратов и приборов (телеграфная, для буквопечатающих аппаратов, электронно-вычислительной техники, контрольно-кассовых машин, машинописная для копий);

9. Бумага фильтровальная (специальная, лабораторная, для фильтрации нефтепродуктов и др.).

Картон разделяется на следующие семь групп:

1. Картон тароупаковочный (картон для плотных слоев гофрированного картона; бумага для гофрирования; картон для потребительской тары – хромовый, хром-эрзац, коробочный; тароупаковочный прочий – спичечный, основа для склеенного картона, водонепроницаемый, для упаковки мебели);

2. Картон для легкой и полиграфической промышленности (переплетный; специального назначения – билетный, окольный, для циферблатов и миниатюрной живописи и др.); текстильной промышленности – заменитель фибры, жаккардовый и др., обувной, стелечный и др.;

3. Картон технический различного назначения (электрокартон, для радиопромышленности, прокладочный, для стереотипных матриц, литевой и др.);

4. Картон строительный (кровельный, для водостойких труб, теплоизоляционный, облицовочный и др.);

5. Картон фильтровальный (для жидкостей, воздуха, фильтрующих элементов масляных и воздушных фильтров, фильтрации технологических сред);

6. Картон для автомобильной промышленности (обивочный водостойкий, термоизоляционный и др.);

7. Картон прочие (чертежный, глянцевый, офсетный и др.).

У производителей бумаги и картона существует еще одна классификация, согласно которой вырабатываемая продукция подразделяется на массовую, немассовую и специальную.

К массовым видам продукции относятся: газетная, писчая, бумага для печати, мешочная, оберточная, основа для гофрирования, санитарно-гигиеническая, картон для гладких слоев гофрированного картона, коробочный картон, картон кровельный и хром-эрзац.

К немассовым видам продукции относятся: конденсаторная, кабельная, электроизоляционная, сигаретная, папиросная, билетная, чертежная, картографическая, этикеточная, обойная, подпергамент, пергамин, основа для парафинирования, а также картон: электроизоляционный, переплетный, фильтровальный, прессшпан, калибровочный, облицовочный, каркасный, чемоданный, термозумоизоляционный.

К специальным видам относятся: электроизоляционная термостойкая, химически стойкая бумаги; искусственная кожа; реставрационная и др.

Бумага как материал является сложным объектом для изучения свойств, так как, обладая только ей присущими признаками, проявляет в то же время признаки полимерного и композитного материалов.

Полимеры обладают рядом особых механических свойств, обусловленных их структурой: 1) полимеры представляют собой совокупность больших линейных или разветвленных молекул, т.е. макромолекул; 2) характерным является резкое различие прочности связей вдоль цепи и между цепями. У полимеров связь вдоль цепи намного прочнее поперечных связей, образующихся вследствие межмолекулярного взаимодействия, что и обуславливает весь комплекс необычных свойств полимеров; 3) специфические особенности механического поведения полимеров определяет гибкость макромолекул, которая зависит как от деформации валентных углов при приложении больших нагрузок, так и от вращения отдельных частей макромолекулы вокруг простых химических связей, которое может иметь место при гораздо меньших энергетических затратах.; 4) практически не существует полимеров, у которых все молекулы имели бы строго одинаковые размеры. Наряду с молекулами очень больших размеров в полимере

могут быть небольшие молекулы и молекулы промежуточных размеров. Следовательно, любой полимер в той или иной степени неоднороден по молекулярной массе, т.е. полимолекулярен. Поэтому существует понятие средней молекулярной массы. Известно, что при достижении определенного достаточно большого значения молекулярной массы дальнейшее возрастание прочности полимера становится незначительным. Влияние же полимолекулярности нельзя исключить ни при каких значениях средней молекулярной массы.

Под к о м п о з и т а м и понимают материалы, состоящие из двух или более разнородных материалов и обладающие свойствами, которые не имели исходные материалы. В строении композита обычно выделяют наполнитель (дисперсную фазу) и связующее (матрицу). Кроме того, на свойства композита оказывает влияние состояние пограничного слоя (границы), отделяющего исходные материалы. Наибольший интерес для исследователей целлюлозно-бумажных материалов представляют теории прочности композитов, армированных дискретными волокнами. В этом случае особое влияние на свойства материала оказывают: характеристики граничных поверхностей матрицы и дисперсной фазы; отношение диаметра волокон к их длине и отношение модулей упругости волокна и матрицы. Для производителей бумаги практический интерес представляет и определение критической (неэффективной) длины волокна, которая в случае композита определяется по уравнению

$$l_k / d_f = \sigma_{fu} / 2\tau_m, \quad (2.1)$$

где l_k – критическая длина волокна, т.е. волокна с длиной $l \leq l_k$; d_f – диаметр волокна; σ_{fu} – разрушающее напряжение при растяжении волокон; τ_m – разрушающее напряжение при сдвиге.

Модуль упругости композита, армированного дискретным волокном, может быть рассчитан по уравнению

$$E = F E_f V_f + E_m V_m, \quad (2.2)$$

где F – коэффициент эффективности упрочнения волокном, зависящий от объемного содержания волокна и отношения модуля упругости волокна к модулю упругости матрицы; E_f , E_m – модули упругости первого рода соответственно для волокна и матрицы; V_f и V_m – объемное содержание волокна и матрицы.

2. 1. 2. Свойства бумаги и картона.

Свойства бумаги определяются ее структурой, которая образована отдельными, связанными друг с другом волокнами. Волокна в структуре бумаги распределены неоднородно и, кроме того, сами волокна также неоднородны, т.е. обладают различными деформационными и прочностными

свойствами. Волокна в структуре объединены связями, механизм действия которых является предметом дискуссии и не выяснен до сих пор. По мнению С.П. Папкова, следует различать три типа связей между волокнами: 1) связи, обусловленные механическим зацеплением и силами трения между волокнами. Они возникают в результате свойлачивания волокон при получении бумаги из волокнистой массы в результате трения волокон; 2) связи, обусловленные межмолекулярным взаимодействием. Энергия таких связей определяется ван-дер-ваальсовым взаимодействием или энергией водородных связей, их реализация возможна при расстоянии между контактирующими молекулами порядка 3Å ; 3) связи, вызванные капиллярными силами – поверхностным натяжением жидкости, удерживаемой волокнами в плотно уложенных слоях и капиллярных пространствах таких слоев. Особенности, присущие полимерам и композитам и определяющие их свойства, наблюдаются и у целлюлозно-бумажных материалов.

Необходимо отметить, что в данном случае для исследования свойств бумаги может быть использован целый ряд теорий, разработанных для полимеров и композитов. Например: теория вязкоупругости; теория разрушения композитов; основы механики трения; статическая теория прочности; теория смесей полимеров и т. д.

Теории, разработанные для описания механического поведения бумаги, могут быть разделены на две большие группы: теории сеток и континуальные теории. Теории сеток не объясняют свойства бумаги в случае слишком плотного соединения волокон в структуре, а континуальные теории не принимают в расчет наличие в структуре пустот. Обе группы теорий основываются на допущении однородного поля деформации во всем образце бумаги. В действительности есть существенные изменения в местной деформации в листе бумаги под нагрузкой или при изменении влагосодержания. Связанные области и свободные сегменты будут иметь различную жесткость, что приведет к возникновению концентрации напряжений, обусловленной наличием пустот, а это, в свою очередь, к искажению прогнозируемой деформативности. Практическое использование предлагаемых теоретических положений затруднено необходимостью определения таких трудноизмеряемых характеристик, как модуль упругости отдельного волокна, длина сегмента волокна – расстояние между центрами соседних связей, свободная длина волокна – расстояние между зонами оптического контакта, кривизна волокон, момент инерции площади поперечного сечения волокна относительно вертикальной нейтральной оси и пр.

Механические свойства. Для описания механического поведения материалов необходимо знать такие свойства, как модуль упругости, прочность, пластичность, твердость и вязкость (табл. 2.1). Зависимость напряжение – деформация ($\sigma - \epsilon$), получаемая путем обработки индикаторной диаграммы нагрузка – удлинение ($P - \Delta l$), является интегральной характеристикой механических свойств и широко применяется в материаловедении. При приложении растягивающей нагрузки в бумаге наблюдается несколько стадий развития деформации, предшествующих окончательному разрушению (рис. 2.1).

В области I (прямолинейный участок на кривой, ограниченной точкой 1) происходит деформирование волокон и межволоконных связей. Пределы упругости (σ_1) и упругой деформации (ϵ_1) у испытуемых образцов данного материала варьируются, что объясняется неоднородностью структуры бумаги в плоскости листа. Колебания пороговых значений σ_1 и ϵ_1 приводят к колебаниям начального модуля упругости.

Таблица 2.1

Основные механические свойства

| Характеристика | Обозначение | Определение | Единицы измерения |
|------------------|-------------|---|-------------------------|
| Напряжение | σ | Мера внутренних сил, возникающих в деформируемом теле под влиянием внешнего воздействия (т.е. сила на единицу площади поперечного сечения): $\sigma = P / S$, где $S = b\delta$, b – ширина образца, δ – толщина образца | Н/м ² |
| Деформация | ϵ | Характеристика изменения размеров и формы тела (относительная деформация): $\epsilon = \Delta l / l$, где Δl – удлинение, l – длина образца | Безразмерная величина |
| Модуль упругости | E | Характеристика упругих свойств материала (коэффициент пропорциональности между упругим напряжением и соответствующей деформацией): $E = \sigma/\epsilon$ | Н/м ² |
| Прочность | σ_p | Напряжение, при котором происходит разрушение тела (разрушающее напряжение) | Н/м ² |
| Пластичность | - | Способность необратимо деформироваться при напряжении | Безразмерная величина |
| Вязкость | a_n | Величина поглощенной энергии или работа разрушения | Дж/м ² Дж |

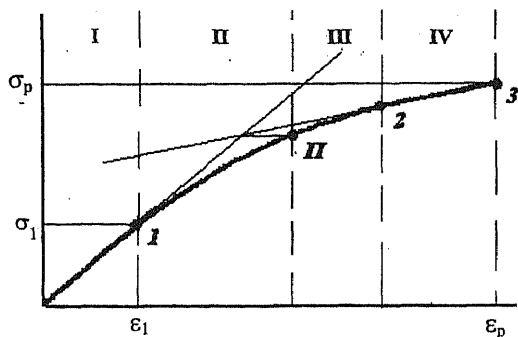


Рис. 2.1 Схема деформационных состояний целлюлозно-бумажных материалов при растяжении:

I – деформирование волокон и межволоконных связей; II – извлечение концов неразорванных волокон; III – отрыв волокон при их деформировании без разрушения и слияния микрокапилляров; IV – разрыв волокон и адгезионное отслаивание волокон (рост трещины)

От точки 1 до точки 2 зависимость имеет криволинейный характер, причем крутизна кривой на отрезке 1-II выше, чем на отрезке II-2. В области II отклонение от прямолинейной зависимости вызвано извлечением концов неразрушенных волокон с $l < l_k$ из зацепления, происходит снижение межволоконных сил связи и текущего модуля упругости E_t . В области III извлекаются, преодолевая силы трения, неразрушенные волокна с длиной, приближающейся к критической. Наблюдаются более значительные разрушения межволоконных сил связи. Микрокапилляры начинают сливаться, появляются пластические деформации. В области IV происходит рост трещины, приводящий к разрушению образца. В этом случае происходит разрушение как межволоконных связей, так и собственно волокна.

Таким образом, упругие свойства зависят от всей предыстории материала: природы волокна; способа варки; фундаментальных свойств волокна; режимов процессов производства бумаги; соотношения начальных модулей упругости волокон коротко- и длиноволокнистых фракций и в сильной степени от наличия макронеоднородностей структуры в плоскости листа, обусловленной процессом формования на сетке бумагоделательной машины. Начальный модуль упругости E_1 является интегральной характеристикой области I деформирования материала.

Для определения начального модуля упругости в основном используются три метода (рис 2.2). Первый заключается в нахождении E_1 через тангенс угла наклона прямолинейной части кривой зависимости напряжение – деформация ($E_1 = \text{tg } \alpha_1$); второй – в определении секущего модуля упругости или модуля общей деформации ($E_{од} = \text{tg } \alpha_2$), координаты точки А задаются; третий – в определении модуля упругости для выбранной точки (В) на кривой или текущего модуля упругости ($E_t = \text{tg } \alpha_3$).

Замедленно упругая деформация, т. е. проявление вязкоупругих свойств в области II и III кривой зависимости напряжение – деформация (см. рис. 2.1), обусловлена, во-первых, критической длиной волокна (l_k), во-вторых, относительным содержанием фракций волокон с $l \leq l_k$ и $l > l_k$

в-третьих, относительным вкладом в возникающую пластическую деформацию механизмов сдвиговой вынужденной эластичности и крейзования. Разработанные методики позволяют получить характеристики для оценки данных областей деформирования.

Область IV деформирования материала характеризуется трещиностойкостью, т. е. устойчивостью к инициированию и росту трещин. Одним из основных энергетических критериев, характеризующих рост трещины, является J -интеграл – характеристика, находящая все большее применение для оценки качества целлюлозно-бумажных материалов.

Знания о трещиностойкости материалов позволяют оперативно принимать решения по регулированию производственного процесса. В случае низкой трещиностойкости необходимы решения: по повышению эффективности сортирования полуфабрикатов или бумажной массы с целью уменьшения содержания типичных дефектов; по повышению относительного содержания в структуре бумаги длинноволокнистого полуфабриката или длинноволокнистой фракции с целью нивелирования влияния дефектов; по изменению параметров процесса размола для заданного изменения критической длины волокна; по модернизации бумагоделательной машины в целях уменьшения вариации характеристик упругости и вязкоупругости. При излишке высокой трещиностойкости принимается решение о применении для производства дорогостоящих полуфабрикатов или о снижении массы 1м^2 бумаги.

В табл. 2.2 показано влияние степени делигнификации сульфатной небеленой целлюлозы на физико-механические свойства образцов бумаги лабораторного приготовления. Снижение критической длины волокна уменьшает вклад в пластическую деформацию механизма крейзования, что, в свою очередь, позволяет снизить трещиностойкость бумаги. Сни-

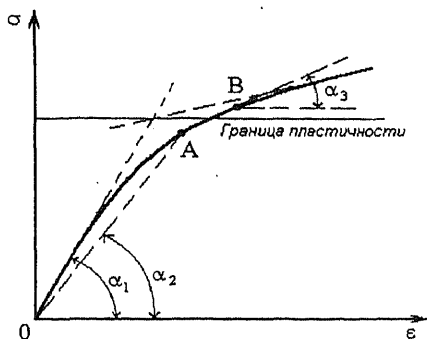


Рис. 2.2. Способы определения модуля упругости для нелинейно-упругих тел

жение трещиностойкости влечет за собой уменьшение характеристик статической (P) и динамической (A_p) прочности.

Таблица 2.2

Физико-механические свойства сульфатной небеленой целлюлозы*

| Характеристика | Размерность | Ед. Каппа | | |
|---|--------------------|-----------|------|------|
| | | 43,9 | 32,4 | 67,2 |
| Начальный модуль упругости E_1 | МПа | 5870 | 6310 | 6380 |
| Коэффициент Пуассона ν | - | 0,29 | 0,24 | 0,22 |
| Относительный вклад в пластическую деформацию механизмов: сдвиговой вынужденной деформации | % | 42 | 52 | 60 |
| | крейзования | % | 58 | 48 |
| Критическая длина волокна l_k | мм | 1,24 | 1,18 | 0,67 |
| Трещиностойкость J_c | МДж/м ² | 1,86 | 1,29 | 0,70 |
| Разрушающее усилие P | Н | 64,4 | 59,6 | 51,3 |
| Работа разрушения A_p | МДж | 102 | 85 | 74 |

*Масса образцов 40 г/м²; степень помола 45°ШР.

Важнейшей характеристикой способности материала к деформированию является жесткость при изгибе. Многие виды бумаги и картона при дальнейшей переработке или использовании в качестве конечного продукта должны обладать заданной жесткостью при изгибе. Это в первую очередь относится к картонам для производства тары, упаковочным и печатным видам бумаги. Низкая жесткость при изгибе необходима для санитарно-гигиенической, нотной бумаги и др. Эта весьма важная характеристика во многих случаях не регламентируется отечественными стандартами.

Изгиб — это деформация тела под воздействием внешних сил, сопровождающаяся изменением кривизны деформируемого объекта (рис. 2.3). Различают несколько видов изгиба: чистый, поперечный, косой, продольный. Наибольший интерес для переработки бумаги вызывает самый распространенный вид изгиба — поперечный. Деформация изгиба сводится к растяжениям и сжатиям, различным в различных частях тела, т. е. к неоднородному растяжению и сжатию.

Если изгиб материала происходит в упругой области, то вид растягивающих и сжимающих напряжений по толщине материала соответствует представленным на рис. 2.4 и 2.5. На практике чаще всего наблюдаются случаи, когда напряжение крайнего растянутого волокна ниже предела упругости, а напряжение крайнего сжатого волокна выше предела упругости при сжатии (рис. 2.5).

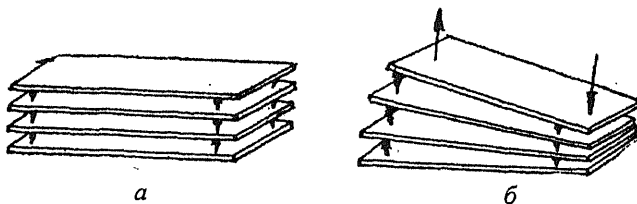


Рис. 2.3. Модель деформации изгиба:

a – без приложения нагрузки; *b* – с приложением нагрузки

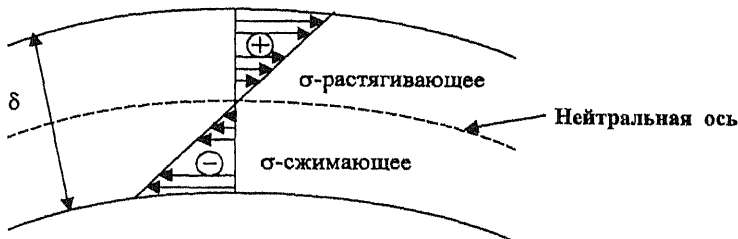


Рис. 2.4. Растягивающие и сжимающие напряжения, возникающие при упругом изгибе, по отношению к нейтральной оси

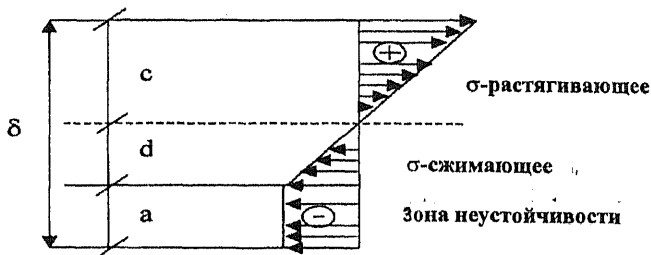


Рис. 2.5. Растягивающие и сжимающие напряжение по отношению к нейтральной оси, возникающие при упругом растяжении и неупругом сжатии слоев

Жесткость при изгибе изотропного материала определяется произведением модуля упругости материала при изгибе $E_{изг}$ на момент инерции его площади сечения I . В случае прямоугольного сечения, как у бумаги,

$I = \frac{b\delta^3}{12}$, где b – ширина образца, δ – толщина образца. Таким образом, жесткость при изгибе является комплексной характеристикой:

$$EI = E_{изг} \frac{b\delta^3}{12} \quad (2.3)$$

Модуль упругости характеризует способность бумажного листа сопротивляться деформированию в зависимости от свойств листа, обусловленных всей его предисторией. Установлено, что модуль упругости бумаги, определенный при изгибе, всегда имеет меньшее значение по сравнению с модулем упругости, определенным при растяжении. Это может быть объяснено тем, что в области сжатия могут возникать боковые перемещения у волокон, вызванные потерей устойчивости, что и определяет в конечном счете $E_{изг}$. Величина момента инерции обусловлена геометрическими размерами поперечного сечения образца материала.

Таким образом, изменение под воздействием различных факторов модуля упругости при изгибе и момента инерции оказывает конкурирующее влияние на жесткость при изгибе, которая в большей степени регламентируется модулем упругости при изгибе в случаях: а) различного вида полуфабрикатов; б) увеличения зольности бумаги; в) проклейки связующими веществами; г) сушки; д) увеличения степени ориентации волокон; е) изменении относительного содержания фракций с различной длиной волокна. Момент инерции площади поперечного сечения образца оказывает решающее влияние на жесткость при изгибе в случаях: а) размола волокна; б) увеличения массы $l \text{ м}^2$; в) давления мокрого прессования; г) проклейки гидрофобными материалами; д) повышения жесткости отдельного волокна; е) увеличения степени дисперсности фракций с различной длиной волокна у механических масс.

Таким образом, деформационные свойства бумаги и картона, включающие такие характеристики, как E_1 – начальный модуль упругости; $S_t = E_1 \delta$ – жесткость при растяжении; EI – жесткость при изгибе; ϵ_p – деформация разрушения – являются важнейшими показателями качества многих видов бумаги и картона.

Следует четко усвоить, что прочность и жесткость не одно и то же. Жесткость показывает, насколько податливым является материал. Прочность характеризуется напряжением, необходимым для того, чтобы этот материал разрушить (при растяжении образца), разорвать материал на части, разрушив все межатомные и межмолекулярные связи вдоль поверхности разрыва. Существуют специальные характеристики для оценки прочности отдельных материалов. Так, в случае бумаги используются такие характеристики, как разрушающее усилие P , разрывная длина L , разрушающее напряжение σ_p , сопротивления раздиранию, продавливанию, надрыву, излому и др. Как правило, испытания на прочность обнаруживают большой разброс характеристик. Основные положения статической теории

прочности дают объяснения этому факту: 1) в образцах одного и того же материала имеются дефекты различной степени опасности, причем внешне одинаковые образцы, технологически одинаково изготовленные, могут случайно иметь дефекты различной степени опасности; 2) прочность образца в однороднонапряженном состоянии определяется наиболее опасным дефектом; 3) чем больше объем (или площадь поверхности образца), тем вероятнее присутствие наиболее опасных дефектов. Таким образом, достоверная оценка экспериментальных данных невозможна без статистической обработки полученных результатов и определения доверительного интервала.

Образование и рост трещин являются важнейшими процессами, вызывающими разрушение материалов. Механика трещин как самостоятельный раздел физики твердого тела сложилась за последние сорок лет и продолжает интенсивно развиваться. Однако применительно к целлюлозно-бумажным материалам исследования в этой области еще не нашли должного применения. Предметом механики трещин являются особенности деформирования твердых тел с трещинами, условия потери устойчивости (начала роста) трещин в материалах с различной фазовой структурой и деформационными свойствами, теоретическая и экспериментальная оценка сопротивления материалов распространению трещин (трещиностойкости) и др.

Для разработки научно обоснованных методов прогнозирования трещиностойкости (прочности) различных видов бумаги, а также способов создания видов бумаги с повышенной трещиностойкостью необходимо точное знание характера деформирования и разрушения данного материала.

По характеру деформирования (реологическим свойствам) материалы вообще подразделяются на три основных класса – линейно-упругие, упругопластичные и вязкоупругие.

Линейно-упругим называют материал, в котором при приложении механического напряжения вплоть до разрушения развиваются только мгновенные упругие деформации.

Упругопластичным называют материал, в котором при разрушении наряду с мгновенными упругими развиваются также мгновенные пластические деформации.

Вязкоупругим называют материал, в котором при нагружении при любой нагрузке наряду с мгновенными упругими деформациями развиваются неупругие деформации, величина которых зависит от длительности или скорости приложения нагрузки. При этом в зависимости от того, явля-

ются ли зависимость между напряжением и скоростью деформирования линейной или нелинейной, различают линейно- и нелинейно-вязкоупругие материалы.

Накопленные к настоящему времени экспериментальные данные позволяют утверждать, что бумага является вязкоупругим материалом.

Вязкость играет важную роль в разрушении материала. В сущности вязкость характеризуется величиной поглощенной энергии или работой разрушения. Работа разрушения равна интегралу от произведения приложенного усилия на удлинение образца, т. е. численно равна площади под кривой зависимости «усилие – удлинение». В последнее время для характеристики вязкости бумаги используется характеристика ТЕА (Tensile Energy Absorption) – абсорбированная энергия разрушения. Эта характеристика численно равна работе разрушения, деленной на площадь испытуемого образца ($\text{Дж}/\text{м}^2$). При делении этой величины на массу 1 м^2 бумаги ($\text{г}/\text{м}^2$) получаем индекс абсорбированной энергии разрыва – индекс ТЕА ($\text{Дж}/\text{г}$).

Электрические свойства. Бумага широко используется в качестве диэлектриков, которые служат для создания электрической изоляции. Производителей и потребителей электроизоляционных видов бумаги интересуют следующие характеристики бумаги.

1. Удельное электрическое сопротивление (ρ). Диэлектрик при приложении к нему постоянного напряжения пропускает токи небольшой величины, которые называются токами утечки. Сопротивление изоляции $R_{\text{и}}$ в омах равно отношению приложенного к ней напряжения в вольтах к полному току утечки $I_{\text{у}}$ в амперах:

$$R_{\text{и}} = U / I_{\text{у}}. \quad (2.4)$$

Различают объемное сопротивление изоляции $R_{\text{об}}$ (сопротивление прохождению тока утечки сквозь толщу изоляции) и поверхностное сопротивление изоляции $R_{\text{п}}$ (сопротивление току утечки, протекающему по поверхности диэлектрика).

2. Электрическая прочность бумаги, равная отношению пробивного напряжения $U_{\text{пр}}$ в киловольтах к толщине слоя изоляции δ в миллиметрах:

$$E_{\text{пр}} = U_{\text{пр}} / \delta. \quad (2.5)$$

3. Диэлектрические потери. Часть электрической энергии может поглощаться диэлектриком, превращаясь в тепловую энергию. Поглощаемая при этом мощность, т. е. энергия в единицу времени, называется диэлектрическими потерями. Для идеальной изоляции, не имеющей диэлектрических потерь, угол сдвига фаз между напряжением на изоляции и током че-

рез изоляцию равен 90° . В реальных условиях, при наличии потерь, угол сдвига фаз между напряжением и током будет меньше 90° , а разность между 90° и углом сдвига фаз называется углом диэлектрических потерь.

4. Диэлектрическая проницаемость (ϵ) – коэффициент пропорциональности между электрической индукцией и напряженностью электрического поля, или градиентом напряжения. Измеряется в Ф/м.

5. Число проводящих включений. Снижение количества токопроводящих включений в бумаге увеличивает ее электрическую прочность и улучшает другие электрические характеристики.

Тепловые свойства. Особое внимание уделяется трем основным свойствам: 1) тепловому расширению; 2) теплоемкости; 3) теплопроводности. Эти свойства имеют наибольшее практическое значение (табл. 2.3).

Таблица 2.3

Основные тепловые свойства

| Характеристика | Обозначение | Определение | Единицы измерения |
|--|-------------|--|---|
| Температура | T | Термодинамическая величина, характеризующая состояние тела при термодинамическом равновесии. Абсолютная температура пропорциональна средней кинетической энергии частиц тела | К, $^\circ\text{C}$ |
| Теплота | H | Энергия теплового движения образующих тело частиц | Дж |
| Коэффициент теплового линейного расширения | α | Относительное изменение размеров при изменении температуры на 1°C (1 К) | $^\circ\text{C}^{-1}$, K^{-1} |
| Теплоемкость | C | Отношение количества теплоты, сообщенного телу, к соответствующему повышению температуры | Дж/(кг·К) |
| Коэффициент теплопроводности | k | Численно равен количеству тепла, прошедшему через единицу площади в единицу времени при единичном градиенте температуры | Вт/(м·К) |

В заключение следует сказать, что общепринятым является подразделение свойств бумаги на следующие группы:

1. Структурно-размерные – формат, толщина, плотность, гладкость, разносторонность и др. Эти свойства зависят от состава бумаги по волокну, степени помола, условий изготовления на машине. Структура бумаги и картона влияет на их прочность, пористость, анизотропию свойств и другие показатели;

2. Композиционные – состав по волокну, наличие наполнителей и других компонентов. Меняя композицию бумаги и картона, можно в широких пределах изменять и их свойства;

3. Механические и вязкоупругие – сопротивление разрыву, излому, истиранию, влагопрочность, жесткость, деформация при увлажнении, упругость, способность к рилеванию и др.;

4. Оптические – цвет, белизна, лоск, оттенок, светопроницаемость, непрозрачность и др.;

5. Гидрофобные и гидрофильные – степень проклейки, впитывающая способность, гигроскопичность, влажность и др.;

6. Химические – наличие остатков кислот или щелочей, минеральных вкраплений, различных катионов и анионов;

7. Электрические – электрическое сопротивление, диэлектрическая проницаемость, электрическая прочность, число токопроводящих частиц на 1 м^2 и др.;

8. Печатные – структура поверхности, мягкость, взаимодействие с типографскими красками и др.;

9. С п е ц и а л ь н ы е – барьерные, жиро-, паро-, газо- и водопроницаемость, влагопрочность, термостойкость, долговечность, биостойкость и др.

Достижение различных свойств бумаги осуществляется обычно следующими способами:

– подбором исходных полуфабрикатов, т.е. составлением композиции бумаги по виду и свойствам волокна;

– изменением параметров процессов производства бумаги (размола, отлива, прессования, сушки);

– введением в бумажную массу различных вспомогательных веществ (наполнителей, проклеивающих и связующих веществ, красителей, дефлокуляторов, полиэлектролитов и др.);

– отделкой и поверхностной обработкой бумаги (каландрирование, крепирование, тиснение, мелование, пластификация и др.).

В качестве примера рассмотрим два широко используемых вида бумаги и картона.

2.1.3. Бумага для печати

Полиграфическая промышленность является одним из крупнейших потребителей бумаги. Около 30 % всего производства бумаги используется для печатания газет, журналов, книг, а также в печати без использования печатных форм – в ксерографии, струйной печати, магнитопечати, термо-

графии и т. д. Большое количество видов бумаги используется для печати упаковок, этикеток, ярлыков. Таким образом, в производстве жесткой и мягкой упаковок используются картон и бумага с разнообразной отделкой и обработкой поверхности.

В полиграфии применяются в основном два способа печати: печать с использованием печатной формы и печать без использования печатной формы (БПГ). В первом случае различают высокую (типографскую и флексо); плоскую (офсетную, литографскую, дилито); глубокую (глубокую и тампонную); трафаретную (трафаретную, шелкотрафаретную, ротаторную) печать. Во втором случае различают такие виды печати, как электрофотография (или ксерография), электрография (или электростатика), ионография, магнитография, струйная, термография и фотография.

Каждый вид печати предъявляет определенные требования к используемым краскам и бумаге. Однако есть ряд требований, общий для всех видов печати. Прежде всего, необходима однородная по свойствам бумага, используемая для выполнения заказа.

Характеристики, определяющие качество бумаги для печати, можно разделить на три группы: 1) определяющие прохождение бумаги через бумагопроводящую систему печатной машины; 2) определяющие качество печатного оттиска как непосредственно при взаимодействии с печатной краской, так и в процессе закрепления изображения; 3) определяющие поведение бумаги при фальцовке, подборке, брошюровке.

Свойства бумаги, называемые печатными, представлены на рис. 2.6.

Наиболее распространенный дефект, возникающий при прохождении бумаги через печатную машину, – это морщение бумажного полотна. В табл. 2.4 обобщены факторы, определяющие склонность к возникновению морщин на бумажном полотне.

Качество печатного оттиска во многом зависит от свойств поверхности бумаги. Стойкость поверхности бумаги к выщипыванию (СПВ) является интегральной характеристикой, определяющей взаимодействие бумаги с наносимой краской. Если механические усилия, действующие на поверхность бумаги в процессе печатания, превышают прочность связей волокон в бумаге, то могут наблюдаться два явления:

– происходит массовое выщипывание волокон, приводящее к отслаиванию верхнего слоя бумаги, т. е. бумага разрушается;

– при немассовом выщипывании волокон печать становится недостаточно четкой, бумажная пыль, состоящая из мелких обрывков волокон, а также частиц наполнителя, проклеивающих веществ, прилипает к печат-

ной форме, забивает набор и клише. Свойства, определяющие стойкость поверхности бумаги к выщипыванию, представлены на рис. 2.7.

Основная масса выпускаемой в настоящее время печатной продукции производится способом офсетной печати. В обобщенном виде показатели качества бумаги для печати, встречающейся на рынке России, представлены в табл. 2.5 и 2.6.

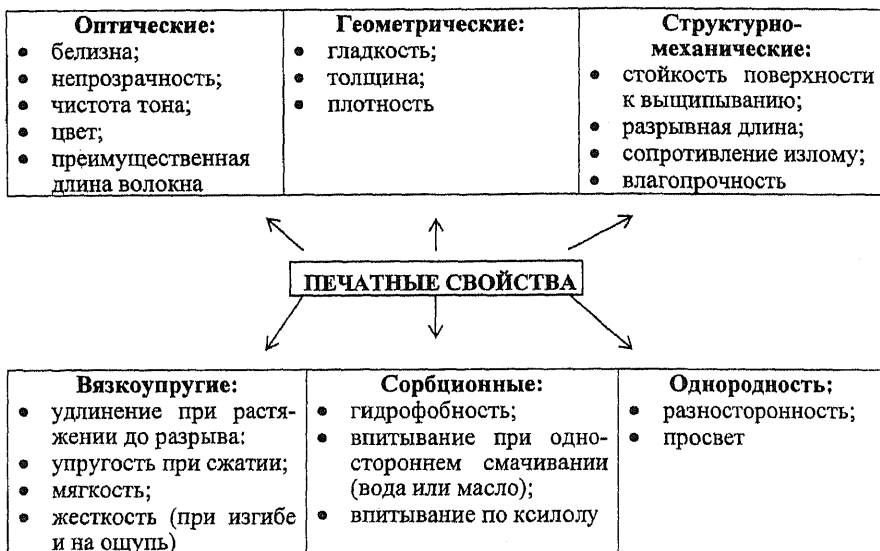


Рис. 2.6 Структура печатных свойств бумаги

Таблица 2.4

Факторы, влияющие на возникновение морщин на бумажном полотне

| Фактор влияния | Масса 1 м ² | Колесание массы 1 м ² | Деформация | | | Колесание деформации по ширине полотна | | | Начальный модуль упругости | Жесткость при изгибе | Элипсность рулона | Центровка рулона (качество гильзы) |
|----------------|------------------------|----------------------------------|------------|--------------|--------------|--|--------------|--------------|----------------------------|----------------------|-------------------|------------------------------------|
| | | | упругая | вязкоупругая | пластическая | упругая | вязкоупругая | пластическая | | | | |
| + | - | + | + | ≈ | - | - | ≈ | + | + | - | - | |

Примечание. Знак «+» – увеличение значения характеристики способствует уменьшению дефекта; «-» – увеличение значения характеристики увеличивает дефект; «≈» – отсутствует выраженное влияние.

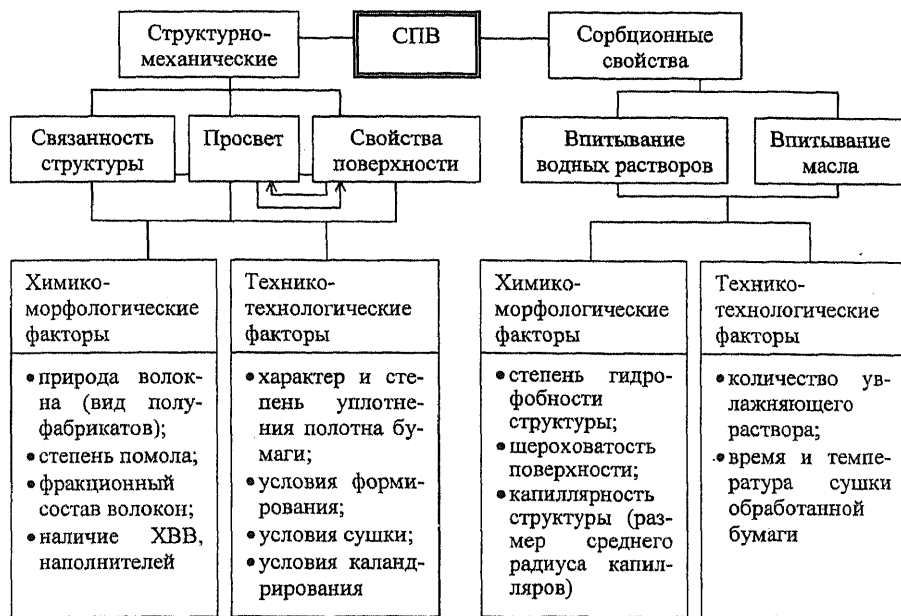


Рис. 2.7. Свойства бумаги и факторы, определяющие стойкость поверхности к выщипыванию и впитыванию (СПВ)

Таблица 2.5

Основные виды бумаги для печати с содержанием древесной массы

| Вид печатной продукции | Способ печати | Масса 1 м ² , г | Плотность, г/м ³ | Гладкость по Бексу, с | Белизна, % | Обработка поверхности |
|---------------------------|---------------------------|----------------------------|-------------------------------------|-----------------------|---|---|
| Журнальная многокрасочная | Офсетный с горячей сушкой | 50-85 | 0,9-1,2 | >500 | 68 | Суперкаландрирование без покрытия (бумага типа SC) |
| | | | | | 72-74 | Поверхностная проклейка (нанесение покрытия до 6 г/м ²) |
| | | | | | | Пигментирование (6-14 г/м ²) |
| | | 80 (матовая) | | 78 | Легкое мелование (8-20 г/м ² , бумага типа LWC). | |
| 80-150 | 200 (матовая) | >80 | Мелование (до 40 г/м ²) | | | |
| >500 (глянцевая) | | | | | | |

Продолжение табл. 2.5

| Виды печатной продукции | Способ печати | Масса 1 м ² , г | Плотность, г/м ² | Гладкость по Бекку, с | Белизна, % | Обработка поверхности |
|---|---|----------------------------|-----------------------------|-----------------------|------------|--|
| Книжная и журнальная преимущественно без наложения красок | Офсетный с горячей сушкой и без сушки, высокий, флексографический | 50-100 | 0,75-0,90 | - | 65 | Без обработки поверхности |
| | | | | | 68 | То же |
| | | | 0,9-1,2 | | 72-74 | Поверхностная проклейка (до 6 г/м ²) |
| | | | | | 78 | Пигментирование (6-14 г/м ²) Легкое мелование (8-20 г/м ²) |
| Книжная | Офсетный с горячей сушкой и без сушки, высокий | 36-50 | 0,45-0,50 | 30-50 | 68 | Без обработки поверхности |
| | | 50-120 | 0,75-0,90 | | 72-74 | Поверхностная проклейка (до 6 г/м ²) Пигментирование (6-14 г/м ²) |

Таблица 2.6

Основные чисто целлюлозные виды бумаги для печати

| Виды печатной продукции | Способ печати | Масса 1 м ² , г | Плотность, г/м ² | Гладкость, по Бекку, с | Белизна, % | Обработка поверхности |
|---|--|----------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------|--|
| Многоцветные журналы, обложки, вкладыши, книги, высокохудожественные каталоги | Офсет с горячей сушкой | > 500 | 80-150 | >85 | 1,0-1,25 | Мелование (нанесение покрытия до 40 г/м ²) |
| | | 80-100 (матовая) | 80-150 | >85 | 0,9-1,0 | То же |
| Книжная, журнальная | Офсетная без сушки и с сушкой, высокая, флексографическая печать | 30-50 | 30-50 | 80-85 (возможно тонирование) | 0,7-1,0 | Поверхностная проклейка (до 6 г/м ²) |
| | | | | | | Пигментирование (до 14 г/м ²) Без поверхностной обработки |
| Книжная для твердого переплета | Офсетная с горячей сушкой | 30-50 | 50-90 | 78-85 (возможно тонирование) | 0,6-0,8 | Поверхностная проклейка (до 6 г/м ²) |
| | | | 100-120 | | 0,7-0,9 | Пигментирование (до 14 г/м ²) Без поверхностной обработки |
| Справочники, школьная | | 30-50 | 0,45-0,6 | 78-82 | 45-75 | Поверхностная проклейка (до 6 г/м ²) |

2.1.4. Картон для плоских слоев гофрированного картона

Понятие «твердый картон» включает в себя несколько видов материалов, используемых для изготовления разнообразной тарной продукции, но важнейшими из них общепризнанно являются картон-лайнер (картон для плоских слоев гофрированного картона), флотинг (бумага для гофрирования) и их совокупность – картон гофрированный.

Несмотря на свою более чем вековую историю, тара из гофрированного картона является в настоящее время наиболее распространенным материалом, используемым для упаковки все более широкого ассортимента товаров. Устойчивая тенденция к ее росту на мировом рынке по прогнозам должна сохраниться в ближайшее десятилетие, несмотря на конкуренцию со стороны производителей тары из пластмасс и пленочных упаковок. Существенным недостатком последних является то, что пока не найдено сколько-нибудь приемлемого способа их повторной переработки, а следовательно, большая часть отработанных упаковок из пластмасс и пленок оседает на свалках.

Потребительские свойства гофрированного картона и ящиков зависят прежде всего от вида и совокупности свойств исходных материалов. Это обстоятельство не подлежит сомнению, однако, вопрос о том, какие именно свойства бумаги и картона и характеризующие их показатели должны использоваться в мировой практике, решается не однозначно. Анализ международных и региональных систем стандартов и опыт работы с зарубежными потребителями позволяют сделать вывод о значительных отличиях в подходах к оценке качества картона-лайнера и флотинга, особенно по сравнению с требованиями отечественных стандартов (табл. 2.7).

Таблица 2.7

Различные стандарты на картон-лайнер и флотинг

| Характеристики механической прочности и жесткости картона-лайнера и флотинга | Стандарт | | | | |
|--|----------------------|------|------|-------|-------|
| | ГОСТ | ISO | SCAN | DIN | TAPPI |
| Сопротивление продавливанию | 13525.8 | 2758 | P 24 | 53141 | T 403 |
| CCT | 20682 | - | P 42 | - | T 824 |
| CMГ | 20682 | 7263 | P 27 | 53143 | T 809 |
| RCT | 10711 | - | P 34 | 53134 | T 818 |
| SCT | - | - | - | - | T 826 |
| Сопротивление раздиранию | - | - | - | - | T 414 |
| Сопротивление разрыву | 13525.1 | - | - | - | T 494 |
| Жесткость при растяжении | - | - | - | - | T 494 |
| Жесткость при изгибе: | | | | | |
| | статистический метод | - | 2493 | P 29 | 53121 |
| резонансный метод | - | 5629 | P 64 | 53123 | T 535 |

Механическая прочность картона-лайнера и бумаги для гофрирования является решающим фактором, определяющим способность к переработке на гофроагрегате и последующие потребительские свойства тары из гофрированного картона. Важно отметить, что механическое поведение материалов при силовом воздействии складывается из способности к деформированию (жесткости при растяжении и изгибе, вязкоупругих свойств, устойчивости и т. д.) и прочности. Мнение о том, что способность к деформированию и прочность одинаково важны для оценки качества картона-лайнера и флутинга и для удовлетворения запросов потребителей, высказывается, в частности, во многих публикациях.

Показатели механических свойств компонентов гофрокартона регламентированы отечественными стандартами. Механические свойства бумаги для гофрирования (ГОСТ 7377-85) характеризуются абсолютным сопротивлением продавливанию (Π); сопротивлением торцевому сжатию гофрированного образца в поперечном направлении, определяемым по методу ССТ (Corrugated Crush Test); сопротивлением плоскостному сжатию, определяемым по методу СМТ (Concora Medium Test); удельным сопротивлением разрыву ($P_{уд}$). Свойства картона-лайнера (ГОСТ 7420-89) выражаются двумя механическими показателями – абсолютным сопротивлением продавливанию и разрушающим усилием при сжатии кольца в поперечном направлении, определяемым по методу RCT (Ring Crush Test).

Анализ стандартных методов по определению механических свойств картона-лайнера и флутинга, применяемых за рубежом, показывает, что они претерпели значительные изменения. Все большее количество потребителей отказываются от использования для оценки механических свойств сопротивления продавливанию, отдавая предпочтение показателям, характеризующим прочность на сжатие в поперечном направлении. Так как наблюдается тесная зависимость между сопротивлением сжатию вдоль плоскости наружных и гофрированного слоев с сопротивлением сжатию гофрокартона и гофроящиков, сопротивление сжатию исходных компонентов, несомненно, является одним из самых важных их свойств. Поэтому необходимо, чтобы методы, применяемые для измерения данного свойства, действительно давали возможность определять сопротивление сжатию вне зависимости от других свойств материала.

Считается, что сопротивление сжатию вдоль плоскости бумаги является более трудным для измерения, чем сопротивление растяжению. В настоящее время большинство европейских производителей и потребителей картона-лайнера и флутинга отдают предпочтение показателю, опреде-

ляемому по методу SCT (Short (Span) Compression Test), – сопротивлению торцевому сжатию короткого участка образца картона-лайнера или флютинга. Данный метод разработан Шведским целлюлозно-бумажным научно-исследовательским институтом (STFI) с использованием оборудования фирмы Lorentzen & Wettre.

Метод SCT, по мнению разработчиков и пользователей, имеет преимущества по сравнению с другими методами (RCT, CCT, CLT) не только с точки зрения принципа измерения, но и в отношении точности и скорости измерения. Он быстро получил международное признание не только у производителей картона-лайнера и флютинга, но также и у производителей гофрокартона, применяющих этот метод при оценке качества полуфабрикатов и оптимизации сопротивления ящиков сжатию. Метод SCT стандартизован во многих международных, региональных и национальных системах стандартов (см. табл. 2.7).

Результаты, полученные при сравнении различных методов определения сопротивления сжатию компонентов гофрированного картона, показали, что индекс сопротивления сжатию, т. е. отношение измеренного значения показателя к массе 1 м^2 материала ($\text{кН}\cdot\text{м}/\text{кг}$), не зависит от массы 1 м^2 только при использовании метода SCT. Наблюдаемая зависимость индекса сопротивления сжатию, определяемого по методам RCT, CCT и CLT (Crush Liner Test), от массы 1 м^2 бумаги и картона означает, что деформация при низкой массе 1 м^2 происходит из-за потери устойчивости, а не в результате сжатия.

Традиционным методам, применяемым для измерения сопротивления сжатию картона-лайнера и флютинга, в том числе и регламентированном ГОСТ -RCT, CCT, присущи также недостатки вследствие зависимости от конструкции контрольно-измерительного прибора, размеров контрольных образцов и метода подготовки. Можно выделить две основные причины. Во-первых, верхняя торцовая плоскость образцов при испытании свободно соприкасается с верхней контрольной пластиной измерительного прибора, что может вызвать разрушения торца контрольного образца. Во-вторых, трудно добиться абсолютной параллельности контрольных пластин и торцов контрольного образца, и если отклонение от параллельности велико, то в определенных местах контрольного образца возникает концентрация напряжений. Кроме того, недостатком метода RCT является возможность коробления, которое возникает особенно на концах контрольного образца, замкнутого в кольцо.

При использовании метода CCT возникают торцовые эффекты на двух вертикальных торцах, и на сопротивление сжатию оказывает влияние

нагревание и формирование в лабораторной гофрировальной машине. Помимо этого, существуют определенные расхождения и в методике определения показателя ССТ. Например, в зарубежных стандартах (SCAN P42, TAPPI T824) для удержания образца в вертикальном положении предусмотрено использование специального устройства со щелью, имеющей такой же профиль, как у валов гофрировальной машины. Использование подобного устройства предусмотрено и новым стандартом на метод определения сопротивления торцовому сжатию (ГОСТ 28686-90), действующим с 01.01.92 г. Однако до настоящего времени не внесено изменение в ГОСТ 7377-85, согласно которому при определении ССТ предварительно подготовленный при помощи клеевой ленты образец «ставят на торец между двумя металлическими брусками в центре нижней плиты машины на шлифшкурку незаклеенной частью гофров вверх». Кроме того, конструкция устройства для зажима гофрированного образца должна быть более унифицирована и предусмотрена возможность использования зарубежных аналогов.

Важным качественным показателем бумаги для гофрирования является сопротивление плоскостному сжатию СМТ, определяемое по ГОСТ 20682-75. За СМТ гофрированного слоя бумаги, полученного в лабораторных условиях, принимается сила, которая в заданных условиях испытания необходима для разрушения контрольного образца гофрослоя, помещенного между двумя плоскими параллельными поверхностями в приборе для измерения усилия сжатия, когда сила прилагается перпендикулярно плоскости лайнеров. При этом образцы перед испытанием могут подвергаться (СМТ₃₀) или не подвергаться кондиционированию (СМТ₀).

Серьезным недостатком метода СМТ является то, что на его выполнение требуется много времени и для получения удовлетворительного результата необходима высокая точность измерения. На лабораторном гофрировальном оборудовании возможно получение только гофрослоя типа А. Для других типов гофрослоя, по-видимому, необходим пересчет, который стандартом не предусмотрен и на практике не проводится. Метод дает представление о сопротивлении плоскостному сжатию материала для гофрослоя, учитывая ослабление, вызываемое гофрированием. Опыт работы с внешними потребителями показывает, метод СМТ все в большей степени начинает заменять или дублировать показатель ССТ в поперечном направлении.

Определение СМТ согласно ГОСТ 20682-75 не полностью соответствует международным стандартам в части приготовления образцов и их испытания. В стандарте ISO 7263 для приклеивания гофрированного слоя

предусмотрено использование клеящей ленты марки 3М (сорт 100), которая имеет ребристую внешнюю поверхность, предотвращающую скольжение образца. Отечественным стандартом регламентировано использование ленты ЛСД-19 и шлифовальной шкурки. В начале 90-х годов предлагалось внести изменения в ГОСТ 20682-75 с целью перехода на использование ленты по ISO. Однако до настоящего времени они не внесены. Причиной, по-видимому, является отсутствие производства аналогичной ленты.

Гофрированный картон при эксплуатации часто подвергается воздействию изгибающих нагрузок. При изгибе в машинном и поперечном направлениях у плоских слоев на выпуклой стороне возникают усилия растяжения, а на вогнутой стороне усилия сжатия. При изгибе в поперечном направлении усилия возникают также и в гофрированном слое. Таким образом, сопротивление сжатию готового гофроящика зависит от жесткости при изгибе гофрированного картона, которая в свою очередь зависит от жесткости при растяжении картона-лайнера, а также флотинга в поперечном направлении. Тот факт, что для различных видов плоских или гофрированных слоев значения жесткости при растяжении различны, необходимо учитывать при подборе компонентов бумажной массы в производстве бумаги и картона.

Из табл. 2.7 видно, что методы определения жесткости при растяжении и изгибе стандартизованы в большинстве рассматриваемых систем, хотя и не получили пока широкого распространения в практике оценки качества компонентов гофрированного картона. В нашей стране вопрос об их применении практически даже не поднимался. Что касается показателя удельного сопротивления разрыву бумаги для гофрирования, нормы по которому включены в ГОСТ 7377-85 с 01.01.94 г., то он не может служить характеристикой жесткости при растяжении гофрированного слоя, поскольку отражает лишь максимальную прочность при растяжении до разрыва. Тогда как показатели жесткости при растяжении обусловлены упругим поведением бумаги и картона и чаще всего являются производными модуля упругости. Кроме того, удельное сопротивление разрыву бумаги для гофрирования определяют в машинном направлении.

Помимо вышеперечисленных характеристик, для оценки качества картона-лайнера может применяться сопротивление раздиранию в машинном и поперечном направлениях. Методы его определения и приборы также стандартизованы.

В заключение следует остановиться на некоторых практических выводах, вытекающих из приведенного выше анализа состояния оценки ме-

ханических свойств компонентов гофрированного картона и опыта работы с потребителями данной продукции.

Требования к качеству картона-лайнера и флютинга различны в разных странах и зачастую отличаются от требований российских стандартов, а такие показатели качества, как SCT, жесткость при растяжении, жесткость при изгибе вообще не контролируются, поскольку отсутствуют стандартные методы и приборы. В связи с этим практикуется в настоящее время торговля по образцам, что приводит к значительным финансовым потерям. Таким образом, отечественные стандарты в части требований к продукции и методам испытаний должны быть приведены в соответствие международным.

2.2. ПРОИЗВОДСТВО БУМАГИ

2.2.1. Полуфабрикаты, применяемые для производства бумаги

Для производства бумаги и картона используются полуфабрикаты, основными из которых являются техническая целлюлоза, полуцеллюлоза и механические массы. Различают несколько способов получения технической целлюлозы и полуцеллюлозы: 1) кислотные; 2) щелочные; 3) нейтральные; 4) окислительные; 5) ступенчатые; 6) комбинированные. Классификация основных видов технической целлюлозы и полуцеллюлозы и область их применения представлены в табл. 2.8.

Таблица 2.8

Классификация основных видов целлюлозы и полуцеллюлозы
и область их применения

| Термин | Определение | Область применения |
|--|---|--|
| Волокнистый полуфабрикат целлюлозно-бумажного производства | Волокнистый материал растительного происхождения, подготовленный для производства бумаги, картона или для химической переработки | Различные виды бумаги, картона, химические волокна |
| Техническая целлюлоза | Волокнистый полуфабрикат, полученный варкой растительного сырья с растворами химикатов, в результате которой удаляется большая часть нецеллюлозных компонентов. | То же |

| Термин | Определение | Область применения |
|---|--|--|
| <p>Сульфатная целлюлоза:</p> <p>жесткая сульфатная целлюлоза из хвойной древесины</p> <p>среднежесткая сульфатная целлюлоза из хвойной древесины</p> <p>мягкая сульфатная целлюлоза из хвойной древесины</p> | <p>Целлюлоза, получаемая сульфатной варкой</p> <p>Небеленая сульфатная целлюлоза с жесткостью по числу Каппа более 38</p> <p>Небеленая сульфатная целлюлоза с жесткостью по числу Каппа от 29 до 38</p> <p>Небеленая сульфатная целлюлоза с жесткостью по числу Каппа менее 29</p> | <p>Мешочная и высокопрочная упаковочная</p> <p>Упаковочная, оберточная водонепроницаемая бумага, основа для различных видов бумаг (для парафинирования, клеевой ленты, абразивной), различных видов картона (коробочный, обивочный, водостойкий, прокладочный, обувной), электрокартон, электроизоляционная бумага (конденсаторная, телефонная, кабельная)</p> <p>Влагопрочная бумага, текстурная, основа для слоистого пластика, картон для слоистого пластика, для фильтрующих элементов</p> |
| <p>Сульфитная целлюлоза:</p> <p>жесткая сульфитная целлюлоза из хвойной древесины</p> <p>среднежесткая сульфитная целлюлоза из древесины:</p> <p>хвойной</p> <p>лиственной</p> <p>мягкая сульфитная целлюлоза</p> | <p>Целлюлоза, получаемая сульфитной варкой</p> <p>Небеленая сульфитная целлюлоза с жесткостью по числу Каппа более 27</p> <p>Небеленая сульфитная целлюлоза с жесткостью по числу Каппа от 17 до 27</p> <p>Небеленая сульфитная целлюлоза с жесткостью по числу Каппа менее 17</p> | <p>В композиции бумаги для письма и печати (газетная, типографская), упаковочной, оберточной, обойной, жиронепроницаемой, курительной</p> <p>Впитывающие виды бумаги</p> <p>В композиции бумаги для печати, цветной, обложечной, шпульной, спичечной и оберточной от 10 до 35 %, афишной и билетной 30-40 %</p> <p>Для получения искусственных волокон, санитарно-гигиеническая бумага</p> |

| Термин | Определение | Область применения |
|---|---|---|
| Бисульфитная целлюлоза из древесины: хвойной лиственной | Целлюлоза, получаемая бисульфитной варкой | В композиции газетной, журнальной, оберточной, обойной бумаги, подпергамента, прочной бумаги для пряжи В композиции бумаги для письма (70 %), печати (50 %), черчения (65 %), подпергамента, санитарно-гигиенических бумаг (100 %), газетной бумаги |
| Натронная целлюлоза из лиственной древесины | Целлюлоза, получаемая натронной варкой | Упаковочная бумага, бумага для письма и печати, впитывающие виды бумаги |
| Полисульфидная целлюлоза из хвойной древесины | Целлюлоза, получаемая полисульфидной варкой | Конденсаторная и другие виды электротехнической бумаги и картона, гладкий слой гофрированного картона |
| Небеленая целлюлоза | Целлюлоза, не подвергавшаяся отбелке | |
| Белая целлюлоза | Целлюлоза, предназначенная для отбелки | |
| Белая сульфатная целлюлоза из древесины: хвойной лиственной | Сульфатная целлюлоза, подвергнутая отбелке | Долговечная, высших марок бумага для печати, основа диазобумаги, для пергамента, массовые виды бумаги для печати, письма, черчения, рисования, основа для фотобумаги, синтетического шпона, тонкие прочные виды бумаги типа чертежной прозрачной, кальки, основа парафинированной бумаги, различные виды упаковочной бумаги, обоев, коробочный картон, бумага санитарно-бытового назначения В композиции бумаги для письма до 60 %, черчения, рисования – 30-60 %, печати – 50 %, основы для светочувствительной бумаги – 16 %, основы для упаковки молока, пищевых продуктов до 70 %, бумаги-основы для облицовочных материалов (декоративного слоя для отделки плит и производства декоративного бумажно-слоистого пластика) до 50 % |

Продолжение табл. 2.8

| Термин | Определение | Область применения |
|---|---|---|
| Беленая сульфитная и бисульфитная целлюлоза из хвойной древесины | Сульфитная и бисульфитная целлюлоза, подвергнутая отбелке | В композиции бумаги для печати, письма, черчения, рисования, подпергаменты, основы для мелования, фотоподложки, бумага санитарно-гигиенического назначения (30-75 %) |
| Целлюлоза двухступенчатой сульфитной варки из хвойной древесины | Целлюлоза, получаемая сульфитной варкой в две ступени | Перфокарточная, прокладочная, обложечная, жиронепроницаемые виды бумаги, калька для черчения |
| Содово-сульфитная целлюлоза из хвойной древесины: небеленая беленая | Целлюлоза, получаемая содово-сульфитной варкой | Перфокарточная и другие виды высокопрочной бумаги Бумага для письма |
| Кислородно-щелочная целлюлоза из лиственной древесины | Целлюлоза, получаемая кислородно-щелочной варкой и подвергнутая отбелке | В композиции бумаги для письма, печати упаковочной и санитарно-гигиенической |
| Органосольвентная целлюлоза | Целлюлоза, получаемая органосольвентной варкой | В композиции различного вида бумаги и картона |
| Целлюлоза высокого выхода | Волокнистый полуфабрикат, получаемый варкой с последующим полумассным размолом и выходом 55-65 % из-за меньшего удаления гемицеллюлоз | То же |
| Полуцеллюлоза: сульфатная сульфитная бисульфитная | Волокнистый полуфабрикат, получаемый неглубокой варкой растительного сырья с последующим размолом и выходом 65-75 % вследствие меньшего удаления лигнина Полуцеллюлоза, получаемая сульфатной варкой Полуцеллюлоза, получаемая сульфитной варкой Полуцеллюлоза, получаемая бисульфитной варкой | Бумага для гофрирования, коробочный картон В композиции газетной бумаги, жаронепроницаемой, пергаминна, гофрированного картона В композиции обойной, афишной, упаковочной, газетной, бумаги-основы для гофрирования, плоских слоев гофрированного картона |

| Термин | Определение | Область применения |
|-----------------------|--|---|
| нейтрально-сульфитная | Полуцеллюлоза, получаемая нейтрально-сульфитной варкой | В композиции бумаги для гофрирования и гладких слоев гофрированного картона, газетной бумаги, пергамента и подпергамента (80-100 %), бумаги санитарно-гигиенического назначения |
| натронная | Полуцеллюлоза, получаемая натронной варкой | В композиции бумаги для гофрирования, внутреннего слоя картона |
| белимая | Полуцеллюлоза, предназначенная для отбеливания | |
| беленая | Полуцеллюлоза, подвергнутая отбеливанию | |

Главные свойства технической целлюлозы. Пригодность полуфабриката для производства данного вида бумаги или картона оценивается рядом свойств.

Морфологические свойства волокон (длина, ширина, толщина клеточной оболочки, размер полости, фибриллярное строение). У хвойных пород древесины механическую плотность обеспечивают толстостенные поздние трахеиды, а в древесине лиственных пород – волокна либриформа и волокнистых трахеид. Внешний вид и относительные формы различных волокон представлены на рис. 2.8 и 2.9.

Молекула имеет диаметр около $8 \cdot 10^{-10}$ м и неразличима в электронном микроскопе. Соединяясь бок о бок, молекулы образуют элементарные фибриллы с диаметром $35 \cdot 10^{-10}$ м. Молекулы целлюлозы и элементарные фибриллы представляют собой лектовидные структуры.

Элементарные фибриллы объединяются в пучки, называемые микрофибриллами. Эти пучки содержат до 2000 целлюлозных молекул и имеют ширину порядка $250 \cdot 10^{-10}$ м.

Микрофибриллы объединяются далее в макрофибриллы, достигающие ширины 0,4 мкм и содержащие до $5 \cdot 10^5$ молекул целлюлозы. Вторичная оболочка целлюлозного волокна содержит уже до $2 \cdot 10^9$ целлюлозных молекул.

Размеры микрофибрилл в бумажной массе зависят от способа и технологических параметров способа расщепления вторичной стенки волокна.

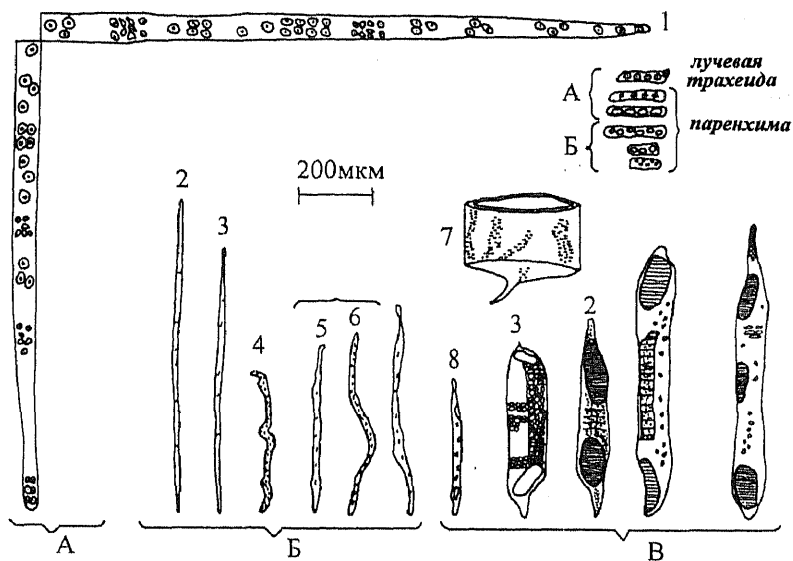


Рис. 2.8. Относительные размеры различных волокон хвойных и лиственных пород древесины:

A – волокно хвойных пород древесины; *B* – волокно лиственных пород древесины; *B* – сосуды лиственных пород древесины; 1 – волокно сосны; 2 – волокно березы; 3 – волокно осины; 4 – трахеида дуба; 5 – волокно эвкалипта; 6 – трахеида эвкалипта; 7 – весенняя древесина дуба; 8 – осенняя древесина дуба

Средняя длина волокна. Волокнистый полуфабрикат после варки – смесь волокнистых и неволокнистых элементов разной длины (от 0,1 до 5,0 мм). Мелочь размерами до 0,1 мм составляет в основном элементы неволокнистого характера в виде паренхимных клеток, клеток эпидермиса, сосудов и обрывов волокон. При промывке технической целлюлозы часть мелочи уходит с промывной водой, причем потери будут зависеть от размеров анатомических элементов, номера сетки на фильтре и интенсивности промывки.

Длина волокна представляется в виде среднеарифметической или средневзвешенной величины. Среднеарифметическую длину волокон определяют делением общей длины всех волокон на их количество. При определении средневзвешенной длины в расчет принимают массовую долю фракций с различной длиной. Среднеарифметическая длина всегда меньше, чем средневзвешенная. Причем средневзвешенная длина волокон ближе к практическому значению, чем среднеарифметическая.

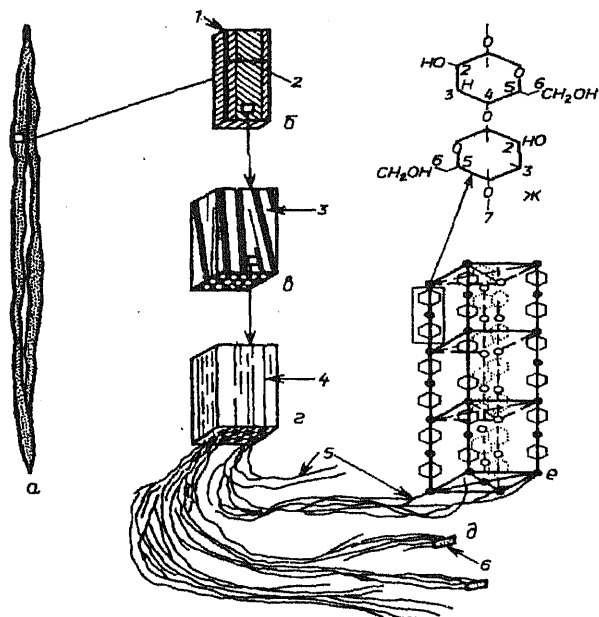


Рис. 2.9. Макроскопическая и субмикроскопическая структура волокна:
a – волокно; *б* – трехслойная вторичная оболочка; *в* – центральный слой;
г – фрагмент центрального слоя с микрофибриллами (обозначены белым цветом); *д* – мицеллы; *е* – глюкозные остатки; *жс* – схема звеньев молекулы целлюлозы; 1 – первичная оболочка; 2 – трехслойная вторичная оболочка; 3 – макрофибрилла; 4 – микрофибрилла; 5 – молекулы целлюлозы; 6 – мицеллы; 7 – два глюкозидных остатка

Длина волокон полуфабриката зависит: от вида древесины (у хвойных пород длина волокна выше по сравнению с лиственными); возраста дерева (волокнистый полуфабрикат из молодой древесины имеет меньшую среднюю длину волокна, чем из спелой древесины); метода варки и степени делигнификации, что проявляется в сильной степени при размоле полуфабриката. Различный фракционный состав по длине волокна и изменяющаяся их адгезионная способность (у мелкого волокна она выше) приводят к различиям в ходе кривых зависимости напряжение – деформация, а следовательно, и в значениях характеристик деформативности и прочности.

Кроме того, различные показатели механической прочности целлюлозно-бумажных материалов зависят от длины волокна в различной степени. Так, трещиностойкость бумаги пропорциональна средневзвешенной длине волокна в степени 1,5, т.е. пропорциональна $l^{0,5}$.

Способность волокон к уплотнению во влажном состоянии. Это свойство волокон во многом определяет оптические и физические свойства бумаги и влияет на площадь связанной поверхности волокон, наличие воздушного пространства между ними, т.е. кажущуюся плотность, а также на обезвоживающую способность полотна бумаги. Основными факторами, определяющими способность волокон к уплотнению, являются: жесткость при изгибе, способность поверхности волокон приобретать пластичность при взаимодействии с водой и склонность к фибриллированию при размоле. Жесткость при изгибе волокон возрастает в линейной зависимости с увеличением содержания остаточного лигнина, температуры сушки на БДМ пропорционально диаметру волокна в третьей степени. Жесткость волокна при изгибе снижается с возрастанием в стенке волокна относительного содержания целлюлозных макромолекул с конформацией, отличной от конформации макромолекул нативной целлюлозы (табл. 2.9 – 2.11).

Таблица 2.9

Влияние жесткости при изгибе исходных волокон сульфатной небеленой целлюлозы и их способности к уплотнению на свойства бумаги

| Выход целлюлозы по варке, % | Содержание лигнина, % | Жесткость при изгибе отдельного волокна, мН·см ² | | Толщина бумаги, мкм | Пухлость, см ³ /г | Жесткость бумаги при изгибе, мН·см ² | Модуль упругости при изгибе, МПа |
|-----------------------------|-----------------------|---|-----------------------------|---------------------|------------------------------|---|----------------------------------|
| | | до сушки | после 1 мин сушки при 110°С | | | | |
| 43,00 | 3,40 | 6,34·10 ⁻⁵ | 8,42·10 ⁻⁵ | 154 | 1,54 | 120,0 | 2630 |
| 43,42 | 4,60 | 6,55·10 ⁻⁵ | 10,0·10 ⁻⁵ | 164 | 1,64 | 154,0 | 2800 |
| 46,39 | 6,40 | 7,25·10 ⁻⁵ | 11,6·10 ⁻⁵ | 172 | 1,72 | 188,0 | 2840 |
| 49,55 | 3,25 | 8,53·10 ⁻⁵ | 13,8·10 ⁻⁵ | 190 | 1,89 | 228,0 | 2890 |

Таблица 2.10

Влияние степени делигнификации сульфатной небеленой целлюлозы на способность волокон к уплотнению и физико-механические свойства бумаги

| Степень делигнификации, ед. Каппа | CS _{неуп} [*] | Пухлость, см ³ /г | Разрывная длина, м | Начальный модуль упругости, МПа |
|-----------------------------------|---------------------------------|------------------------------|--------------------|---------------------------------|
| 43,5 | 0,562 | 2,75 | 7600 | 1170 |
| 30,8 | 0,496 | 2,29 | 7800 | 1340 |
| 22,9 | 0,493 | 2,23 | 8200 | 2830 |
| 20,7 | 0,475 | 2,17 | 8400 | 2810 |

*CS_{неуп} – относительное содержание целлюлозных макромолекул с конформацией, отличной от конформации макромолекул нативной целлюлозы

Таблица 2.11

Влияние степени помола сульфатной небеленой целлюлозы на способность волокон к уплотнению и физико-механические свойства бумаги

| Степень делигнификации, ед. Каппа | Степень помола, °ШР | Пухлость, см ³ /г | Разрывная длина, м | Начальный модуль упругости, МПа | Жесткость при изгибе, мН·см ² |
|-----------------------------------|---------------------|------------------------------|--------------------|---------------------------------|--|
| 57 | 13 | 2,58 | 1100 | 1320 | 96,0 |
| | 17 | 1,54 | 6650 | 5600 | 104,0 |
| | 25 | 1,45 | 7400 | 6150 | 76,0 |
| | 40 | 1,31 | 8900 | 6570 | 81,0 |
| | 60 | 1,20 | 10600 | 9990 | 77,0 |
| 21 | 16 | 2,31 | 1600 | 2080 | 121,0 |
| | 18 | 1,53 | 6200 | 5580 | 105,0 |
| | 25 | 1,27 | 10550 | 7870 | 94,0 |
| | 40 | 1,25 | 10300 | 10400 | 87,0 |
| | 60 | 1,17 | 9850 | 10940 | 68,0 |

Собственная прочность волокон. Фундаментальным свойством деформативности и прочности бумаги, наряду с адгезионной способностью, является прочность волокон при приложении растягивающей нагрузки. Необходимо различать прочность волокон и их способность к образованию межволоконных сил связи в формировании физико-механических свойств бумаги. Это важный не только теоретический, но и практический вопрос.

Растительные волокна обладают высокой механической прочностью (табл. 2.12).

Таблица 2.12

Прочностные свойства единичных волокон технической целлюлозы

| Техническая целлюлоза | Разрывное усилие, мН | Площадь поперечного сечения, мкм ² | Разрушающее напряжение, МПа |
|--|----------------------|---|-----------------------------|
| Хлопковая | 118 | 148 | 794 |
| Вискозная сульфитная | 72 | 305 | 235 |
| Лиственничная полисульфитная небеленая | 274 | 728 | 376 |
| Лиственничная сульфатная небеленая: | | | |
| ранние волокна | 235 | 787 | 294 |
| поздние волокна | 363 | 708 | 510 |
| Лиственничная сульфатная беленая | 167 | 589 | 310 |
| Еловая сульфатная небеленая: | | | |
| ранние волокна | 127 | 687 | 186 |
| поздние волокна | 157 | 548 | 284 |
| Еловая сульфатная беленая | 127 | 440 | 289 |
| Кордная сульфатная | 102 | 312 | 323 |

Продолжение табл. 2.12

| Техническая целлюлоза | Разрывное усилие, мН | Площадь поперечного сечения, мкм ² | Разрушающее напряжение, МПа |
|--------------------------------|----------------------|---|-----------------------------|
| Пихтовая сульфатная небеленая: | | | |
| ранние волокна | 147 | 681 | 216 |
| поздние волокна | 176 | 600 | 295 |
| Сосновая сульфатная небеленая: | | | |
| ранние волокна | 157 | 656 | 235 |
| поздние волокна | 167 | 581 | 284 |
| Кедровая сульфатная небеленая: | | | |
| ранние волокна | 118 | 682 | 176 |
| поздние волокна | 137 | 580 | 235 |
| Березовая сульфатная небеленая | 330 | 310 | 1064 |
| Осиновая сульфатная небеленая | 290 | 300 | 966 |
| Тополевая сульфатная небеленая | 280 | 240 | 958 |

Прочность волокон технической целлюлозы может быть определена прямым путем по разрывному усилию или рассчитана как разрушающее напряжение (отношение разрывного усилия к площади поперечного сечения). В этом случае подготовка волокон к испытаниям на разрыв является весьма трудоемкой операцией, кроме того, есть трудности в определении прочности на разрыв всех волокон (включая и самые мелкие).

На практике используют косвенную характеристику прочности волокон, так называемую нулевую разрывную длину, т. е. разрывную длину стандартного образца, полученную при нулевом расстоянии между зажимами разрывной машины. Нулевую разрывную длину рассчитывают в километрах или метрах, считается, что разрывное усилие при определении нулевой разрывной длины для образцов лиственной целлюлозы составляет ~40 %, а для образцов хвойной целлюлозы ~33 % от разрывного усилия отдельного волокна. Это объясняется тем, что на измеряемую нулевую разрывную длину оказывают влияние степень ориентации волокон в испытуемом образце и межволоконные силы связи. Таким образом, существует некоторая путаница в понятии «прочность волокна». В том случае, когда производитель бумаги говорит о «прочности волокна», он имеет в виду не прочность индивидуальных волокон, а прочность образца технической целлюлозы, бумаги или картона, который испытан в особых условиях.

Необходимо подчеркнуть, что для определения нулевой разрывной длины изготавливаются специальные приставки к разрывной машине. На кончики зажимов приставок помещают накладки из специальных сортов твердой стали, которые препятствуют износу кромок, вызывающему понижение результатов испытаний.

На прочность волокон влияют следующие факторы:

1) морфологические особенности исходного сырья, в частности толщина клеточной стенки (позднее волокно имеет большую прочность);

2) физико-химические свойства, что проявляется, например, при получении технических целлюлоз разными способами варки. При одинаковом выходе нулевая разрывная длина у нейтрально-сульфитной целлюлозы составляет 14,5 км; у сульфатной 13,2 км, сульфитной 11,5 км;

3) разمول до повышенных °ШР – снижает прочность волокон неодинаково для различных полуфабрикатов. Так, у волокон сульфатной целлюлозы прочность снижается в большей степени, чем сульфитной.

В последнее время нашел применение метод определения прочности целлюлозного волокна по показателям средней степени полимеризации целлюлозы и фракционному составу. Известно, что чем больше в целлюлозе высокомолекулярных фракций, тем выше механическая прочность ее волокон и тем труднее такая целлюлоза поддается размолу. Однако для целлюлоз, полученных различными методами, оценка прочности волокон по вязкости или степени полимеризации может дать аномальные результаты.

Когезионная способность. Большое внимание уделяется вопросу о вкладе межволоконных сил связи и прочности волокна в прочность бумаги. Классическим примером является работа Ван-дер-Аккера с сотрудниками, которая показала, что при испытании на растяжение при разрушении образца часть волокон разрушается, а часть выдергивается из структуры. Было установлено, что при умеренной степени помола при разрушении образца бумаги от 40 до 70 % индивидуальных волокон разрушается, а остальные вытаскиваются. При введении в композицию бумаги связующих веществ увеличивается доля разрушенных волокон. При использовании длинноволокнистых полуфабрикатов возрастает относительное содержание разрушенных волокон по сравнению с использованием коротковолокнистых полуфабрикатов. Предложено уравнение, выражающее зависимость прочности бумаги на разрыв от двух составляющих – собственной прочности волокон и способности к связеобразованию:

$$\frac{1}{T} = \frac{g}{Z} + \frac{12Ap\rho}{bLP \cdot (RBA)},$$

где T – прочность образца материала на разрыв; Z – нулевая разрывная длина; A – площадь поперечного сечения образца; ρ – плотность волокон; g – ускорение свободного падения; b – напряжение, возникающее при сдвиге волокон; L – средневзвешенная длина волокон; P – средний периметр волокон; RBA – относительная площадь связанной поверхности волокон в испытуемом образце.

Межволоконные силы связи в структуре бумаги определяются в основном водородной связью, силами Ван-дер-Ваальса и силами трения. Соотношение между ними различно и зависит от многих технологических факторов, среди которых одним из главных является размо́л.

Когезионная способность волокон рассчитывается как отношение разрушающего усилия при сдвиге поверхностей двухслойного листа бумаги к площади связанной поверхности между слоями. В отечественной практике чаще используется метод, предложенный профессором С. Н. Ивановым. Широко известен метод Кларка.

При определении свойств некоторых видов целлюлозно-бумажных материалов (бумаги для печати, многослойных картонов) измеряется когезионная способность в поперечном направлении (сопротивление выщипыванию). Эту характеристику лучше определять динамическим методом на приборе Скотта.

Влияние вида волокнистого полуфабриката и степени помола волокна на когезионную способность представлено в табл. 2.13.

Грубость волокон. Грубость волокон определяется как масса в миллиграммах ста метров волокон и измеряется в децигексах (дг).

Большую грубость имеют волокна из поздней древесины, т. е. обладающие толстой стенкой и небольшой полостью. В бумажной массе они сохраняют круглую форму, придавая бумажному листу пухлость. Отмечается, что более длинное волокно, как правило, имеет большую грубость.

В табл. 2.14 представлены данные, характеризующие влияние метода получения полуфабриката и породы древесины на грубость волокон.

Способность к размолу. Кларк определяет это свойство как увеличение разрывной длины в начальной стадии процесса при удвоении расхода энергии на размол. Одним из важнейших процессов при подготовке бумажной массы является размол. Для оценки размолотой технической целлюлозы проводят ее размол в стандартных условиях и в соответствии с действующими стандартами получают лабораторные отливки материала и готовят их к испытаниям. Свойства полуфабриката оценивают, используя такие характеристики, как: степень помола; продолжительность размола для достижения заданной степени помола; удельная площадь поверхности волокон. При этом определяется интересный набор характеристик упругости, вязкоупругости, жесткости, прочности и т.д. Хорошее представление о размолотом полуфабрикате дает удельная площадь поверхности волокон, которая зависит от методов получения полуфабрикатов и хорошо коррелирует с физико-механическими свойствами бумаги и картона. Изменение удельной площади поверхности волокон при размоле представлено в табл. 2.14.

Таблица 2.13

Влияние вида полуфабрикатов и степени помола на когезионную способность

| Степень помола, ШР | Льняная полумасса | | | Хлопковая полумасса | | | Сульфатная листовая белая целлюлоза | | | Сульфатная небеленая целлюлоза | | | Сульфатная белая целлюлоза | | | Сульфитная небеленая целлюлоза | | | Сульфитная белая целлюлоза | | |
|--------------------|-------------------|--------------------------|----------------|---------------------|--------------------------|----------------|-------------------------------------|--------------------------|----------------|--------------------------------|--------------------------|----------------|----------------------------|--------------------------|----------------|--------------------------------|--------------------------|----------------|----------------------------|--------------------------|----------------|
| | δ , мкм | V , см ³ /г | $F_{св}$, МПа | δ , мкм | V , см ³ /г | $F_{св}$, МПа | δ , мкм | V , см ³ /г | $F_{св}$, МПа | δ , мкм | V , см ³ /г | $F_{св}$, МПа | δ , мкм | V , см ³ /г | $F_{св}$, МПа | δ , мкм | V , см ³ /г | $F_{св}$, МПа | δ , мкм | V , см ³ /г | $F_{св}$, МПа |
| 13 | - | - | - | 162 | 1,61 | 0,98 | 206 | 2,08 | 0,57 | 216 | 2,17 | 0,21 | 174 | 1,72 | 0,20 | 167 | 1,67 | 0,22 | | | |
| 25 | 164 | 1,64 | 0,75 | 137 | 1,34 | 0,99 | 144 | 1,45 | 1,75 | 166 | 1,67 | 1,40 | 147 | 1,47 | 1,38 | 150 | 1,49 | 1,38 | | | |
| 35 | 155 | 1,54 | 1,14 | 132 | 1,32 | 1,21 | 126 | 1,27 | 1,88 | 146 | 1,49 | 1,42 | 141 | 1,41 | 1,50 | 141 | 1,41 | 1,48 | | | |
| 45 | 140 | 1,39 | 1,49 | 128 | 1,28 | 1,38 | 122 | 1,22 | 2,18 | 142 | 1,41 | 2,02 | 152 | 1,51 | 1,61 | 137 | 1,37 | 1,57 | | | |
| 60 | 130 | 1,30 | 1,61 | 125 | 1,25 | 1,58 | 120 | 1,20 | 2,30 | 140 | 1,41 | 2,14 | 143 | 1,43 | 1,78 | 134 | 1,33 | 2,02 | | | |
| 75 | 125 | 1,25 | 1,75 | 122 | 1,22 | 1,70 | 113 | 1,12 | 2,40 | 140 | 1,41 | 2,47 | 133 | 1,33 | 2,30 | 129 | 1,28 | 2,24 | | | |

Таблица 2.14

Грубость различных целлюлозных волокон по методу Рейнджера

| Полуфабрикат | Порода древесины | Грубость, мг/100м |
|----------------------------------|------------------|-------------------|
| Белая древесная масса | Ель | 28,4 |
| Небеленая сульфитная целлюлоза | Ель | 19,1 |
| Беленая сульфитная целлюлоза | Ель | 19,3 |
| Полубеленая сульфатная целлюлоза | Южная сосна | 20,4 |
| Древесная масса | Осина | 23,5 |
| Холоднощелочная полуцеллюлоза | Смесь лиственных | 15,6 |
| Небеленая сульфатная целлюлоза | Береза | 12,1 |
| Беленая сульфатная целлюлоза | Береза | 10,5 |

На способность к размолу большое влияние оказывает химический состав полуфабриката, т. е. содержание лигнина, гемицеллюлозы и альфа-целлюлозы.

Контроль свойств волокнистых полуфабрикатов. Взаимосвязь главных свойств технической целлюлозы по данным Кларка представлена в табл. 2.15, 2.16. Необходимо подчеркнуть, что различные свойства разных видов бумаги часто требуют противоположных главных свойств полуфабриката. На практике при производстве конкретного вида продукции на данном технологическом оборудовании возникают затруднения при выборе соотношения характеристик бумажной массы, которое будет наилучшим для производства данного вида бумаги или картона. Это объясняется большим количеством переменных факторов. Тем не менее, понимание взаимосвязи принятых стандартных характеристик качества целлюлозно-бумажных материалов с главными свойствами волокон (средневзвешенная длина волокон L , их грубость G , собственная прочность Z , когезионная способность S и способность волокон к уплотнению во влажном состоянии V) необходимо при оптимизации технологии производства целлюлозно-бумажных материалов.

Кларком предложены уравнения связи характеристик прочности с главными свойствами технической целлюлозы:

$$\text{разрывная длина } P = K_P Z^{0,5} S^{0,5} L^{0,5} G^{-0,5} V^{-1,0};$$

$$\text{сопротивление продавливанию } B = K_B Z^{0,5} S^{0,5} L^{1,5} G;$$

$$\text{сопротивление раздиранию } T = K_T Z^{1,0} S^{0,5} L^{1,5} G;$$

$$\text{сопротивление излому } F = K_F Z^{2,0} S^{1,0} L^{0,5} G^{-3,0} V.$$

В этих уравнениях коэффициенты K зависят от вида технической целлюлозы и на их величину существенное влияние оказывает метод варки.

Испытуемые свойства полуфабрикатов
(положительное влияние «+», отрицательное «-»)

| Свойства | Главное влияние | Второстепенное влияние | Незначительное влияние | Минимальное влияние |
|---|---|--|------------------------------|---|
| 1. Средневзвешенная длина Зависит | | % обрывков (P*)+ | | Необычное распределение по грубости в смеси из различных видов полуфабрикатов |
| 2. Грубость Зависит | Периметр волокон + Толщина стенки + | % обрывков (P*) - | | |
| Влияет | Способность к размолу + Обезвоживание на машине + Удельный объем во влажном состоянии + Способность уплотняться во влажном состоянии - Коэффициент светорассеяния - | Садкость + | | |
| 3. Способность к уплотнению во влажном состоянии Зависит | Толщина стенок - Грубость - | Когезионная способность - % обрывков (P*) + Удельный объем во влажном состоянии | Садкость - | Необычное распределение по длине + |
| Влияет при испытаниях | | | | |
| Влияет | Обезвоживание на машине - | | Коэффициент светорассеяния - | |
| 4. Собственная прочность Зависит | Степень полимеризации - | Степень кристалличности + Содержание гемцеллюлоз ± Угол наклона фибрилл | | % обрывков (P*) - |

Продолжение табл. 2.15

| Свойства | Главное влияние | Второстепенное влияние | Незначительное влияние | Минимальное влияние |
|---|--|--|--|--|
| Влияет | Вязкость + Способность к уплотнению во влажном состоянии - | | | |
| 5. Когезионная способность Зависит | Содержание гемицеллюлоз + Способность к размолу - | Степень полимеризации - % обрывков ± (положительное влияние для древесной массы и целлюлозы, полученной щелочными методами варки) | Содержание лигнина - | Способность уплотняться во влажном состоянии + |
| Влияет при испытаниях | | | | |
| 6. Способность к размолу Зависит | Собственная прочность - Толщина стенки - Содержание гемицеллюлоз + Лигнин - Степень кристаллизации - | | | |
| 7. Обрывки волокон Влияют при испытаниях Влияют | Удельная площадь поверхности + | Средневзвешенная длина (P*) | Грубость (P*) Когезионная способность + Коэффициент светорассеяния + | Обезвоживание на машине - Удельный объем во влажном состоянии - Собственная прочность (P*) |
| 8. Растяжимость Зависит | Угол наклона фибрилл + | | Собственная прочность + | |

Примечание. P* - влияние имеется, но оно не имеет определенной закономерности.

Таблица 2.16

Изменение удельной наружной площади поверхности волокон
в процессе размола

| Древесина | Вид полуфабрикатов | Степень помола, °ШР | Средний прирост наружной площади поверхности на 1 °ШР, см ² /г | Удельная наружная площадь поверхности волокон, см ² /г* |
|-----------|-----------------------|---------------------|---|--|
| Сосна | Целлюлоза сульфатная | 13 | 1300 | 17 000 |
| | | 27 | 1300 | 35 000 |
| | | 50 | 1200 | 60 000 |
| | | 75 | 1080 | 80 000 |
| Береза | Целлюлоза сульфатная | 18 | 1200 | 15 000 |
| | | 33 | 950 | 32 000 |
| | | 52 | 950 | 50 000 |
| | | 65 | 970 | 65 000 |
| Осина | Целлюлоза сульфатная | 18 | 800 | 12 500 |
| | | 23 | 790 | 18 000 |
| | | 29 | 700 | 20 000 |
| | | 39 | 770 | 30 000 |
| Ель | Целлюлоза сульфитная | 12 | 1000 | 13 000 |
| | | 30 | 1200 | 37 000 |
| | | 54 | 1400 | 55 000 |
| | | 80 | 1050 | 84 000 |
| Ель | Древесная масса белая | 14 | 710 | 10 000 |
| | | 27 | 750 | 20 000 |
| | | 45 | 700 | 30 000 |
| | | 71 | 650 | 46 000 |

*Удельная площадь поверхности определялась по методу проницаемости.

Расчетные зависимости $\sigma - \epsilon$, представленные на рис. 2.10, свидетельствуют, что каждая из фундаментальных характеристик (при исключении влияния других) оказывает избирательное влияние на характеристики упругости, вязкоупругости и прочности. Наибольшее влияние оказывает пухлость, т.е. способность волокон уплотняться во влажном состоянии. Изменение собственной прочности волокон, а точнее разрывной длины, влияет только на деформацию при разрушении. При возрастании Z возрастает ϵ_p .

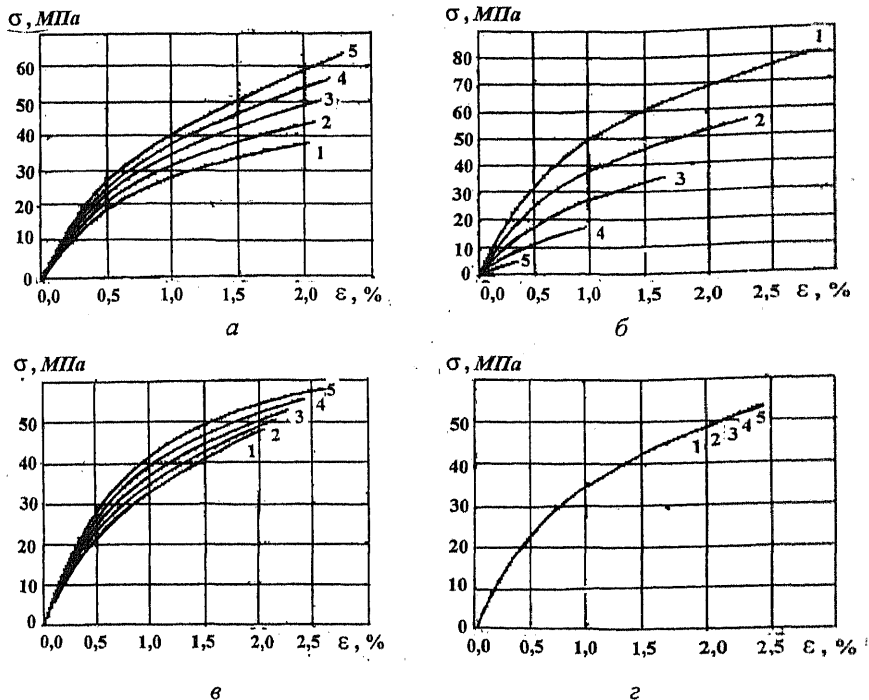


Рис. 2.10. Зависимости $\sigma - \epsilon$ при изменении главных характеристик волокон сульфатной небеленой целлюлозы:

- $a - L$ (1 - 1,5 мм; 2 - 1,76 мм; 3 - 2,03 мм; 4 - 2,29 мм; 5 - 2,55 мм) при $V = 1,58 \text{ см}^3/\text{г}$; $S = 0,65 \text{ МПа}$; $Z = 9,4 \text{ км}$;
 $б - V$ (1 - 1,03 $\text{см}^3/\text{г}$; 2 - 1,46 $\text{см}^3/\text{г}$; 3 - 1,89 $\text{см}^3/\text{г}$; 4 - 2,32 $\text{см}^3/\text{г}$; 5 - 2,75 $\text{см}^3/\text{г}$)
при $L = 2,04 \text{ мм}$; $S = 0,65 \text{ МПа}$; $Z = 6,4 \text{ км}$;
 $в - S$ (1 - 0,17 МПа; 2 - 0,66 МПа; 3 - 1,15 МПа; 4 - 1,63 МПа; 5 - 2,12 МПа)
при $L = 2,04 \text{ мм}$; $V = 1,58 \text{ см}^3/\text{г}$; $Z = 9,4 \text{ км}$;
 $г - Z$ (1 - 7,3 км; 2 - 8,3 км; 3 - 6,3 км; 4 - 10,3 км; 5 - 11,3 км) при $L = 2,04 \text{ мм}$;
 $S = 0,65 \text{ МПа}$; $V = 1,58 \text{ см}^3/\text{г}$

Щелочные целлюлозы. Сульфатная целлюлоза обладает повышенными механическими свойствами, что делает ее незаменимой при производстве бумаги и картона, которые должны обладать высокими характеристиками деформативности и прочности (например, мешочная и оберточная бумага, картоны для наружных слоев гофрированного картона). Однако щелочные целлюлозы имеют темный цвет и в небеленом виде не пригодны для получения печатных видов бумаги.

Установлено, что на 90 % цвет сульфатной целлюлозы обусловлен хромоформными группами, образованными лигнином в процессе варки, ~10 % – углеводами и менее чем на 1 % – экстрактивными веществами. Несмотря на то, что относительное содержание лигнина в процессе варки в технической целлюлозе снижается, остаточный лигнин сильно окрашен, поэтому полуфабрикат имеет интенсивный цвет. Повторное отложение лигнина к концу варочного процесса способствует получению более темной целлюлозы.

Параметры варки являются важным фактором, определяющим прочность технической целлюлозы. Наблюдается общая тенденция – прочность целлюлозы снижается с увеличением выхода, т.е. при увеличении содержания в технической целлюлозе остаточного лигнина. При выходе целлюлозы более 50 % должно использоваться для разделения волокон механическое рафинирование, которое существенно влияет на характеристики прочности. Отрицательное влияние на механическую прочность будет максимально снижено, если целлюлоза рафинируется при высокой концентрации и повышенной температуре. В этих условиях происходит минимальное укорачивание волокон. Необходимо подчеркнуть, что максимальная прочность сульфатной хвойной целлюлозы достигается при содержании лигнина 9 %, дальнейшее его снижение также приводит к уменьшению прочности. Таким образом, при варке в щелочной среде волокна целлюлозы повреждаются в меньшей степени по сравнению, например, с кислотными. Отсюда щелочная целлюлоза обладает повышенной долговечностью, прочностью, требует больше энергии на размол. Волокна сульфатной целлюлозы при увлажнении и сушке меньше деформируются. Бумага, изготовленная с использованием этих волокон, обладает повышенной влагонепрочностью, имеет большую деформацию разрушения и меньшую склонность к скручиванию. Различные свойства данного вида целлюлозы представлены в табл. 2.17–2.19.

Таблица 2.17

Характеристика сульфатной небеленой целлюлозы из балансовой древесины хвойных пород Сибири

| Показатель | Ель | Пихта | Сосна сибирская | Сосна обыкновенная | Лиственница |
|--|------|-------|-----------------|--------------------|-------------|
| Продолжительность размола до 60 °ЩР, мин | 110 | 115 | 99 | 104 | 91 |
| Разрывная длина, м | 9200 | 8900 | 8700 | 8800 | 7780 |
| Соппротивление: | | | | | |
| продавливанию, кПа | 520 | 600 | 500 | 510 | 450 |
| излому (число двойных перегибов) | 5900 | 6000 | 5500 | 5200 | 3800 |
| раздиранию, мН | 1160 | 1000 | 860 | 1000 | 1400 |

Таблица 2.18

Характеристика сульфатной целлюлозы из сосны разного возраста

| Показатель | Возраст, лет | | | |
|----------------------------------|--------------|-------|-------|-------|
| | 10 | 20 | 30 | 100 |
| Плотность, г/см ² | - | 0,618 | 0,520 | 0,514 |
| Нулевая разрывная длина, м | 6760 | 8800 | 8720 | 9920 |
| Межволоконные силы связи, кПа | - | 680 | 610 | 460 |
| Разрывная длина, м | 9730 | 10980 | 10640 | 8810 |
| Растяжимость, % | 5,0 | 5,2 | 4,8 | 4,7 |
| Сопrotивление: | | | | |
| излому (число двойных перегибов) | 5460 | 2280 | 6970 | 6340 |
| продавливанию, кПа | 580 | 630 | 550 | 490 |
| раздиранию, мН | 660 | 770 | 1030 | 1200 |

Таблица 2.19

Характеристика сульфатной целлюлозы из древесины лиственницы, произрастающей в разных регионах

| Показатель | Свердловская обл. | Ивановская обл. | Архангельская обл. | Европейская | Сибирская |
|------------------------------------|-------------------|-----------------|--------------------|-------------|-----------|
| Масса 1 м волокон, мг | - | 0,53 | - | 0,44 | 0,74 |
| Степень делигнификации (ед. Каппа) | 33,0 | 31,0 | 36,3 | 41,2 | 40,8 |
| Продолжительность размола, мин | 75 | 75 | 85 | 80 | 87 |
| Плотность, кг/м ² | 678 | 678 | 660 | 720 | 660 |
| Разрывная длина, м | 8200 | 8600 | 7400 | 8400 | 7400 |
| Сопrotивление: | | | | | |
| продавливанию, кПа | 440 | 470 | 400 | 470 | 370 |
| раздиранию, мН | 1180 | 1150 | 1500 | 1120 | 1500 |
| излому (число двойных перегибов) | 3500 | 3500 | 3000 | 4000 | 2700 |

Важным фактором, определяющим механические свойства щелочных целлюлоз, является различие в свойствах сырья – длиноволокнистых хвойных пород древесины и коротковолокнистых лиственных пород. Лиственная целлюлоза отличается от хвойной по химическому составу в основном гемицеллюлозной частью, которой в технической целлюлозе остается больше.

Значительно меньшая средняя длина волокна, меньшая прочность волокон, образованное при размоле значительное количество мелочи оказывают как положительное, так и отрицательное влияние на свойства бумаги. Бумага, изготовленная из лиственной целлюлозы, имеет более равномерную структуру и цвет и более гладкую поверхность. Введение в композицию бумаги лиственной целлюлозы улучшает удержание наполни-

телей и улучшает лоск поверхности после каландрирования. Кроме того, уменьшается различие в гладкости поверхности с внешней и сеточной стороны бумаги. Улучшение структуры позволяет проводить процесс суперкаландрирования при более низком давлении, что улучшает печатные свойства бумаги.

Бумажный лист обладает меньшей разносторонностью (в нем в меньшей степени проявляется концентрация внутренних напряжений, приводящих к скручиванию листа); более высоким модулем упругости и большей жесткостью при изгибе; значительно более высокой пористостью, чем бумага из хвойной целлюлозы. Физико-механические свойства сульфатной целлюлозы из лиственных пород древесины представлены в табл.2.20–2.22.

Таблица 2.20

Характеристика сульфатной целлюлозы из древесины березы и осины в зависимости от степени делигнификации

| Степень делигнификации, ед.Каппа | Продолжительность размола до 30 °С, мин | Плотность, г/см ³ | Разрывная длина, м | Растяжимость, % | Фактор | | Сопроотивление излому (число двойных перегибов) | Силы связи, Н/м | Воздухопроницаемость, мл | Белизна, % |
|----------------------------------|---|------------------------------|--------------------|-----------------|-----------------------------------|-------------------------------|---|-----------------|--------------------------|------------|
| | | | | | продавливания, кПа/м ² | раздиранья, мН/м ² | | | | |
| Береза | | | | | | | | | | |
| 24,0 | 22 | 0,806 | 9160 | 3,5 | 63,0 | 112 | 2800 | 1,3 | 140 | 20,0 |
| 30,5 | 29 | 0,826 | 9615 | 3,7 | 66,0 | 103 | 3470 | 2,1 | 55 | 29,5 |
| 40,7 | 15 | 0,820 | 9740 | 4,3 | 63,0 | 105 | 2440 | 2,4 | 47 | 32,3 |
| 47,0 | 26 | 0,820 | 9000 | 3,6 | 61,0 | 101 | 2430 | 1,4 | 65 | 32,0 |
| Осина | | | | | | | | | | |
| 25,6 | 15 | 0,847 | 8750 | 3,4 | 44,5 | 97,0 | 1720 | - | 56 | 25,5 |
| 28,7 | 16 | 0,840 | 8800 | 3,6 | 49,5 | 99,0 | 2160 | - | 51 | 31,5 |
| 35,4 | 17 | 0,862 | 9020 | 3,2 | 49,0 | 97,0 | 2380 | - | 50 | 36,0 |
| 40,1 | 18 | 0,847 | 9000 | 3,5 | 46,0 | 90,0 | 2220 | - | 55 | 41,5 |
| 50,3 | 19 | 0,840 | 8720 | 3,5 | 45,5 | 89,0 | 2030 | - | 48 | 47,0 |

Главные недостатки лиственной целлюлозы – снижение механической прочности во влажном состоянии, пониженная поверхностная прочность листа бумаги, т.е. возрастают пылимость и выщипывание волокон с поверхности бумаги при нанесении печати.

Таблица 2.21

Характеристика сульфатной целлюлозы из древесины березы
разного возраста

| Показатель | Возраст дерева, лет | | | |
|----------------------------------|---------------------|-------|-------|-------|
| | 10 | 20 | 30 | 80 |
| Плотность, г/см ³ | - | 0,636 | 0,541 | 0,521 |
| Нулевая разрывная длина, м | 5130 | - | 6830 | 7600 |
| Межволоконные силы связи, кПа | - | 690 | 490 | 380 |
| Разрывная длина, м | 9410 | 11030 | 10500 | 9220 |
| Растяжимость, % | 5,0 | 4,8 | 4,0 | 4,1 |
| Сопrotивление: | | | | |
| излому (число двойных перегибов) | 3540 | 2770 | 3080 | 3530 |
| продавливанию, кПа | 490 | 525 | 505 | 460 |
| раздиранию, мН | 660 | 680 | 820 | 810 |

Таблица 2.22

Характеристика сульфатной небеленой целлюлозы
из однолетних растений

| Показатель | Солома | | | Тростник | |
|---|---------|------|------|-------------------|------------------|
| | пшеницы | ржи | риса | обыкно- венный | суходоль- ный |
| Выход целлюлозы, % | 55,5 | 56,9 | 52,3 | 49,5 | 44,3 |
| Продолжительность размола до 60° ШР, мин | 40 | 60 | 5 | 60 | 60 |
| Весовой показатель, дг | 18 | 25 | 21 | 21 | 32 |
| Разрывная длина, м | 9800 | 9580 | 7630 | 8210 | 6790 |
| Сопrotивление: | | | | | |
| излому (число двойных перегибов) | 1050 | 1170 | 525 | 990 | 490 |
| продавливанию, кПа | 570 | 540 | 410 | 430 | 460 |
| плоскостному сжа- тию, кПа | 96 | 106 | 89 | 92 | 96 |

Свойства целлюлозы из лиственной древесины в большей степени, по сравнению с хвойной, зависят от метода варки. По убыванию прочности можно представить следующий ряд небеленых целлюлоз: сульфатная, бисульфитная, нейтрально-сульфитная, сульфитная (табл. 2.23).

В производстве сульфатной целлюлозы для бумаги могут применяться и неизвестные виды сырья: солома пшеницы, ржи, риса, льна, стебли хлопчатника. Целлюлозы из этих видов сырья характеризуются высокой зольностью, большим содержанием гемицеллюлоз, неоднородным фракционным составом волокон, малой длиной и толщиной волокон, значительным количеством неволоконистых клеток (см. табл. 2.22). Введение в композицию бумаги целлюлозы из соломы и тростника снижает плотность и механическую прочность бумаги, но повышает

гладкость, непрозрачность, уменьшает пылимость бумаги, обеспечивает хорошую проклейку и удержание наполнителей. Как правило, содержание такой целлюлозы в композиции бумаги колеблется от 15 до 60 %.

Таблица 2.23

Физико-механические свойства полуфабрикатов, полученных различными методами

| Метод варки | Белизна, % | Содержание пентозана, % | | Продолжительность размола, мин | Разрывная длина, м | | Сопrotивление излому | Капиллярная впитываемость, мм | Непрозрачность по Дэвису | | | Пористость, с | Содержание целлюлозы, % | | | |
|------------------------------|------------|-------------------------|----|--------------------------------|--------------------|-------|----------------------|-------------------------------|--------------------------|------|------|---------------|-------------------------|----|----|----|
| | | Степень помола, с ШР | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 30 | 30 | | 50 | 30 | | | 50 | 30 | 30 | | | 30 | 50 | 50 |
| Сульфитный на Са-основании | 93,0 | 16,2 | 35 | 63 | 7400 | 9100 | 2550 | 210 | 0,70 | 0,63 | 2300 | 80,4 | | | | |
| | 91,4 | 13,6 | 55 | 97 | 8050 | 9400 | 2300 | 210 | 0,69 | 0,60 | 3300 | 82,8 | | | | |
| Бисульфитный на Mg-основании | 89,9 | 18,1 | 36 | 70 | 7800 | 9700 | 2400 | 92 | 0,71 | 0,62 | 2900 | 81,5 | | | | |
| | 90,8 | 14,5 | 83 | 133 | 8000 | 9500 | 2000- | 160 | 0,74 | 0,69 | 1800 | 83,4 | | | | |
| Сульфатный | 87,5 | 25,6 | 66 | 102 | 8850 | 10850 | 2600 | 160 | 0,70 | 0,61 | 3200 | 77,5 | | | | |
| | 85,6 | 26,2 | 69 | 113 | 8700 | 10750 | 2600 | 140 | 0,70 | 0,64 | 2200 | 80,9 | | | | |
| Нейтрально-сульфитный | 89,6 | 31,7 | 13 | 30 | 8300 | 11250 | 1000 | 61 | 0,71 | 0,63 | 1400 | 72,9 | | | | |
| | 90,8 | 29,3 | 24 | 48 | 8700 | 10850 | 1100 | 58 | 0,72 | 0,66 | 1200 | 75,2 | | | | |

Сульфатная беленая целлюлоза производится из различных пород как хвойной, так и лиственной древесины. Некоторые физико-механические характеристики этих целлюлоз представлены в табл. 2.24.

Таблица 2.24

Показатели сульфатной беленой целлюлозы из различных пород древесины

| Показатели | Хвойные | | Лиственные | |
|----------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | сосна | лиственница | береза | осина |
| Белизна, % | 82,9...83,5 | 87,7...88,7 | 84,0...89,0 | 80...85 |
| Разрывная длина, м | 8090...8750 | 7680...7700 | 6800...7800 | 5900...7200 |
| Растяжимость, % | 3,4...4,0 | 3,5...3,8 | - | - |
| Сопrotивление: | | | | |
| продавливанию, кПа | 440...485 | 430...470 | - | - |
| излому (число двойных перегибов) | 2490...3540 | 3700...4500 | - | 280...740 |
| раздиранию, мН | 690...940 | 1080...1340 | 410...470 | 310...460 |

Механические свойства хвойных пород древесины шире, чем лиственных. Целлюлоза из древесины осины менее прочная, чем из березы. Прочность целлюлозы из смеси древесины осины и березы увеличивается с повышением содержания доли березы.

Сульфитная целлюлоза. Хотя сульфитные целлюлозы не обладают высокой прочностью как сульфатные целлюлозы, они все-таки имеют ряд физических свойств, которые делают их необходимыми при производстве целого ряда видов бумаги, включая газетную, для печати, тонкие виды бумаги, пергамина, жиронепроницаемые и др.

Для производства бумаги весьма ценными являются оптические свойства сульфитной целлюлозы. Лигносulфоновые кислоты имеют менее интенсивную окраску по сравнению с продуктами расщепления лигнина при щелочной варке. Поэтому небеленая сульфитная целлюлоза может быть использована для производства многих видов бумаги для печати. Для некоторых видов бумаги для печати может быть использована целлюлоза с выходом до 75 %, которая содержит от 10 до 15 % остаточного лигнина.

Физико-механические свойства сульфитной целлюлозы определяются условиями варки, видом основания варочной кислоты и породой древесины. Наиболее прочную целлюлозу получают при использовании растворимых оснований (натриевые, аммониевые). В этом случае варка производится при более высоких значениях рН, снижается гидродинамическая деструкция целлюлозы, при этом целлюлоза обладает высокой белизной, хорошо размалывается, благодаря повышенному содержанию гемицеллюлоз.

Сульфитная целлюлоза имеет больший на 3...4 % выход при варке по сравнению с сульфатной целлюлозой. Вследствие интенсивного воздействия на волокно кислоты, оно более сильно повреждается, менее долговечно по сравнению с волокнами сульфатной целлюлозы.

Разница в прочности сульфатной и сульфитной целлюлозы из лиственной древесины более существенна, чем из хвойной. Это объясняется различием в реакциях гемицеллюлоз, а следовательно, в химическом составе углеводного комплекса технических целлюлоз, полученных различными методами.

Характеристики некоторых сульфитных целлюлоз представлены в табл. 2.25, 2.26.

Использование многоступенчатых технологических процессов варки, при которых рН варочных растворов изменяется в течение варки, позволяет получать целлюлозы с большой вариацией физико-механических свойств. Сравнение свойств технической целлюлозы, полученной тремя

методами многоступенчатой варки с бисульфитной и сульфатной целлюлозами, представлено в табл. 2.27.

Таблица 2.25

Показатели сульфитной целлюлозы из древесины ели в зависимости от вида основания (60°ШР, 100г/см²)

| Показатель | CaO | MgO | (NH ₄) ₂ O | Na ₂ O |
|----------------------------------|------|------|-----------------------------------|-------------------|
| Выход целлюлозы, % | 49,2 | 53,2 | 52,0 | 54,8 |
| Содержание лигнина, % | 2,84 | 2,19 | 3,05 | 3,14 |
| Разрывная длина, м | 8600 | 8070 | 9030 | 9600 |
| Сопrotивление: | | | | |
| излому (число двойных перегибов) | 2130 | 2465 | 2440 | 2400 |
| продавливанию, кПа | 529 | 652 | 666 | 715 |
| раздиранию, мН | 898 | 1607 | 1303 | 1117 |

Таблица 2.26

Показатели небеленой сульфитной целлюлозы из тонкомерной древесины сосны, лиственницы, березы и осины

| Показатель | Сосна обыкновенная | Лиственница | Береза | Осина |
|--|--------------------|-------------|--------|-------|
| Степень делигнификации, ед. Каппа | 33,8 | 22,5 | 35,7 | 32,9 |
| Массовая доля смол и жиров (спиртобензол), % | 1,8 | 0,63 | 2,10 | 1,59 |
| Продолжительность размола до 60°ШР, мин | 28 | 27 | 24 | 25 |
| Разрывная длина, м | 8570 | 6060 | 7430 | 6940 |
| Сопrotивление: | | | | |
| продавливанию, кПа | 390 | 244 | 352 | 309 |
| раздиранию, Н | 0,54 | 0,59 | 0,44 | 0,44 |
| излому (число двойных перегибов) | 3100 | 1870 | 2500 | 1260 |
| Растяжимость, % | 3,67 | 5,65 | 4,35 | 3,26 |

Таблица 2.27

Физико-химические характеристики технических целлюлоз, полученных различными методами

| Метод варки | Степень делигнификации, ед. Каппа | Выход, % | Продолжительность размола, мин | Разрывная длина, м | Индекс продавливания, кПа·м ² /г | Индекс раздирания, мН·м/г |
|--------------------------|-----------------------------------|----------|--------------------------------|--------------------|---|---------------------------|
| Бисульфитно-сульфитный | 18,0 | 49,8 | 26 | 10000 | 6,38 | 11,8 |
| Моносульфитно-сульфитный | 22,11 | 54,8 | 7 | 9000 | 5,00 | 7,35 |
| Бисульфитный | 18,4 | 50,8 | 15 | 10400 | 6,38 | 9,22 |
| Сульфатный | 17,4 | 45,5 | 34 | 12900 | 9,81 | 13,7 |

Бисульфитная целлюлоза. Бисульфитная целлюлоза имеет более высокий выход, прочность, белизну, непрозрачность по сравнению с сульфитной. Она хорошо размалывается и обезвоживается. Особенностью этой целлюлозы является повышенная прочность в неразмолотом состоянии и высокая способность к размолу.

Свойства бисульфитной целлюлозы зависят от вида основания варочного раствора (табл. 2.28). Максимальная прочность наблюдается при степени делигнификации 50...60 ед. Каппа.

Таблица 2.28

Показатели небеленой целлюлозы из древесины ели, полученной сульфатным и бисульфитным методами

| Метод варки | Выход, % | Степень делигнификации, ед. Каппа | Белизна, % | Продолжительность размала до 50°ШР, мин | Разрывная длина, м | Плотность, г/см ³ | Сопrotивление | | |
|------------------------------|----------|-----------------------------------|------------|---|--------------------|------------------------------|--------------------|---------------|----------------------------------|
| | | | | | | | продавливания, кПа | раздиранию, Н | излому (число двойных перегибов) |
| Бисульфитный на Na-основании | 59,9 | 58,7 | 66,8 | 31 | 10600 | 0,740 | 80,5 | 1,55 | 1700 |
| | 58,0 | 53,2 | 68,5 | 30 | 10650 | 0,743 | 80,3 | 1,80 | 2200 |
| | 54,2 | 30,5 | 66,3 | 34 | 9900 | 0,774 | 76,5 | 1,75 | 2950 |
| | 52,8 | 23,4 | 71,4 | 35 | 9400 | 0,779 | 75,0 | 1,90 | 2500 |
| Бисульфитный на Mg-основании | 59,3 | 51,1 | 66,0 | 24 | 10350 | 0,755 | 79,0 | 1,55 | 2800 |
| | 57,6 | 40,2 | 66,1 | 27 | 9750 | 0,782 | 76,0 | 1,75 | 2600 |
| | 55,0 | 26,6 | 69,3 | 29 | 9760 | 0,798 | 79,0 | 1,85 | 2450 |
| | 51,5 | 17,0 | 72,2 | 36 | 8900 | 0,846 | 69,5 | 1,80 | 2250 |
| Сульфатный | 53,1 | 55,0 | 17,8 | 86 | 10950 | 0,742 | 96,5 | 2,55 | 4600 |
| | 52,5 | 40,1 | 21,6 | 77 | 10850 | 0,751 | 94,5 | 2,70 | 4300 |
| | 48,9 | 29,7 | 25,7 | 72 | 10900 | 0,741 | 92,0 | 2,65 | 4850 |
| | 46,4 | 19,0 | 32,2 | 67 | 10000 | 0,773 | 86,5 | 2,80 | 3600 |

Бисульфитная целлюлоза из лиственных пород древесины отличается высокой прочностью. Наибольшая прочность наблюдается при степени делигнификации 50...53 ед. Каппа (табл. 2.29). Для получения бисульфитной целлюлозы может использоваться солома и тростник, которые при выходе 50...60 % используются для производства тароупаковочных видов бумаги и картона (табл. 2.30).

Полуцеллюлоза. Полуцеллюлозой называют полуфабрикат, который по своему выходу находится в интервале 65...85 %, т.е. между технической целлюлозой, полученной путем полной химической варки и механическими массами. Производятся следующие виды целлюлозы: сульфатная, сульфитная, бисульфитная, нейтрально-сульфитная. Химический состав полуцеллюлоз, полученных различными методами, и их физико-механические свойства представлены в табл. 2.31.

Таблица 2.29

Зависимость показателей бисульфитной небеленой целлюлозы из древесины березы от степени делигнификации

| Степень делигнификации, ед. Каппа | Продолжительность размола до 30 °ШР, мин | Растяжимость, % | Фактор | | Сопротивление излому (число двойных перегибов) | Силы связи, Н/мм ² | Воздухопроницаемость, мл | Белизна, % | Разрывная длина, м |
|-----------------------------------|--|-----------------|------------------------------------|-------------------------------|--|-------------------------------|--------------------------|------------|--------------------|
| | | | продавливания, кПа/мм ² | разливания, мН/м ² | | | | | |
| 22 | 14 | 3,0 | 50,1 | 85,1 | 998 | 1,5 | 150 | 46,0 | 7100 |
| 30 | 10 | 3,0 | 54,1 | 87,0 | 1960 | 2,0 | 135 | 47,2 | 7940 |
| 43 | 10 | 3,3 | 57,2 | 90,9 | 1354 | 2,4 | 90 | 47,5 | 8010 |
| 52 | 10 | 3,3 | 59,5 | 87,0 | 1630 | 2,4 | 75 | 50,5 | 8750 |

Таблица 2.30

Показатели магний-бисульфитной небеленой целлюлозы из недревесных видов сырья (100г/см², 60°ШР)

| Показатель | Солома | | Тростник | |
|--|---------|------|--------------|-------------|
| | пшеницы | риса | обыкновенный | суходольный |
| Выход целлюлозы, % | 64,4 | 61,3 | 58,2 | 51,6 |
| Степень помола, °ШР | 61 | 60 | 62 | 59 |
| Продолжительность размола до 60 °ШР, мин | 60 | 20 | 60 | 70 |
| Весовой показатель, дг | 21 | 21 | 19 | 29 |
| Разрывная длина, м | 8300 | 5330 | 6820 | 6190 |
| Сопротивление: | | | | |
| излому (число двойных перегибов) | 490 | 230 | 300 | 320 |
| продавливанию, кПа | 40 | 350 | 440 | 320 |
| плоскостному сжатию, кПа | 131 | 123 | 151 | 117 |

Таблица 2.31

Химический состав различных видов полуцеллюлозы

| Полуцеллюлоза и древесина | Состав полуцеллюлоз, рассчитанный на массу абсолютного сухого вещества, % | | | | Общий выход полуцеллюлозы, рассчитанный на массу абсолютного сухого вещества |
|------------------------------------|---|-------------|--------|----------------------|--|
| | Целлюлоза | Гемиллюлоза | Лигнин | Экстрактные вещества | |
| Нейтрально-сульфитная | 42 | 15 | 13 | 1 | 71 |
| Сульфатная | 44 | 12 | 13,5 | 0,3 | 74 |
| Натронная | 42 | 14 | 19 | 1 | 74 |
| Кислая сульфитная | 44 | 17 | 13 | 2 | 76 |
| Абсолютно сухая исходная древесина | 49 | 23 | 23 | 5 | 100 |

Гидросульфитная полуцеллюлоза может быть получена из различных пород древесины (еловой, сосновой и лиственных). Физико-механические характеристики бисульфитной полуцеллюлозы зависят от основания и выхода полуфабриката. Максимум прочности бисульфитная полуцеллюлоза имеет при выходе 65...67 %. При повышении выхода наблюдается снижение физико-механических характеристик. Полуцеллюлоза из хвойных пород древесины имеет более высокую прочность, чем из лиственных (табл. 2.32).

Таблица 2.32

Показатели березовой полуцеллюлозы, полученной различными методами варки

| Показатели | Метод варки | | | |
|----------------------------------|-------------|--------------|-----------------------|------------|
| | Сульфитный | Бисульфитный | Нейтрально-сульфитный | Сульфатный |
| Выход, % | 67 | 64 | 65 | 67 |
| Содержание лигнина, % | 8,9 | 9,4 | 11,6 | 40,2 |
| Сопротивление: | | | | |
| излому (число двойных перегибов) | 8750 | 10100 | 9360 | 7900 |
| раздиранию, мН | 750 | 1410 | 1105 | 1490 |
| продавливанию, кПа | 640 | 680 | 870 | 790 |
| | 440 | 510 | 530 | 420 |

Нейтрально-сульфитная полуцеллюлоза. Этот полуфабрикат часто производят из лиственных пород древесины. Нейтрально-сульфитная целлюлоза имеет более светлую окраску и более высокую прочность при одинаковой степени делигнификации по сравнению с другими видами полуцеллюлозы. Кроме того, использование натриевого основания позволят значительно повысить белизну полуфабриката. Наиболее пригоден этот полуфабрикат для производства бумаги-основы для гофрирования при выходе выше 75 %. Физико-механические свойства нейтрально-сульфатной целлюлозы приведены в табл. 2.33, 2.34.

Таблица 2.33

Показатели нейтрально-сульфитной и сульфатной полуцеллюлозы

| Показатель | Нейтрально-сульфитная на основании | | Сульфатная |
|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------|
| | Na ₂ O | (NH ₄) ₂ O | |
| Выход полуцеллюлозы, % | 76,3 | 74,7 | 76,0 |
| Содержание лигнина, % | 17,2 | 16,8 | 20,2 |
| Разрывная длина, км | 8,0 | 7,8 | 7,0 |
| Сопротивление: | | | |
| продавливанию, кПа | 580 | 550 | 500 |
| раздиранию, Н | 1,14 | 1,12 | 1,10 |
| плоскостному сжатию, кПа | 275 | 272 | 260 |
| Продолжительность обезвоживания, с | 0,9 | 5,3 | 5,9 |

Таблица 2.34

Показатели нейтрально-сульфитной полуцеллюлозы из древесины березы, полученной на разном основании (30°ШР, 125г/см²)

| Показатель | Основание | |
|----------------------------------|-----------------------------------|-------------------|
| | (NH ₄) ₂ O | Na ₂ O |
| Выход полуцеллюлозы, % | 76,8 | 77,2 |
| Содержание лигнина, % | 18,5 | 19,2 |
| Белизна, % | 29,3 | 41,1 |
| Разрывная длина, км | 6640 | 6620 |
| Сопротивление: | | |
| излому (число двойных перегибов) | 280 | 200 |
| продавливанию, кПа | 430 | 430 |
| раздиранию, Н | 1000 | 960 |
| плоскостному сжатию, кПа | 200 | 210 |
| Влагопрочность, м | 100 | 91 |

Нейтрально-сульфитная полуцеллюлоза может быть получена из недревесных видов сырья: соломы злаков, тростника, стеблей хлопчатника или льна-кудряша. Основным недостатком этого полуфабриката являются плохая обезвоживаемость в мокрой части бумагоделательной машины (табл.2.35).

Таблица 2.35

Показатели нейтрально-сульфитной полуцеллюлозы из недревесных видов сырья (100г/м², 60°ШР)

| Показатели | Солома | | | | Тростник обыкновенный | Стебли хлопчатника |
|----------------------------------|---------|-------|-------|------------------|--------------------------|-----------------------|
| | пшеницы | ржи | риса | льна- кудряша | | |
| Общий выход, % от сырья | 56,9 | 59,5 | 50,3 | 64,4 | 59,4 | 65,8 |
| Содержание, %: | | | | | | |
| лигнина | 7,95 | 7,69 | 4,81 | 12,76 | 6,74 | - |
| пентозанов | 23,12 | 24,93 | 18,15 | 18,14 | 19,92 | 18,21 |
| зола | 7,21 | 5,05 | - | 3,05 | 6,68 | 3,79 |
| Разрывная длина, м | 8810 | 8490 | 7680 | 8450 | 7730 | 4570 |
| Сопротивление: | | | | | | |
| излому (число двойных перегибов) | 370 | 630 | 150 | 495 | 550 | 75 |
| продавливанию, кПа | 430 | 470 | 360 | 290 | 380 | 270 |
| плоскостному сжатию, кПа | 170 | 170 | 130 | 130 | 160 | 130 |

2.2.2. Классификация бумаго- и картоноделательных машин

В настоящее время используемые бумагоделательные машины (БДМ) можно объединить в четыре группы:

– столовые, или так называемые плоскостные машины (рис. 2.12).

Отличаются друг от друга размерами сеточного стола, количеством и типом прессов, количеством сушильных цилиндров в приводной группе, типом отделочного оборудования, рабочей скоростью, производительностью, удельным съемом бумаги с сетки, типом привода и другими особенностями;

– цилиндровые, или круглосеточные машины (рис. 2.13). Преимуществом цилиндровых машин является возможность изготовления толстых, с большой массой 1 м^2 , материалов. При производстве многослойных картонов (машина может иметь до 8 цилиндров, т.е. производить восьмислойный картон) появляется возможность для выбора композиции каждого отдельного слоя, т.е. для внутренних слоев используются относительно низкосортные и дешевые полуфабрикаты, а для наружных слоев – полуфабрикаты и материалы, обеспечивающие надлежащий товарный вид;

– комбинированные машины (рис. 2.14). Эти машины представляют собой объединение столовой и цилиндровой машин и применяются для производства многослойных картонов с облагороженным поверхностным слоем;

– машины с формованием бумаги на устройствах с двусторонним обезвоживанием (рис. 2.15). В настоящее время происходит переход от классического отлива бумажного полотна на плоской сетке к двустороннему обезвоживанию, которое позволяет увеличить мощность агрегатов и получать лист бумаги, обе стороны которого обладают одинаковыми свойствами (что важно для бумаги, предназначенной для печати).

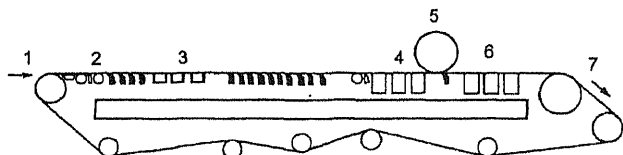


Рис 2.12. Сеточный стол плоскосеточной БДМ:

1 – напорный ящик; 2 – регистровые валики; 3 – гидропланки и мокрые обезвоживающие ящики; 4, 6 – сухие отсасывающие ящики; 5 – ровнитель; 7 – гауч-вал

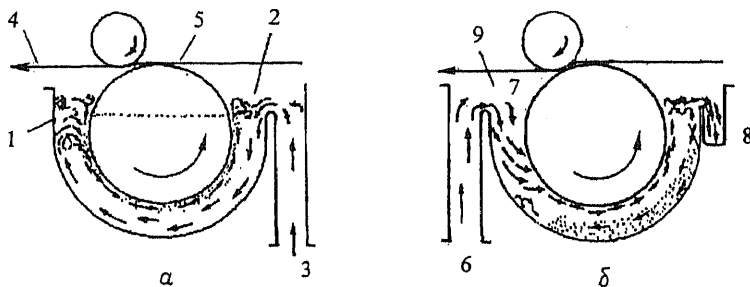


Рис. 2.13. Формирующие устройства цилиндрических картоноделательных машин:

а – ванна с противоточной подачей массы; б – с прямоточной;

1 – начальная область формирования листа; 2 – область высокой турбулентности; 3 – ввод массы в ванну; 4 – слой картона на сукне; 5 – съемное сукно; 6 – ввод массы; 7 – начало формирования, высокая турбулентность; 8 – отвод избытка массы; 9 – слой картона на съемном сукне

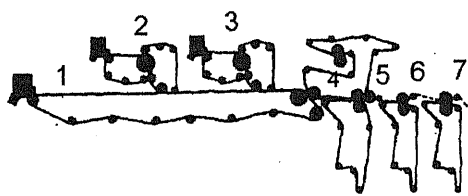


Рис. 2.14. Схема комбинированной картоноделательной машины.

1 - плоская сетка; 2, 3 - круглосеточные формеры, установленные над плоской сеткой; 4 - вакуум-пересасывающее устройство; 5 - первый сдвоенный пресс; 6 - второй пресс; 7 - третий пресс

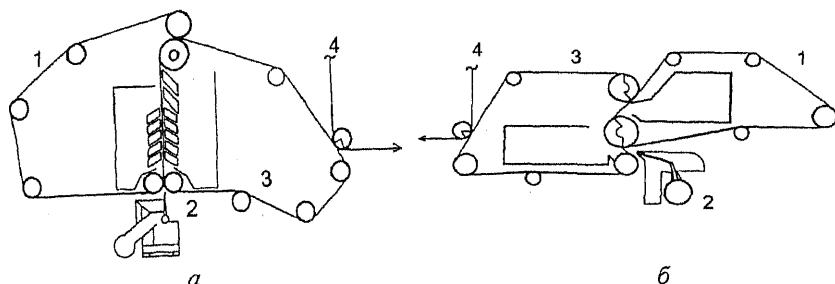


Рис. 2.15. Двухсеточные формующие устройства:

a - фирмы «Black Clawson»; б - фирмы Voith; в - фирмы Valmet; 1 - подкладочная сетка; 2 - напорный ящик; 3 - передающая (основная) сетка; 4 - съемное сукно

Бумаго-, картоноделательные и сушильные машины классифицируют по основному параметру – обрезной ширине полотна. Кроме того, вид и тип машины определяют их назначением по вырабатываемой продукции (табл. 2.36).

Таблица 2.36

Классификация бумаго- и картоноделательных машин

| Вид машины | Тип машины | Обозначение | Типоразмер по обрезной ширине полотна, мм |
|--------------------------|-------------|-------------|--|
| Для массовой продукции | Для бумаги | БМ | 1680; 2520; 4200; 6300; 6720; 8400; 10080; 10500 |
| | Для картона | КМ | 2100; 4200; 6300; 8400; 10500 |
| Для немассовой продукции | Для бумаги | БН | 1860; 2520; 4200; 6300 |
| | Для картона | КН | 1680; 2100; 4200 |

Обрезная ширина полотна бумаги определяется форматом рулонов массовой продукции – 420, 840 или 2100 мм. Формат рулона газетной бумаги – 1680 мм.

Основные параметры, характеризующие бумаго- или картоноделательную машину, – это ширина вырабатываемой бумаги (мм) и скорость (м/мин). Эти два параметра, а также масса 1 м² полотна определяют производительность машины (т/ч, т/сут, тыс. т/год).

Теоретическую часовую производительность Π_T бумаго- или картоноделательной машины можно рассчитывать по формуле, кг/ч,

$$\Pi_T = Bvq \cdot 60/1000 = 0,06Bvq,$$

где B – ширина полотна на накате, м; v – скорость машины на накате, м/мин; q – масса 1 м² вырабатываемой продукции, г/м².

Фактическую производительность нетто, можно определить по формуле, кг/сут,

$$\Pi_{\Phi} = 0,06Bvqk_1k_2k_3,$$

где k_1 – коэффициент загрузки работы машины в течение суток (число часов фактической работы, обычно 22,5...23); k_2 – коэффициент использования рабочего хода машины (учет холостых ходов, обычно 0,95...0,98); k_3 – коэффициент выхода нетто товарной продукции из брутто всей машинной продукции (учет оборотного брака, обычно 0,88...0,98).

Производительность БДМ колеблется в широких пределах – от 1 т/сут при производстве тончайшей конденсаторной бумаги до 925 т/сут при производстве книжно-журнальной бумаги.

Технологическая схема производства бумаги (картона) состоит из следующих процессов: приготовления бумажной массы, включающего операции по массному размолу волокон, проклейке, наполнению и крашению массы; аккумуляции бумажной массы; разбавления массы водой до необходимой концентрации; очистки от посторонних включений и узелков; изготовления бумаги (картона) на бумагоделательной (картоноделательной) машине, включающего отлив бумажного (картонного) листа, его прессование, сушку, отделку и намотку в рулон; отделки и переработки бумаги (картона), включающих суперкаландрирование, перемотку, резку и упаковку.

Блок-схема производства высококачественной бумаги представлена на рис. 2.16.

Для изготовления бумаги и картона применяют два типа бумагоделательных машин: плоскосеточные и круглосеточные. Первые используются для производства бумаги, вторые – картона. Основное отличие машин состоит в том, что в плоскосеточных машинах формирование бумажного по-

лотна осуществляется на движущейся горизонтальной сетке, а в круглосеточных — полотно формируется на вращающейся цилиндрической сетке.

Устройство бумагоделательной машины. Бумагоделательная машина состоит из сеточной, прессовой, сушильной и отделочной частей и привода. Кроме того, к ней относятся машинный бассейн для аккумуляции бумажной массы перед подачей на машину, оборудование для рафинирования, подмола и очистки массы, насосы для подачи воды и массы, вакуумные насосы, устройства для переработки брака, бассейны оборотной воды, приточно-вытяжная вентиляционная система, регулирующие и контрольно-измерительные приборы. Более детальное устройство основных частей плоскосеточной машины и их назначение рассмотрим на примере современной отечественной широкоформатной скоростной бумагоделательной машины Б-15 для производства газетной бумаги (рис. 2.17)

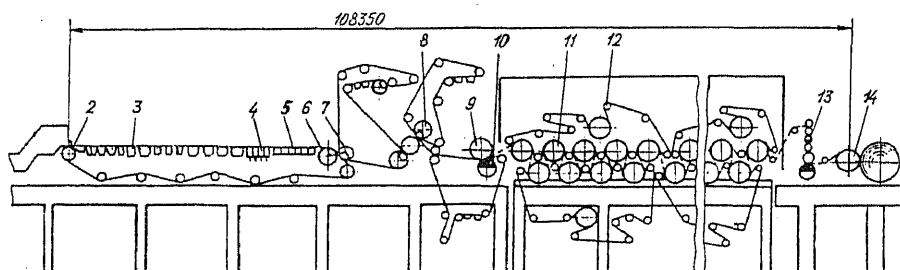


Рис. 2.17. Бумагоделательная машина Б-15:

- 1 — напорный ящик; 2 — грудной вал; 3 — гидропланка; 4 — мокрый отсасывающий ящик; 5 — отсасывающий ящик; 6 — отсасывающий гауч-вал; 7 — пересасывающее устройство; 8 — отсасывающий прессовый вал; 9 — гранитный вал; 10 — прессовый вал с регулируемым прогибом; 11 — сушильный цилиндр; 12 — сукноведущий вал; 13 — валы каландра с регулируемым прогибом; 14 — цилиндр наката

Сеточная часть предназначена для формования и обезвоживания бумажного полотна и включает напорный ящик и сеточный стол. Напорный ящик предназначен для равномерного и непрерывного напуска массы на сетку по всей ее ширине. Сейчас широко применяются закрытые напорные ящики, в которых требуемый напор массы создается давлением воздушной подушки. Бумажная масса на сетку выливается при помощи напускного устройства, обеспечивающего выход ее с одинаковой скоростью и в одинаковом количестве по всей ширине сетки, подачу массы спокойным потоком, без перекрещивания струй, завихрений и хлопьеобразования.

Сеточный стол представляет собой горизонтальную плоскость, образованную сеткой, натянутой между грудным валом и отсасывающим гауч-валом. Обратная (нижняя) ветвь сетки поддерживается сетководящими, сеткоправильными и сетконатяжными валиками. Натяжение сетки осуществляется сетконатяжными валиками, а сеткоправильные валики служат для предотвращения сползания сетки в стороны от продольной оси стола. В движение сетка приводится сеткоповоротным (сетководящим) валом или одновременно сеткоповоротным и гауч-валом.

Сетка является основным элементом сеточного стола. На ней происходит формование бумажного полотна из бумажной массы. При помощи сетки приводятся в движение грудной вал и все остальные валики сеточного стола. При выполнении технологических функций сетка подвергается интенсивному механическому и химическому воздействию, поэтому она должна обладать достаточной прочностью на разрыв, изгиб, истирание и быть кислотоустойчивой. Она должна иметь хорошую водопропускную способность и высокую плотность, чтобы по возможности меньше мелких волокон уходило с оборотной водой и менее заметной была маркировка бумаги (оттиск сетки на стороне полотна бумаги, соприкасающегося с сеткой при формовании).

В настоящее время применяют металлические сетки из фосфористой бронзы и синтетические из перлона, нейлона, лавсана, полипропилена и других синтетических полимеров. Для выработки бумаги из массы различного характера помола применяют сетки определенной плотности, под которой понимают частоту расположения нитей основы на 1 см ширины сетки. Число нитей определяет номер сетки. Для выработки бумаги из массы садкого помола применяют сетки № 24...28, а из массы жирного помола № 32...40. На быстроходных машинах металлические сетки работают 10...15, а на тихоходных 20...30 дней. Синтетические сетки легче, продолжительность работы их в 4–10 раз выше, они обладают лучшей фильтрующей способностью, меньше забиваются бумажной массой и меньше маркируют бумагу.

Под верхней ветвью сетки, по направлению ее хода последовательно от грудного до гауч-вала, расположены: формующая доска или ящик, гидрорепланки или регистровые валики, отсасывающие ящики. Основное назначение этих элементов – формование бумажного полотна за счет создания режима обезвоживания бумажной массы на сетке требуемой интенсивности, а также поддержание сетки от провисания между грудным и гауч-валом.

В современных быстроходных бумагоделательных машинах регистровые валики уступили место гидропланкам и мокрым отсасывающим ящикам. Это обеспечивает качественное формирование структуры полотна бумаги при более интенсивном процессе его обезвоживания.

Прессовая часть служит для дальнейшего механического обезвоживания полотна бумаги после сеточного стола. В большинстве бумагоделательных машин прессовая часть состоит из 2–3 двухвальных прессов. Машины, предназначенные для выработки бумаги из массы жирного помола, имеют 4–5 прессов. Обычный пресс имеет 2 вала: верхний, гранитный или стонитовый, и нижний, металлический, облицованный резиной. Интенсивность обезвоживания в прессе регулируется давлением между валами, создаваемым прижимом или вылегчиванием одного из валов (обычно верхнего). В каждом прессе имеется сукно, охватывающее один из валов. Сукно устанавливается и поддерживается в рабочем положении при помощи сукноведущих, сукнонатяжных, сукноразгонных и сукнопровальных валиков. Основное назначение сукон — предохранение структуры полотна бумаги от раздавливания во время прессования, впитывание влаги, транспортирование слабого сырого полотна в прессе и его передача в следующий пресс. При проходе пресса бумага одной стороной лежит на сукне и получает от него маркировку, а другой — соприкасается с верхним гладким валом. В результате чего одна сторона бумаги сглаживается, а другая нет. Для сглаживания ее поверхности часто устанавливают обратный пресс, в котором сторона бумаги, соприкасавшаяся в предыдущем прессе с сукном, контактирует с гладким валом пресса. Развитием прессовой части машин для интенсификации процесса прессования бумаги, вместо обычных прессов является установка отсасывающих и сдвоенных прессов. Каждый из этих прессов приводится в движение строго от индивидуального привода.

В рассматриваемой бумагоделательной машине прессовая часть состоит из сдвоенного отсасывающего и обычного прессов. Последний по отношению к первому является обратным. При скорости бумагоделательных машин свыше 450...500 м/мин для передачи бумаги с сеточной части в прессовую применяются вакуум-пересасывающие устройства. Отсасывающий вал вакуум-пересасывающего устройства и нижний отсасывающий вал сдвоенного пресса охвачены одним сукном. Для промывки прессовых сукон применяются сукномойки.

Сушильная часть служит для окончательного обезвоживания полотна бумаги испарением влаги. Сушильная часть состоит из сушиль-

ных цилиндров, расположенных в два яруса в шахматном порядке. Сушильный цилиндр – это полый стальной цилиндр диаметром 1500 или 1800 мм, изнутри обогреваемый паром. Поверхность цилиндров, как и прессовых валов, имеет высокую степень обработки – она отшлифована и отполирована. Цилиндры рассчитаны на рабочее давление 0,35 МПа. Число цилиндров зависит от вида вырабатываемой бумаги и скорости машины. Для выработки конденсаторной бумаги бумагоделательные машины имеют 5–6 цилиндров, а для выработки газетной и мешочной бумаги у быстроходных машин число цилиндров доходит до 50.–80. Сушильная часть обычно разделяется на 3–5 групп. Каждая группа включает определенное число бумагосушильных цилиндров, охватываемых сушильным сукном, сукноосушительных цилиндров и сукноведущие, сукнонатяжные и сукноправильные валики. Разделением сушильной части на группы достигаются возможность регулирования температуры поверхности цилиндров каждой группы и, следовательно, обеспечение необходимого режима сушки в зависимости от вида вырабатываемой бумаги. Индивидуальный привод каждой группы или двух групп цилиндров облегчает согласование скоростей соседних групп цилиндров для обеспечения безобрывности в сушильной части.

Сушильные сукна служат для плотного прижатия бумаги к поверхности цилиндров, впитывания удаляемой влаги и транспортировки бумажного полотна по сушильной части машины. В рассматриваемой бумагоделательной машине сушильная часть состоит из 50 сушильных цилиндров, разделенных на четыре группы. В бумагоделательных машинах большой производительности сушильная часть полностью закрыта колпаком, служащим для более эффективного использования системы приточно-вытяжной вентиляции. Назначение вентиляции: удалять пар, регенерировать тепло отходящей при сушке парогазовой смеси; уменьшать потери тепла; снижать расход пара на сушку бумаги до 20 %; повышать производительность сушильной части на 15...20 %; улучшать санитарные условия труда рабочих, обслуживающих бумагоделательную машину.

Отделочная часть состоит из машинного каландра и наката. Установленный между сушильной частью и накатом машинный каландр служит для повышения лоска, гладкости и плотности большинства видов бумаги. Каландр состоит из 5–8 горизонтально один над другим расположенных валов, приводящихся в движение от нижнего вала. Поверхность валов шлифуют и полируют. Линейное давление между валами регулируют механизмом прижима и подъема. В процессе работы от трения валы

сильно разогреваются, поэтому предусмотрена система охлаждения валов каландра. Иногда для поверхностной обработки бумаги и картона (проклейки, окраски, пропитки и др.) в процессе изготовления на бумагоделательной машине в сушильной части устанавливают клеильный пресс.

После машинного каландрирования бумага поступает на накат, где наматывается в рулон. В настоящее время почти на всех современных машинах применяют периферические накаты барабанного типа. Основной их частью является чугунный барабан диаметром 1200 мм, который вращается от привода бумагоделательной машины. Окружная скорость барабана равна скорости изготовления бумажного полотна. Намотка рулона бумаги осуществляется на тамбурный валик, который специальным устройством прижимается к барабану, обеспечивая равномерную и плотную намотку бумаги.

Привод бумагоделательной машины предназначен для привода в движение всех частей бумагоделательной машины. Он обеспечивает плавное изменение скорости отдельных частей в определенных пределах, строгое постоянство скорости приводимых частей при установившемся режиме работы машины. Пределы изменения регулирования скоростей зависят от вида вырабатываемой бумаги.

Получил распространение многодвигательный привод, основанный на принципе привода в движение отдельных частей и секций бумагоделательной машины от индивидуального электродвигателя. Скорость машины и ее секций поддерживается автоматически.

Бумаго- и картоноделательные машины размещаются на двух этажах. Основные узлы машины, где формируется, обезвоживается и наматывается полотно, размещаются на втором этаже, а вспомогательное оборудование технологических коммуникаций – на первом. На первом этаже устанавливается также оборудование для переработки мокрого (гауч-мешалка) и сухого (гидроразбиватель) брака, станция централизованной смазки и др.

2.2.3. Приготовление бумажной массы

Массный размол волокнистых полуфабрикатов. Размоллом называется процесс специальной механической обработки растительных волокон в присутствии воды, выполняемый в размалывающих машинах – мельницах. Размол является одним из важнейших процессов бумажного производства, позволяющих в широком интервале значений изменять многие свойства бумаги. Производится размол волокон в машинах непрерыв-

ного действия (в конических, цилиндрических и дисковых мельницах). Общим для размалывающих аппаратов является то, что работа их основана на принципе скрещивающихся ножей и трущихся поверхностей.

Проходя между ножами размалывающих машин, волокна подвергаются воздействию механических и гидродинамических сил, приводящему к протеканию сложных физико-химических и коллоидных процессов в структуре волокон. В результате происходит некоторое укорочение волокон (рубка), поверхностное расщепление и расчесывание в продольном направлении фибриллярной структуры клеточной стенки на фибриллы (поверхностное фибриллирование), набухание и гидратация волокон. Волокна становятся более мягкими, повышается их эластичность и пластичность.

В процессе фибриллирования ослабляются и разрушаются связи между отдельными фибриллами клеточной стенки волокон. На поверхности фибрилл образуется «начес» тонкого пухообразного материала, состоящего из целлюлозных молекул. В результате увеличивается удельная площадь поверхности волокон и число свободных гидроксильных групп, способствующих лучшему контакту и соединению отдельных волокон в бумажный лист. Увеличение удельной площади поверхности волокон и высвобождение гидроксильных групп повышает способность волокон удерживать воду.

В зависимости от режима размола можно получать бумажную массу различной степени помола: от низкой (садкая масса) до высокой (жирная масса). Для получения садкой массы размол ведут в режиме, обеспечивающем преимущественно рубку волокон с поверхностным фибриллированием. В процессе формования листа бумаги масса низкой степени помола (садкая) быстро оседает на сетке, легко обезвоживается и образует рыхлую и пористую структуру листа. Для высокой степени помола массы (жирная масса) характерно преобладание фибриллированных волокон с хорошо разработанной поверхностью, которые труднее обезвоживаются на сетке бумагоделательной машины и образуют плотную, сомкнутую и прочную структуру листа. Характер размола массы выбирают в зависимости от вида и качества вырабатываемой бумаги и картона.

Прочность бумаги характеризуется рядом показателей – сопротивлением разрыву, излому, продавливанию, надрыву и раздиранию, для каждого вида и сорта бумаги имеющим определенное значение, и в целом зависит от прочности волокон, их длины, прочности связи между волокнами и структуры бумажного листа.

Абсолютные значения прочности на разрыв различных видов растительных волокон не уступают прочности железа, чугуна и стали. Так, волокна хлопка выдерживают усилие до 412 МПа, льна – до 745, хвойной сульфатной целлюлозы – до 520. Абсолютная прочность на разрыв чугуна составляет 314 МПа, железа – до 392 МПа, различных видов стали от 490 до 1961 МПа. Почему же лист бумаги, изготовленный из растительных волокон, по прочности значительно уступает прочности металлов и почему прочность листа бумаги намного ниже прочности тех волокон, из которых он изготовлен?

Лист бумаги при испытании разрывается по наиболее слабому месту. Этим слабым местом в большинстве случаев являются не сами волокна, а связи между ними. При разрыве листа по обе стороны в месте разрыва наблюдается преимущественное вытаскивание волокон из толщи листа, что указывает на разрыв связи между ними. И только часть волокон рвется в поперечном направлении.

Согласно выдвинутым теориям, силы, связывающие волокна в листе бумаги, имеют физико-химическую и электростатическую природу и возникают между свободными поверхностными гидроксильными группами целлюлозных волокон при их взаимном сближении. Значительную роль играют также силы трения. Механизм образования сил связи, объединяющих волокна в бумажный лист, сложен. Предпочтительнее выглядит теория водородной связи: в период формирования структуры бумажного листа в процессе обезвоживания волокнистой суспензии происходит сближение и уплотнение волокон между собой. При определенной сухости бумажного листа вначале возникает менее прочная связь между волокнами через водяные мостики, которая определяет прочность бумажного листа в мокром состоянии и обеспечивает возможность передачи мокрого полотна из секционной части машины в прессовую. Затем в процессе прессования по мере дальнейшего обезвоживания и сближения волокон наряду с водяными мостиками возникают мостиковые связи через атомы водорода - водородные связи, завершение образования которых происходит в процессе сушки при сближении волокон на расстояние $0,255...0,275$ нм. Водородная связь достаточно прочная, она является основной силой сцепления волокон между собой в бумажном и картонном листе.

Исходя из вышеизложенной теории, легко объяснить влияние степени помола на прочность бумаги. Чем выше степень помола, тем больше образуется на поверхности волокон свободных гидроксильных групп и тем прочнее связь между волокнами и наоборот. Однако следует иметь в виду, что, по-

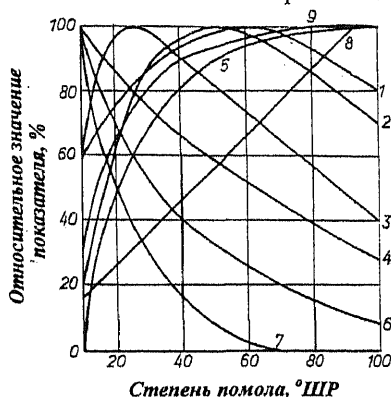
вышая степень помола, мы снижаем толщину волокон (разрушаем их структуру) и тем самым снижаем прочность самих волокон. Поэтому повышения прочности бумаги увеличением степени помола можно достигать только до определенной границы, далее которой будет превалировать снижение прочности бумаги за счет потери прочности и укорочения самих волокон.

Влияние длины волокон на прочность бумаги также связано с водородными силами. С одной стороны, чем длиннее волокна, при прочих равных условиях, тем больше водородных связей будет участвовать в сцеплении волокон между собой и тем прочнее будет бумага. С другой, слишком длинноволокнистая масса вызывает хлопьеобразование и ухудшение некоторых печатных свойств. Поэтому для каждого вида бумаги выбирается определенный режим размола, обеспечивающий необходимую длину и фибриллирование волокон.

Кроме водородных сил связи, в бумаге существуют чисто механические силы, обусловленные переплетением волокон и их шероховатостью. Чем плотнее структура, чем лучше прилегают волокна друг к другу, тем более прочным является бумажный лист. Изменение основных свойств бумаги в зависимости от степени помола массы показано на рис. 2.18.

Рис. 2.18. Изменение основных свойств бумаги в зависимости от степени помола:

1 – разрывной длины; 2 – сопротивления излому; 3 – сопротивления раздиранию; 4 – средней длины волокон; 5 – силы связи между волокнами; 6 – впитывающей способности; 7 – воздухопроницаемости; 8 – деформации при намокании; 9 – плотности



Основными факторами, влияющими на качество помола целлюлозы, являются: продолжительность размола, давление между ножами мельниц, концентрация массы, тип размалывающей гарнитуры, окружная скорость ротора или барабана, температура массы при размоле. К управляемым факторам относятся продолжительность, давление, концентрация и температура массы.

Для размола волокнистых полуфабрикатов на предприятиях, вырабатывающих массовые виды бумаги и имеющих большую производительность, применяются дисковые мельницы. Массный размол проводится в однодисковых и сдвоенных мельницах с закрытой камерой, которые обеспечивают производительность до 650 т/сут.

Широкое применение дисковых мельниц обусловлено быстрым развитием производства волокнистых полуфабрикатов высокого выхода. Они вытесняют другие виды размалывающего оборудования (конические мельницы, роллы) благодаря следующим преимуществам: возможности размола при высокой концентрации массы (до 40 %); более низкому удельному расходу энергии; большой единичной мощности и производительности, компактности, простоте конструкции; более широкой области применения (размол целлюлозы, полуфабрикатов высокого выхода, древесной щепы, отходов сортирования древесно-массного и целлюлозного производств); возможности получения более однородной по структуре массы.

До недавнего времени основным размалывающим оборудованием при непрерывном процессе размола волокнистых полуфабрикатов были конические мельницы. В последнее время интерес к ним значительно уменьшился. Практически во всех новых мощных технологических потоках устанавливаются только дисковые мельницы. Однако конические мельницы еще широко используются на действующих предприятиях и находят применение в потоках небольшой производительности (2...30 т/сут).

Основные рабочие элементы мельницы — статор (корпус) и ротор — выполнены в виде конусов. Внутреннюю поверхность статора и внешнюю поверхность ротора образуют сменные ножевые рубашки. Зазор между ножами статора и ротора регулируется перемещением (присадкой или вылегчиванием) ротора вдоль его оси при помощи присадочного механизма. При работе мельницы движение массы осуществляется в направлении от малого диаметра ротора к большему. Производительность мельницы по воздушно-сыхому волокну 4...16 т/сут, частота вращения ротора 1000 мин^{-1} , площадь поверхности соприкосновения гарнитуры ротора и статора $0,40 \text{ м}^2$.

Проклейка. Назначение проклейки — придание бумаге или картону ограниченных впитывающих свойств по отношению к воде, чернилам, типографской краске и другим жидкостям и улучшение многих других физико-механических свойств. При неограниченном впитывании (у неклееной бумаги), например чернил, они будут впитываться в толщу листа бумаги, расходиться и проходить на его обратную сторону. Полное отсутствие впитывающих свойств будет вызывать стекание чернил с поверхности бу-

маги. Первое и второе явления делают бумагу непригодной для письма и печати. Поэтому процесс проклейки призван обеспечивать для каждого конкретного вида бумаги и картона свою строго определенную впитывающую способность, которая оценивается степенью проклейки.

Различают поверхностную проклейку и проклейку в массе. Поверхностную проклейку осуществляют нанесением крахмального или животного клея на поверхность готовой бумаги. Применяется она для производства некоторых специальных высокосортных видов бумаги — документной, чертежной, картографической и др. Подавляющее большинство видов бумаги и картона проклеивается введением проклеивающих веществ в бумажную массу перед отливом бумажного листа, т. е. проклеивается в массе. Для проклейки в массе применяют гидрофобные (водоотталкивающие) вещества, а процесс проклейки все чаще называют гидрофобизацией бумаги или картона. Основным гидрофобизирующим веществом является канифоль, выделяемая из смолы хвойных древесных пород. Канифольная, или смоляная, проклейка бумаги была изобретена в 1807 г. Иллигом.

Для гидрофобизации бумаги и картона имеется большой выбор гидрофобных веществ, среди которых наиболее широкое применение нашли: различные виды канифоли (живичная, экстракционная и талловая, а также их модификации — алловая модифицированная ТМ и экстракционная модифицированная осветленная ЭМО); укрепленные клеи на основе перечисленных канифолей; нефтеполимерные смолы (НПС); парафин; талловый пек; нефтяные остатки и др.

Все виды канифоли представляют собой твердые хрупкие вещества от светло-желтого до темно-коричневого цвета с температурой размягчения 60...80°C, нерастворимые в воде. С химической точки зрения канифоль представляет собой смесь изомерных смоляных органических кислот состава $C_{19}H_{29}COOH$, основным компонентом которой является абиетиновая кислота.

Канифольный клей получают в клееварочных котлах (варка клея) обработкой канифоли водными растворами щелочей: едкого натра или кальцинированной соды при температуре 95...105 °С.

При варке происходит нейтрализация (омыление) кислот канифоли щелочью с образованием растворимого в воде смолянокислого натрия: $C_{19}H_{29}COOH + NaOH \rightarrow C_{19}H_{29}COONa + H_2O$. В зависимости от количества щелочи, взятой на омыление канифоли, можно получить бурый или белый клей. Для приготовления бурого клея берут такое количество щелочи, чтобы можно было полностью централизовать канифольные кислоты. Сва-

ренный клей легко разводится водой с образованием коллоидного раствора бурого цвета. Концентрацию клея в растворе доводят до 20...40 г/л и применяют для проклейки. Если для варки клея взять щелочи меньше, чем необходимо на омыление всех кислот, то часть канифоли остается в свободном виде (свободная смола). При разведении в воде такого клея получается дисперсия белого цвета, получившая название белый клей. Содержание свободной смолы в белом клее может достигать 20...40 %. При более высоком содержании свободной смолы клеи относятся к высокосмоляным и для стабилизации требуют добавки химических диспергаторов. Белый клей разводят водой до концентрации 18...20 г/л и применяют для проклейки.

В настоящее время в России для проклейки бумаги готовят в основном бурый и белый клей с содержанием свободной смолы до 20 % на основе обычных и модифицированных канифолей ТМ и ЭМО. Для проклейки картона также широко используются низшие сорта канифоли и талловый пек. Проклейку древесноволокнистых плит осуществляют нефтяными остатками и парафином. Широкое распространение получили композиционные клеи, представляющие собой смесь двух или нескольких гидрофобизирующих веществ, например канифольно-парафиновый клей на основе ЭМО-и ТМ-канифолей с содержанием парафина от 5 до 20 %. Такой клей успешно используется в течение ряда лет на многих предприятиях. Наряду с сокращением расхода клея на проклейку композиционные клеи обеспечивают улучшение некоторых печатных свойств бумаги (снижение деформации в поперечном направлении и др.).

На многие предприятия проклеивающие вещества поступают в виде готового клея — клея-пасты (это сваренный клей, но еще не разведенный водой). После разбавления водой до требуемой концентрации он готов к применению. Это исключает необходимость иметь на предприятии клееварочное отделение, и, что важнее, клей всегда получается стабильным и высококачественным.

Готовый к применению канифольный клей представляет собой коллоидный раствор — раствор частиц клея микроскопических размеров (от 0,3 до 2,5 мкм), равномерно распределенных в объеме воды.

В настоящее время широкое распространение получает проклейка бумаги и картона в нейтральной и слабощелочной среде (нейтральная проклейка). Этот вид проклейки осуществляется при рН бумажной массы от 6,8 до 8,5. Объясняется это возможностью существенного улучшения процессов формирования бумаги в данном интервале рН по сравнению с проклейкой в кислой среде. К достоинствам нейтральной проклейки относят-

ся: возможность использования CaCO_3 в качестве наполнителя; повышение прочности бумаги; снижение расходов клея и коагулянта (квасцов, сульфата алюминия); повышение долговечности бумаги; снижение коррозии оборудования; улучшение экономических и экологических показателей производства.

Основные химические средства для нейтральной проклейки представлены на рис. 2.19.

| Канифоль | Синтетические полимеры | Реактивно-способные химикаты | Удерживающие химикаты |
|---|---|-----------------------------------|---|
| Канифольная эмульсия (катионная) Канифольная эмульсия с полиоксихлоридом алюминия Канифольная эмульсия с квасцами Бинарная смесь канифольной эмульсии с квасцами (Премикс) | Катионные полимерные клеи Анионные полимерные клеи | Алкилктендимер Алкилсукциновый | Крахмалы Катионы полиакриламида Полиоксенхлорид (ПОХ) Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) Смолы Катионные Бинарные системы микрочастиц |

Рис. 2.19. Основные химикаты для нейтральной проклейки

Основными поставщиками химикатов для нейтральной проклейки для российских предприятий являются: «Геркофинн» и «Райсио» (Финляндия), «Акзо Нобель» (Швеция), «БАСФ» (Германия). Широкое применение находят химикаты, производимые на совместных предприятиях: канифольная дисперсия (сакоцелл) – ЗАО «Ново-Кемира», катионный ПАА (праестол) – АКД ОАО «Химпром».

Механизм придания гидрофобных свойств бумаге и картону канифольным клеем очень сложен и в упрощенном виде представляется следующим образом: канифольный клей вводится в волокнистую суспензию бумажной массы и масса хорошо перемешивается для равномерного распределения частичек клея между волокнами; следующим этапом является осаждение и закрепление частичек смолы на волокнах, что выполняется при помощи коагулянтов – сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, глинозема или

квасцов. Осаждение и закрепление частиц происходит при pH равном 4,5...5, создаваемом добавлением коагулянта. Процесс проклейки завершается в сушильной части бумагоделательной машины. При сушке из осажденных частичек смоляного клея удаляется вода, они спекаются и приобретают водоотталкивающие свойства. В готовом листе бумаги эти частички и являются теми гидрофобными преградами, которые ограничивают проникновение воды в толщу листа и ее растекание по поверхности; чем больше таких гидрофобных преград содержится на целлюлозных волокнах, тем выше проклейка бумаги, и наоборот.

Расход проклеивающих материалов зависит от требуемой степени проклейки. При выработке сильноклееных видов бумаги расход канифоли составляет от 1,5 до 3,5 %, слабоклееных – от 0,5 до 1 % массы волокна. Расход сульфата алюминия обычно принимают в 2–2,5 раза больше расхода канифоли.

Контроль качества проклейки бумаги осуществляют по показателю степени проклейки, который определяют многими методами. В России наиболее распространен штриховой метод, заключающийся в нанесении на бумагу стандартными чернилами с помощью рейсфедера линий различной толщины, мм: 0,25; 0,5; 0,75; ...; 2,0. За степень проклейки принимается наиболее широкая линия после высыхания чернил, при которой чернила не расплылись и не прошли на обратную сторону.

Степень проклейки бумаги нормируется ГОСТом. Например, писчая бумага № 1, тетрадная № 1 и № 2 должны иметь проклейку – не менее 0,25 мм.

Наполнение. Под наполнением бумаги понимают введение в композицию бумаги минеральных веществ-наполнителей для улучшения ее качества и экономических показателей. Введением наполнителей в композицию бумаги достигаются следующие цели: снижается себестоимость производства бумаги, так как стоимость наполнителя ниже стоимости волокон, часть которых заменяется наполнителем, повышается белизна бумаги, поскольку почти все наполнители имеют более высокую степень белизны, чем волокна; существенно увеличивается гладкость поверхности бумаги за счет заполнения частичками наполнителя пор и неровностей между волокнами на шероховатой поверхности листа; уменьшается непрозрачность бумаги, что дает возможность писать и печатать с обеих сторон листа; улучшается равномерность просвета; увеличивается мягкость и пластичность – бумага меньше «шумит» при перелистывании; снижается плотность, пористость и, следовательно, впитываемость типографских красок и т. п.

О содержании наполнителя в бумаге судят по показателю зольности бумаги, который определяют по массе прокаленного остатка после сжигания навески бумаги и выражают в % к массе бумаги. Зольность бумаге придает в основном наполнитель, так как естественная зольность волокон менее 1 %.

По зольности бумагу делят на четыре группы:

бумага с естественной зольностью – фильтровальная, электроизоляционная, основа для фибры и пергамента, жиронепроницаемая; наполнители не вводятся;

бумага малозольная (с зольностью до 5 %) – газетная, мундштучная, обойная и др.; в этих видах бумаги важно сохранить механическую прочность, поэтому повышение содержания наполнителей, существенно снижающих механические показатели бумаги, нецелесообразно;

бумага средней зольности – писчая с зольностью до 6...8 %, некоторые виды бумаги для печати с зольностью до 15 %; в эти виды бумаги наполнитель вводится в ограниченных количествах;

бумага высокозольная (зольность свыше 15 %) – это типографская, для глубокой печати и др.; для этих бумаг важно иметь хорошие печатные свойства и высокую непрозрачность, поэтому наполнитель в них вводится в больших количествах.

Общим недостатком введения наполнителей является заметное снижение механической прочности и степени проклейки бумаги. Кроме того, с увеличением содержания наполнителей в большей степени обнаруживается пылимость бумаги – явление отшелушения от поверхности бумаги мелких волокон, частиц наполнителя, проклеивающих веществ, что резко ухудшает качество печати: бумажная пыль прилипает к печатной форме, забивает набор и клише.

Для наполнения бумаги чаще всего применяют каолин, реже тальк, мел, гипс, диоксид титана. Каолин, или белая глина, это силикат алюминия белого цвета (белизна 77..87 %). В бумажную массу каолин вводят в виде водной суспензии, которую готовят разведением каолина водой в специальных мешалках. Каолиновую суспензию очищают от легких примесей во вращающихся ситовых барабанах и других очистных устройствах. Готовую каолиновую суспензию при концентрации 150...200 г/л хранят в бассейнах при постоянном перемешивании. Расход каолина составляет от 60 до 475 кг на 1 т бумаги. Тальк – это минерал пластинчаточешуйчатого строения, благодаря чему хорошо удерживается в бумаге. Он придает бумаге гладкость и мягкость, меньше снижает прочность бумаги и

степень проклейки. Тальк как наполнитель применяется в значительно меньших количествах, чем каолин. Гипс, мел, диоксид титана и другие наполнители применяют только при выработке некоторых видов бумаги специального назначения.

Введение суспензии наполнителя в размолотую бумажную массу производится непрерывно при помощи дозаторов. При наполнении бумаги большое значение приобретает вопрос об удержании в ней наполнителей. Как по экономическим, так и по технологическим соображениям желательно всегда обеспечивать максимальную удерживаемость наполнителей в бумаге. Дело в том, что в процессе обезвоживания и формования бумажного полотна значительная часть вводимых минеральных частиц вымывается и удаляется с водой. Эта часть обычно составляет 40...50 % массы введенного наполнителя.

Механизм удержания наполнителей в бумаге очень сложен и включает в себя механические и коллоидно-химические процессы. На удержание наполнителей влияют многие факторы. Так, в бумаге, изготовленной из массы жирного помола, удержание наполнителей выше, чем в бумаге из массы садкого помола. На удержание наполнителей большое влияние оказывает рН волокнистой суспензии, которая регулируется добавлением коагулянтов клея. Оптимальным считается рН около 5. Удержание наполнителя во многом зависит от степени использования оборотной воды на бумажной фабрике. Чем полнее используется оборотная вода, тем выше удержание наполнителя и меньше его промой.

В производстве клееной бумаги большое влияние на удержание наполнителей и степень проклейки бумаги оказывает последовательность введения в бумажную массу наполнителя, проклеивающего вещества и сернокислого алюминия. Наибольшее удержание наполнителя обнаруживается в случае введения его первым, а наилучшие результаты проклейки оказываются в той бумаге, где наполнитель был введен последним. Поэтому при выработке высокозольных бумаг рекомендуется перечисленные компоненты вводить в последовательности: наполнитель — клей — сернокислый алюминий, а при выработке сильноклееных бумаг: клей — сернокислый алюминий — наполнитель.

Для повышения удержания наполнителей в бумажную массу непосредственно перед бумагоделательной машиной вводят вещества, вызывающие хлопьеобразование: животный клей, активированный силикат, полиэтиленимин (ПЭИ) и полиакриламид (ПАА). Наиболее часто применяют ПЭИ и ПАА, представляющие собой синтетические полимеры — длинные

макромолекулы, связывающие частички наполнителя между собой в агрегаты (флокулы). Кроме того, эти полимеры повышают удержание мелких волокон, улучшают структуру листа бумаги и повышают его механическую прочность. Применение специальных добавок позволяет повышать содержание наполнителей до 70...85 %.

Крашение и подцветка. С целью придания бумаге приятных эстетических свойств многие ее виды производят цветными, например афишную, обложечную, писчую цветную, бумагу для спичечных коробков, конвертную, салфеточную, упаковочные виды и др. Различают крашение бумаги и подцветку. В процессе крашения бумаге придается необходимый цвет, а при подцветке – определенный цветовой оттенок, для чего в бумажную массу перед изготовлением бумаги вводят соответствующие красители. Крашение бумаги является сложным процессом, так как окраске подвергается бумажная масса, в большинстве случаев состоящая из нескольких разнохарактерных волокнистых, наполняющих и проклеивающих частиц, которые имеют различную восприимчивость к одному и тому же красителю; поэтому для получения качественно окрашенной бумаги очень важно правильно подобрать краситель.

В бумажной промышленности нашли применение в основном красители органического происхождения: основные, кислотные, прямые, а также некоторые минеральные пигменты. Применяемые красители имеют много различных цветов и оттенков и обладают высокой красящей способностью.

Крашение и подцветка отличаются количеством задаваемого красителя. Расход красителей для подцветки белой бумаги составляет 20...80 г/т, а для выработки цветной бумаги – от 0,2 до 25 кг/т. В бумажную массу красители вводят непрерывно при помощи дозаторов.

2. 2.4. Основные технологические процессы изготовления бумаги, их назначение и характеристика

Технологический процесс изготовления бумаги (картона) включает следующие основные операции: аккумулярование бумажной массы; разбавление ее водой до необходимой концентрации и очистку от посторонних включений и узелков; напуск массы на сетку; формование бумажного полотна на сетке машины; прессование влажного листа и удаление избытка воды: сушку; машинную отделку и намотку бумаги (картона) в рулон. В технологическом потоке производства бумаги бумагоделательная маши-

на – самостоятельный агрегат, основные узлы которого установлены строго последовательно вдоль монтажной оси.

Аккумуляирование. Приготовление бумажной массы проводят в размольно-подготовительном отделе. Потоки волокнистых, наполняющих, проклеивающих, окрашивающих и других материалов, составляющих композицию данного вида будущей бумаги, направляются в дозатор или составитель композиции, где они непрерывно и строго дозируются в заданном соотношении, а затем поступают в мешальный бассейн. В этом бассейне масса тщательно перемешивается и аккумуляруется (накапливается). При выпуске бумажной массы в мешальный бассейн подается также канифольный клей. Сульфат алюминия в этот бассейн обычно не подается. Он прибавляется в машинном бассейне в уже хорошо перемешанную с клеем массу. Назначение аккумуляирования бумажной массы – непрерывно поддерживать однородность и стабильность ее качества и обеспечить бесперебойную работу машины в течение некоторого времени. Концентрация массы в бассейне 2,5...3,5 %.

Из мешального бассейна бумажная масса подается в машинный бассейн с циркуляционным устройством. В современных системах непрерывной подготовки бумажной массы при использовании автоматически действующей контрольно-измерительной и регулирующей аппаратуры вместимость мешального и машинного бассейнов принимается из расчета работы машины в течение 30... 40 мин.

Рафинирование. Рафинирование бумажной массы производится перед ее подачей на машину в аппаратах непрерывного действия – конических и дисковых мельницах. В процессе рафинирования бумажной массы производят выравнивание степени помола массы, устранение пучков волокон и некоторый подмол массы. Для этого мельницы устанавливают после машинного бассейна непосредственно перед бумагоделательной машиной.

При выработке технических бумаг (конденсаторной, папиросной, бумаги-основы для копирований и др.) массу подвергают домальванию и рафинированию на двух или трех конических мельницах, устанавливаемых последовательно. В мельницах степень помола массы возрастает от 0,5 до 2,5...3 °ШР.

Подача массы на бумагоделательную машину. По выходе из машинных бассейнов масса при концентрации 2,5...3,5 % дозируется и направляется на бумагоделательную машину. Перед поступлением на машину она разбавляется оборотной водой, очищается от посторонних загрязнений, а также от узелков и комочков. Для поддержания постоянной массы

1 м² вырабатываемой бумаги необходимо, чтобы в единицу времени на сетку машины поступало одно и то же количество массы, при этом скорость машины должна быть постоянной. Скорость машины изменяют при переходе на выработку другого вида бумаги.

На современных бумагоделательных машинах массу 1 м² вырабатываемой бумаги поддерживают постоянной автоматическими регуляторами. На бумагоделательную машину массу подают с помощью насоса и ящика постоянного напора. Масса, поступающая на бумагоделательную машину, разбавляется водой в смесительном насосе. Разбавление необходимо, во-первых, для последующей очистки массы, так как из густой массы трудно удалять загрязнения, и, во-вторых, для лучшего формования бумаги на сетке бумагоделательной машины.

Система подготовки и подачи массы на машину обеспечивает постоянство композиции, концентрации массы, степени помола, не допускает осаждения волокон, выделения проклеивающих и наполняющих веществ, а также контролирует расход бумажной массы, поступающей на машину, предварительно прошедшей тщательную очистку и деаэрацию. В качестве очистного оборудования широко применяются конические вихревые очистители и узлоловители закрытого типа.

Формирование бумажного листа на сетке бумагоделательной машины. Бумажная масса, разбавленная до необходимой концентрации и очищенная от посторонних включений, поступает в напорный ящик бумагоделательной машины. Необходимая степень разбавления массы для отлива бумаги на сетке бумагоделательной машины зависит от массы 1 м² бумаги, рода волокна и степени помола массы. Обычно для ускорения процесса формования бумажного полотна концентрацию бумажной массы, поступающей на сетку, повышают с увеличением массы 1 м² бумаги. При отливе тонкой бумаги требуется более сильное разбавление массы, при этом волокна дольше задерживаются в водном слое на сетке во взвешенном состоянии и тем самым условия формования бумажного полотна улучшаются. Такие же условия формования полотна создаются и при выработке высокопрочных видов бумаги. Так, для получения высокопрочной мешочной бумаги массой 1 м² 70 и 80 г концентрация массы в напорном ящике должна быть 0,15...0,3 %.

На процесс обезвоживания массы существенное влияние оказывает степень ее помола. Масса с более высокой степенью помола (жирная) труднее отдает воду на сетке машины, поэтому в этом случае бумагу вырабатывают при меньшем разбавлении массы. Понижение разбавления при

отливе бумаги из жирной массы не ухудшает формования листа, так как волокна легче и лучше диспергируются и медленнее оседают на сетку. Например, при выработке тонкой туалетной бумаги массой 1 м^2 8...12 г из массы очень садкого помола ее разбавляют до 0,1 %, тогда как при выработке конденсаторной бумаги массой 1 м^2 8...12 г из массы очень жирного помола ее концентрация обычно составляет 0,25...0,28 %.

Напуск массы на сетку. Эта операция осуществляется при помощи напускного устройства – напорного ящика. Для нормальной работы машин при скорости 450...500 м/мин требуется напор массы в напорном ящике 2,5...3 м, при скорости 600 м/мин – около 4,2 м и т. д. Напускное устройство обеспечивает напуск бумажной массы на бесконечную сетку, движущуюся в направлении от грудного к гауч-валу, с одинаковой скоростью и в одинаковом количестве по всей ширине сетки. Напуск массы осуществляется почти параллельно сетке без всплесков. Скорость напуска массы на сетку должна быть на 5...10 % ниже скорости сетки. Если скорость массы значительно отстает от скорости сетки, то увеличивается продольная ориентация волокон (ориентация в машинном направлении) и прочность бумаги в продольном направлении. Если же скорость напуска массы выше скорости сетки, то образуются наплывы массы, которые ухудшают качество бумаги. Равномерность напуска массы на сетку является одним из важных факторов получения бумаги с равномерным просветом, по которому судят о качестве процесса формования бумажного листа. Чем равномернее просвет, тем качественнее отлив бумаги.

Формование бумажного листа (отлив). Формование, или отлив, бумажного листа представляет собой процесс объединения волокон в листовую форму с созданием определенной объемной капиллярно-пористой структуры. Этот процесс осуществляется на сеточной части бумагоделательной машины постепенным и последовательным удалением воды из бумажной массы (обезвоживанием). Режим обезвоживания, начинаемый в начале сеточного стола и заканчиваемый сушкой бумаги в сушильной части на всех этапах технологического процесса оказывает существенное влияние на качество бумаги и производительность машины.

На быстросходных машинах обезвоживание бумажной массы в начале сеточного стола протекает настолько интенсивно, что ухудшается качество бумаги: увеличиваются промой волокна, проклеивающих, наполняющих и красящих веществ. Поэтому обезвоживание замедляют установкой формирующей доски шириной 400...800 мм и желобчатых валиков вместо обычных регистровых валиков в начале сеточного стола. Замедление обез-

воживания способствует лучшей беспорядочной ориентации волокон в слое водно-волокнуистой суспензии на сетке и обуславливает получение бумаги с лучшим просветом и равномерностью свойств в машинном и поперечном направлениях.

Далее слой суспензии, транспортируемый бесконечной сеткой, последовательно проходит над регистровыми валиками или гидропланками, где постепенно обезвоживается под действием слабого вакуума, создаваемого этими обезвоживающими элементами и напором массы на сетке. По мере удаления воды слой суспензии сгущается, образуется определенная структура бумажного полотна в виде слоя волокнуистой массы на сетке концентрацией 2...4 %. Обезвоживание такого слоя с помощью вакуума, создаваемого регистровыми валиками или гидропланами, затрудняется. Поэтому дальнейшее обезвоживание проводят с помощью отсасывающих ящиков, в которых создается вакуум с помощью вакуум-насосов, причем от первого к последнему ящику вакуум повышается. Разрежение в ящиках устанавливают в зависимости от вида вырабатываемой бумаги, оно находится в пределах 2...3 кПа. После отсасывающих ящиков сухость бумажного полотна составляет 8...10 %. Затем полотно бумаги обезвоживается в конце сеточного стола на гауч-вале под действием вакуума в отсасывающей камере, а иногда и давления прижимного вала, устанавливаемого над гауч-валом. Вакуум в камере гауч-вала может составлять от 20 до 80 кПа.

В зависимости от вида вырабатываемой продукции сухость бумажного полотна после сеточной части равна 18...22 %. Сформованное бумажное полотно с указанной сухостью имеет определенную структуру и прочность, называемую прочностью в мокром состоянии. Этой прочности достаточно, чтобы полотно можно было передать в прессовую часть машины для дальнейшего обезвоживания. Обезвоживание механическим отжимом воды в прессах после достижения сухости 18...22 % более эффективно, чем обезвоживание повышением вакуума. В то же время чем больший вакуум создается в отсасывающих ящиках и гауч-вале, тем больше высасывается мелкого волокна, проклеивающих, наполняющих и других веществ со стороны бумажного полотна, прилегающей к сетке. Это и является причиной усиления разносторонности бумаги.

Прессование. После сеточной части бумажное полотно поступает в прессовую, состоящую обычно из нескольких прессов, на которых оно последовательно обезвоживается до сухости 30...42 %. Для интенсификации обезвоживания полотна в прессовой части применяют прессы с желобчатыми валами и повышенным линейным давлением между ними. Важно

значение для обезвоживания полотна имеют надлежащий подбор сукон и их кондиционирование. Бумажное полотно, сформованное в сеточной части, автоматически вакуум-пересасывающим устройством передается на сукно прессовой части. Современные конструкции комбинированных многовальных прессов обеспечивают прохождение бумаги без свободных участков (участков, где полотно бумаги не поддерживается сукном), что позволяет осуществить безобрывную проводку бумаги в прессовой части.

Прессовать бумажное полотно нужно при постепенно возрастающем линейном давлении от 176 до 784 Н/см. Это обеспечит сохранение его структуры. Например, при выработке газетной бумаги давление на первом прессе 343...441 Н/см, на втором 441...490 Н/см и на третьем 490...539 Н/см. При повышении скорости машины длительность прессования сокращается и степень обезвоживания бумажного полотна уменьшается.

Во время прессования бумажное полотно не только обезвоживается, но и уплотняется. При этом увеличиваются площадь контакта и силы сцепления между волокнами. Кроме того, изменяется ряд свойств бумаги: растет плотность, снижается пористость, воздухопроницаемость, впитывающая способность, увеличивается механическая прочность на разрыв, излом и продавливание, повышается прозрачность и т. д.

Прессовая часть бумагоделательной машины должна работать с максимальной нагрузкой, так как повышение на 1 % сухости бумажного полотна после прессов снижает расход пара на 5 % и позволяет уменьшать число сушильных цилиндров в сушильной части машины на 4...5 %. Кроме того, обезвоживание бумажного полотна в сушильной части в 10–12 раз дороже, чем в прессовой, и в 60–70 раз дороже, чем обезвоживание на сетке.

Сеточную и прессовую части машины называют «мокрой» частью. Из общего количества воды, удаляемой из бумажного полотна на машине, на сеточную часть приходится 94...96 %, на прессовую 3...4 %. Дальнейшее обезвоживание (сушка) бумажного полотна происходит в сушильной части машины.

Сушка. В сушильной части бумагоделательной машины бумажное полотно обезвоживается до конечной сухости 92...95 %. В процессе сушки удаляется 1,5...2,5 л воды на 1 кг бумаги, что примерно в 50–100 раз меньше, чем на сеточной и прессовой частях машины. При сушке одновременно происходит дальнейшее уплотнение и сближение волокон. В результате повышается механическая прочность и гладкость бумаги. От режима сушки зависят плотность, впитывающая способность, воздухопрони-

цаемость, прозрачность, усадка, влагопрочность, степень проклейки и окраска бумаги.

Бумажное полотно, проходя по сушильным цилиндрам, поочередно соприкасается с нижними и верхними цилиндрами то одной, то другой своей поверхностью. Для лучшего контакта между цилиндрами и бумагой и облегчения заправки применяют сушильные сукна (сетки), охватывающие сушильные цилиндры примерно на 180° .

Сушка бумаги на сушильном цилиндре состоит из двух фаз: на нагретой поверхности цилиндра под сукном и на участке свободного хода, т. е. когда бумажное полотно переходит с одного цилиндра на другой. В первой фазе, под сукном, испаряется основное количество влаги: на тихоходных машинах до $80\text{...}85\%$, на быстроходных до $60\text{...}75\%$ всей влаги, испаряемой в сушильной части машины. Во второй фазе на участках свободного хода влага испаряется с обеих сторон бумаги за счет тепла, поглощенного бумагой в первой фазе сушки. При этом бумага в зависимости от скорости машины претерпевает понижение температуры на $4\text{...}15^\circ\text{C}$. При падении температуры снижается скорость сушки, особенно на тихоходных машинах, так как на них падение температуры полотна бумаги больше, чем на быстроходных. С повышением скорости машины количество испаряемой воды на участке свободного хода бумаги увеличивается. С уменьшением количества воды в бумажном полотне интенсивность сушки на свободном участке понижается.

Температуру сушильных цилиндров повышают постепенно, что способствует улучшению качества бумаги и завершению процесса проклейки. В конце сушильной части температуру поверхности цилиндров снижают, так как высокая температура при небольшой влажности бумаги действует на волокна разрушающе. При выработке некоторых видов бумаги из 100% -ной сульфатной целлюлозы, например мешочной, температуру последних цилиндров не снижают. Температурный режим сушки устанавливают в зависимости от вида вырабатываемой бумаги. Для выработки большинства видов температура сушильных цилиндров составляет $100\text{...}115^\circ\text{C}$, а для некоторых видов $80\text{...}100^\circ\text{C}$. Повышение температуры сушильных цилиндров ускоряет процесс сушки. Следовательно, сушку нужно вести при максимально допустимой температуре, при которой не ухудшается качество бумаги.

Для интенсификации сушки в сушильной части применяют закрытые колпаки скоростной сушки с сопловым обдувом бумажного полотна горячим воздухом. Значительный эффект, особенно на скоростных машинах,

наблюдается от применения синтетических сеток (вместо сукон). Благодаря открытой структуре сеток интенсифицируется процесс парообразования с поверхности бумажного полотна, облегчается вентиляция сушильной части и существенно увеличивается срок службы одежды. Для бумаг с ярко выраженной пористой структурой (санитарно-бытовых видов бумаги, фильтровальных картонов и др.) эффективной оказалась сушка прососом воздуха сквозь полотно, осуществляемая на специальных перфорированных цилиндрах.

Сухость бумажного полотна после сушильной части составляет 92...95 %, температура 70...90°С. Для обеспечения высококачественного каландрирования и хорошей намотки полотна в конце сушильной части устанавливают холодильные цилиндры, охлаждаемая на которых бумажное полотно впитывает влагу и увлажняется на 1...2 %.

Отделка. После сушки бумажное полотно с целью уплотнения и повышения гладкости проходит через машинный каландр, состоящий из расположенных друг над другом 2...8 валов. Полотно, огибая поочередно валы каландра, проходит между ними при возрастающем давлении. Современные машинные каландры снабжаются механизмами прижима, подъема и вылегчивания валов. Нижний вал и один из промежуточных выполняют с регулируемым прогибом, что позволяет применять высокие давления в захватах валов при сохранении равномерности давления по ширине полотна. Пройдя каландр, бумажное полотно непрерывно наматывается на тамбурные валы в рулон диаметром до 2500 мм. Перезаправка с одного тамбурного вала на другой осуществляется при помощи специальных механизмов и устройств.

После бумагоделательной машины бумага поступает на продольно-резательный станок и далее к упаковочной машине. Для получения более высоких показателей плотности, гладкости и лоска большинство видов бумаги для печати, писчей и технической пропускают через суперкаландр.

2.3. ПРОИЗВОДСТВО КАРТОНА

2.3.1. Подготовка массы

Сырьем для производства картона служат те же полуфабрикаты, что и для изготовления бумаги. В производстве картона более широко используют полуцеллюлозу, целлюлозу, сучковую целлюлозу, разные виды древесной массы, отходы тряпья, соломенную массу, шерстяное тряпье и от-

ходы от переработки хлопка. Кроме растительных волокон, применяют асбест и обрезки кож при изготовлении кожкартона. Показатели, характеризующие разные виды картона, так же как и бумаги, достигаются разными композицией и режимом обработки на каждой стадии изготовления картона. Волокнистые полуфабрикаты размалывают в конических и дисковых мельницах, которые по конструкции не отличаются от применяемых в бумажном производстве.

Картон, как и бумагу, подвергают проклейке канифольным и животным клеем, крахмалом, казеином, жидким стеклом. Некоторые виды картона не предъявляют высоких требований к белизне, качеству поверхности. Благодаря этому предоставляется возможность применять для проклейки картона проклеивающие вещества темного цвета – битум, каучук, асфальт, монтавоск, пековый клей и др. Водостойкие картоны – обувной, прокладочный, автомобильный и др. – пропитывают в массе каучуковыми, битумными и другими эмульсиями.

При проклейке многослойных картонов клей и глинозем вводят в отдельные ванны с массой для каждого слоя. В качестве наполняющих веществ используют каолин, тальк; красящими веществами служат органические красители.

Некоторые виды картона выпускаются с поверхностным покрытием, т. е. подвергаются мелованию, покрытию полиэтиленом, латексом и др. Для этой цели употребляют водные суспензии наполнителей, закрепляемые на поверхности картона клеевыми веществами – казеиновым клеем, крахмалом и т. д. После нанесения покровного слоя картон подсушивают, каландрируют, он приобретает ровную и гладкую поверхность. По способу изготовления картоны разделяют на однослойные и многослойные, листовые и ролевые.

2.3.2. Изготовление картона на картоноделательных машинах

Изготовление многослойного листового картона. Для выработки многослойного листового картона применяют одно- и двухцилиндровые поточные и плоскосеточные машины. На рис. 2.20 показана автоматизированная поточная линия производства электроизоляционного листового картона. Масса концентрацией 0,4...0,8 %, подготовленная для отлива, поступает в напорный ящик открытого типа, откуда напускается на движущуюся сетку. На сеточном столе происходит отлив и формование элементарного слоя картона массой 45...60 г/м². Сухость слоя картона после сеточного стола (отсасывающего вала) составляет 13...18 %.

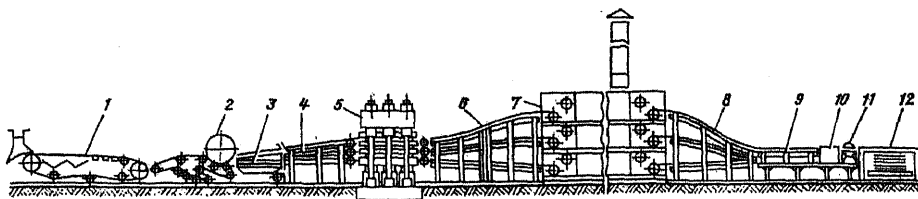


Рис. 2.20. Поточная линия производства листового картона:

1 – сеточный стол; 2 – форматный вал; 3 – роликовый транспортер; 4 – загрузочный роликовый транспортер; 5 – гидравлический пресс; 6, 8, 9 – транспортеры; 7 – тоннельная сушилка; 10 – дисковый станок; 11 – увлажнительный станок; 12 – киповкладчик

Элементарный слой с отсасывающего вала сжатым воздухом передается на прессовое сукно форматного вала, на который он наматывается до определенной толщины. Форматный вал расположен на двух обрешиненных прессовых валах диаметром 600 мм. Один из них укреплен на неподвижной, а второй на подвижной опорах с пневматическим устройством для изменения и регулировки давления при отжиме картона. Форматный вал имеет автоматический нож и механизм регулировки заданной толщины картона, приводимый в движение сжатым воздухом.

По достижении нужной толщины картон автоматически срезается с форматного вала ножом, выдвигающимся через щель из тела форматного вала. Кромка разрезанного картона отдувается сжатым воздухом через вторую щель в форматном вале, и лист картона падает на приемный роликовый транспортер. Скорость движения транспортера в момент приема срезанного листа совпадает с линейной скоростью форматного вала, а затем снижается до 20 м/мин. Толщина сошедшего с форматного вала картона задается в зависимости от плотности готового картона после каландрирования. Сухость картона после форматного вала составляет 23...27 %.

С приемного роликового транспортера листы картона поступают в трехъярусный загрузочный роликовый транспортер, а затем в гидравлический пресс. Картон прессуется в трехъярусном прессе при давлении 2...5 МПа между плитами при температуре 80...90 °С. Сухость картона после пресса 55...60 %.

Листы картона загружают в пресс транспортером из бронзовых сеток. Этими же сетками после прессования листы картона выгружаются на транспортер. Такой же сеткой обтянута верхняя плита пресса. Таким

образом, лист картона при прессовании зажат между двумя сетками. Это способствует удалению воды, улучшает поверхность картона и предохраняет плиты от загрязнения. Все процессы прессования автоматизированы.

После прессования листы картона из пресса выводятся подвижными сетками на трехъярусный транспортер, который подает их в тоннельную сушилку с калориферным обогревом и прижимными сетками. По длине сушилка разделена на 13 зон; в каждой поддерживается различная температура воздуха. В конце сушилки расположена охлаждающая камера, оборудованная увлажнительной установкой. Режим сушки зависит от вида картона и его толщины.

По окончании сушки листы картона влажностью 4...8 % подаются транспортерами на дисковый станок для обрезки профильных кромок. Обрезанные кромки картона дробятся на кусочки длиной 5...10 мм и пневмотранспортером подаются в циклон, а затем в гидроразбиватель для брака.

После сушки картон содержит 4...8 % влаги, а для его отделки требуется влажность 10...14 %. Поэтому картон увлажняют на специальных станках, затем кипюкладчиком укладывают на металлический поддон, установленный на рольганге, в стопы высотой до 3 м и оставляют для отлежки в течение 1–5 суток в помещении с относительной влажностью воздуха не ниже 75...80 %. Во время отлежки влажность по толщине листа выравнивается, повышается пластичность картона, и он легче каландрируется. По окончании отлежки картон поступает на каландр. Каландрированием достигается уплотнение и повышение лоска картона, а также выравнивание его толщины. Для каландрирования листового картона обычно применяют двухвалынные сатирированные и фрикционные каландры.

Фрикционный каландр состоит из двух металлических валов, он отличается от обычного тем, что верхний вал является приводным, а нижний приводится от верхнего через шестеренчатую передачу с опережением на 18...20 %. Благодаря разности скоростей валов создается сильное трение между поверхностями листа и валами, за счет чего картон приобретает необходимый лоск.

Линейное давление при каландрировании очень высоко и может изменяться в пределах от 1960 до 14700 Н/см и более, в зависимости от вида вырабатываемого картона. Для повышения эффективности отделки валы каландра обогреваются паром. Скорость движения валов 50...115 м/мин. После отделки картон сортируется; затем его упаковывают в деревянные щитки или ящики.

Изготовление ролевого картона. Для изготовления ролевого картона применяют многоцилиндровые, плоскосеточные и комбинированные картоноделательные машины, имеющие мокрую, сушильную и отделочную части.

Многоцилиндровые картоноделательные машины применяют для изготовления многослойного картона массой от 200 до 1200 г/м². Машины имеют до восьми сеточных цилиндров. На них можно получать ролевый картон столько слоев, сколько установлено сеточных цилиндров.

Многослойный ролевый картон состоит из нескольких элементарных слоев; он значительно прочнее, чем картон такой же толщины, изготовленный отливом одного слоя на плоскосеточной машине. Кроме того, элементарные слои картона можно получать из разных волокнистых материалов. Например, наружные слои, от которых зависит внешний вид картона, изготавливают из лучшего волокнистого материала, чем внутренние слои. Это позволяет экономить дорогостоящее волокно – целлюлозу. Поэтому массовые виды картона – переплетный, коробочный и другие изготавливают на многоцилиндровых картоноделательных машинах. Схема круглосеточной картоноделательной машины К-06А, изготавливающей переплетный, коробочный и другие виды картона, представлена на рис. 2.21.

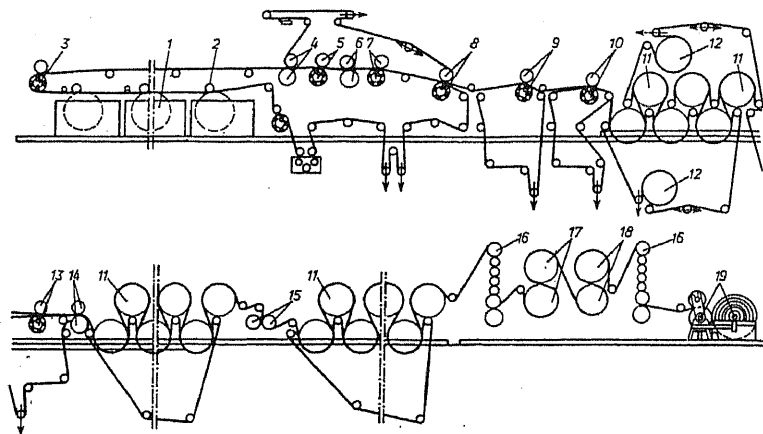


Рис 2.21. Картоноделательная круглосеточная машина К-06А:

1 – ванна с цилиндрами; 2 – прижимный валик; 3 - поворотный вал; 4, 6 – предварительные обычные прессы; 5, 7 – предварительные отсасывающие цилиндры; 8 – отсасывающий гауч-вал; 9, 10, 13 – первый, второй и третий отсасывающие прессы основной прессовой части; 11 – картоносушильные цилиндры; 12 – сукносушильные цилиндры; 14 – сглаживающий пресс; 15 – клеильный пресс; 16 – каландр; 17 – досушивающие картоносушильные цилиндры; 18 – холодильные цилиндры; 19 – периферический (барабанный) накат

Сеточная часть машины состоит из восьми ванн с сеточными цилиндрами диаметром по 1500 мм. Предварительная прессовая часть состоит из двух обычных, двух отсасывающих прессов и отсасывающего гауч-пресса. Основная прессовая часть включает три отсасывающих пресса и сглаживающий пресс. Между вторым и третьим отсасывающими прессами расположены шесть картоносушильных и два сукносушильных цилиндра. Основная сушильная часть имеет закрытый колпак. Между каландрами установлены два картоносушильных и два холодильных цилиндра. Между 36-м и 37-м цилиндрами установлен клейный пресс для проклейки картона с поверхности. Машина оснащена двумя 8-вальными каландрами и накатом барабанного типа. Заправка полотна картона в прессовой части пневматическая, в сушильной части – автоматическая.

Формование многослойного картона осуществляется с помощью вакуум-формирующих цилиндрических сеток (рис. 2.22). Основным элементом формирующего устройства является цилиндрическая сетка 2, вращающаяся в ванне 1. Масса в ванну подается через напорный ящик 8, избыток массы через переливное устройство 3 возвращается в машинный бассейн. При вращении цилиндрической сетки под действием вакуума и напора массы на поверхности сетки образуется элементарный слой массы 5, а вода фильтруется внутрь барабана и через карманы 6 отводится в бассейн оборотной воды. На современных машинах элементарный слой картона формируется под небольшим вакуумом. Для этого внутри сеточного цилиндра вентилятором создается вакуум 392...588 Па, способствующий получению элементарного слоя равномерной толщины и позволяющий повышать скорость машины. Сформированный элементарный слой массы отжимается съемным валиком 7 и, прилипая к бесконечному съемному сукну 4, транспортируется им к следующему формирующему устройству, где на первый слой наслаивается второй элементарный слой массы и так далее на всех восьми формирующих устройствах.

Сформированное сырое 8-слойное картонное полотно съемным сукном подается в предварительную прессовую часть, где подвергается осторожному уплотнению и обезвоживанию с постепенным повышением давления от пресса к прессу. Таким образом, полотно готовится к повышенному давлению на основных прессах. Сухость полотна после предварительного прессования колеблется от 25 до 30 %. После предварительных прессов полотно поступает на основную прессовую часть машины, где

происходит дальнейшее уплотнение и обезвоживание до сухости 35...40 %. Устройство этой части картоноделательной машины аналогично устройству прессовой части бумагоделательной машины. Далее полотно картона поступает на сушку. Сушка ролевого картона производится контактным способом на сушильных цилиндрах, которые расположены в два ряда в шахматном порядке. Имеются также картоноделательные машины, в которых сушильные цилиндры расположены в три ряда. Давление пара в сушильных цилиндрах поддерживается в пределах 0,25...0,5 МПа. Для повышения качества отделки картон поступает на первый 8-вальный каландр, оборудованный мокрыми шаберами, при помощи которых можно производить поверхностную окраску или увлажнение картона. Затем картон подается на досушивающие цилиндры и на второй каландр для окончательной отделки.

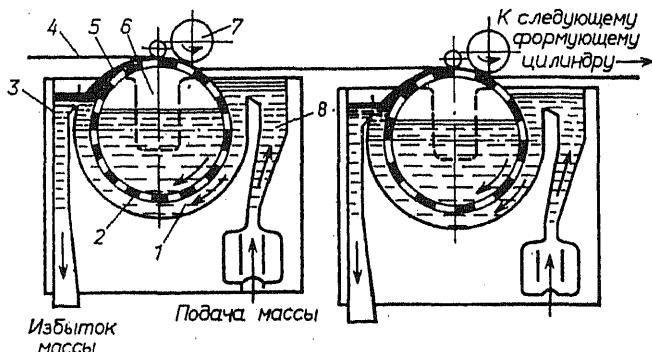


Рис. 2.22. Схема формирования слоя картона с помощью вакуумформирующих цилиндрических сеток

Плоскосеточные картоноделательные машины применяют для выработки тарного и кровельного картона, а также некоторых видов бумаги из сульфатной целлюлозы — мешочной, кулечной и упаковочной. Эти машины имеют более высокую скорость (до 760 м/мин) и производительность (800...900 т/сут тарного картона), чем многоцилиндровые картоноделательные машины. Сеточная часть на некоторых плоскосеточных картоноделательных машинах оборудована двумя напорными ящиками. Второй ящик предназначен для дополнительного налива массы на сетку (покровного слоя).

На этих машинах изготавливают 2-слойный тарный картон. Основа такого картона делается из целлюлозы высокого выхода, а наружный слой – из целлюлозы нормального выхода. Нанесение покровного слоя из более прочного волокнистого материала значительно повышает механические показатели и печатные свойства и улучшает внешний вид картона. Установка второго напорного ящика позволяет вырабатывать на более производительных длинносеточных машинах картон с облагороженной поверхностью, который ранее изготавливали на менее производительных многоцилиндровых машинах. По конструкции плоскосеточная машина аналогична бумагоделательной машине.

В России изготавливаются плоскосеточные картоноделательные машины К-07 и К-10 для выработки плоских слоев гофрированного картона, а также машины К-15 и К-09 для выработки картона и бумаги для гофрирования. Производительность их соответственно 500; 850; 320 и 500 т в сутки; рабочая скорость 200...400; 280...485; 200...400 и 300...400 м/мин; скорость привода для всех этих машин одинакова – в пределах 200...485 м/мин.

Глава 3. ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕСОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Лесохимическая промышленность России ориентирована на получение более 100 различных видов и разновидностей продукции, используемой в бумажной, электротехнической, металлургической, горнорудной, лакокрасочной, медицинской, резинотехнической, текстильной, кожевенной, пищевой, парфюмерной и многих других отраслях.

К лесохимическим принято относить следующие методы переработки биомассы дерева: экстрактивные, направленные на извлечение из древесины, коры, хвои и других частей дерева, органических веществ, растворимых в различных растворителях; канифольно-скипидарные, связанные с извлечением из растущего дерева, обычно сосны, живицы и ее переработкой; термические, в том числе пиролиз, углежжение, смолокурение, дегтекурение, газификация; энергохимическая переработка.

Сырьем для лесохимической промышленности является древесина лиственных пород, древесные отходы, сосновые пни, специально просмоленная древесина сосны, кора, живица, древесная зелень, сульфатное мыло – побочный продукт сульфатно-целлюлозных предприятий.

3.1. ТЕРМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА (ПИРОЛИЗ) ДРЕВЕСИНЫ

Пиролиз древесины – процесс термодеструкции высокомолекулярных компонентов древесины с образованием низкомолекулярных продуктов, сопровождающийся вторичными реакциями конденсации, рекомбинации и т. п. реакциями усложнения молекул с образованием нелетучего остатка под воздействием тепла в среде, практически не содержащей кислорода.

Процесс пиролиза древесины можно разделить на четыре стадии:

1. Стадия сушки древесины, заканчивающаяся примерно при 150 °С. На этой стадии из древесины удаляется содержащаяся в ней влага, химический состав древесины почти не изменяется и летучих продуктов практически не образуется.

2. Начальная стадия распада древесины, протекающая при температуре от 150 до 270...275 °С. В этот период начинается разложение менее

термостойких компонентов древесины с выделением реакционной воды, углекислоты, оксида углерода, уксусной кислоты и некоторых других продуктов, изменяется химический и элементный состав.

Обе стадии эндотермичны и идут лишь при подводе теплоты.

3. Стадия собственно пиролиза – бурного распада древесины с выделением тепла (экзотермический процесс) и образованием основной массы продуктов разложения. Начинается при 270...275 °С и заканчивается примерно при 400 °С.

4. Стадия прокаливания угля (не считая охлаждения угля), заканчивающаяся в зависимости от типа аппарата и способа пиролиза при температуре 450...600 °С. При этом выделяется небольшой объем жидких продуктов и значительный – газов. Осуществляется также за счет подвода теплоты извне.

3.1.1. Характеристика основных товарных продуктов пиролиза

В результате пиролиза древесины образуются следующие первичные продукты: нелетучий остаток – древесный уголь и парогазовая смесь, которая после охлаждения в конденсационной системе делится на водный конденсат, называемый жижкой, и неконденсируемые в этих условиях газы.

Неконденсируемые газы. Газы пиролиза древесины содержат диоксид и оксид углерода, метан, непредельные углеводороды и водород. Состав газов, выделяющихся в ходе пиролиза, сильно меняется. В начальный период выделяются газы с преимущественным содержанием диоксида (до 75 %) и оксида углерода. По мере повышения температуры содержание диоксида углерода падает и увеличивается содержание горючих компонентов – вначале оксида углерода, а затем метана, непредельных углеводородов и водорода; теплота сгорания газа повышается. Неконденсируемые газы используются исключительно в виде дополнительного топлива для сушки и пиролиза древесины.

Жидкие продукты. В настоящее время значение жидких продуктов резко уменьшилось, однако на некоторые из них спрос сохранился. Более того, помимо традиционных продуктов (уксусной кислоты, продуктов переработки пирогенных смол), выпускается ряд новых: бутиролактол (смесь масляной и молочной кислот с их этиловым эфиром) для дубления кожи; диацетил (диметилглиоксаль, 2,3-бутадион) как вкусовая добавка к маргарину и маслу; циклотен (корилон, 3-метил-2-циклопентен-2-ол-1-он) для ароматизации карамели; мальтол (палатон, пралинол, 3-окси-2-метил-γ-пирон) для придания пищевым продуктам вкуса и запаха лесной земляники.

Технологически жидкие продукты выделяют из парогазов пиролиза путем их охлаждения или абсорбции. В зависимости от температуры кипения (конденсации) в составе жидких продуктов имеются компоненты, выкипающие при температуре свыше 300 и ниже 40 °С. В процессе выделения из парогазов и конденсации отдельные компоненты вступают в реакции взаимодействия между собой с образованием более высокомолекулярных соединений. Так, при разгонке смолы, образовавшейся при пиролизе, около половины ее остается в нелетучем пеке, чему способствуют реакции полимеризации и конденсации, продолжающиеся при нагреве в процессах разгонки в присутствии уксусной кислоты, а значит, низких значений рН.

Жидкий конденсат, выделенный из парогазов, при хранении разделяется на три слоя: верхний – всплывные масла (менее 1 % от а. с. д.), средний – надсмольная вода, нижний – отстойная смола. Выход и состав масел, надсмольной воды и отстойной смолы зависит от породы древесины и режима пиролиза. В некоторых случаях масла при пиролизе не образуются.

Компонентный состав водорастворимых продуктов пиролиза (надсмольная вода) включает около 180 наименований. Все их можно разделить на летучие ($t_{\text{кип}} < 100$ °С), летучие с паром (образующиеся нераздельнокипящие гомо- и гетероазетропные смеси), нелетучие (растворимая смола, $t_{\text{кип}} > 100$ °С). По групповому составу к летучим продуктам относятся: спирты (метанол), альдегиды (формальдегид, ацетальдегид и др.), кетоны (ацетон, метилэтилкетон и др.), простые эфиры (диметиловый эфир), сложные эфиры (метилацетат, метилформиат и др.). Летучие с паром органические вещества обычно имеют температуру кипения выше 100 °С, но отгоняются из надсмольной воды в результате образования азеотропов с температурой кипения 100 °С и ниже. К ним относятся карбоновые кислоты (уксусная, муравьиная, пропионовая, масляная, валериановая и их изомеры), спирты (аллиловый, кротилловый, фуриловый и др.), альдегиды (фурфурол и др.), некоторые фенолы.

Групповой состав компонентов растворимой смолы (нелетучие продукты надсмольной воды) также достаточно сложен и не до конца изучен. Все компоненты растворимой смолы можно разделить на 2 группы: растворимые в органических растворителях (в диэтиловом эфире) и нерастворимые. К последним следует отнести продукты неполной химической деструкции углеводного комплекса древесины, а именно: оксикислоты и лактоны. Эфирорастворимые компоненты принято подразделять на нейтральные вещества (не взаимодействующие со щелочами), фенолы (вступающие в реакции с сильными щелочами – NaOH, KOH и т.д.) и карбоновые кисло-

ты (вступающие в реакции нуклеативного обмена со всеми щелочными реагентами).

Отстойная смола в отличие от растворимой практически не содержит веществ, нерастворимых в эфире. Групповой состав отстойной смолы аналогичен групповому составу эфирорастворимых веществ растворимой смолы (нейтральные, фенолы, карбоновые кислоты) при условии, что она, как правило, имеет более высокую молекулярную массу, а фенольные гидроксилы замещены на метоксильные группы.

Древесный уголь. Это твердый продукт пиролиза древесины – хрупкое, пористое вещество блестящего черного цвета с синеватым отливом в изломе, сохранившее в известной мере микро- (клеточные пустоты, поры) и макроструктуру (годовые кольца, сердцевинные лучи) исходной древесины.

Органическая масса угля состоит из углерода, кислорода и водорода, массовая доля которых в угле зависит от конечной температуры пиролиза. При повышении температуры пиролиза доля углерода возрастает, а кислорода и водорода падает. В угле содержится до 3 % минеральных примесей, главным образом оксидов и карбонатов калия, натрия, кальция; для него характерным является низкое содержание фосфора и серы.

Древесный уголь – высокопористое тело, общий объем пор достигает 75 % объема угля. Подавляющим видом пор являются макропоры (поры с эффективным радиусом более 100 нм), объем переходных пор и микропор (пор с эффективным радиусом менее 1,5 нм) невелик.

В связи с развитой пористостью истинная плотность угля (без пор) и кажущаяся (с порами) сильно различаются. Так, истинная плотность промышленных углей равна 1350... 1450 кг/м³, а кажущаяся в несколько раз ниже и зависит от породы древесины (например, для угля из березы равна примерно 350 кг/м³).

Химическая структура угля изучена слабо. Можно лишь сказать, что упомянутые выше изменения в элементном составе при повышении температуры пиролиза ведут к накоплению в угле углерода с sp^2 - и sp -гибридизацией, т. е. с двойными и тройными связями, и конденсированных ароматических структур. Несмотря на это древесный уголь относится к труднографитируемым материалам. Угли, полученные при 400...500 °С, рентгеноаморфны.

Древесный уголь – диэлектрик, удельное сопротивление угля, полученного при температуре пиролиза 400 °С, составляет около 10⁹ Ом/м. При

повышении температуры пиролиза, по мере обогащения угля углеродом, электрическая проводимость увеличивается, сопротивление уменьшается.

Древесный уголь обладает парамагнитными свойствами, т. е. способностью будучи помещенным в магнитное поле поглощать электромагнитное излучение. Парамагнетизм обусловлен наличием в угле свободных радикалов, стабилизированных в твердой полимерной матрице угля, и парамагнитными свойствами полисопряженных систем, природа которых недостаточно изучена. Парамагнетизм — важное физическое свойство угля, так как наличием свободных радикалов и их реакциями определяется высокая реакционная способность древесного угля к низкотемпературному взаимодействию с кислородом и склонность к самовозгоранию. Концентрация парамагнитных центров в угле, полученном при 450 °С, составляет около $4 \cdot 10^{19}$ спин/г, или, другими словами, один парамагнитный центр приходится примерно на 1200 углеродных атомов.

3.1.2. Технологическая схема пиролиза древесины

На рис. 3.1 приведена принципиальная схема производства на заводе пиролиза древесины. Количество получающихся продуктов по материальному балансу дается округленно. Масса 1 скл. м³ высушенных дров твердых лиственных пород при относительной влажности 20 % принята равной 450 кг, т. е. абсолютно сухой древесины в 1 скл. м³ содержится 360 кг. После пиролиза в реторте при обычной температуре 400...450 °С из этих дров получают 250 кг суммарного конденсата с содержанием кислот 22,5 кг (кислотность 9 %). Конденсация паров и охлаждение газов происходит в конденсаторе. Выход суммарного конденсата складывается из гигроскопической воды в количестве 90 кг и 160 кг дистиллята (44 % от а. с. д.), в который входит реакционная вода, кислоты и другие жидкие продукты пиролиза древесины. Выход угля из дров лиственных пород получается обычно в пределах 90...125 кг/скл. м³ (25...35 % от а.с.д.). При этом товарного угля получается обычно 80... 110 кг/скл. м³. Выход неконденсируемых газов составляет 20... 25 % от а. с. д., или 70...90 кг/скл. м³. Принимают 90 кг/скл. м³. Выход газов по объему колеблется обычно в пределах 60 м³/скл. м³ дров. Жижку отстаивают в отстойнике. При отстаивании жижки плотностью 1,025 ... 1,035 г/см³ из нее выделяется слой отстойной смолы плотностью 1,05 ... 1,07 г/см³, не растворимой в воде.

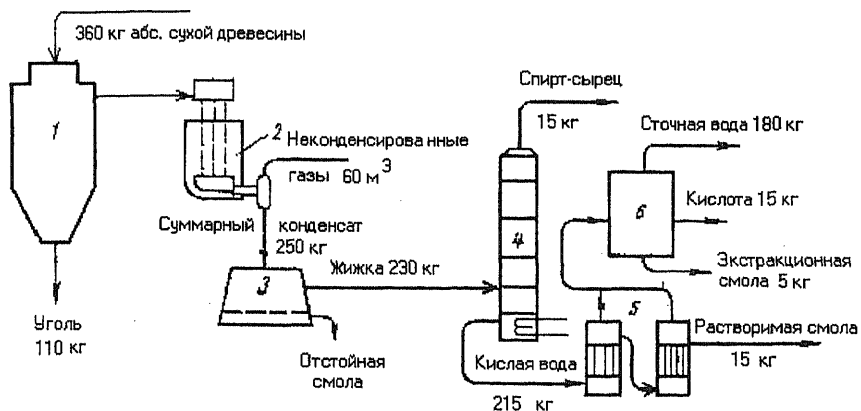


Рис. 3.1. Общая схема пиролиза древесины:

- 1 – реторта; 2 – конденсатор; 3 – отстойник; 4 – ректификационная колонна;
5 – испарители; 6 – узел выделения кислоты

Выход отстойной смолы может сильно колебаться в зависимости от условий пиролиза и обычно составляет 4...6 % от а. с. д. или 6...8 % от жижки в ретортах с внешним обогревом или до 30 кг/скл. м³ в вертикальных циркуляционных ретортах. В балансе выход отстойной смолы принят 20 кг/скл. м³. Если от отстоявшейся жижки отогнать в колонне спиртовую фракцию и в испарителях кислую воду, то в остатке получится растворимая (кубовая) смола в количестве 3...6 % от а. с. д., или 10 ... 20 кг/скл. м³. В балансе принято 15 кг/скл. м³. Большой выход отмечен в реторте с внутренним циркуляционным нагревом, в которой перерабатывают более сухие дрова, а выход смолы резко увеличивается при уменьшении влажности сырья и ускорении выноса парогазов из реторты.

Из колонны отгоняется спирт-сырец в количестве 6...7 % от жижки, или около 15 кг/скл. м³, из которого товарных продуктов получают 7...8 кг/скл. м³ (из жижки от реторт с внешним обогревом). В циркуляционных ретортах этот выход не превышает 2...3 кг/скл. м³. Обесспиртованную кислую воду в количестве 215 кг экстрагируют или подвергают азеотропному обезвоживанию в аппаратах с целью выделения уксусной кислоты, в товарном виде ее получают около 15 кг/скл. м³. Если первоначальное содержание кислоты принять равным 22,5 кг/скл. м³, коэффициент ее выхода будет $15:22,5 = 0,67$. В результате разрушения, например муравьиной кислоты, потерь с отбросной водой, спиртом и большого количества кисло-

ты, остающейся в смоле, теряется $22,5 - 15 = 7,5$ кг/скл. м³. В процессе переработки кислой воды получается еще 5...6 кг экстракционной смолы.

3.1.3. Характеристика сырья и его подготовка к пиролизу

Сырьем для термической переработки чаще всего является специально заготавливаемая технологическая древесина, которая доставляется на лесной склад предприятия (рис. 3.2). Для устройства склада выбирается ровная, сухая площадка возможно ближе к заводу, но с соблюдением расстояний, требующихся по нормам противопожарной безопасности.

Древесина поступает на заводы железнодорожным и автомобильным транспортом в виде долготья и коротья по ГОСТ 24260-80 «Сырье древесное для пиролиза и углежжения». Сырье разделяется на отрезки, длина которых в зависимости от принятой технологии бывает 1 м или 230...330 мм (чурка или тюлька). Для разделки древесины на чурку используются многопильные станки – слешеры.

Железнодорожные пути для подвозки древесины со склада сырья ширококолейные (ширина колеи 1524 мм), лишь на отдельных заводах сооружены узкоколейные пути (ширина колеи 750 мм).

Склад сырья должен быть хорошо освещен и благоустроен. Древесина на складе хранится в кучах высотой до 14 м и объемом до 50 тыс. м³. Ширина прямоугольных куч или диаметр круглых куч не более 50 м.

Древесину укладывают в кучи и подают в производство консольно-козловыми кранами. Для разборки куч используют также экскаваторы с грейферами. Во время закладки и разборки куч должны строго соблюдаться специальные требования безопасности.

Древесина всегда содержит влагу. По влажности она подразделяется на три группы: воздушно-сухая (W до 25 %, W_0 до 20 %), полусухая ($W = 26...50$ %, $W_0 = 21...30$ %), сырая (с более высоким содержанием влаги).

Воздушно-сухое состояние древесины достигается обычно при ее естественной сушке на складе. Круглые сортименты, особенно березовые, в коре, сохнут медленнее, чем в окоренном виде. Расколка кругляка ускоряет сушку. Коротье, уложенное в кучи высотой 9...14 м, высыхает за год с 40...45 %-ной относительной влажности до воздушно-сухого состояния. Древесина березы и особенно осины в старшем возрасте часто поражена гнилью, а при неправильном хранении ее на складе процессы гниения ускоряются. Это приводит к уменьшению массы древесины в единице объема и снижению выхода продуктов пиролиза, кроме того, уголь получается мелкий и непрочный, склонный к самовоспламенению.

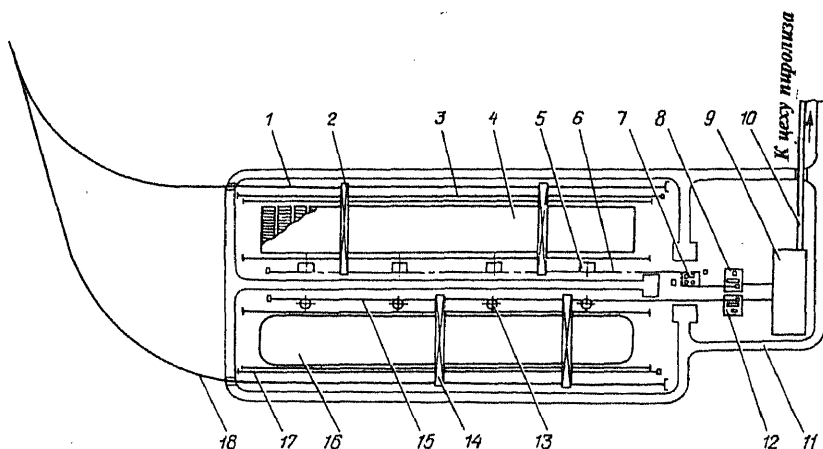


Рис. 3.2. Схема склада сырья:

1, 18 – подъездные железнодорожные пути; 2, 14 – краны консольно-козловые грейферные; 3, 17 – кабельные лотки; 4 – штабеля длинномерной древесины; 5 – разобщик бревен; 6 – бревнотаска; 7 – слешер для долготя; 8, 12 – узлы сортировки и расколки коротыя; 9 – цех подготовки сырья; 10 – конвейер выносной; 11 – автодорога; 13 – питатель тарельчатый; 15 – конвейер ленточный; 16 – кучевой штабель короткомерной древесины

Выход угля из древесины хвойных пород немного выше, чем из лиственных, но качество угля из лиственных пород выше. Выход уксусной кислоты наибольший из древесины лиственных пород и березы, немного меньше – из мягколиственных и меньше всего из хвойных. Кора дает уксусной кислоты в 2–3 раза меньше, чем древесина, а уголь из коры имеет высокую зольность, поэтому сырье для пиролиза целесообразно окорять, однако в заводской практике окорку древесины обычно не производят.

Древесное сырье для углежжения и пиролиза подразделяют на три группы. К первой группе относятся береза и твердолиственные породы (бук, ясень, граб, ильм, вяз, дуб, клен); ко второй – мягколиственные породы (осина, ольха, липа, тополь, ива); третью группу составляют хвойные породы (сосна, ель, кедр, пихта, лиственница), которые используются только для углежжения.

Наряду с технологической древесиной могут применяться также отходы лесозаготовок и деревообработки, которые по своему химическому составу мало отличаются от стволовой древесины.

Распиловка и расколка древесины являются основными операциями в цикле подготовки сырья для пиролиза и производятся с целью получения

нужных по длине и толщине размеров чурок. Для распиловки больших объемов сырья применяют многопильные станки (слешеры) с круглыми пилами, позволяющие распиливать кряжи одновременно на большое число отрезков поперечным надвиганием на комплект пил. Станки этого типа обладают высокой производительностью и в условиях лесохимического производства являются основным видом оборудования для поперечной распиловки древесины (рис. 3.3).

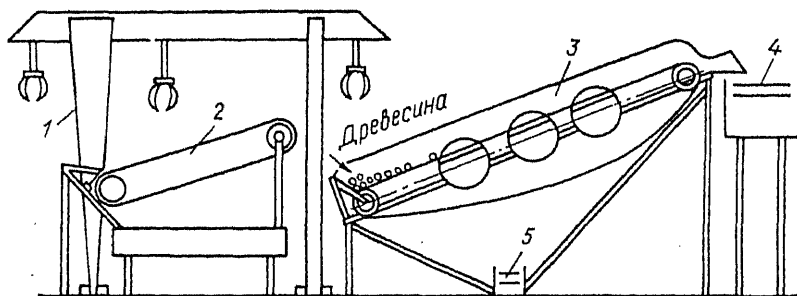


Рис. 3.3. Схема слешера для поперечной распиловки древесины:

1 — козловой двухконсольный самомонтирующийся кран; 2 — разобщик бревен; 3 — слешер; 4 — конвейер для отбора распиленной древесины; 5 — конвейер для удаления опилок

Слешер представляет собой наклонный стол, ширина которого несколько больше длины распиливаемых кряжей. На столе смонтирован поперечный цепной конвейер для подачи кряжей на распиловку. Между цепями конвейера с захватами в шахматном порядке вмонтированы пильные валы с пилами и приводными электродвигателями. Число пил слешера и расстояния между пилами выбираются в зависимости от длины распиливаемых кряжей и заданной длины отрезков. В промышленности применяют слешеры с 2...7 пилами, позволяющими распиливать поленья и производить оторцовку одного из концов ствола. Для сбора образующихся при пилении опилок в нижней части цепного стола устраивается воронка с наклонными стенками. Удаление опилок от слешера производится с помощью конвейеров или пневматических установок всасывающего действия.

Слешеры монтируют в закрытых неотапливаемых помещениях. Распиловочные установки являются местом повышенной опасности для работающих, поэтому к их расположению и устройству предъявляют требования, регламентируемые специальными правилами. Места установки пил слешера изолируются от мест нахождения обслуживающего персонала сетчатым ограждением из толстой проволоки, предохраняющим обслужи-

вающий персонал от случайных ударов. Слешерный стол также должен иметь ограждение, чтобы обслуживающий персонал во время работы пил не подходил к нему. Для входа ремонтного персонала на стол слешера устраиваются специальные двери, заблокированные с пусковым механизмом пил. Пилы слешерных установок должны быть снабжены автоматически действующими тормозами, заблокированными с пусковым устройством пил, позволяющими после выключения электродвигателей останавливать пильный диск за 4...6 с. Для смены пил необходима установка подъемных устройств грузоподъемностью соответствующей массе пилы.

Древесина диаметром более 14 см и длиной 1 м подлежит расколке. На лесохимических предприятиях расколку древесины производят на гидравлическом древокольном станке марки КГ-8А, который состоит из следующих узлов: станины, раскалывающего устройства, толкателя, гидроаппаратуры, привода, пульта управления и электрошкафа.

3.1.4. Реакторы пиролиза древесины

Аппараты для термического разложения древесины подразделяются по принципу действия на непрерывнодействующие, периодически действующие и полунепрерывного действия.

Непрерывнодействующие аппараты наиболее совершенны, так как в них полнее используется их объем, достигается ускорение процесса пиролиза и экономия топлива, они могут быть механизированы и автоматизированы, в них налажен контроль за соблюдением режима пиролиза, уголь получается по качеству более однородный с массовой долей нелетучего углерода до 95 %. Условия труда обслуживающего персонала удовлетворяют современным требованиям производства.

Периодически действующие аппараты обладают многими недостатками: у них низкий уровень механизации технологического процесса, низкая удельная производительность; они в ряде случаев не отвечают современным требованиям по охране окружающей среды.

Аппараты полунепрерывного действия обладают низкой удельной производительностью. В промышленной практике часто их называют непрерывнодействующими.

По принципу обогрева аппараты пиролиза древесины разделяются на аппараты с наружным и внутренним обогревом.

В аппаратах с наружным обогревом тепло от теплоносителя к древесине передается через стенки реторта, обогреваемые горячими дымовыми газами. Внутри аппаратов тепло от стенок через прослойку газов передается

ся древесине лучистым тепловым потоком и конвекцией. Разложение древесины в аппаратах начинается в первую очередь около стенок и вследствие малой теплопроводности древесины проходит неравномерно. Поэтому стенки аппаратов приходится перегревать и выводить топочные газы из аппарата с высокой температурой.

Аппараты с внутренним обогревом обладают преимуществом: тепло от теплоносителя передается непосредственно древесине путем искусственной циркуляции и конвективного теплопереноса.

В лесохимической промышленности используются аппараты внутреннего обогрева с газообразным теплоносителем, который получают путем сжигания жидкого или газообразного топлива в специальных топках. Разложение древесины в этом случае проходит в более мягких условиях и при более низкой температуре.

Жидкие продукты пиролиза быстрее выводятся током теплоносителя из аппарата и не разлагаются от соприкосновения с его перегретыми стенками, поэтому выход некоторых продуктов выше, чем в аппаратах с наружным обогревом.

Однако для аппаратов с внутренним вводом теплоносителя необходимо увеличивать конденсационную систему, так как концентрация продуктов пиролиза древесины в парогазовой смеси вследствие ее разбавления циркулирующим теплоносителем уменьшается.

Горизонтальные реторты и печи. К этим аппаратам относятся: туннельная стальная вагонная реторта, туннельная кирпичная вагонная реторта, углевыжигательная печь системы Козлова, кирпичная камерная печь Шварца, углевыжигательные печи «Свердлеспром-4» и УВП-5.

Туннельная стальная вагонная реторта (рис. 3. 4) работает по принципу внешнего обогрева дымовыми газами. Технологический процесс пиролиза древесины в туннельных стальных вагонных ретортах состоит из следующих операций: загрузки реторт, пиролиза древесины и разгрузки реторт.

Каждая реторта представляет собой камеру, склепанную или сваренную из 10...12-миллиметровой стали. Длина реторты 16,5 м, ширина 2 м, высота 2,5 м. Реторта вмещает четыре вагонетки полезной вместимостью 5,6...6,1 м³ каждая. Одновременно в реторту загружается 20...21 м³ древесины, разделанной на чурки длиной 150...330 мм. Реторты попарно обмурованы в кирпичной камере и образуют одну ретортную печь или блок. Каждая реторта свободно висит на подвесках, прикрепленных к металлическому каркасу печи. Расстояние от свода топки до дна реторты

равно примерно 1 м. Реторты имеют массивные чугунные двери, снабженные бороздками для набивки прографиченного асбестового шнура. По ее дну проложен рельсовый путь. Парогазовые продукты пиролиза отводятся из реторты через два патрубка, расположенных на высоте 1675 мм от низа реторты с боковых ее сторон; эти патрубки соединены с конденсаторами-холодильниками.

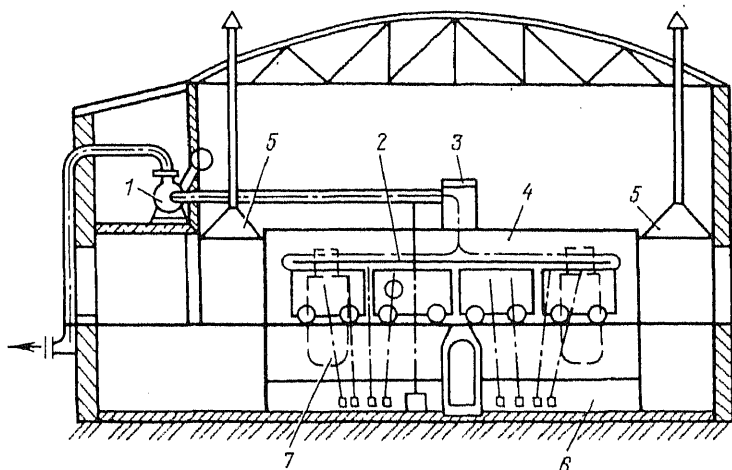


Рис. 3.4. Туннельная стальная реторта:

1 – вентилятор; 2 – экран; 3 – заслонка; 4 – реторта; 5 – вытяжные зонты; 6 – топка; 7 – конденсатор

Реторта обогревается дымовыми газами, образованными при сжигании жидкого топлива и неконденсирующихся газов пиролиза в двух топках, расположенных под обоими концами реторты. Топки перекрыты сводом из огнеупорного кирпича. Продукты сгорания топлива нагревают боковые стенки реторты и направляются в конец печи, где поднимаются и, омывая верх реторты, вентилятором нагнетаются в сушилки.

В начале процесса переугливания обогрев усиливают. Затем, по достижении под ретортой температуры $450...460\text{ }^{\circ}\text{C}$ во избежание износа стенок реторты и перегрева конденсаторов нагрев несколько ослабляют, вновь усиливая его на $0,5...1\text{ ч}$ (до температуры $500...600\text{ }^{\circ}\text{C}$) в конце процесса для прокалики угля.

Во избежание подсоса воздуха давление в реторте в период разложения древесины должно быть $50...150\text{ Па}$. Подсос воздуха в зону пиролиза древесины недопустим. Наблюдение за равномерностью накала свода печи и низа реторты ведется по показаниям термометрических милливольт-

метров. Подача в топку реторты неконденсирующихся газов пиролиза регулируется задвижками, расположенными на подводящих патрубках; газ должен подаваться только в достаточно раскаленную топку.

Пиролиз древесины в реторте в зависимости от ее влажности и степени разделки продолжается в среднем 17...18 ч. Следовательно, суточная пропускная способность одной реторты составляет около 28 м³ древесины. Далее уголь переводят в тушильники и выдерживают в течение 34...36 ч. Половину этого времени уголь находится в тушильниках первого ряда, а вторую половину – второго. Охлажденный уголь до выгрузки на склад дополнительно выдерживается на открытой площадке в течение 17...18 ч. Выстаивание угля необходимо для того, чтобы полностью предотвратить возможность его самовозгорания на складе. Выгружают уголь на сортировку при помощи опрокидывателя вагонеток. Выход древесного угля составляет 151...159 кг из 1 м³ березовой древесины и 142...154 кг из древесины смешанных пород.

Контроль процесса переугливания ведется по температуре под ретортой. Кроме того, систематически наблюдают за скоростью выделения дистиллята, его кислотностью и температурой. Температура дистиллята при выходе из ретортных конденсаторов не должна подниматься выше 30°С, а температура отходящей из конденсаторов воды – выше 80°С. При кислотности дистиллята ниже 1,5 % производят разгрузку реторты.

Туннельные кирпичные реторты используются на заводах пиролиза древесины с обогревом при помощи калориферов (жаровых труб). Кирпичные реторты группируются обычно в блоки попарно в общей кирпичной кладке. На рис. 3. 5 изображена кирпичная реторта с цилиндрическим сводом и цилиндрической вагонеткой в ней. В промышленности применяются и прямоугольные кирпичные реторты с прямоугольными вагонетками. Каждая реторта представляет собой камеру длиной 15,8 м и поперечником 2,1 м, имеющую толщину стенок в 2,5 и 3,5 кирпича. С обоих концов реторта имеет двери; стенки реторты глухие. Кладка реторты выполнена на глине с примесью жидкого стекла.

Вдоль всей длины реторты на уровне пола уложены на специальных опорах рельсы (колея 750 мм), по которым в реторту вводятся сцепом три-четыре вагонетки вместимостью обычно около 4,2 м³ древесины каждая.

Реторта обогревается продуктами сгорания смеси неконденсирующихся ретортных газов и природного газа. Указанная смесь сжигается в калориферах, изготовленных из стальных (частично жароупорных) труб, уложенных вдоль нижней части реторты, между рельсами и уровнем пода

реторты. Диаметр труб около 200 мм, численность их шесть-восемь в каждой реторте. Трубы от приемника газа, расположенного впереди реторты, проходят через всю реторту по длине и заканчиваются в борове, который соединяется с дымовой трубой. Каждая труба является одновременно топкой и калорифером. Воздух, необходимый для горения газа в трубах, подсасывается (вследствие разрежения, создаваемого тягой дымовой трубы) через кольцевое пространство между трубой-калорифером и трубой, подводящей газ из сборного газопровода. При таком способе обогрева регулировать температуру внутри реторты довольно легко.

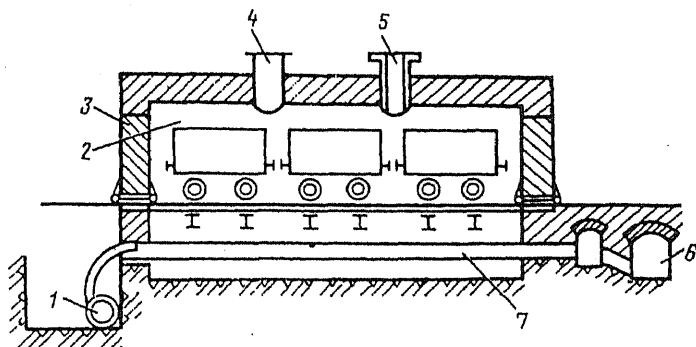


Рис. 3.5. Кирпичная реторта с калорифером:

- 1 – распределительный коллектор для газа; 2 – канал реторты;
- 3 – дверь реторты; 4 – штуцер для выпуска паров влаги в период сушки древесины; 5 – штуцер для отвода парогазов; 6 – дымоход; 7 – топка-калорифер

Парогазовая смесь отводится из реторты через штуцер, расположенный сбоку в своде передней части реторты. Для отвода паров воды в период сушки загруженной древесины (до повышения кислотности дистиллята до 1...1,5 %) имеется особый люк, штуцер для выпуска паров влаги. Лишь после сброса этих паров кислая парогазовая смесь направляется в поверхностный конденсатор, откуда неконденсирующиеся газы идут на сжигание, а дистиллят (жижка) на переработку.

Продолжительность оборота реторты составляет в среднем 18...20 ч. При переугливание воздушно-сухой древесины расход топлива на обогрев реторт очень низок, что объясняется хорошей системой обогрева реторт жаровыми трубами и пониженными потерями тепла через кирпичные стенки по сравнению с его потерями через стальные.

Калориферный обогрев можно рассматривать как переходный к внутреннему обогреву. При калориферном обогреве условия разложения древесины мягче, чем в стальных ретортах с наружным обогревом.

Тушильники угля к кирпичным ретортам часто устраивают в виде обычных сушильных камер, поливаемых сверху струйками отбросной воды из конденсаторов реторт, при этом процесс тушения угля ускоряется вдвое.

Углевыхжигательная печь системы В.Н.Козлова – циркуляционная, двухканальная, вагонеточная, непрерывно-действующая; работает по принципу внутреннего обогрева и предназначена для получения древесного угля и жидких продуктов пиролиза. Каждый канал печи имеет камеры сушки, пиролиза древесины и охлаждения угля, конденсационную и рекуператорную установки. Камера сушки отделена от основного канала.

Два кирпичных сушильных канала объединены в общий блок и разделены продольной стенкой. Сушильный канал длиной 50 и шириной 2,3 м сверху перекрыт кирпичным сводом. Расстояние от пода сушилка до замка свода 2,43 м.

У входа и выхода кирпичной камеры сушки имеются стальные шиберы. Камера вмещает 10 вагонеток, объем каждой около 7 м³ древесины, разделанной на чурки длиной 220 мм, которые загружаются насыпью. Сушка в камере противоточная, производится смесью отработанных дымовых газов из рекуператорного отделения и камеры сушки с температурой 200... 250 °С.

Продолжительность пребывания древесины в камере сушки 20...25ч. Весь состав вагонеток передвигается одновременно в камерах печи через 2...2,5 ч в зависимости от влажности древесины. Теплоноситель через боров, уложенный по оси пода сушилки, вводится в сушильный канал под вагонетки с древесиной через 35 щелей. Пройдя 2/3 длины сушильного канала, часть агента сушки отсасывается для смешения с горячими газами от калорифера, а оставшая часть проходит через переднюю зону сушильного канала и выводится в дымовую трубу через отверстия в поду канала. Степень заполнения сушильного канала очень низка, поэтому теплоноситель может проходить вдоль сушильного канала по свободной части его сечения, не контактируя достаточно хорошо с древесиной.

Частые загорания древесины в этих сушилках, как и в туннельных горизонтальных, объясняются использованием в качестве теплоносителя дымовых газов с массовой долей кислорода около 13...18 %.

Печь состоит из приемного тамбура, камеры переугливания, среднего тамбура, камеры охлаждения угля и выводного тамбура. Печь вмещает 16 вагонеток: 3 – в приемном, среднем и выходном тамбурах, 7 – в камере углежжения и 6 – в камере охлаждения. Пиролиз древесины осуществляется циркулирующими парогазами, нагретыми в рекуператоре до 420...480 °С. Парогазы поступают в камеру пиролиза по газоходу, расположенному в выходном конце камеры, посередине пода, длина которого соответствует длине четырех вагонеток. В своде газохода устроены отверстия, через которые нагретые газы поступают под вагонетки.

Парогазы проходят по камере пиролиза навстречу вагонеткам с древесиной и углем, отдают тепло, обогащаются продуктами сушки и пиролиза древесины и вместе с ними выходят из печи в начале камеры пиролиза в систему конденсации. В круговом движении, при определенной производительности печи, объем циркулирующих газов остается все время приблизительно одинаковым.

В камере сушки и в печи вагонетки передвигаются толкателем, который состоит из двух лебедок с электродвигателями, стального каната и кареток на роликах, прикрепленных к канату.

Температурный режим камеры углежжения: в начале камеры 180...220, середине 275...350 и конце 380...410 °С. Продолжительность охлаждения древесного угля 12 ч.

Рекуперационная установка включает две топки, в которых сжигаются дрова, древесные отходы и неконденсирующиеся газы (возможно сжигание жидкого топлива). В рекуператоре циркуляционные газы при температуре 90 °С нагнетаются в калорифер, где нагреваются до 420...480 °С, затем поступают в камеру углежжения.

Производительность одного канала печи 74...88 м³/сут, или 1500...2000 т угля в год; выход древесного угля при переработке березы до 37 % по массе к абсолютно сухой древесине; массовая доля нелетучего углерода в угле 73...78 %.

Кирпичные камерные печи Шварца эксплуатируются в небольшом количестве, так как условия обслуживания печи тяжелые: загрузка древесины и выгрузка древесного угля производятся вручную, не решен вопрос охраны окружающей среды (газы пиролиза выбрасываются в атмосферу), печи малопроизводительны. Их используют в основном на нижних складах леспромхозов для получения древесного угля. Камерная печь (рис. 3.6) сложена из красного кирпича, фундамент – из бутового кам-

камня; горизонтальное сечение печи – прямоугольное, свод – продольный и может быть сферической или плоской формы.

Вместимость печей позволяет загружать от 50 до 100 скл. м³ древесины. Древесина в печь загружается вручную через боковые двери. В нижнем слое дрова укладывают горизонтально, в среднем – вертикально, в верхнем – навалом (мелкие дрова). Теплоносителем служат дымовые газы, получаемые от сжигания дровяного топлива в топке, расположенной под основанием печи. Дымовые газы из топки проходят под свод печи, откуда через дрова опускаются вниз и выходят через дымовые трубы, поставленные по углам печи. Часть конденсирующихся продуктов (в основном смола) стекает в сборник. После окончания переугливания загруженных дров все отверстия в печи замазывают глиной и без доступа воздуха оставляют печь для охлаждения. Весь период работы печи (от загрузки древесины до выгрузки охлажденного угля) занимает 6...8 дней.

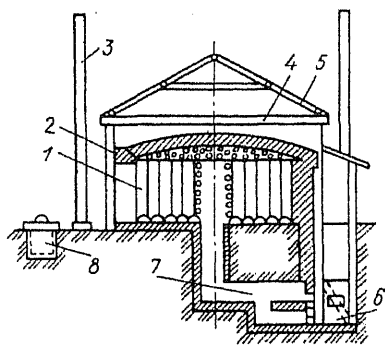


Рис.3.6. Камерная печь (уральская):

1 – печь; 2 – столб шатра; 3 – дымовая труба; 4 – горизонтальные балки; 5 – шатер; 6 – углубление перед топкой; 7 – топка; 8 – сборник смолы и жижи

В топке сжигается 12...18 % дров от объема переугливаемой древесины. Качество получаемого древесного угля неоднородное, массовая доля нелетучего углерода колеблется от 65 до 75 %.

Углевывжигательная печь «Свердлеспром - 4» является наилучшей разработкой усовершенствованных углевывжигательных установок на базе печей Шварца (рис. 3.7). Она отличается более высокой степенью механизации погрузочно-разгрузочных работ и несколько улучшенными санитарными условиями обслуживания. Сырьем для пиролиза служит древесина лиственных и хвойных пород при длине кусков 150...1000 мм.

Установка состоит из трех камер, из которых две боковые предназначены для углежжения, а третья – для сушки дров. Вместимость каждой камеры 87,5 м³ древесины, которая загружается в специальные металлические контейнеры вместимостью 8,8 м³ каждый. Всего в камеру загружается

10 контейнеров. Размер каждого контейнера, в мм: ширина 1840, высота 2100 и длина 4700.

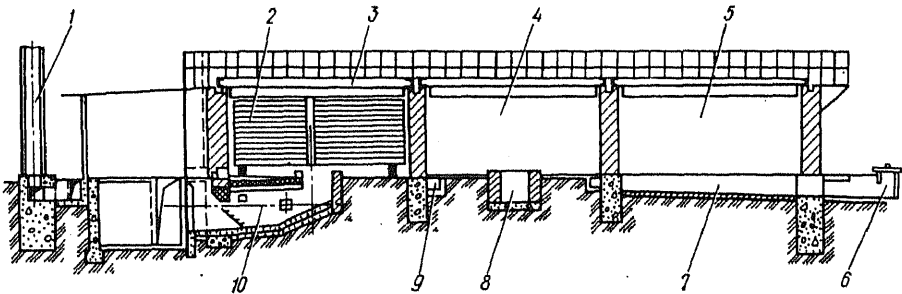


Рис. 3.7. Установка для пиролиза древесины «Свердлеспром-4»:

1 – вытяжная труба камеры пиролиза; 2 – контейнер с загруженной древесиной; 3 – съёмная плита свода; 4 – камера сушки древесины; 5 – камера пиролиза; 6 – колодец для подсмольной воды; 7 – канал для вывода парогазов и надсмольной воды; 8 – канал для подвода газов от топки к сушильной камере; 9 – канал для вывода газов из камеры сушки; 10 – топка камеры пиролиза

Стены камер железобетонные, покаты́й пол выполнен из бетона толщиной 50 мм; сверху установка перекрывается съёмными железобетонными плитами, которые, так же как и контейнеры с древесиной и древесным углем, поднимаются и транспортируются консольно-козловым краном. В среднюю часть камер углежжения из топки снизу подводится теплоноситель (горячие дымовые газы с температурой не выше 700 °С), получаемый в результате сжигания топливной древесины или древесных отходов, расход которых составляет 15 % от объема перерабатываемого технологического сырья.

Для удаления парогазовой смеси из камер углежжения установлены две трубы. Средний оборот каждой камеры углежжения 5 сут. Утилизация парогазовых продуктов отсутствует. Мощность установки по переработке березовой древесины около 12 тыс. м³ в год, выход угля 1980 т в год.

У г л е в ы ж и г а т е л ь н а я п е ч ь УВП-5 (рис. 3. 8) – это передвижная печь периодического действия с цилиндрической двухстенной камерой углежжения, с внутренним обогревом древесины при углежжении топочными газами, с выносной топкой. Топка футерована огнеупорным кирпичом. Внутри камеры по всей длине и над топкой расположен газовый канал, служащий распределителем горячих топочных газов. Выход топоч-

ных газов осуществляется через вытяжную трубу. Диаметр печи 2,33 м, длина 6 м. Камера углежжения оборудована боковыми и верхними люками, предназначенными для загрузки сырья и выгрузки угля. Для удобства выгрузки древесного угля из камеры печь оборудована механизмом поворота.

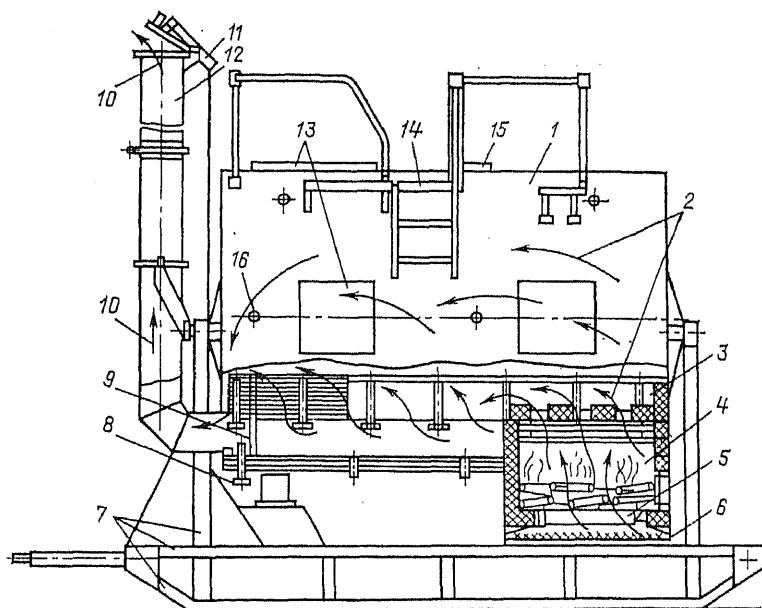


Рис. 3.8. Схема углевыжигательной печи УВП-5А:

1 – камера углежжения; 2 – направление потока горячих топочных газов; 3 – газовый тоннель; 4 – топка; 5 – колосники; 6 – дверка поддувала; 7 – рама; 8 – термометр; 9 – перегородка; 10 – направление потока отработанной газовой смеси; 11 – заслонка вытяжной трубы; 12 – вытяжная труба; 13 – загрузочный люк; 14 – лестница наружная с поручнями; 15 – предохранительный клапан; 16 – контрольная трубка

Полный технологический цикл получения угля в печи включает следующие операции: подготовительные работы, загрузку дров в камеру углежжения, углежжение, охлаждение угля в камере и выгрузку его. При работе камеры 60 ч (один полный цикл) производительность печи составляет 100...120 т угля в год. Утилизация парогазовых продуктов не ведется.

Шахтные непрерывнодействующие аппараты. К ним относят вертикальную непрерывнодействующую реторту и реторту «Ламбиот». На новых и реконструируемых предприятиях сооружаются только вертикальные непрерывнодействующие реторты, как наиболее совершенные. В этих аппаратах получается древесный уголь с массовой долей нелетучего углерода не менее 88 % и зольностью не более 2,5%. Единичная мощность отечественных вертикальных реторт достигает 9 тыс. т угля в год. Предусмотрены вертикальные реторты удвоенной единичной мощности (до 14 тыс. т угля в год).

На рис. 3. 9 изображена общая схема вертикальной непрерывнодействующей реторты с аппаратурой для подачи теплоносителя в реторту, выгрузки, охлаждения и стабилизации древесного угля. Реторта представляет собой стальной цилиндр, составленный из царг на фланцевом соединении с внутренним диаметром 0,5...2,8 м. Наиболее распространена вертикальная реторта с внутренним диаметром 2,7...2,8 м, толщиной стенок 14 мм, высотой с затворами 26...29 м, полезной высотой 15,1...18 м.

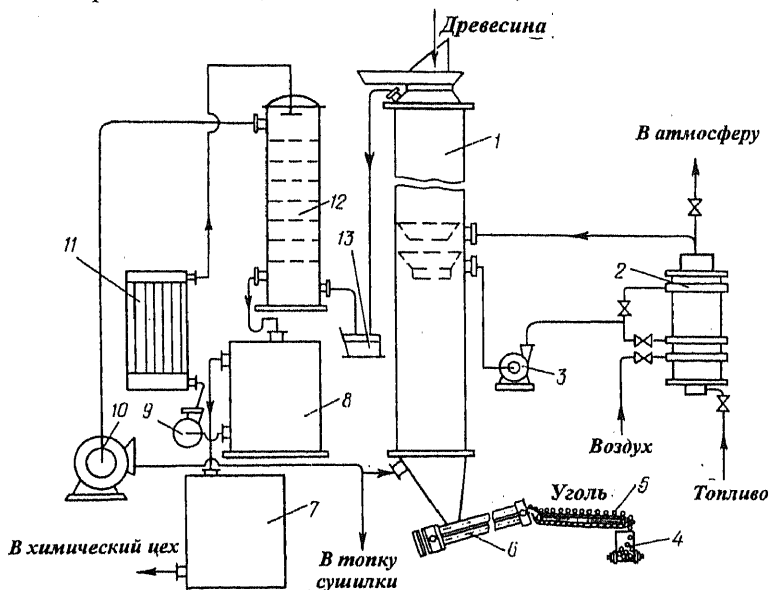


Рис. 3. 9. Общая схема вертикальной непрерывнодействующей реторты: 1 – вертикальная реторта; 2 – топка; 3 – турбогазодувка второго контура; 4 – контейнер для угля; 5 – конвейер-стабилизатор; 6 – скребковый конвейер; 7 – сборник жидких продуктов пиролиза; 8 – сборник оборотной жижки; 9 – насос; 10 – турбогазодувка основного контура; 11 – холодильник; 12 – скруббер; 13 – гидрозатвор

Реторта имеет сверху загрузочное устройство для загрузки древесины, внизу – конусную часть и выгрузочное устройство для угля. Верхний затвор реторты автоматически открывается и закрывается (в зависимости от места, где находится ковш скипового подъемника). Реторта имеет четыре штуцера: для вывода парогазовой смеси, для ввода в реторту теплоносителя, для вывода газов, охлаждающих уголь, а также для ввода в реторту холодных газов на охлаждение угля. Для улучшения распределения теплоносителя в реторте и обеспечения более равномерной прокалки угля в середине реторты имеется изготовленный из листовой стали усеченный конус. Под ним установлен второй конус, из-под которого газы, охлаждающие уголь и нагревающиеся при этом, отводятся газодувкой в топку реторты.

Для обеспечения равномерного движения древесины в реторте установлен стальной конус, обращенный основанием вниз. Он задерживает спуск центральной части столба древесины, уменьшая давление на выгрузочный скребковый конвейер. Верхняя часть реторты изолирована пенодиатомовым кирпичом. Во избежание подсосов воздуха в ней поддерживается небольшое давление.

Технологический процесс получения угля в цехе вертикальных непрерывнодействующих реторт включает пиролиз древесины, охлаждение и конденсацию жидких продуктов пиролиза, охлаждение неконденсирующихся газов и угля, стабилизацию угля и получение теплоносителя.

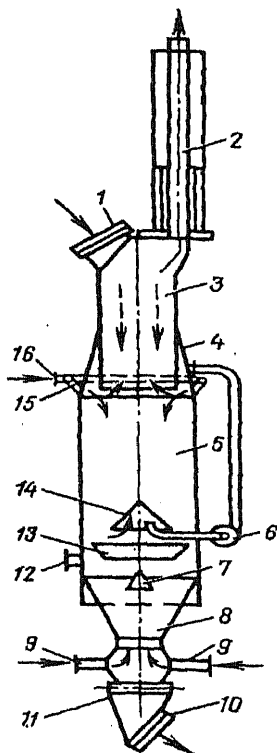
Подсушенная в сушилке древесина в виде чурки длиной 200 мм скиповым подъемником подается в загрузочную тещку реторты, откуда при открытии верхнего тележечного гидравлического затвора загружается в реторту. Загружается реторта только при наличии в ней свободного места, которое фиксируется механическим уровнем. В реторте осуществляется пиролиз древесины, продуктами которого являются древесный уголь и парогазы. Древесина в реторте медленно движется сверху вниз и проходит следующие зоны: окончательной сушки древесины при температуре 150...270 °С, которая сопровождается потерей главным образом воды; разложения древесины при температуре 270-450 °С; охлаждения угля.

Реторта «Ламбиот» разработана бельгийской фирмой «Ламбиот» с единичной мощностью 2000 т угля в год. Реторта представляет собой цилиндр с переходом к нижней части в конус. Вверху реторта имеет загрузочный люк для древесины, внизу шлюзовой затвор для выгрузки древесного угля (рис. 3.10).

Парогазовые продукты пиролиза сжигаются как в самом процессе, так и в виде факела.

Рис. 3.10. Реторта «Ламбиот» для пиролиза древесины:

1 – лок загрузки древесины; 2 – выход парогазов в атмосферу; 3 – зона сушки; 4 – зона сжигания парогазов; 5 – зона пиролиза; 6 – вентилятор; 7, 14 – конусы для разгрузки слоя угля; 8 – зона охлаждения; 9 – вход охлаждающего газа; 10 – лок для выгрузки угля; 11 – шибер; 12 – выход горячего газа; 13 – конус, разделяющий зоны; 15 – впуск воздуха; 16 – коллектор для воздуха



Исходным сырьем для реторты служит воздушно-сухая древесина в виде чурок длиной 300 мм и влажностью 25...35 %. Разделка древесины на чурку производится на специальной гидравлической установке гильотинного типа.

Условно реторту можно разделить на три части. Верхняя, куда загружается древесина, является дополнительной сушилкой; средняя (расширенная) – зоной пиролиза и прокалки угля и нижняя – зоной охлаждения угля. Между верхней и средней зонами располагается топочная зона, куда при помощи вентилятора вдуваются через специальные штуцера горячие газы пиролиза, забираемые с низа средней зоны из-под специального конуса. В топочную часть реторты через патрубки поступает воздух, который позволяет сжигать часть поступающих парогазов пиролиза, повышая температуру в этой зоне до 500...600 °С. Смесь парогазов и продуктов их сжигания частично поступает в нижележащую зону пиролиза, а избыток уходит в верхнюю часть реторты – сушилку. Расход воздуха в топочную зону и поступление горячих газов в зону пиролиза регулируется автоматически при помощи миникомпьютера.

Часть горячих газов, образующихся в топочной зоне, поступает в сушильную часть реторты для подсушки древесины от 25... 35 %-ной влажности до абсолютно сухого состояния и выбрасывается через трубу в атмосферу. Эта смесь парогазов и паров воды сушки еще достаточно горяча и горит в виде факела, благодаря чему исключается попадание в ат-

мосферу вредных по составу парогазов: выбрасываемые продукты их горения не содержат, кроме углекислоты, вредных примесей.

Образующийся в процессе пиролиза древесный уголь поступает из зоны пиролиза в зону охлаждения. Охлаждение угля осуществляется за счет ввода в нижнюю часть реторты охлажденных инертных газов, циркулирующих в этой зоне. Циркуляция инертных газов производится следующим образом. При достаточно высокой температуре инертные газы, выходящие из зоны охлаждения угля, концентрируются под конусным сужением, расположенным между зонами пиролиза и охлаждения угля, и направляются в небольшой циклон, откуда попадают в конденсатор-холодильник (скруббер), орошаемый охлажденной водой. Далее холодные газы вентилятором вдуваются в нижнюю часть реторты. Некоторый избыток воды, образующийся в процессе конденсации парогазов, попадающих в замкнутую систему охлаждения инертного газа, сливается в условно чистые воды.

Весь процесс пиролиза и последующая транспортировка угля, начиная от загрузки древесины в реторту и кончая загрузкой угля в бункера, автоматизированы. Первоначальный запуск реторты производят за счет сжигания в топочной зоне топлива при заполненной углем нижней части реторты и древесиной сушильной ее части. После нагрева реторта начинает работать за счет сжигания собственно парогазов, имеющих достаточно высокую теплотворную способность.

Время процесса, включая сушку, пиролиз и охлаждение угля, составляет 14 ч при начальной температуре процесса 500 °С. Установка рассчитана на переработку 8000 т в год воздушно-сухой древесины, что соответствует объему 10 350 пл. м³ березовой или 12 230 пл. м³ сосновой древесины с получением 2000 т древесного угля влажностью не более 4 % и массовой долей нелетучего углерода 85...90 % (в зависимости от температуры прокалики угля). Выход угля в пересчете на березовую древесину достигает 193 кг/м³, сосновую – 163 кг/м³. Фирмой «Ламбиот» разработаны установки производительностью 6000 т угля в год. Установки с использованием жидких продуктов пиролиза в настоящее время фирмой не выпускаются из-за отсутствия потребности в них.

3.1.5. Древесный уголь, его характеристика

В зависимости от групп перерабатываемой древесины, предназначенной для пиролиза и углежжения, по ГОСТ 24260-80 древесный уголь вырабатывают трех марок: А – уголь, получаемый при пиролизе древесины

твердолиственных пород и березы; Б – уголь, получаемый при пиролизе смеси древесины твердолиственных и мягколиственных пород; В – уголь, получаемый при пиролизе древесины мягколиственных и хвойных пород.

Древесный уголь с размером частиц более 12 мм применяют в производстве кристаллического кремния, активных углей и сероуглерода. В указанных производствах уголь используется в процессах, осуществляемых при высоких температурах (выше 800 °С) в слое самого угля или шихты. В соответствии с назначением к углю предъявляются определенные технические требования по гранулометрическому составу, зольности и влажности. Так, для обеспечения нормальной гидродинамики процесса в слое при получении сероуглерода, кристаллического кремния и активного угля необходимо, чтобы уголь имел определенный размер кусков. Крупный уголь потребитель измельчает и мелочь отсеивает. Поэтому массовая доля в товарном древесном угле частиц размером менее 12 мм ограничивается.

Во всех вышеупомянутых процессах при нагреве угля до рабочих температур из него удаляется некоторое количество летучих веществ (газов и смол). Эти вещества, по меньшей мере, являются балластом, а иногда затрудняют ведение технологического процесса, конденсируясь в газопотоках и загрязняя отходящие газы и продукты. Поэтому желательно, чтобы древесный уголь содержал как можно больше неулетучивающегося при нагревании углеродного остатка. Эта технологическая характеристика товарного древесного угля оценивается массовой долей так называемого нелетучего углерода – остатка (за вычетом золы) от прокалики угля при температуре 860 °С в течение 7 мин. Чем выше конечная температура пиролиза, тем качественнее уголь по этому показателю.

В древесном угле содержание золы регламентируется. Зола в угле – нежелательная примесь, потому что при переработке угля она или переходит в товарные продукты и загрязняет их, затрудняя очистку, или переходит в шлак и создает технологические трудности, уменьшая период работы оборудования между чистками. Беззольный уголь получить при пиролизе древесины невозможно, так как неорганические соли входят в клеточный сок и при испарении влаги при сушке остаются в древесине.

Регламентируется и массовая доля в угле воды, являющейся балластом. В отдельных случаях, например при получении сероуглерода, вода – вредная примесь, которая, взаимодействуя с серой, образует побочные продукты – сероводород и тиооксид углерода ($S = C = O$), увеличивая тем самым ее расход и затрудняя очистку сероуглерода. На испарение влаги

расходуется также дополнительное тепло. При соблюдении технологии получения древесного угля свежий уголь содержит 1...4 % влаги. Но вследствие наличия пор уголь способен поглощать влагу из воздуха и при хранении в закрытом помещении его влажность повышается до 6 %. При прямом контакте с водой уголь поглощает большую массу воды, иногда превышающую его собственную. Поэтому важно правильно организовать хранение угля в закрытых складах и транспортировку в крытых вагонах.

Последним требованием, предъявляемым к углю потребителями, является порода древесины, из которой он получен, так как от этого, при прочих равных условиях, зависит реакционная способность и механическая прочность угля. Весьма нежелателен для применения в некоторых областях, например в производстве активного угля, уголь, полученный из разнопородной древесины. Для этого производства требуется уголь из твердолиственных пород древесины (береза, бук). Это требование к товарному углю контролируется кажущейся плотностью и массой 1 дм³, которые для березового угля должны быть не менее 0,37 г/см³ и 210 г соответственно.

С учетом требований различных потребителей пиролизные предприятия вырабатывают товарный уголь нескольких марок и сортов. Уголь высшей категории качества – уголь марки А высшего сорта, получаемый из твердолиственных пород древесины, должен иметь нелетучего углерода не менее 90 %, золы не более 2,5, воды не более 6 и угля с размером частиц менее 12 мм в местах погрузки не более 5 %. Наименьшая допустимая массовая доля нелетучего углерода в угле равна 67 %.

Кроме названных производств, древесный уголь с размером частиц более 12 мм применяют также в производстве силикокальция, электроугольных изделий, ферросплавов, дымных порохов, в машиностроении для получения графитовых смазок, как наполнитель пластмасс и др. Технологию этих производств изучают в специальных курсах.

Лесохимические предприятия вырабатывают также уголь древесный мелкий нефракционированный с размерами частиц менее 12 мм (ТУ 13-4000177-86-85), подкормку древесно-угольную (ТУ 81-05-139-77) с размером частиц 4...12 мм и уголь древесный дробленый (ТУ 13-4000177-189-84) с размером частиц 4...12 мм.

Подкормку древесно-угольную применяют в качестве минеральной добавки в рацион при выращивании животных, в основном свиней. Массовая доля нелетучего углерода в подкормке должна быть не менее 75 %, а воды не более 10 %. Уголь древесный дробленый используется в произ-

водстве цветных металлов, а также в производстве стали, чугуна, оцинкованной проволоки, стекла, при термообработке стальных деталей. Массовая доля нелетучего углерода в угле должна быть не менее 77 %, золы и воды соответственно не более 5 и 6 %. Уголь мелкий древесный нефракционированный применяют в производстве сталей. Массовая доля нелетучего углерода в нем должна быть не менее 70 %, воды и золы соответственно не более 15 и 10 %.

В лесохимической промышленности древесный уголь перерабатывается на следующие основные продукты: активный уголь марки ДАК, углеродные ионообменники, карбюризатор древесно-угольный и древесно-угольные брикеты.

3.1.6. Переработка древесных углей

Получение активных углей. Активный уголь – пористый адсорбент, скелет которого построен из рыхлых и неправильно упакованных пацек, состоящих из сеток 6-членных углеродных колец, ковалентно связанных с углеродными радикалами, водородом и реже с кислородом.

Активные угли хорошо адсорбируют органические вещества. Они обладают неоднородной поверхностью и пористостью. Различают микропоры размерами 0,4...2 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$) с сильно развитой поверхностью, поры переходных размеров (2 ...100 нм) с площадью поверхности до $100 \text{ м}^2/\text{г}$ и макропоры с размерами более 100 нм и малой поверхностью – около $1 \text{ м}^2/\text{г}$.

Активный уголь получают из ископаемых или древесных углей удалением из них смолистых веществ и созданием разветвленной сети пор. Применяют его в сорбционной технике для улавливания и возвращения в производство ценных органических растворителей, для разделения газовых смесей, в противогазовой технике, как адсорбенты и как основу для каталитических и хемосорбционно-активных добавок, для очистки воды и других сильно полярных жидкостей от примесей органических веществ, в медицине для поглощения газов и различных вредных веществ при желудочно-кишечных заболеваниях.

В лесохимической промышленности вырабатывается уголь древесный активный конденсатный марки ДАК, предназначенный для очистки парового конденсата от масла и других примесей на электростанциях. Сырьем для его производства служит угольная мелочь с размером частиц 1,2...3,5 мм (отход карбюризаторного производства).

Технологический процесс производства активного угля состоит из следующих стадий: транспортировки его к печи активации, активации, ок-

лаждения и упаковки активного угля (рис 3.11). Уголь с размером частиц 1,2...3,5 мм подается в печь активации – стальной цилиндр, футерованный жароупорным кирпичом. Угол наклона печи активации 2°, частота вращения 0,5...1,2 мин⁻¹. В этой печи уголь прокаливается в течение 45... 60 мин под воздействием парогазовой смеси, состоящей из продуктов сгорания дизельного топлива и перегретого пара. Активирующим началом является входящий в состав парогазовой смеси химически связанный кислород, в результате взаимодействия с которым смолистые и другие органические загрязнения исходного угля превращаются в газообразные соединения или образуют твердые углеродные вещества. Температура в печи активации поддерживается 800...950 °С, так как при повышении ее более 950 °С ухудшается качество активного угля, а температура менее 800 °С приводит к снижению интенсивности процесса активации.

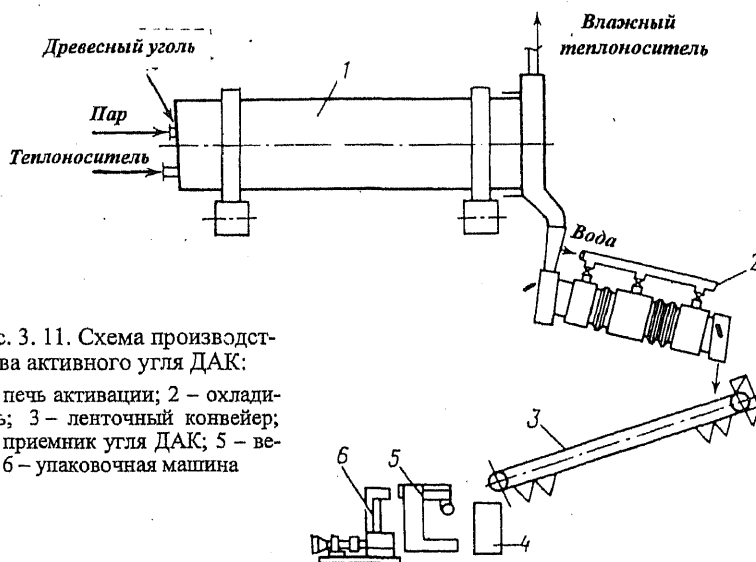


Рис. 3. 11. Схема производства активного угля ДАК:
 1 – печь активации; 2 – охладитель; 3 – ленточный конвейер; 4 – приемник угля ДАК; 5 – весы; 6 – упаковочная машина

Активный уголь из печи активации непрерывно поступает в охладитель – вращающийся барабан, орошаемый сверху водой. Охлажденный до температуры не более 30 °С уголь затем идет на конвейер с резиновой лентой, с него сыпается в крафт-мешок, и после взвешивания и зашивания мешка на упаковочной машине формируется партия угля. Партию угля выдерживают в помещении цеха не менее 8 ч, после чего отправляют на

склад готовой продукции. Выход активного угля не более 50 % от исходного древесного угля.

Активный уголь марки ДАК имеет активность по йоду не менее 30 %, пористость по воде не менее $1,4 \text{ см}^3/\text{г}$, содержание золы до 6 % и влаги до 10 %.

По согласованию с потребителем допускается массовая доля влаги в активном угле ДАК до 15 % с пересчетом фактической массы на 10 %-ную ее влажность. Активный уголь ДАК должен поставляться партиями. Партией считают однородный по своим качественным показателям уголь одной марки массой не более 5 т, сопровождаемый одним документом о качестве.

Активный осветляющий уголь высокого качества можно получать из отработанной щепы канифольно-экстракционных заводов. Если для выработки активного угля использовать древесный уголь, полученный при пиролизе древесины с катализаторами, то выход активного угля в расчете на исходную древесину повышается примерно в 1,5 раза.

Активный древесный уголь ДАК пожароопасен. Нижний концентрационный предел воспламенения 170 г/м^3 , температура воспламенения $195 \text{ }^\circ\text{C}$, температура самовоспламенения $457 \text{ }^\circ\text{C}$.

Получение древесно-угольных брикетов. На лесохимических предприятиях страны скапливается большая масса древесно-угольной мелочи, которая не находит сбыта и может быть переработана в брикеты. Древесно-угольные брикеты представляют собой высококачественное топливо, а также могут быть использованы в производстве кристаллического кремния для замены части крупнокускового древесного угля. Брикеты обладают большой механической прочностью ($6,9\text{--}9,8 \text{ МПа}$), повышенной плотностью ($0,9\text{--}1 \text{ г/см}^3$), высокой удельной теплотой сгорания ($30000\text{--}32000 \text{ кДж/кг}$), малой гигроскопичностью.

Брикетирование древесно-угольной мелочи производится с применением связующих веществ. В качестве связующих могут быть использованы продукты термической переработки твердых топлив и нефтепереработки, продукты переработки растительных материалов – декстрины, крахмал, меласса, лигносульфонаты, талловый пек и др.

Процесс производства древесно-угольных брикетов состоит из следующих стадий: измельчения угля, приготовления брикетной массы, пресования брикетов, сушки их и прокаливания.

Древесно-угольная мелочь с угольного склада автотранспортом доставляется к установке, затем элеватором загружается в дисковую дробилку.

В дробилке древесно-угольная мелочь измельчается до фракции менее 1 мм и винтовым конвейером периодически загружается в бегуны, куда одновременно подается связующее – лигносульфонаты, нефтешлаки или древесная смола, а из водопроводной сети – определенный объем воды. Полученная брикетная смесь в чаше бегунов перемешивается, растирается и поступает на прессование. Сформованные сырые брикеты ленточным конвейером подают в сушилку, обогреваемую дымовыми газами, а затем прокаливают в печи.

Прокаливание брикетов производится теплоносителем, полученным от сжигания неконденсирующихся газов с присадкой солярового масла в топке-смесителе. В процессе прокаливания брикетов образуются парогазы, которые поступают в конденсатор, где конденсируются и охлаждаются. Полученный конденсат возвращается в бегуны на приготовление следующей порции брикетной массы или направляется на сжигание в топку. В случае использования в качестве связующего древесной смолы конденсат поступает в сборник-отстойник, откуда верхний слой (вода) подается в бегуны на приготовление брикетной смеси, а нижний (масло) – на сжигание в топку вместе с соляровым маслом.

Брикеты охлаждаются неконденсирующимися газами, получающимися в процессе прокаливания. Прокаленные брикеты охлаждают до 30 °С и транспортируют на склад готовой продукции.

Оптимальными условиями получения брикетов являются: массовая доля связующего 15...20 %, воды 40 % от массы абсолютно сухого сырья, время приготовления смеси в бегунах 60...90 мин, давление прессования 25 МПа, температура прокаливания 500...550 °С.

Древесно-угольные брикеты транспортируют по железной дороге в крытых сухих вагонах или автотранспортом под брезентом, хранят в закрытых сухих складских помещениях.

Получение древесно-угольного карбюризатора. Карбюризатор – композиция из технического углерода и неорганического или органического катализатора, применяемая для поверхностной цементации стальных изделий. В качестве технического углерода может быть использован каменный уголь, древесный уголь, каменноугольный и нефтяной кокс или полукокс.

Цементация – химико-термическая обработка поверхностных слоев металлических изделий диффузионным насыщением углеродом при температуре выше 900 °С. Цель цементации – повышение твердости, износостойкости или усталостной прочности деталей. Глубина цементационного слоя металла составляет 0,5...3 мм.

При использовании одного технического углерода при температуре более 900 °С цементация идет очень медленно. Для ускорения процесса используются катализаторы – карбонаты щелочных и щелочно-земельных металлов, хлориды и цианаты этих металлов, а также некоторые органические соединения.

Лесохимической промышленностью выпускается карбюризатор древесно-угольный, представляющий собой зерна светло-серого цвета, состоящие из частиц угля с нанесенной на их поверхность смесью углекислого бария и крахмала или тапиокового декстрина.

Технологический процесс производства карбюризатора (рис. 3.12) состоит из следующих стадий: дробления и сортировки угля-сырца, обмазки угля углекислым барием, сушки и охлаждения сырого карбюризатора. Уголь-сырец измельчают на дробильных валках в три ступени, с промежуточным рассевом, сначала на куски размером 25...35 мм, затем до 15 мм и окончательно 3,5...10 мм.

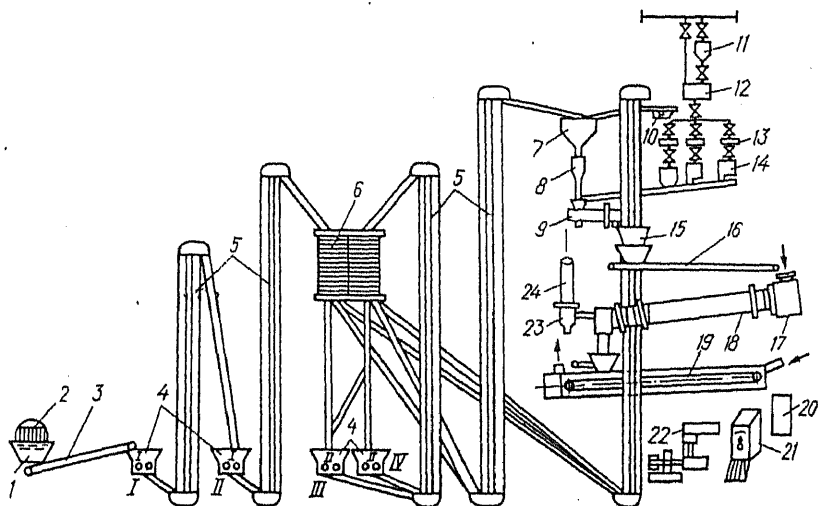


Рис. 3. 12. Схема производства карбюризатора:

- 1 – бункер; 2 – опрокидыватель; 3 – транспортер; 4 – дробилки (I ступени, II ступени, III ступени, IV – доизмельчение); 5 – элеваторы; 6 – сортировка; 7 – бункер; 8 – мерник; 9 – обмазочный аппарат; 10 – барабанное сито; 11, 12 – бачки; 13 – дозатор; 14 – смеситель; 15 – бункер; 16 – конвейер; 17 – топка; 18 – барабанная сушилка; 19 – конвейер-стабилизатор; 20 – приемник; 21 – весы; 22 – упаковочная машина; 23 – циклон; 24 – труба

После отсева от мелочи, пыли и охлаждения уголь поступает в обмазочный аппарат типа бетономешалки. Для обмазки готовят суспензию углекислого бария в водном растворе крахмала. Затем карбюризатор сушат в горизонтальных вращающихся барабанах с помощью дымовых газов, температуру которых на входе в барабаны поддерживают в пределах 600... 700 °С. Готовый карбюризатор аналогично древесному углю охлаждают воздухом в тонком слое на конвейере, что стабилизирует продукт и предотвращает его самовозгорание.

Расход крахмала на 1 т карбюризатора равен 10 кг, углекислого бария – 215 кг. Углекислый барий – вещество 1-го класса опасности, ПДК его аэрозоля в воздухе рабочей зоны 0,5 мг/м³.

Согласно ГОСТ 2407-83 карбюризатор должен содержать, %: углекислого бария 20 ± 2, углекислого кальция не более 2, общей серы до 0,04, диоксида кремния до 0,2, летучих веществ не более 8 и влаги 4. Не менее 92 % карбюризатора должно при рассеивании оставаться между ситами № 35 и № 100, масса крупных частиц не должна превышать 2 %, а мелочи на поддоне 6 %.

Предложен также древесно-угольный мелкозернистый карбюризатор, который представляет собой смесь древесного березового угля с размером частиц до 2 мм и массовой долей нелетучего углерода не менее 78 %, углекислого калия и активаторов процесса насыщения. По эффективности действия мелкозернистый карбюризатор полностью заменяет импортный карбюризатор типа «Park № 20» и обеспечивает скорость цементации 0,3 мм/ч. В отличие от карбюризатора, в состав которого входит углекислый барий, он не содержит ядовитых веществ. Производство такого карбюризатора в соответствии с ТУ 13-4000177-199-85 налажено на Сявском лесохимическом заводе.

Имеется карбюризатор, состоящий из 90 % древесного угля и 10 %, карбоната натрия. Недостаток этого карбюризатора – низкая скорость цементации, составляющая при температуре 900 °С около 0,1 мм/ч. С целью повышения скорости цементации в состав такого карбюризатора предложено вводить 5...25 % порошкообразного наводороженного железа или 3... 6 % карбамида в виде порошка или заменить обычный древесный уголь активированным углем.

3.1.7. Жидкие продукты пиролиза древесины, их получение и классификация

В настоящее время принято считать, что первичные процессы термораспада отдельных компонентов древесины в основе своей аналогичны

процессам термораспада их в изолированном виде. Существенного взаимного влияния компонентов древесины на процессы термического разложения, на выход и состав продуктов пиролиза не обнаружено.

Роль отдельных компонентов древесины в образовании жидких продуктов. Выход и состав жидких продуктов из отдельных компонентов, а следовательно, и из самой древесины неодинаков и зависит от их химического строения.

Г е м и ц е л л ю л о з ы — один из трех основных компонентов стенки древесины, содержание их в древесине достигает 43 %. Гемипеллюлозы древесины лиственных пород по составу являются 4-о-метилглюкуронооксианами. Глюкуронооксианы — это линейные полимеры из остатков 1-4-ангидроксилопирозы, связанных β -глюкозидной связью, к которым в положении C_2 α -глюкозидной связью присоединены остатки 4-о-метилглюкуроновой кислоты и в положении C_2 и C_3 ацетильные группы. При пиролизе выделенного из тополя в атмосфере инертного газа ксилана (температура 500 °С) в составе жидких продуктов обнаружены, % от массы ксилана: уксусная кислота — 10,3; фурфурол — 2,2; фуран — 2,2; ацетон и пропаналь — 1,4; метанол — 1,0; ацетальдегид — 1,0; оксиацетон — 0,5; 3-оксобутанон-2 — 0,6; фенолы — более 1. Обработка ксилана минеральными соединениями, в т.ч. входящими в состав древесины, существенно изменяет выход жидких продуктов. Гемипеллюлозы древесины хвойных пород более термически устойчивы, чем лиственных. Однако и в том и в другом случае гемипеллюлозы наименее термически устойчивы и начинают разрушаться при температуре 175 °С. Принято считать, что уксусная кислота образуется из ацетильных групп гемипеллюлоз, метанол — преимущественно из метоксильных групп. Содержание ксилана в древесине определяет выход фурфурола.

Целлюлоза — основной компонент древесины и самый распространенный природный полимер. Целлюлоза имеет более высокую термическую устойчивость по сравнению с ксиланом благодаря линейному регулярному строению макромолекул и наличию многочисленных водородных связей между макромолекулами в элементарной фибрилле. Состав продуктов пиролиза целлюлозы очень сложен — в них найдено не менее 100 индивидуальных веществ. Среди них следует назвать, прежде всего, группу веществ, сохранивших углеродный скелет элементарного звена целлюлозы из шести атомов: 1,6-ангидроглюкопирозу (левоглюкозан) и его производные (например, левоглюкозенон, глюкозан и др.); 5-окси-метилфурфурол и производные на его основе; мальтол и др. Остальные

продукты пиролиза целлюлозы – результат деструкции углеродной цепи элементарного звена целлюлозы. В их числе имеются вещества с тремя (глицериновый альдегид, диоксиацетон, оксиметилглиоксаль, метилглиоксаль, пировиноградная кислота, ацетон, акролеин), двумя (глиоксаль, глицолевый альдегид, ацетальдегид, уксусная кислота) и одним (формальдегид) углеродным атомом.

В продуктах пиролиза целлюлозы идентифицированы также соединения с большим числом углеродных атомов, чем в элементарном звене целлюлозы, например циклооктатриен, толуол, крезолы, ксиленолы. Механизм их образования неизвестен. Основным продуктом пиролиза целлюлозы под вакуумом является левоглюкозан и продукты его дегидратации. Кроме того, образуются: пропионовый альдегид; метилэтилкетон; фурфурол; 5-оксиметилфурфурол; молочная кислота; метанол; *n*-масляный, мезоксалевоый и оксипировиноградный альдегиды; оксиметил-2-фурилкетон; глиоксалевоая и левоулиновоая кислоты.

Лигнин – третий основной компонент древесины. Макромолекула лигнина построена из фенилпропановых C_6-C_3 структурных единиц – остатков синапового, кониферилового и *n*-кумарового спиртов. Лигнин хвойных пород древесины образован в основном из гваяцилпропановых звеньев, лигнин лиственных пород – из гваяцил- и сирингилпропановых звеньев. Это определяет, в свою очередь, выход и состав жидких продуктов пиролиза, преимущественно фенолов и других ароматических производных. Принято считать, что компоненты отстойной смолы образуются, как правило, в результате термической деструкции именно лигнинного комплекса древесины.

Учитывая, что состав смолы при пиролизе древесины предопределяется ароматической природой лигнина, подавляющая доля идентифицированных в ней веществ относится к классу ароматических соединений. Основной группой веществ являются фенолы, их метиловые эфиры и алкилпроизводные (по месту разрыва пропановой цепи). Содержание фенольных соединений в смоле составляет 40...50 %. Они могут быть подразделены на 3 следующие группы:

- 1) одноатомные фенолы – фенол; *o*-, *m*-, *p*-крезол; ксиленолы (диметилфенолы); триметилфенолы; этилфенол; пропилфенол и др;
- 2) двухатомные фенолы орторяда – пирокатехин (ортодиоксибензол); 4-метил- и этилпирокатехины; монометиловый эфир пирокатехина (гваякол) и главным образом его паразамещенные производные: метил-,

этил-, пропил- и аллилгваяколы, цис- и транс-изоэвгенолы, ванилин, ацетованилон и многие другие;

3) трехатомные фенолы – пирогаллол; монометилловый эфир пирогаллола; диметилловый эфир пирогаллола и их алкилпроизводные, аналогичные производным гваякола.

Помимо этого, в фенолах найдены в незначительных количествах мета-диоксибензол (резорцин) и его алкилпроизводные, *п*-диоксибензол (гидрохинон).

Второй основной группой веществ смолы являются нейтральные вещества. В них идентифицированы многочисленные ароматические углеводороды бензольного ряда: бензол, толуол, ксилолы, этил-, пропил-, пропенил-, изопропилбензолы, стирол, *п*-цимол, конденсированные углеводороды, например инден, индан, дифенил, флуорен и т.д. Состав кислородсодержащих нейтральных веществ в смоле составляет 20...30 %.

Помимо фенолов и нейтральных веществ, в смоле присутствуют кислоты (10...20 % от массы смолы). Среди них обнаружены смоляные, высшие жирные и ароматические кислоты, а также алифатические C₁-C₆. Смоляные и высшие жирные кислоты не образуются в результате реакций термического разложения компонентов древесины, а отгоняются из нее, т.к. в определенных количествах они содержатся во всех древесных породах, составляя класс экстрактивных веществ. При пиролизе изолированного нативного лигнина эти кислоты не образуются.

В водном дистилляте, выход которого из лигнина значительно меньше, чем из целлюлозы или гемицеллюлоз, содержатся кислоты: муравьиная, уксусная, пропионовая и некоторые другие, а также различные низкомолекулярные спирты, альдегиды, кетоны, эфиры, например формальдегид, метанол, метилацетат, пропионовый альдегид, ацетон, аллиловый спирт, метилпропионат, диацетил и др. Кроме того, в водном дистилляте присутствуют многие компоненты смолы, более или менее растворимые в нем.

Влияние условий пиролиза на образование жидких продуктов. Протекание процесса пиролиза и выход продуктов зависят от многих факторов, которые можно объединить в две группы: связанные с характеристикой сырья (сырьевые факторы) и характеризующие режим пиролиза (режимные факторы).

К числу сырьевых факторов, оказывающих влияние на ход процесса пиролиза и выход продуктов, относятся: химический состав древесины, за-

висящий от породы; наличие коры и гнили; размер кусков древесины и ее влажность.

Сравнительный выход продуктов пиролиза из древесины лиственных и хвойных пород обсуждался выше. Следует отметить, что данные о генезисе и выходах основных жидких продуктов, полученные при изучении термораспада основных компонентов древесины (гемицеллюлоза, целлюлоза, лигнин), находят при этом полное подтверждение. Так, чем больше ацетильных и метоксильных групп древесины связано с гемицеллюлозами, тем больше получается при пиролизе уксусной кислоты и метанола соответственно (пропорциональная зависимость). Увеличение содержания лигнина в древесине приводит к увеличению выхода отстойной смолы. В отстойной смоле из древесины хвойных пород преобладают фенолы и производные пирокатехина. В смоле из лиственной древесины содержатся как производные пирокатехина, так и пирогаллола.

В соответствии с изменениями в составе при пиролизе древесины, пораженной бурой гнилью, выход метанола и уксусной кислоты уменьшается в 2 раза, а выход отстойной смолы увеличивается. При поражении древесины белой гнилью выход уксусной кислоты снижается в 1,5 раза.

По мере увеличения размера кусков пиролизуемой древесины снижается выход почти всех жидких продуктов, в особенности растворимой смолы, уксусной кислоты и метанола. При изменении размера мелких частиц древесины с 0,05 до 0,50 мм выход жидких продуктов изменяется незначительно.

Увеличение влажности древесины в пределах 0...26 % приводит к уменьшению (на 9,4 %) выхода смолы в основном за счет увеличения выхода угля. Выход метанола при этом снижается примерно на 28 %, муравьиной и пропионовой кислот – почти в 2 раза. Выход фурфурола и фурилового спирта снижается незначительно.

Способ нагрева. В зависимости от способа подвода тепла в реакционную зону процессы пиролиза подразделяются на процессы с внешним нагревом и с внутренним нагревом. В аппаратах с внешним нагревом термическое разложение начинается около стенок аппарата и вследствие слабой циркуляции парогазов и малой теплопроводности древесины идет неравномерно. Для обеспечения полного пиролиза древесины, расположенной в центре аппарата, приходится перегревать древесину, находящуюся около стенок. Выходящие из центра аппарата парогазы, соприкасаясь с раскаленным углем и перегретыми стенками, частично разлагаются. В аппаратах с внутренним нагревом тепло от газообразного теплоноси-

теля передается непосредственно древесине, древесина разлагается равномерно во всем объеме, одновременно обеспечиваются хорошие условия для выноса продуктов пиролиза из аппарата. Поэтому при пиролизе древесины с внутренним нагревом выход смол, особенно высококипящих и термолабильных, выше.

Температура. Продукты пиролиза древесины образуются в широком интервале температур, но выделение жидких продуктов заканчивается в основном при температуре 400 °С. Дальнейшее повышение конечной температуры пиролиза приводит лишь к небольшому увеличению выхода высококипящих смол.

Скорость нагрева. Данные табл. 3.1 показывают, что увеличение продолжительности нагрева крупнокусковой древесины до температуры 500 °С с 3 часов до 14 суток мало влияет на выход метанола и уксусной кислоты, но существенно сказывается на выходе угля и смол: выход смолы уменьшается в 10 раз, а выход древесного угля вследствие крекинга смолистых веществ увеличивается примерно в 1,5 раза.

Таблица 3.1

Влияние продолжительности нагрева на выход продуктов

| Продолжительность нагрева до температуры 500°С, ч | Выход, % от а. с. д. березы | | | |
|---|-----------------------------|----------------|----------|-------|
| | угля | летучих кислот | метанола | смолы |
| 3 | 25,5 | 7,8 | 1,5 | 18,0 |
| 8 | 30,8 | 7,9 | 1,5 | 17,0 |
| 16 | 33,2 | 7,1 | 1,5 | 10,1 |
| 336 | 39,1 | 6,8 | 1,4 | 1,8 |

При скоростном нагреве выход жидких продуктов пиролиза резко изменяется и зависит от конечной температуры. Так, при повышении скорости нагрева до 320°С/мин выход надсмольной воды, смолы и в особенности фенолов проходит через максимум при температуре 500 °С. Как снижение температуры, так и ее повышение на 100 °С от оптимальной (500 °С) приводит более чем к 2-кратному снижению выхода фенолов.

Продолжительность пребывания парогазов в реакционной зоне. При увеличении времени пребывания за счет вторичных реакций крекинга и разрушения образовавшихся жидких продуктов пиролиза выход их снижается. Особенно сильно влияет время пребывания на выход термолабильных компонентов растворимой смолы. В составе жидких продуктов при этом накапливаются наиболее термодинамически устойчивые компоненты, отличающиеся меньшей молекулярной массой и меньшей термореактивной способностью. Изменение давления в реакционной зоне при пиролизе

равноценно изменению времени пребывания: повышение давления приводит к пропорциональному увеличению времени пребывания и наоборот. Так, выход угля при давлении 0,27 кПа при 450 °С составляет всего 15 %, зато выход смолы достигает 62 %. Выход реакционной воды при этом значительно ниже обычного.

Выделение из парогазов, состав и использование жидких продуктов. Парогазы, образующиеся при пиролизе древесины, содержат целый ряд компонентов, отличающихся по своим физическим и химическим свойствам. Жидкие продукты пиролиза – это гамма тех компонентов, которые могут быть сконденсированы при атмосферном давлении в случае использования охлаждающего агента с температурой не менее 5 °С.

На лесохимических предприятиях России используются две технологические схемы конденсации жидких продуктов: скрубберная (конденсаторы смешения) и в теплообменниках поверхностного типа. Скрубберы – это аппараты с насадкой, орошаемые сверху охлаждающей жидкостью. Снизу вверх через такие аппараты пропускают парогазы. В качестве охлаждающей жидкости обычно используют охлажденную надсмольную воду. Жидкие продукты парогазов при такой обработке частично конденсируются в результате снижения температуры, частично абсорбируются надсмольной водой. Полнота улавливания жидких продуктов достигает 99 %.

В качестве теплообменных аппаратов поверхностного типа обычно используются кожухотрубчатые теплообменники. Парогазы при этом пропускают через трубы, охлаждающую жидкость (вода) подают в межтрубное пространство. Для улучшения отделения легкокипящих жидких продуктов (метанол, ацетон, метилацетат и др.) трубное пространство также орошают надсмольной водой. В поверхностных теплообменниках конденсируется до 98 % всех жидких продуктов пиролиза древесины.

Как уже отмечалось выше, выделенный из парогазов пиролиза суммарный конденсат разделяется на три слоя: всплывные масла, надсмольная вода и отстойная смола. Примерный состав суммарного конденсата приведен в табл. 3.2. Изменяя режимы пиролиза, в особенности скорость нагрева и время пребывания парогазов в реакционной зоне, можно существенно изменять содержание органических веществ в конденсате, преимущественно за счет изменения содержания растворимой и отстойной смолы.

Легкие всплывные масла, получаемые при пиролизе березовой древесины, используются для производства дегтя или ветеринарного препарата ПЯ (противоящурного).

Таблица 3.2

Состав суммарного конденсата

| Групповые компоненты | Влажность, % | | | |
|--------------------------------|--------------|------|------|------|
| | 8,8 | 33,7 | 7,2 | 33,0 |
| | Береза | | Ель | |
| Всплывные масла | 1,0 | 0,7 | 1,8 | 1,2 |
| Кислоты (уксусная) | 9,8 | 5,6 | 6,4 | 2,9 |
| Спирты (метанол) | 4,0 | 2,3 | 2,6 | 1,0 |
| Сложные эфиры (метилацетат) | 4,0 | 3,6 | 3,2 | 2,1 |
| Альдегиды (ацетальдегид) | 0,9 | 0,6 | 0,5 | 0,2 |
| Кетоны (ацетон) | 1,9 | 1,1 | 1,2 | 0,8 |
| Смола: | | | | |
| отстойная | 16,5 | 6,7 | 20,4 | 5,6 |
| растворимая | 17,1 | 4,2 | 12,5 | 5,0 |
| Другие органические соединения | 0,3 | 0,2 | 0,2 | 0,1 |
| Вода (по разности) | 44,5 | 75,0 | 51,2 | 81,1 |

В надсмольной воде содержатся (в порядке убывания): кислоты (уксусная, муравьиная, пропионовая, масляная, валериановая и др.); спирты (метилловый, пропиловый, алиловый, кротилловый, фуриловый и др.); кетоны (ацетон, метилэтилкетон, метилпропилкетон и др.); альдегиды (ацетальдегид, формальдегид, фурфурол и др.); метиловые эфиры уксусной, муравьиной, пропионовой и др. кислот; фенолы, метиловые эфиры фенолов, лактоны, оксикислоты и многие другие соединения.

Спирты, кетоны, альдегиды, эфиры относятся к легколетучим веществам ($t_{\text{кип}} < 100 \text{ }^\circ\text{C}$). Их отгоняют из надсмольной воды и методом ректификации разделяют на 6 фракций:

- 1) эфиральдегидная фракция – до температуры в верхней части колонны $45 \text{ }^\circ\text{C}$;
- 2) товарный спиртовый растворитель марки А (ацетонистый) или Э (эфирный) – до температуры кипения в верхней части колонны $60 \text{ }^\circ\text{C}$;
- 3) нетоварный растворитель – до температуры $64 \text{ }^\circ\text{C}$ (возвращается на ректификацию);
- 4) укрепленный метиловый спирт – до температуры $67 \text{ }^\circ\text{C}$, крепость не ниже 90 % (разбавляется водой и перерабатывается с целью получения товарного метанола). Выход товарного метанола 51...55 % от его массовой доли в легколетучих компонентах надсмольной воды;
- 5) алиловая фракция, содержащая в основном непредельные алиловый и кротилловый спирты. Выход от надсмольной воды 0,6...0,8 %;
- 6) кубовые остатки в количестве 10...15 % от легколетучих компонентов. Применение не найдено.

Спиртовые растворители А и Э используются самостоятельно или для приготовления сложных растворителей. Например, для приготовления ацетатно-кожевенного растворителя (АКР) смешиваются: этанол – 750 л, этилацетат – 0,24 т, бутилацетат – 0,08 т, спиртовый растворитель А – 0,082 т. В растворителях А и Э присутствуют: метанол, сложные эфиры, кетоны, высшие спирты, незначительное количество воды. В зависимости от содержания преобладающих компонентов (ацетона или эфиров) их относят к растворителям марки А или Э.

После отделения легколетучих компонентов из надсмольной воды выделяют методами вакуумной перегонки, экстракции или азеотропной ректификации растворимую смолу и уксусную кислоту. Путем многократной ректификации уксусную кислоту очищают от примесей с получением пищевой уксусной кислоты.

Смолы пиролиза древесины и их переработка. В смоле от пиролиза древесины преобладают кислородсодержащие соединения (до 90 %). Групповой состав древесной смолы весьма сложен и зависит от ее происхождения.

В отстойную смолу входят, %: фенолы 45...60, нейтральные вещества 25...30, карбоновые кислоты 10...15. Состав фенольной части смолы мало зависит от существующих промышленных способов пиролиза древесины, но в большей степени зависит от породы древесины. Фенолы отстойной смолы представлены в виде их неполных метиловых эфиров: при пиролизе древесины хвойных пород – не менее 40 %, при пиролизе лиственной древесины – не менее 60 %. Причем в фенолах смолы лиственных пород преобладают производные пирогаллола, а в фенолах смолы хвойных пород – производные пирокатехина. Нейтральные вещества отстойной смолы на 75 % состоят из кислородсодержащих соединений и на 25 % из углеводов. Углеводородная часть содержит ароматические соединения: нафталин, диметилнафталин, дигидроретен, парафины. Кислородсодержащая часть состоит из спиртов (около 40 %), альдегидов, кетонов (около 30 %). Кислотная часть смолы включает алифатические, ароматические и смоляные карбоновые кислоты. Элементный состав отстойной смолы почти постоянен, %: С – 64...68, Н – 7...9, О – 26...28.

Выход растворимой смолы при пиролизе с внешним нагревом составляет 7...8 %, при пиролизе с внутренним нагревом и переработке измельченной древесины – 16...25 %. Смола от термической переработки древесной щепы хвойных пород методом газификации включает 15...20 % органических летучих кислот, 30...35 % оксикислот и лактонов оксикис-

лот, до 30 % левоглюкозана, 15...20 % фенолов. Содержание фенолов в растворимой смоле древесины лиственных пород составляет 40...45 %, причем основная часть водорастворимых фенолов присутствует в свободном виде, метоксильные группы отсутствуют.

Растворимая смола после экстракции органическим растворителем (диэтиловый эфир) разделяется на углеводную часть и фенольный экстракт. Фенолы фенольного экстракта служат для получения технического пирокатехина, для синтеза дубителей (синтанов) и понизителя вязкости глинистых бурильных растворов. Углеводная часть растворимой смолы, упаренная до влажности 25...30 %, используется в качестве литейного крепителя обесфеноленного. Кроме того, ее используют в качестве связующего для производства древесноволокнистых плит сухим способом. При более глубокой переработке из углеводной части растворимой смолы может быть извлечен левоглюкозан, используемый как основа для получения полиэфиров, обладающих повышенной термостойкостью, и многих других продуктов.

Для получения понизителя вязкости глинистых промывочных растворов, используемых при бурении нефтяных и газовых скважин, фенолы растворимой смолы конденсируются с формальдегидом в кислой среде при температуре 80 °С. Образовавшийся новолак после промывки горячей водой растворяется в щелочи и сульфаметилируется. Полученный продукт упаривается и высушивается. Расход реагентов на 1 т понизителя вязкости, т:

| | |
|--|-----------|
| Растворимая смола..... | 0,9...1,1 |
| Формалин 40 %-ный..... | 0,22 |
| Сульфит натрия безводный..... | 0,25 |
| NaOH 92 %-ный..... | 0,11 |
| H ₂ SO ₄ техническая | 0,02 |

Получение литейного крепителя КВ (кислой воды) заключается в упаривании проэкстрагированной надсмольной воды или растворимой смолы до плотности 1270...1300 кг/м³. Таким образом получают крепитель КВО (кислой воды обесфеноленный). Иногда упаривают непосредственно надсмольную воду и получают крепитель КВ необесфеноленный, отличающийся повышенным содержанием фенолов и значительной кислотностью, что ограничивает его использование. Для повышения качества крепителя его нейтрализуют известью (известковым молоком), получая крепитель КВС. Дополнительная обработка крепителя КВС раствором щелочи (NaOH) дает возможность получить крепитель КВС-2. Ценными

свойствами обладает крепитель КВС-1, получаемый смешением крепителя КВС с сульфитно-спиртовой бардой и формовочной глиной.

На основе растворимой смолы получают смолу древесную холодного отверждения (СДХО). Для этого ее окисляют в кубе кислородом воздуха, одновременно отгоняя воду до конечной влажности не выше 15 %. В литейном производстве на основе СДХО получают холоднотвердеющую стержневую смесь, для чего в нее вводят непосредственно перед применением отвердитель – марганцевую руду или хромовый ангидрид. Смесь малотоксичная и обеспечивает значительное улучшение условий труда в литейных цехах по сравнению с обычно применяемыми смесями на основе синтетических смол.

Для получения пластификатора гидробетонов, используемых в строительстве, растворимую смолу нейтрализуют 40 %-ным раствором NaOH до pH 10...12, затем добавляют известковое молоко из расчета 2 % CaO от смолы. Готовый продукт содержит до 50 % воды и отпускается потребителям под названием лесохимическая добавка (ЛХД) к гидробетонам.

Для горячего и холодного копчения мясных, молочных и рыбопродуктов на основе древесной смолы получают коптильные препараты МИНХ и «Вахтоль». Для этого смолу промывают водой, промывные воды упаривают до плотности 1270...1300 кг/м³. Остаток от упаривания представляет собой коптильный препарат МИНХ (разбавляется перед использованием в 10 раз водой), дистиллят от упаривания – коптильный препарат «Вахтоль». Препарат «Вахтоль» получают, кроме того, при упаривании растворимой смолы в производстве литейного крепителя КВ необесфеноленного.

Имеются и другие направления использования и переработки древесной растворимой смолы, не нашедшие пока промышленного применения.

На основе отстойной смолы получают смолу древесную омыленную (СДО), лак древесно-смоляной (ЛДС), смолу для резинорегенераторной промышленности и другие продукты. Основное направление переработки отстойной смолы – разгонка на фракции с использованием и переработкой получаемых фракций масел и пека.

Смола древесная омыленная (СДО) представляет собой продукт омыления щелочью частично сконденсированной (путем термообработки) отстойной смолы. СДО используется в строительном деле в качестве воздухововлекающей добавки (0,1...0,3 % от массы цемента) при приготовле-

нии строительных цементных растворов. С ней в цементный раствор (бетонную смесь) вводятся мельчайшие воздушные пузырьки, что позволяет снизить расход цемента, улучшить пластичность бетонной смеси и сократить продолжительность формования изделий.

Лак древесно-смоляной (ЛДС) – раствор окисленной древесной смолы, модифицированной формальдегидом. Для ее получения отстойную смолу окисляют кислородом воздуха при температуре 80...90 °С в течение 2 часов. Окисленную смолу конденсируют с формальдегидом в течение 3...4 часов без катализатора. В готовую смолу вводят отвердитель, например хромовый ангидрид, в количестве 4...5 %. Для получения лака модифицированную смесь смешивают с равным количеством органического растворителя. ЛДС используют в качестве противопожарных покрытий в литейном производстве, улучшающих качество поверхности стального литья и снижающих трудоемкость очистки отливок.

Смола для резинорегенераторной промышленности используется в качестве мягчителя при регенерации резинотехнических изделий, в частности при регенерации автомобильных покрышек. Для приготовления подобной смолы требуется отстойная смола от пиролиза древесины хвойных пород, так как качество «мягчителя» определяется содержанием смоляных и высших жирных кислот. Отстойная смола для регенерации резины используется чаще всего в натуральном виде после удаления летучих кислот, воды и легкокипящих веществ (промывка, отгонка под вакуумом).

Разгонка смолы с получением древесно-смоляных масел и пека осуществляется периодическим или непрерывным методом под вакуумом. При периодическом методе смола разгоняется в кубе, снабженном небольшой ректификационной колонной с одновременной подачей в куб острого пара. При этом отбираются три фракции масел: легкие масла с температурой кипения до 180 °С; креозотовые масла – в пределах 180...240 °С; ингибиторные масла (антиокислитель) – 240...310 °С.

При непрерывной разгонке в трубчатых печах отбирают две фракции масел: креозотовые и ингибиторные, отличающиеся температурами кипения. И в том и в другом случае в остатке получается пек в количестве 45...55 % от массы органических веществ смолы.

Древесно-смоляные креозотовые масла отличаются антисептическими свойствами и используются для антисептической обработки юфтевых кож на кожевенных заводах взамен токсичного оксидифенила, иногда также для антисептической обработки древесины. Разработаны и другие на-

правления использования данной фракции, не имеющие в настоящее время промышленного применения.

Древесно-смоляной ингибитор применяют в качестве добавки (0,1 % по массе) к крекинг-бензину с целью его стабилизации. Стабилизирующая способность ингибитора выражается в том, что он каталитически задерживает происходящее при соприкосновении с воздухом окисление, а следовательно, и осмоление непредельных соединений, содержащихся в крекинг-бензине. Тем самым тормозится процесс образования «фактических смол» – источников нагарообразования в цилиндрах двигателей.

Древесно-смоляной ингибитор используется также как антиполимеризатор (прерыватель процессов полимеризации) в производстве синтетического каучука и как средство регулирования молекулярной массы полупродуктов в других производствах.

Древесно-смоляной пек используется в основном для получения древесно-пекового крепителя ДП и смолы – связующего для производства гранулированных активных углей. Крепитель ДП применяют в качестве связующего при изготовлении форм для чугуна и стального литья, а также как противопригарное средство для литейных форм.

Для приготовления двухкомпонентного крепителя ДП пек с температурой размягчения ≥ 70 °С измельчают и смешивают с сухой формовочной глиной в соотношении 7:3. Более эффективный трехкомпонентный крепитель ДП отличается тем, что, помимо пека и глины, в него вводят сухую сульфитно-дрожжевую бражку в соотношении 50:25:25.

Одним из основных направлений переработки древесных смол является получение смолы – связующего для грануляции угля в технологии производства гранулированных активных углей. По одному способу получают связующее под названием «кондиционная смола» путем уваривания сырой смолы до влажности 3...4 %. По другому способу получают «препарированную смолу», для чего пек растворяют в различных маслах. Например, 55...60 частей пека смешивают с 15...20 частями креозотовых масел и с 20...30 частями легкого масла (либо нефтяного зеленого масла), играющих роль разбавителя. При необходимости рецептуру видоизменяют применительно к требуемой вязкости готового продукта.

Имеются и другие многочисленные методы использования древесных смол и продуктов их разгонки на фракции, или не нашедшие пока промышленного применения, или потерявшие свою актуальность ввиду неконкурентности с аналогичными продуктами, получаемыми из природных горючих ископаемых.

3.2. КАНИФОЛЬНО-СКИПИДАРНОЕ ПРОИЗВОДСТВО

Канифольно-скипидарное производство традиционно объединяет производство канифоли и скипидара из живицы (канифольно-терпентинное), из осмола (канифольно-экстракционное), а также сбор скипидара-сырца с последующей его переработкой и производство канифоли и других нужных продуктов (талловые продукты) в процессе сульфатной варки целлюлозы. В последнее время структура данного производства изменилась, прекращен выпуск экстракционной канифоли и скипидара, производство талловых продуктов выделилось в самостоятельную отрасль. Однако в США канифольно-экстракционное производство существует до сих пор.

По объему выпускаемых продуктов канифольно-скипидарным производствам принадлежит ведущее место в отрасли. Мировое производство канифоли превышает 1 млн т, скипидара – 250 тыс. т. Максимальный объем выпуска канифоли в нашей стране составил 170 тыс. т, скипидара – 36 тыс. т. Сокращение выпуска продукции, наблюдаемое в нашей стране в последнее десятилетие XX века, связано с перепрофилированием канифольно-экстракционных заводов и резким снижением добычи живицы.

Основой канифольно-скипидарных производств является выделение и использование экстрактивных веществ древесины. К экстрактивным веществам относятся в первую очередь смолистые вещества, как нелетучие, так и летучие. Нелетучие – смоляные кислоты – при последующей переработке переходят в канифоль, а летучие – терпены и терпеноиды – переходят в скипидар. Экстрактивные вещества входят в состав всех частей дерева, максимальным содержанием смолистых (до 18 %) отличается пень. Из «созревших» пней получают пневый осмол – сырье для канифольно-экстракционного производства. В древесине смолистые вещества находятся в смоляных ходах. При повреждении ходов смолистая масса, или живица, вытекает на поверхность ствола. Живица служит сырьем в канифольно-терпентинном производстве. При переработке живицы получают канифоль высокого качества.

3.2.1. Канифольно-терпентинное производство

Производство канифоли и скипидара заключается в переработке сосновой живицы, добываемой методом подсочки. Подсочка включает в себя подготовку деревьев, нанесение специальных ранений (подновок), сбор, очистку и затаривание живицы.

При подготовке деревьев к подсочке на той части ствола, где будут наноситься подновки, осенью или зимой срезают грубую кору, образуя подрубленную поверхность. На ней ранней весной устанавливают приемники для сбора живицы и подводят направляющие желобки для стока живицы в приемники. Участок поверхности ствола, подготовленный для нанесения подновок, называется каррой. С весны и до наступления заморозков на карре наносят специальным резцом подновки – узкие, неглубокие срезы; из них выделяется живица. Из приемников живицу выбирают вручную и отделяют воду. Выход живицы с одного дерева за сезон колеблется от 0,9...1 кг на севере до 2...2,5 кг на юге и в среднем по России составляет 1,5 кг.

Подсочке подвергают в России в основном сосну обыкновенную (*p.silvestris*), в небольших количествах добывают кедровую, еловую, лиственничную и пихтовую живицу, а также еловую серку, вытекающую при случайных ранениях.

Качество сосновой живицы регламентировано ГОСТ 13128-93. По внешнему виду живица – это вязкая, клейкая, малоподвижная масса белого, желтоватого или серо-коричневого цвета с характерным скипидарным запахом. Массовая доля смолистых веществ не менее 85...94 % в зависимости от сорта, в том числе скипидара (летучих веществ) не менее 13 %. Массовая доля воды, механических примесей и сухих веществ концентрата сульфитно-дрожжевой барды (СДБ) не более 6...15 %. Примеси попадают в живицу в процессе заготовки живицы.

Концентрат СДБ применяют в качестве стимулятора подсочки, содержание его в живице не более 0,1 % (для первого сорта) или 0,5 % (для второго сорта), так как в присутствии СДБ затрудняется процесс переработки живицы и ухудшается качество продуктов. В качестве стимуляторов подсочки применяют различные биологически активные вещества (БАВ), при этом существенно увеличивается выход живицы.

Переработка живицы включает две стадии процесса: на первой происходит удаление из живицы сора и воды, получаемая при этом очищенная и расплавленная живица называется терпентином; на второй производят отгонку летучей части (скипидара) от нелетучих смоляных кислот. При этом происходит сплавление смоляных кислот с другими твердыми нелетучими компонентами живицы. Получаемый продукт называется живичной канифолью, а операция носит название уваривания канифоли.

Очистка живицы от примесей заключается в удалении воды и сора. Вода обычно эмульгирована в ней и отслаивается только в отдель-

ных случаях (например, в живице осенних сборов). Твердые посторонние примеси (или сор) подразделяются на органические и минеральные. Органические примеси находятся в живице обычно в виде крупных и более легких, чем вода, частиц и включений – хвои, кусков коры, древесной стружки, остатков насекомых и некоторых мелких частиц, например образующейся из коры пыли. Минеральные примеси состоят из мелких частиц пыли и песка, более тяжелых, чем вода. Основная часть сора (80 %) – крупный сор. Мелкий сор составляет главную часть примесей, находящихся во взвешенном состоянии в расплавленной живице. При плохой ее очистке часть этих примесей, в основном минеральные частицы, попадает в готовую канифоль.

Отделить примеси от вязкой, густой живицы при обычной температуре невозможно. Поэтому живицу расплавляют, при этом вязкость ее уменьшается, и к ней добавляют скипидар для увеличения разности между ее плотностью и плотностью воды. Механические примеси могут быть отделены от расплавленной живицы простым фильтрованием, а вода – отстаиванием. Обычно для отделения примесей применяют последовательно обе эти операции.

Уваривание живицы заключается в удалении из нее летучих с паром терпеновых углеводов при нагревании. Процесс уваривания может вестись как периодическим, так и непрерывным методом. При периодическом уваривании резко возрастает расход острого пара и соответственно увеличивается объем сточных вод. Непрерывно действующие колонны применяют как тарельчатые, так и змеевиковые. На некоторых заводах проводят дополнительную отгонку летучих веществ в змеевиковом аппарате – подсушнике.

Технологическая схема производства представлена на рис. 3.13.

Живица из бочек электроталью выгружается в живицемялку, где разминается, разбавляется скипидаром и бетононасосом подается в плавильник-реактор. В плавильник-реактор также поступает 3 %-ный раствор фосфорной кислоты для разрушения железных солей смоляных кислот, придающих нежелательную окраску канифоли. В результате энергичного перемешивания и прогрева в плавильнике канифоль расплавляется и поступает в друк-фильтр, отфильтровывается от крупного сора и через буферный бак поступает в отстойник непрерывного действия. Обычно устанавливают несколько друк-фильтров, работающих поочередно. На ряде заводов установлены комбинированные плавильники и друк-фильтры не используются. В отключенном друк-фильтре крупный сор экстрагируют ски-

пидаром и удаляют из фильтра. В отстойниках расплавленная живица с температурой 92...95 °С, содержащая 38...40 % скипидара и 10...12% воды, освобождается от мелкого сора и воды, которые в виде грязевого отстоя поступают в грязевой отстойник. Дополнительная часть скипидара и живицы, отделенная в грязевом отстойнике, собирается в баках оборотного скипидара и возвращается в друк-фильтры, а сор пропаривается для удаления скипидара и выбрасывается. После отстойников терпентин, пройдя фильтры тонкой очистки, поступает на промывку.

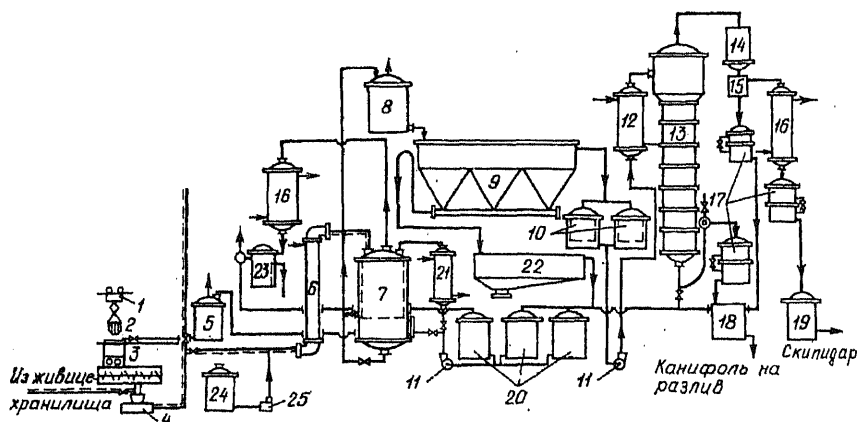


Рис. 3.13. Технологическая схема производства живичной канифоли:

1 – электроталь; 2 – бочка с живицей; 3 – живицемялка; 4 – бетононасос; 5 – бак для скипидара; 6 – плавильник-реактор; 7 – друк-фильтр; 8 – буферный бак; 9 – отстойник; 10 – фильтры тонкой очистки; 11 – насосы для подачи живицы на уваривание; 12 – подогреватель живицы; 13 – канифолеварочная колонна; 14 – дефлегматор; 15 – сепаратор; 16 – холодильник скипидара; 17 – вакуум-приемник; 18 – сборник для уваренной канифоли; 19 – сборник для скипидара; 20 – баки для оборотной воды; 21 – подогреватель; 22 – грязевой отстойник; 23 – флорентина; 24 – бак для разбавленной фосфорной кислоты; 25 – дозировочный насос для подачи фосфорной кислоты

Очищенный терпентин поступает в канифолеварочную тарельчатую колонку на уваривание. При температуре 170...175 °С живица продвигается сверху вниз, поочередно проходя имеющиеся в колонне тарелки, навстречу ей движется острый пар. Терпентин (очищенная живица) постепенно отдает скипидар, и уваренная канифоль непрерывно вытекает из нижней части колонны. Уваривание проводят под вакуумом.

Пары скипидара и воды также непрерывно выходят из верхней части колонны и через дефлегматор и сепаратор поступают в холодильник. Конденсат стекает во флорентину, где скипидар отделяется от воды. Дефлегматор служит для отделения от паров высококипящих фракций, которые конденсируются и используются для разбавления живицы при плавке. Скипидар собирается в приемнике скипидара, а канифоль – в сборнике канифоли, откуда поступает на разлив в бочки, мешки и т. п. Розлив канифоли проводят таким образом, чтобы предотвратить ее кристаллизацию. Кристаллизация наблюдается при температуре 90...110 °С. Канифоль быстро охлаждают с помощью барабанного охладителя и затаривают охлажденной или разливают в барабаны вместимостью 100 дм³ и выдерживают их в покое в отдельном помещении.

Качество канифоли регламентировано ГОСТ 19113-84. Одним из главных показателей является цветность, определяемая путем визуального сравнения с эталонами специально отлитых кубиков канифоли. Выпускают канифоль трех сортов, нормы показателей приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Показатели качества канифоли

| Показатель | Сорт | | |
|--|---|--------------|---------------|
| | высший | 1-й | 2-й |
| 1. Внешний вид | Прозрачная, стекловидная или с наличием пузырьков масса | | |
| 2. Цвет по шкале цветности | X, WW, WG | X, WW, WG, N | M, K, I, H, G |
| 3. Массовая доля воды, %, не более | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| 4. Массовая доля золы, %, не более | 0,03 | 0,04 | 0,04 |
| 5. Массовая доля механических примесей, %, не более | 0,03 | 0,04 | 0,04 |
| 6. Температура размягчения, °С, не ниже | 69 | 68 | 66 |
| 7. Кислотное число, мг КОН на 1 г продукта, не менее | 169 | 168 | 166 |
| 8. Массовая доля неомыляемых веществ, %, не более | 6,0 | 6,5 | 7,5 |
| 9. Склонность к кристаллизации | Отсутствие медового пористого осадка | | |

Примечание. По требованию потребителя регламентируется удельное объемное электрическое сопротивление при 100 °С и массовая доля смоляных кислот.

Качество скипидара живичного регламентировано ГОСТ 1571-82Е. Нормы показателей приведены в табл. 3.4.

Таблица 3.4

Показатели качества живичного скипидара

| Показатель | Сорт | | |
|--|---|-----|---------------|
| | Высший | 1-й | 2-й |
| 1. Внешний вид и запах | Прозрачная летучая жидкость с характерным запахом без осадка и воды | | |
| 2. Плотность ρ при 20 °С, г/см ³ | 0,855...0,869 | | |
| 3. Показатель преломления η_D^{20} | 1,465 ...1,472 | | 1,465...1,475 |
| 4. Интенсивность окраски | Не интенсивнее окраски равного по высоте объема раствора сравнения № 1 № 2 | | |
| 5. Объемная доля отгона при давлении 101325 Па (760 мм рт. ст.), %, в пределах температур: до 155 °С до 170 °С, не менее | Отсутствие | | |
| 6. Массовая доля суммы α - и β -пинена, %, не менее | 92 | 90 | 80 |
| 7. Кислотное число, мг КОН на 1 г продукта, не более | 60 | 55 | 50 |
| 8. Массовая доля нелетучего остатка, %, не более | 0,5 | 0,5 | 1,0 |
| | 0,5 | 0,5 | 0,9 |

Примечание. В продукте, предназначенном для экспорта, массовые доли α - и β -пинена определяют и указывают отдельно.

Расходные нормы указывают на 1 т канифольных единиц (к.е.), с учетом обоих видов продукции. По Тихвинскому лесохимическому заводу нормы составляют:

живица (массовая доля смолистых 93 %) 1109 кг
 фосфорная кислота (на 100 %-ную) 7,5 кг
 сода каустическая (на 100 %-ную) 0,17кг
 вода..... 34,6 м³
 пар..... 4,1 Гкал
 электрическая энергия 72,2 кВт·ч

К твердым отходам относятся: сор, содержащий 25 % канифоли и 11 % скипидара, в количестве 32 кг/т к. е. (канифольной единицы); тонущий отстой, содержащий 40 % канифоли и 10 % скипидара, в количестве 13 кг/т к.е. Сор может использоваться как топливо.

Общий объем сточных вод: 1,8 м³/т к. е. Наиболее загрязнены стоки от мойки бочек, от флорентин после отстаивания терпентина. Содержа-

ние смолистых достигает 5,2...9,4 г/л. Локальная очистка промстоков ведется с помощью нейтрализаторов и смололовушек. Разработан способ утилизации смолистых веществ наиболее загрязненных стоков с получением дополнительной продукции – воздухововлекающей добавки (ВВД). Для Вологодского ЛХЗ выход ВВД может составить 410 кг на 1 т промстоков.

Объем газовых выбросов: скипидар 0,02 кг/т к.е., канифольные масла 0,5 кг/т. Для сокращения выбросов в конце коллектора воздушных линий устанавливают холодильники и скруббер.

3.2.2. Канифольно-экстракционное производство

Задача канифольно-экстракционного производства – извлечение (экстракция) смолистых веществ из осмолы с целью получения канифоли, скипидара и флотационного масла. Технология канифольно-экстракционного производства включает следующие основные стадии процесса: измельчение осмолы в щепу; экстракцию смолистых веществ из щепы органическим растворителем (бензином); переработку бензиновых растворов с целью получения товарных продуктов и регенерацию растворителя.

Хранение и подготовка осмолы. Поступающий на заводы осмолы укладывают для хранения на складе сырья. В основном применяют метод хранения в кучах, при котором осмолы с помощью козловых кранов укладывают в кучи объемом до 10 тыс. пл. м³. Для бесперебойной работы завода на складе сырья должен быть 2–3-месячный запас осмолы. Сильно загрязненный осмолы иногда перед измельчением промывают водой, подаваемой под высоким давлением из брандспойтов, а крупные куски его распиливают бензопилами или раскалывают механическим или гидравлическим колунами. Для экстракции смолистых веществ древесину измельчают в щепу, степень измельчения которой определяется необходимой скоростью извлечения канифоли из щепы. Осмолы измельчают на дисковых рубительных машинах. Для получения более однородной по размерам щепы ее сортируют. Крупная щепа, из которой канифоль извлекается плохо, направляется на доизмельчение в специальную дробилку. При измельчении осмолы получается осмольная технологическая щепа размером от 3 до 25 мм по длине волокна и от 1,5 до 3 мм по толщине. При этом щепы размером до 15 мм по длине волокна, являющейся наиболее приемлемой, получается около 85 % (по массе). Отходы при измельчении составляют 5...8 % массы осмолы. В результате измельчения осмолы в щепу происходит увеличение ее объема. Коэффициент перевода объема осмолы в щепу принимается в сред-

нем равным 1,35. Масса 1 м³ щепы из осмола влажностью 20 % обычно равна 230...250 кг и зависит от содержания смолистых веществ в щепе. Полученная в измельчительном отделении щепы ленточным транспортером и ковшовым элеватором поднимается в бункер экстракционного отделения, откуда поступает на загрузку в экстракторы.

Экстракция. В канифольно-экстракционном производстве под экстракцией понимают извлечение смолистых веществ из осмола летучими растворителями, главным образом бензином. Экстракция смолистых веществ из древесины является процессом сложным и малоизученным. Чтобы извлечь смолистые вещества из осмоленной щепы, растворитель должен прежде всего проникнуть в толщу щепы и пропитать ее. Проникновение бензина происходит под действием капиллярных, электрокинетических, диффузионных и гидростатических сил. Смолистые вещества растворяются и переходят в растворитель главным образом по законам молекулярной и конвективной диффузии.

В промышленной практике получили распространение периодический, батарейный и непрерывный методы экстракции, из которых ведущее место принадлежит батарейно-противоточному. По этому методу несколько экстракторов (от 6 до 10) соединяют коммуникацией друг с другом в батарею. Технологический процесс экстракции батарейно-противоточным методом заключается в том, что рабочий растворитель подается в нижнюю часть хвостового экстрактора и прокачивается через батарею экстракторов противотоком по отношению к щепе от хвостового до головного. Проходя последовательно экстракторы, растворитель обогащается растворяемыми в них смолистыми веществами и отбирается из верхней части головного экстрактора вместе с парами бензина и воды. Крепкий раствор смолистых веществ в растворителе носит название мисцеллы. Мисцелла вместе с парами бензина и воды направляется в сепаратор, отделяется от них и поступает в выносной испаритель, где происходит ее концентрирование. Вначале пары бензина из сепаратора и испарителя, а затем бензин из отключенного хвостового экстрактора поступают в экстрактор, загруженный свежей щепой, где кипячением бензина производится подсушка щепы (отгонка влаги с парами растворителя). Затем этот экстрактор в качестве головного подключают к батарее. Хвостовой экстрактор, освобожденный от раствора, ставят на отдувку (удаление остаточного бензина из щепы с помощью пара), а на сушку ставят следующий экстрактор со свежезагруженной щепой. Затем опять отключают хвостовой и подключают экстрактор с подсушенной щепой.

Обессмоленную щепу после отдувки растворителя выгружают из экстрактора и направляют на дальнейшую переработку. Эта щепа может использоваться для производства ДВП и ДСП, активированных углей, а также в качестве топлива в котлоагрегатах. Исследуется возможность применения ее для варки целлюлозы.

Рассмотренный метод позволяет извлекать из древесины 80...85 % канифоли при начальном ее содержании до 28 %; остаточное содержание составляет около 4 %. Мисцелла после упаривания в среднем содержит 220...250 г/л канифоли.

Мисцелла, полученная в процессе экстракции, подвергается дальнейшей переработке, в ходе которой из нее регенерируется бензин, получается неосветленная канифоль и скипидар-сырец. Неосветленная канифоль выпускается как товарный продукт или, что целесообразнее, подвергается модификации или осветлению. Скипидар-сырец ректифицируют, выделяя бензин, товарный скипидар и флотомасло-сырец. Переработку мисцеллы и ректификацию скипидара-сырца осуществляют на установках непрерывного действия.

В последнее время в связи с изменением технологии лесозаготовки существенно уменьшились размеры пней, а вместе с тем и потенциальные запасы сырья для канифольно-экстракционных заводов, что и обусловило вначале сокращение, а позднее и ликвидацию данного производства.

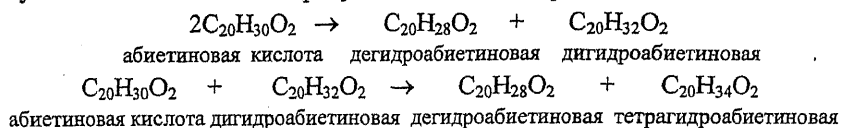
3.2.3. Переработка канифоли и скипидара

Вторичные продукты из канифоли. Канифоль обладает набором ценных свойств, является относительно легкоплавким, хрупким продуктом, имеет недостаточную влагостойкость, склонна к кристаллизации. Многие потребители нуждаются в продуктах, сохранивших лучшие свойства канифоли, но с измененными физико-механическими показателями. Такие продукты получают путем модификации канифоли, используя способность смоляных кислот вступать в реакции изомеризации, полимеризации, этерификации и др.

Полимеризованная канифоль. При обработке канифоли, растворенной в бензине, толуоле или другом подходящем растворителе, полимеризующими агентами (серной кислотой, соединениями бора, цинка и др.) происходит димеризация абиетиновой кислоты. Частично происходит также диспропорционирование, вследствие чего в готовом продукте содержится дигидроабиетиновая и (в повышенном количестве по сравнению с исходной канифолью) дегидроабиетиновая кислота.

Полимеризованная канифоль не склонна к кристаллизации, слабо окисляется на воздухе и имеет повышенную температуру размягчения.

Диспропорционированная канифоль. Диспропорционированием называют химическую реакцию перераспределения атомов водорода в молекулах смоляных кислот в присутствии катализатора:



Диспропорционированную канифоль вырабатывают различными способами. Наиболее распространенный из них состоит в непрерывном пропуске расплавленной живичной канифоли при 220...250 °С через колонный аппарат, заполненный катализатором – палладированным углем.

Ранее экстракционную канифоль диспропорционировали октофтором-S (0,4 % от канифоли) при 290...300 °С в течение 2,5 ч. Полученный полупродукт подвергали дистилляции в роторно-пленочном испарителе. Выход диспропорционированной канифоли около 60 %, головной фракции 15 % и кубового остатка (окисленной канифольной смолы) 23 % от исходной канифоли.

Диспропорционированная канифоль содержит 40...60 % дегидроабиетиновой кислоты. Продукт применяется в производстве синтетического каучука в качестве эмульгатора.

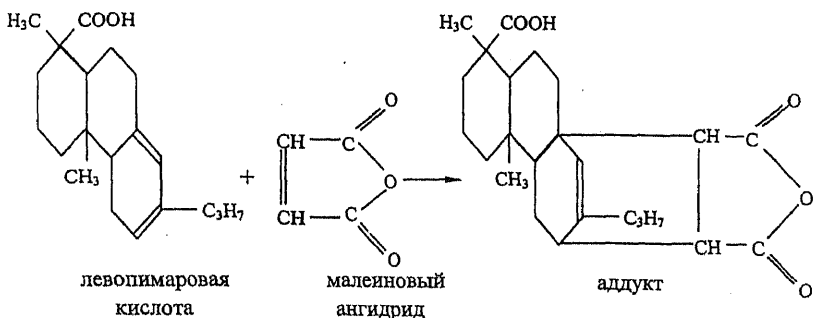
Гидрированная канифоль. Гидрированная канифоль не окисляется на воздухе. Продукция, изготовленная на ее основе, при эксплуатации не подвергается старению, является ценным сырьем для различных синтезов, применяется в производстве бутадиенстирольного каучука, красок и в различных адгезионных композициях.

Гидрирование канифоли осуществляют непрерывно в батарее последовательно соединенных реакторов, заполненных катализатором (палладированным углем), при 130...150 °С и давлении 4...5 МПа. Бензиновый раствор канифоли и водород пропускают прямоточно через смеситель в реакторы.

Выход гидрированной канифоли 98...99 % от исходной. Она состоит в основном из дигидросмоляных кислот, содержит не более 3...5 % кислот типа абиетиновой и до 7 % дегидроабиетиновой кислоты.

Аdditуы канифоли. Смоляные кислоты с сопряженными двойными связями могут вступать в реакции диенового синтеза с малеиновым ангидридом или фумаровой кислотой с образованием канифольно-малеинового

или канифольно-фумарового аддукта (эти аддукты называют также маленизированной, фумаризованной канифолью). Левопимаровая кислота легко, уже при комнатной температуре, образует аддукт с малеиновым ангидридом:



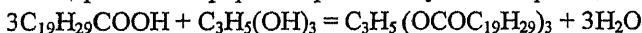
Модификацию проводят при температуре 180...190 °С с малеиновым ангидридом или 190...195 °С с фумаровой кислотой. Расход модифицирующего агента 4...5 %. Реактор снабжен пропеллерной мешалкой и греющей рубашкой (пары ВОТ). Нагрев ведут постепенно.

Получаемые смолы применяют в лакокрасочной промышленности. Аддукты на основе экстракционной и талловой канифоли используют преимущественно для проклейки бумаги. Полученный клей называют усиленным или укрепленным.

На ряде предприятий укрепленный клей готовят непосредственно из живицы. Очищенную и обезвоженную живицу (терпентин) обрабатывают в реакторе малеиновым ангидридом при температуре 80...90 °С, добавляя реагент медленно, небольшими порциями, при непрерывном перемешивании. В реакцию вступает только левопимаровая кислота, масса разогревается до 100...110 °С. Далее массу частично нейтрализуют 36...38 %-ным раствором едкого натра. Скипидар отгоняют острым паром и добавляют в готовый клей при перемешивании до содержания сухих веществ 70 ± 3 %.

Эфиры канифоли. Применение обычной канифоли в лакокрасочной промышленности нежелательно из-за ее кислотности. Снижение кислотности достигается этерификацией различными спиртами.

Глицериновый эфир канифоли получают по реакции:



Технологическая схема процесса приведена на рис. 3.14.

Расплавленную канифоль из цеха переработки живицы (или же раздробленную канифоль, расплавленную глухим паром в специальном пла-

вильнике), загружают в этерификатор, обогреваемый парами ВОТ или электричеством. Этерификатор снабжен лопастной мешалкой и соединен с конденсатором, который может работать и как обратный, и как прямой холодильник.

После загрузки канифоли температуру в этерификаторе повышают до 240...250 °С, при этом от канифоли отгоняются остатки скипидара и масла. Затем постепенно подают необходимое количество глицерина и этерификацию ведут при 260...280 °С. Для устранения вредного действия кислорода воздуха и для безопасного ведения процесса в этерификатор подают углекислый газ.

По окончании этерификации отгоняют под разрежением через прямой холодильник неизрасходованный глицерин, а также канифольные масла (около 3,5 % от канифоли). Готовый эфир канифоли охлаждают сначала в охладителе до 220...230 °С, а затем, как и живичную канифоль, на барабане.

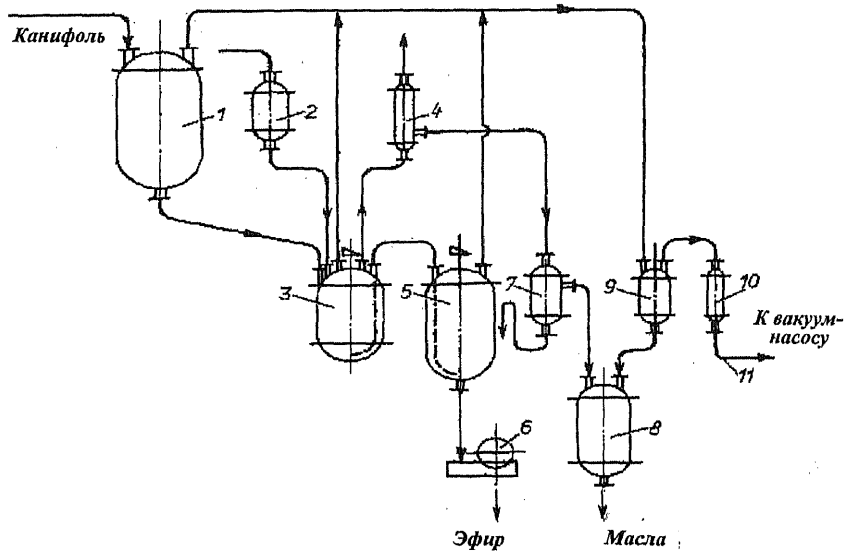


Рис. 3.14. Схема процесса получения глицеринового эфира канифоли:

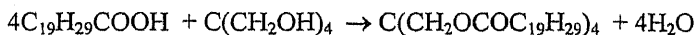
- 1 – сборник канифоли; 2 – мерник глицерина; 3 – этерификатор; 4, 10 – конденсатор-холодильник; 5 – охладитель; 6 – охлаждающий барабан; 7 – флорентина; 8 – сборник канифольных масел; 9 – вакуум-приемник; 11 – вакуум-линия

Расход глицерина составляет 120...140 кг на 1 т канифоли. Основным потребителем эфира является лакокрасочная промышленность.

Технический эфир канифоли состоит в основном из триглицеридов смоляных кислот с примесью ди- и моноглицеридов. Он должен быть вполне прозрачным, цвет его по йодометрической шкале не должен быть темнее 60 единиц для высшего сорта и 80 единиц для первого сорта; кислотное число соответственно не более 11 и 12, температура размягчения не ниже 77 и 75 °С; зольность не более 0,1 и 0,15 %. Эфир должен полностью растворяться в спиртобензольной или спиртотолуольной смеси; способность к кристаллизации должна отсутствовать.

Путем частичной этерификации канифоли глицерином получают канифоль некристаллизующуюся модифицированную кабельную (КНМК). Расход глицерина 50 кг на 1 т канифоли.

Пентаэритритовый эфир получают в результате взаимодействия канифоли и четырехатомного спирта пентаэритрита в течение 7...9 ч при 260...270 °С:



Путем частичной (на 30 %) этерификации пентаэритритом талловой канифоли можно получить кабельную канифоль КМТК, по электроизоляционным свойствам не уступающую КНМК, но более дешевую.

При этерификации высокоочищенной еловой и лиственничной живицы получают бальзам-основу жевательных резинок.

Кроме перечисленных, получают различные эфиры модифицированной канифоли (элканы, смола КМ, ПЭМАК, ПКМ, синрезол и т.д.).

Резинаты канифоли. Резинаты канифоли отличаются повышенной температурой размягчения. Операции образования солей смоляных кислот обычно предшествует модификация канифоли. Кальциевая соль полимеризованной канифоли (репкан-1) содержит 2% кальция и имеет температуру размягчения 115...140 °С, применяется как основа высококачественных полиграфических красок. Реакцию проводят с ацетатом кальция или его смесью с оксидом кальция. Цинковая соль полимеризованной канифоли содержит не менее 8,5 % цинка, имеет температуру размягчения 140...150 °С.

Таким образом, в последнее время достигнуты успехи в получении новых продуктов из канифоли. Они значительно отличаются от канифоли по физико-химическим свойствам, обладают определенными преимуществами, позволяют расширить сферу применения и снижают дефицит канифоли.

Вторичные продукты из скипидара. Скипидар применяют главным образом как растворитель. В связи с активным изучением терпенов – основных компонентов скипидара – возрастает роль скипидара как сырья в органическом синтезе. Основные компоненты и продукты переработки скипидара приведены на рис. 3.15.

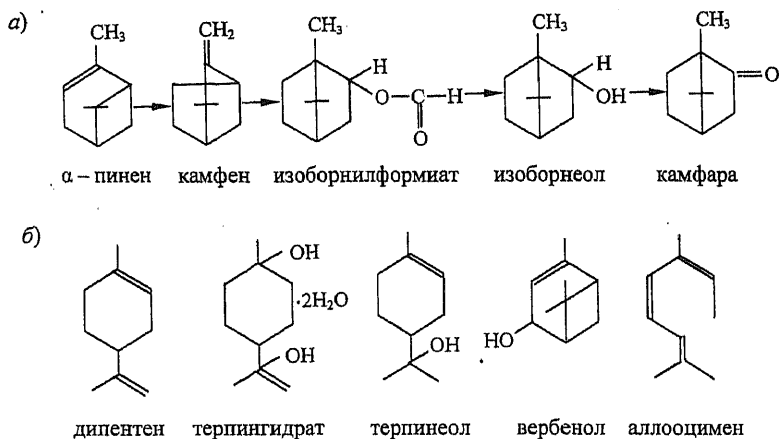


Рис. 3.15. Компоненты и продукты переработки скипидара:
а – химизм получения камфары; б – терпеноиды

Пинен. Преобладающим компонентом скипидара является α-пинен. Технический пинен получают ректификацией скипидара под вакуумом. Продукт содержит около 95 % α-пинена, используется для синтеза душистых веществ, инсектицидов, терпенофенольных смол. Остаток после отделения пинена называют обеспиленным скипидаром.

Камфен. Как и α-пинен, широко распространен в природе, однако в отечественных скипидарах его массовая доля не более 2 %. Получают камфен каталитической изомеризацией α-пинена в присутствии титановой кислоты. Технический камфен представляет собой смесь камфена и трициклена в соотношении 5:1 с примесью других терпенов. Получение камфена – одна из главных стадий производства камфары.

Дипентен. Входит в состав скипидаров, эфирных масел, широко распространен в природе. Получают дипентен методом вакуумной ректификации скипидара, а также изомеризацией α-пинена на цеолитах или при нагревании до 350...400 °С. В последнем случае удается получить продукт с массовой долей основного вещества более 90 %. Применяется дипентен в синтезе твердых политерпеновых смол и душистых веществ.

Камфара. Относится к бициклическим дитерпеноидам, является кетоном. Это белое кристаллическое вещество с температурой плавления 178,5...179,5 °С. Получают камфару в основном из α -пинена. Технология включает стадии изомеризации α -пинена с получением камфена, этерификации с образованием изоборнилформиата, омыления эфира и гидрирования изоборнеола (рис. 3.15, а). Кроме того, на каждом этапе проводится очистка полупродуктов.

Камфару применяют в производстве целлюлоида, как антисептик и ядохимикат. Дополнительно очищенная камфара под названием «рацемическая» применяется в медицине для наружных целей. Камфару медицинскую для инъекций вырабатывают из пихтового масла, содержащего 30...40 % борнилацетата.

Терпингидрат. Один из наиболее известных продуктов переработки скипидара. Терпингидрат – белое кристаллическое вещество с температурой плавления 115...116 °С; является двухатомным спиртом. Применяется для лечения заболеваний дыхательных путей и в синтезе терпинеола. Терпингидрат получают гидратацией α -пинена в присутствии серной кислоты.

Терпинеол. Это одноатомный моноциклический спирт, маслянистая жидкость. Известно 3 формы терпинеола (α -, β -, γ -), более распространен α -терпинеол. Технологический процесс синтеза терпинеола основан на гидратации α -пинена. По одному способу гидратацию проводят смесью серной кислоты с толуолсульфокислотой, по другому – разбавленной муравьиной кислотой. Продукт очищают периодической ректификацией под вакуумом. Кубовые остатки используют в глубинном бурении, промежуточные фракции – как растворитель. Технологическая схема процесса с использованием муравьиной кислоты приведена на рис. 3.16.

Достоинством данного метода является одностадийность, в то время как при использовании серной кислоты на промежуточном этапе образуется терпингидрат. Техническое название продукта – масло сосновое синтетическое.

Используется в парфюмерной промышленности, полиграфии для улучшения растворимости смол и в цветной металлургии для флотации руд.

Аллооцимен. Реакционноспособен благодаря положению двойных связей, служит сырьем в органическом синтезе, в особенности в синтезе душистых веществ.

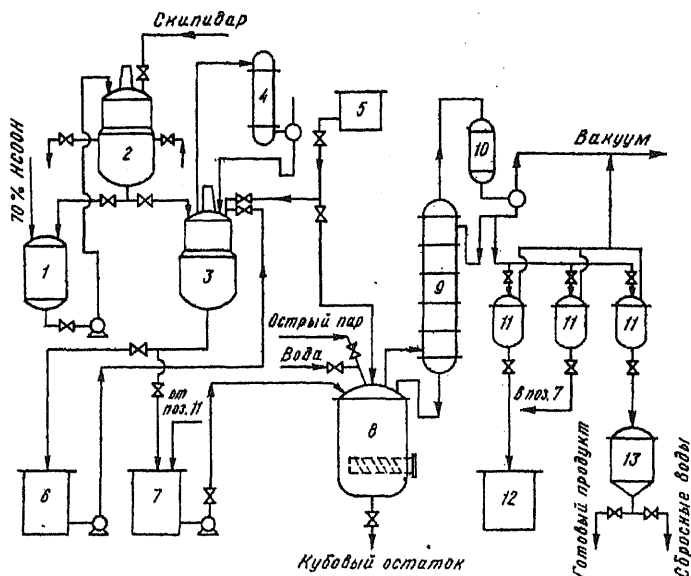


Рис. 3.16. Схема процесса получения терпинеола:

1 – мерник муравьиной кислоты; 2 – реактор; 3 – нейтрализатор; 4 – обратный холодильник; 5 – мерник раствора щелочи; 6 – сборник щелочного раствора; 7 – сборник соснового масла-сырца; 8 – куб; 9 – ректификационная колонна; 10 – дефлегматор-холодильник; 11 – вакуум-приемник; 12 – сборник углеводородной фракции; 13 – сборник товарного продукта

Смола окситерпеновая. Смола и окситерпеновый растворитель являются продуктами окисления обеспиленного скипидара и кубовых остатков-отходов камфарного производства. Окисление воздухом проводят после изомеризации компонентов скипидара, приводящей к образованию высококипящих терпенов. Легкокипящие компоненты отводятся из реактора с потоком воздуха. Смесь содержит 80...85 % смолы и 15...18 % растворителя. Продукт используется в производстве нитроцеллюлозного лака НЦ-224, применяемого для отделки мебели и в производстве нитроэмали НЦ-264.

Политерпеновые смолы (ПТС). ПТС получают путем каталитической полимеризации α -, β -пиненов, дипентена и их смеси. Они обладают морозо-, свето- и термостойкостью. Нелетучи, нетоксичны, инертны, хорошо растворимы в бензине и других органических растворителях, совместимы с полиэтиленом и каучуком. Применяются в различных адгезивных композициях, липких лентах, клеях-расплавах, в производстве лакокрасочных материалов, как замасливатели и пластификаторы.

Синтезируют политерпены по технологии, включающей изомеризацию скипидара, полимеризацию мономеров и отгонку мономеров от полимеризата. В процессе полимеризации применяют алюмосиликатные, кислотные катализаторы и катионообменные смолы.

Терпенофенольные смолы. Наряду с политерпеновыми смолами широкое распространение получили смолы на основе фенола и терпенов, в том числе терпенофенолформальдегидная. На первой стадии производства получают фенолформальдегидную смолу с использованием катализатора – серной кислоты. На второй стадии проводят алкилирование терпенами (скипидаром) при температуре 130...150 °С. Не вступившие в реакцию компоненты отгоняют под вакуумом. Реакционную воду и воду, поступившую с формалином, отводят из системы в виде азеотропа с терпенами. Получаемая смола имеет температуру размягчения 60...95 °С, она хорошо растворима в ароматических углеводородах, совместима с растительными маслами. Применяется в производстве олифы «Оксоль».

Душистые вещества. Среди первых душистых веществ, выпускаемых отечественной промышленностью, были терпинеол и терпинилацетат. Ассортимент продуктов на основе терпенов постоянно расширяется. Так, при окислении α -пинена кислородом воздуха в щелочной среде получают вербенол, в процессе пиролиза α -пинена – аллооцимен. На основе β -пинена синтезируют линалоол и гераниол; на основе мирцена – мирценаль, мирцелид; на основе камфена – кедрол, мустерон, пихтосин; на основе дельтатрикарена и дипентена – бергамилат, вальтерилацетат и др. Резервы повышения рентабельности данных производств – использование побочных продуктов. Душистые вещества из скипидара способны заменить дорогостоящие натуральные масла.

Инсектициды. Продукты хлорирования α -пинена полихлорпинен и хлорпинен, камфена – полихлоркамфен обладают токсичностью по отношению к различным насекомым-вредителям. В то же время они не вредны для насекомых-опылителей, что особенно ценно в период цветения растений. Технология получения хлорированных терпенов значительно проще, чем технология хлорофоса, гексахлорана и других ядохимикатов. Процесс проводят в каскаде реакторов с подачей хлора и хлористого водорода противотоком. Не вступившие в реакцию реагенты удаляют продувкой воздухом.

Кроме перечисленных, выпускают и другие продукты из скипидара. Развитие вторичных производств на лесохимических заводах позволяет улучшить технико-экономические показатели и удовлетворить спрос в дефицитных продуктах.

3.3. ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ И КОРЫ

3.3.1 Переработка древесной зелени

Древесная зелень (ветви с хвоей, листьями, почками) является одной из главных частей дерева. Проблема рационального использования природных ресурсов в области химической переработки древесины не может быть решена без использования древесной зелени (ДЗ). По оценкам специалистов экономически доступные ресурсы ДЗ составляют 13 млн т в год, степень ее использования в настоящее время не превышает 5...10 %.

Древесная зелень – это настоящее богатство. Именно здесь находятся важнейшие биологически активные вещества (БАВ) – хлорофилл, витамины, фитонциды, микроэлементы, которые жизненно необходимы человеку и животным. Извлечение и использование этих веществ, несомненно, может стать резервом роста эффективности лесохимии.

Состав древесной зелени. Химический состав ДЗ сложный и разнообразный. В него входят следующие классы веществ: белки и нуклеиновые кислоты, углеводы, липиды, фенольные соединения, витамины, алкалоиды, гликозиды, органические кислоты, минеральные вещества. Каждый из этих классов делится на подклассы и мелкие группы, например к липидам относятся глицериды, фосфолипиды, гликолипиды, воски, стерины и стероиды, эфирные масла, каучук, гутту, пигменты, спирты и др. Эфирные масла, в свою очередь, подразделяются на монотерпены, сесквитерпены, дитерпены.

Существует много способов классификации веществ. С точки зрения направлений переработки ДЗ классифицируют вещества, входящие в ее состав, следующим образом:

- 1) вещества, растворимые в неполярных органических растворителях,
- 2) водорастворимые вещества,
- 3) вещества, не растворимые в неполярных растворителях и горячей воде.

По данному способу классификации витамины частично входят в первую группу (жирорастворимые), частично – во вторую (водорастворимые). Зольные вещества входят в вышеуказанные три группы.

Количественный состав ДЗ по данным разных авторов сильно варьируется. Это связано с тем, что соотношение компонентов зависит от места и времени отбора проб, возраста и породы дерева, почвенно-климатических условий и многих других факторов.

В зависимости от вида растворителя количество извлеченных веществ также меняется. Так, из ДЗ сосны бензином извлекается 13...15 %,

этилацетатом 10 %, горячей водой 19...24 % массы сухих веществ. Групповой состав экстрактов сосны: свободных кислот 52...53 %, нейтральных веществ 43...45 %.

Одним из важнейших БАВ, выделяемых растворителями, является хлорофилл. Содержание хлорофилла в хвое колеблется от 0,5 до 3 г на 1 кг абсолютно сухого сырья.

Из водорастворимых компонентов более ценным является витамин С (аскорбиновая кислота), его содержание в хвое 150...250 мг %.

Заготовка ДЗ. Заготовка зелени ведется механизированными способами в процессе лесозаготовок или ручным способом с растущих деревьев. Отделение ДЗ от веток можно производить непосредственно на лесосеке или на площадке цеха переработки. Для отделения ДЗ непосредственно на лесосеке в настоящее время имеется ряд устройств, например, широкое применение получил серийно выпускаемый передвижной отделитель древесной зелени ОЗП-1.0.

Стационарные отделители ДЗ устанавливаются на площадках цеха по ее переработке. К этим установкам относятся ОДЗ-12А, ОДЗ-3.0, ОНЗ-1.0, ОЗУ, ИПС-1.0. Наиболее эффективной установкой является ИПС-1.0 – измельчитель-пневмосортировщик, предназначенный для получения кондиционной древесной зелени и топливной или технологической щепы. Принцип действия ИПС-1.0 основан на измельчении и сортировке измельченной массы сучьев, веток и тонкомерной древесины диаметром до 50 мм в вертикально направленном воздушном потоке. Древесная зелень, как более легкая фракция, уносится воздухом и таким образом отделяется от древесных частиц, затем она высыпается через разгрузочный циклон на выносной транспортер.

Поступающая на переработку древесная зелень должна соответствовать требованиям ГОСТ 21769-84. Согласно техническим требованиям ДЗ представляет собой хвою, листья, почки и неодревесневшие побеги. В зависимости от содержания компонентов ДЗ подразделяют на три сорта. Для 1-го сорта массовая доля хвои, листьев, почек и неодревесневших побегов не менее 80 %; коры и древесины – не более 15 %; других органических примесей (мох, лишайник, травянистые растения, семена и другие примеси растительного происхождения) – не более 5 %; неорганических примесей – не более 0,2 %.

Срок хранения ДЗ хвойных пород в летнее время не должен превышать сутки, а в зимнее время – пять суток. Более длительное хранение

ние ДЗ приводит к резкому снижению содержания в ней биологически активных веществ и соответственно рентабельности производства.

Производство витаминной муки. Технология обеспечивает максимальное использование биомассы древесной зелени, но связана с потерей БАВ.

Для производства муки витаминной из ДЗ может быть использована любая сушилка, в которой можно обеспечить температуру до 350 °С. Главное при этом – регулирование температурного режима и состава газового теплоносителя для поддержания соответствующего качества продукта.

Температурный режим сушки зелени зависит от породы древесины. В летних условиях начальную температуру теплоносителя при сушке ДЗ хвойных пород (сосна, ель) необходимо поддерживать в пределах 340...360°С. В зимнее время зелень хвойных содержит значительное количество льда и снега, в этих условиях необходимо повысить начальную температуру теплоносителя. При сушке ДЗ лиственных пород температура должна быть порядка 250 °С.

В настоящее время для производства витаминной муки предпочитают сушильный агрегат АВМ-0.65 стационарного типа. Агрегат АВМ (агрегат витаминной муки) – это установка пневмобарабанного типа. Он предназначен для приготовления витаминной травяной муки из измельченных зеленых культурных и естественных трав. Технологическая схема агрегата показана на рис. 3.17.

Лесосечные отходы, ветки, вершины, тонкомерные деревья и другие отходы на дисковом измельчителе 18 разрезаются на куски длиной не более 40...50 мм. Измельченный материал через циклон 4 поступает на пневмосортировщик 5, где воздушным потоком разделяется на древесную зелень и дробленку. ДЗ через циклон 6 и разгрузочное устройство направляется на конвейер 7, а дробленка – на переработку или газификацию.

Конвейер с лотком принимает запас ДЗ и обеспечивает непрерывную подачу сырья на транспортер 12, который загружает ДЗ в трехходовой сушильный барабан 17 непрерывно равномерным слоем. Трехходовой барабан состоит из концентрических цилиндров – наружного, промежуточного и внутреннего. Внутри цилиндров имеются лопасти. При вращении барабана древесная зелень подается вниз и уносится теплоносителем в направлении его потока.

Пневмобарабанные сушилки обладают свойством сепарации. Более легкие частицы высушиваемого материала уносятся на большее расстояние и быстрее покидают барабан, чем тяжелые. Это обеспечивает равно-

мерное высушивание ДЗ, имеющей различный гранулометрический состав и неоднородную исходную влажность.

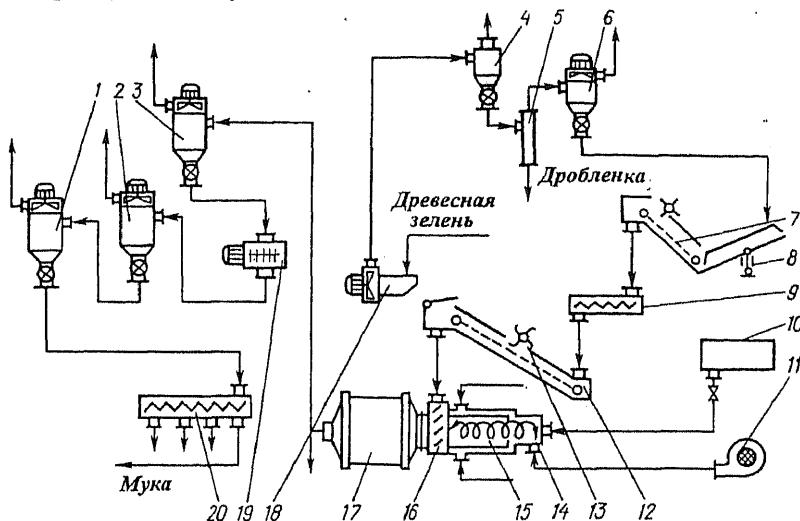


Рис. 3.17. Технологическая схема производства витаминной муки на агрегате АВМ-0.65

Во внутреннем цилиндре древесная зелень наибольшей влажности на направляющем желобе 16 встречается с теплоносителем, имеющим высокую температуру. Древесная зелень по мере высушивания переходит из внутреннего в промежуточный цилиндр, а из него – в наружный.

Высушенная ДЗ отделяется от теплоносителя в циклоне 3. Отработанный теплоноситель вентилятором, расположенным в верхней части циклона, выбрасывается в атмосферу. ДЗ из циклона через шлюзовой затвор поступает в молотковую мельницу 19, где размалывается в муку. При помощи вентиляторов, расположенных над циклонами 1, 2, в воздушном потоке муку удаляют из мельницы, охлаждают и от циклона (1) через шлюзовой затвор направляют в выгрузочный винт 20.

Из передвижных установок по производству витаминной муки наибольшее распространение получила барабанная сушилка СХБП-0.1, состоящая из дробильного агрегата ДКУ-М, барабанной сушилки СЗПБ-2,0, дробилки ДКУ-1.0 и весов.

Качество муки регламентирует ГОСТ 13797-84 (табл. 3.5).

Таблица 3.5

Качество витаминной муки

| Наименование показателя | Высшая категория качества | Сорт | | |
|---|---------------------------|--------|-----|-----|
| | | Высший | 1-й | 2-й |
| Каротин, мг, в 1 кг муки, не менее | 105 | 90 | 75 | 60 |
| Массовая доля сырой клетчатки, %, не более | 20 | 20 | 22 | 22 |
| Влажность, %: рассыпной муки гранул | 8...12 10...14 | | | |
| Массовая доля сырого протеина, % | Не нормируется | | | |
| Крупность размола: остаток на сите с отверстиями диаметром 2мм, %, не более остаток на сите с отверстиями 5 мм | 5 | 5 | 5 | 8 |
| Диаметр гранул, мм | Не допускается | | | |
| Длина гранул, мм | 10...14 | | | |
| Крошимость гранул, %, не более | 15...25 | | | |
| Проход гранулированной муки через сито с отверстиями диаметром 2 мм, %, не более | 10 | 10 | 10 | 15 |
| Массовая доля металломагнитной примеси размером до 2 мм включительно, %, не более | 10 | | | |
| Массовая доля песка, %, не более | 0,0008 | 0,001 | | |
| Токсичность | 0,7 | 1,0 | | |
| | Не допускается | | | |

Витаминная мука применяется в качестве подкормки в птицеводстве и животноводстве. При скормливания муки курам-несушкам повышается яйценоскость на 8...10 %, причем в желтках накапливается витамин А и каротиноиды, что способствует выводимости и выживаемости молодняка.

Применение муки в рационе годовалых бычков, при тех же нормах расхода корма, способствует приросту веса свыше 4 % при расходе витаминной муки в сутки 0,25...0,5 кг на голову.

Добавление витаминной муки к кукурузному силосу из расчета 1...2 кг в сутки на дойную корову приводит к увеличению среднесуточного удоя на 1...2 л молока.

Производство пихтового эфирного масла. Производство эфирных масел позволяет извлекать ценные БАВ в неизменном виде, но при этом используется лишь 2...3 % массы сырья. Максимальный выход масла достигается при переработке пихты.

Получение пихтового масла основано на трех его основных свойствах: способности перегоняться с водяным паром;

нерастворимости эфирных масел в воде, а воды в эфирных маслах; различия плотностей воды и эфирных масел, обеспечивающего их простое разделение.

Раньше пихтовое масло получали вывариванием пихтовой лапки в воде, отсюда и название процесса – пихтоварение. При этом методе загруженная в чан зелень пихты доверху заливалась водой.

В настоящее время для выработки пихтового масла применяется несколько типов установок. В установках вятского типа пихтовая лапка загружается в специальный перегонный чан с решеткой вместо дна и съемной крышкой. Перегонный чан имеет коническую форму с расширением кверху. Узкой частью, где расположена решетка, чан вставляется в котел (служит в этом случае только парообразователем), под которым расположена топка. Установка обеспечивает хороший прогрев сырья, но малопродуктивна, неудобна в обслуживании (высокая), допускает частичное термическое разложение древесины, продукты распада попадают в масло.

В западносибирской установке для отгонки пихтового масла применяется небольшой котел-парообразователь, пар из которого по паропроводу подается в деревянный перегонный чан, предварительно загруженный зеленью. Из чана смесь паров воды и эфирных масел через патрубок поступает в конденсатор-холодильник. Установки данного типа можно снабдить вторым чаном с целью повышения производительности. Недостатком является невозможность перевозки ее на другую площадку по мере исчерпания сырья.

Пихтоваренная передвижная установка (ППУ-1) может устранить эти недостатки. Она смонтирована на тракторных саях и транспортируется по лесовозным дорогам. На одном конце саней размещается паровой котел КВ-100, флорентина, маслосборник, конденсатор-холодильник. На противоположной стороне саней расположен перегонный чан вместимостью 7,5 м³.

Средний выход масла из ДЗ пихты сибирской равен 2,5 % от массы абсолютно сухого сырья. Суммарное содержание борнилацетата и борнеола в продукте составляет в среднем 40 %. Эти компоненты используют в производстве камфары.

Производство хвойного натурального экстракта и хвойного сока. Технология связана с водной экстракцией зелени. Коэффициент использования биомассы – 20 %.

Первый в мире завод по переработке еловой ДЗ мощностью 3...4 тыс. т в год с получением натурального экстракта был пущен в нашей

стране в городе Тихвине в 1931 г. Технологическая схема этого производства приведена на рис. 3.18.

Зелень автотранспортом через автовесы доставляется на сырьевую площадку завода, где измельчается на рубильной машине, а затем ленточным конвейером подается на скребковый транспортер и далее загружается в экстракторы.

Отгонка эфирного масла-сырца с помощью острого водяного пара и экстракция горячей водой ведется в батарее из 6 экстракторов. Каждый экстрактор соединен с выносным подогревателем с площадью поверхности теплообмена 13 м^2 для подогрева слабой мисцеллы или свежей воды.

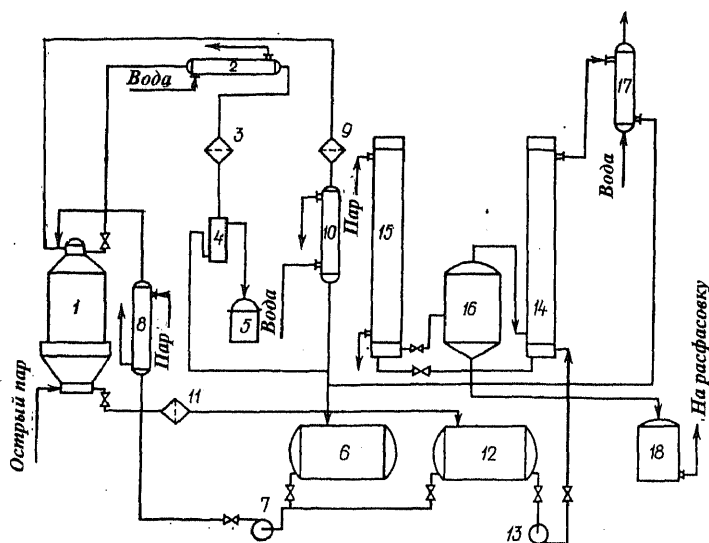


Рис. 3.18. Технологическая схема получения водного экстракта:

- 1 - экстрактор; 2, 10, 17 - конденсаторы-холодильники; 3, 9, 11 - фильтры; 4 - флорентина; 5 - сборник эфирного масла; 6 - сборник сокового конденсата; 7, 13 - насосы; 8 - подогреватель; 10 - конденсатор-холодильник; 12 - сборник мисцеллы; 14 - подогревательная колонна; 15 - испарительная колонна; 16 - сепаратор; 18 - сборник упаренного экстракта

При отгонке эфирных масел острым паром смесь паров воды и эфирных масел поочередно из каждого экстрактора поступает в конденсатор-холодильник 2 с площадью поверхности теплообмена $6,5 \text{ м}^2$. Конденсат эфирных масел и воды через фильтр 3 поступает во флорентину, где происходит отделение масла от воды. Масло собирается в приемнике, а вода поступает в сборник сокового конденсата.

Технологический цикл осуществляется в следующем порядке: в шестой экстрактор загружают измельченную ДЗ и подключают его к конденсатору-холодильнику для отгонки эфирных масел. После отгонки масла шестой экстрактор подключают к пятому, из которого к этому времени слита мисцелла первой экстракции. В хвостовой (второй) экстрактор из воздухоборника подается сжатый воздух для создания избыточного давления. Пережим мисцеллы в батарее производится последовательно: заполняются четвертый, пятый и шестой экстракторы для третьей, второй и первой экстракций.

В освободившийся второй экстрактор насосом (7) через подогреватель закачивают воду из сборника конденсата, а мисцеллу пережимают в третий экстрактор на четвертую экстракцию. В период проведения экстракции в экстракторы через барботеры, расположенные в нижней части, подается острый пар. Образовавшиеся при испарении мисцеллы пары воды и эфирных масел поступают в конденсатор-холодильник, а конденсат из последнего – через фильтр 9 в сборник сокового конденсата. Мисцелла первой экстракции через фильтр 11 сливают в сборник мисцеллы.

Отработанную ДЗ (влажностью 70 %) из второго экстрактора выгружают и отвозят на сжигание в топках паровых котлов. Она может быть использована также в качестве кормовой добавки для крупного рогатого скота в животноводческих хозяйствах.

С целью концентрирования мисцеллу непрерывно закачивают в подогревательную колонну выпарного аппарата, а затем в испарительную колонну, из которой парожидкостная смесь поступает в сепаратор для разделения жидкой и паровой фаз. Из сепаратора вторичный пар поступает в межтрубное пространство подогревательной колонны и используется для нагрева мисцеллы. Пары вторичного пара из подогревательной колонны поступают в конденсатор 17, откуда конденсат вместе с конденсатом, выходящим из нижней части подогревательной колонны, направляется в сборник сокового конденсата. Жидкую фазу из сепаратора направляют в сборник экстракта, затем насосом перемещают в емкость, в которой он смешивается с дозированным количеством эфирного масла.

Готовый экстракт 50 %-ной концентрации расфасовывается в бутылки емкостью 0,5 л, упаковывается в деревянные или картонные ящики, маркируется и отправляется на склад готовой продукции. Наряду с жидким хвойным экстрактом вырабатывают и хвойно-соляные брикеты методом уваривания экстракта.

Требования к качеству натурального экстракта регламентированы ТУ 81-05-97-70 и ВФС 42-862-88. По внешнему виду это темно-коричневая жидкость, плотность которой не менее $1,225 \text{ г/см}^3$, массовая доля сухих веществ не менее 50 %, содержание эфирного масла по объему не менее 0,5 %. Применяется как лечебное средство для приготовления ванн.

Близким к натуральному экстракту по составу является натуральный (клеточный) сок. Натуральный сок – чисто техническое название продукта, получаемого прессованием как лиственной, так и хвойной ДЗ на прессе под давлением от 8 до 14,7 кПа. Выход клеточного сока из единицы сырья зависит от способа и глубины предварительной обработки ДЗ и составляет от 10 до 30 %. Для увеличения выхода сока сырье подвергают многократной пропарке или ферментации.

Производство хлорофилло-каротиновой пасты, хвойного воска и эфирных масел. Данное производство отличается от предыдущего большей рентабельностью.

Хлорофилло-каротиновая паста (ХКП) представляет собой фитонцидный, поливитаминный галеновый препарат, стимулирующий заживление кожи при ранениях и ожогах, слизистой оболочки, излечение некоторых видов экземы и др. Паста содержит производные хлорофилла, каротиноиды, неомыляемые вещества (углеводороды, альдегиды и кетоны, спирты), натриевые соли жирных и смоляных кислот, различные витамины, провитамин Д, стерины, минеральные вещества.

ХКП является препаратом широкого спектра действия. Наиболее широкое применение паста нашла в парфюмерно-косметических изделиях (зубная паста «Лесная», лосьон «Лесная вода», мыло «Лесное», «Лесной аромат» для ванн, крем для бритья «Садко» и др.).

В ветеринарии паста хорошо себя зарекомендовала в борьбе с яловостью коров, а также при лечении желудочно-кишечных заболеваний молодняка крупного рогатого скота. Достаточно эффективна паста в качестве биологически активной добавки к кормам для домашних животных и птиц.

Технология получения ХКП и одновременно хвойного воска и эфирных масел из древесной зелени включает следующие операции: заготовка сырья; подготовка (сортировка, измельчение); экстрагирование бензином; очистка бензинового экстракта (фильтрование от механических примесей и отстаивание от восков); получение смолистых веществ; омыление кислотной составляющей органических веществ экстракта и гомогенизация. В ходе переработки бензинового экстракта также получают хвойный воск и эфирное масло-сырец.

Воск хвойный представляет собой светло-зеленый порошок (темно-зеленый сплав) с характерным хвойным запахом. Состоит из смеси эфиров жирных кислот $C_{12} - C_{20}$ (70...80 %), свободных жирных и смоляных кислот (10...15 %), неомыляемых веществ (9...12 %), производных хлорофилла (до 3 %), содержит также желтые пигменты. Хвойный воск, наряду с другими растительными восками, используется в косметических изделиях, а также для изготовления различного вида форм.

Экстрагирование жирорастворимых веществ (липидов) на практике обычно осуществляется бензином марки БР-1, имеющим температуру кипения 75...80 °С и плотность 790 кг/м³. В отдельных случаях используют трихлорэтилен ($CHCl=CCl_2$) – температура кипения 60 °С (в этом случае получают пасту хвойную по ОСТ 56-34-85), ацетон – температура кипения 56 °С, изопропиловый спирт, жидкую углекислоту и др. Основные требования к растворителю – доступность, невысокая стоимость, химическая стойкость, нетоксичность, легкая регенерация, низкая огнеопасность и взрывоопасность, высокая извлекающая способность.

Технологическая схема получения хвойной ЖКП, хвойного воска и эфирного масла представлена на рис. 3.19.

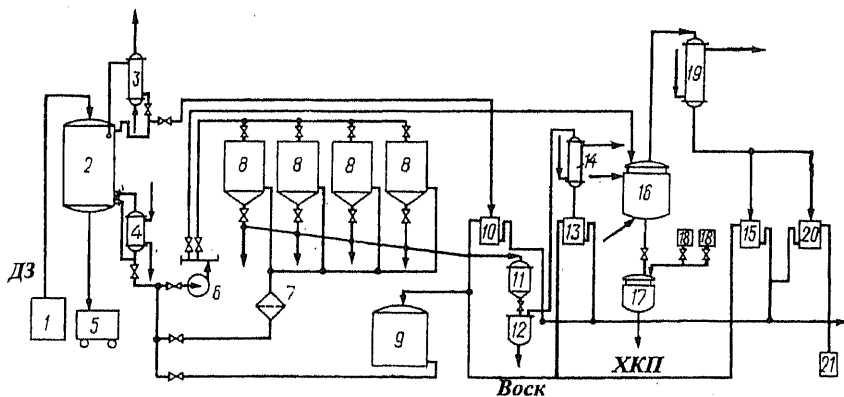


Рис. 3.19. Технологическая схема получения хлорофилло-каротиновой пасты:

- 1 – подъемник; 2 – экстрактор; 3, 14, 19 – конденсаторы-холодильники; 4 – подогреватель; 5 – ручная тележка; 6 – насос; 7 – фильтр; 8 – отстойник; 9 – сборник бензина; 10, 13, 15, 20 – флорентина; 11 – сборник воска; 12, 16 – перегонный куб; 17 – омылитель; 18 – мерник; 21 – сборник эфирных масел

Загрузка зелени в экстрактор осуществляется электрической талью. Экстракторы снабжены подогревателями бензина. Пары бензина в начальный период конденсируются на холодной массе, конденсат стекает вниз.

После прогрева содержимого и стенок аппарата пары бензина, поднимаясь вверх, увлекают пары воды, выделившиеся из влажного сырья. Конденсат паров служит флегмой. Флегма, стекая вниз, смывает с поверхности зелени растворимые в бензине экстрактивные вещества. Продолжительность экстракции 3...3,5 ч. По окончании экстракции и слива мисцеллы в экстрактор подается острый пар для отдувки растворителя. Смесь паров воды и бензина конденсируется и поступает во флорентину 10 для разделения. Бензин используется как оборотный, а вода через бензиоловущку поступает в канализацию.

Экстракт из четырех экстракторов собирается в один отстойник для отделения воды, механических примесей и воскообразных продуктов. В охлаждающую рубашку отстойника подают воду. Продолжительность отстаивания – до 24 ч. Очищенный бензиновый экстракт фильтруется и поступает в перегонный куб 16 для отгонки растворителя. Обогрев куба ведется вначале глухим паром, а затем глухим и острым. Отгонка бензина осуществляется до соотношения 1:25 (бензин : вода), затем отбирается фракция эфирного масла-сырца. Оставшиеся в кубе смолистые вещества после взвешивания разбавляются горячей водой и омыляются 40 % – ным раствором щелочи при перемешивании и нагревании в реакторе 17. Готовая паста фасуется в бидоны или банки.

Эфирное масло-сырец разгоняется на фракции в кубе с насадочной колонной с подачей острого пара. Охлажденный конденсат паров расслаивается в мернике-делителе на масло и воду. В зависимости от плотности отбирают три фракции масла: легкую ($0,830...0,845 \text{ г/см}^3$), среднюю ($0,850...0,870 \text{ г/см}^3$) и тяжелую ($0,880...0,920 \text{ г/см}^3$), в остатке от разгонки – хвойная дитерпеновая паста. Эфирные масла применяют в качестве отдушки при получении товаров бытовой химии, в парфюмерно-косметической промышленности, в качестве растворителя и сырья для получения медицинских препаратов. Качество фракций эфирного масла регламентировано ТУ 56341-88.

Отобранный при отстаивании экстракта воск-сырец сливается в специальный перегонный куб 12 для отгонки воды и бензина. Полученный хвойный воск в горячем виде разливается в металлические формы. В соответствии с ОСТ 56-65-87 воск хвойный представляет собой светло-зеленый порошок или темно-зеленый сплав; температура каплепадения $70...76^\circ\text{C}$; кислотное число $30...65 \text{ мг КОН/г}$.

Главным продуктом данного производства является паста хлорофилло-каротиновая, выпускаемая в соответствии с ГОСТ 21802-85. В пасте

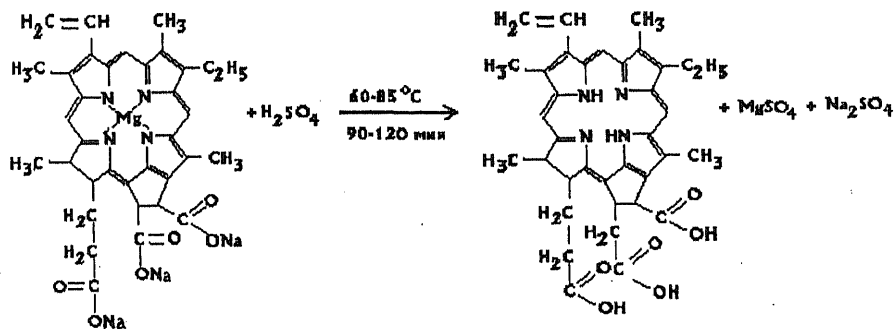
высшего сорта содержание влаги не более 40 %, производных хлорофилла не менее 1000 мг %, каротина не менее 45 мг %. Выход пасты 50...60 кг на 1 т зелени. Разработана технология непрерывной экстракции в винтовых аппаратах с использованием в качестве растворителя трихлорэтилена. Выход пасты при этом увеличивается до 85...90 кг.

Производство хлорофиллина натрия, бальзамической пасты и провитаминового концентрата. Данное производство (рис. 3.20) основано на глубоком разделении БАВ, входящих в состав бензиновых экстрактов, и является высокорентабельным.

Технологическая схема получения хлорофиллина натрия приведена на рис. 3.21.

Охлажденный экстракт фильтруется на нутч-филтре 2 под вакуумом и обрабатывается 30 %-ным раствором щелочи в реакторе с мешалкой и рубашкой. Расход щелочи 16...17 % от массы смолистых веществ. После омыления приливается вода и проводится отстаивание. Отделяют бензиновый раствор неомыляемых веществ (оранжевый) и водно-щелочной раствор продуктов омыления (зеленый).

Продукты омыления трижды промываются бензином от неомыляемых веществ и скапливаются в сборнике, откуда периодически направляются в реактор-подкислитель. Для подкисления используется 10...20 %-ный водный раствор серной кислоты. При этом протекает реакция разложения омыленных веществ с образованием хлорофиллина-сырца:



По окончании разложения происходит отстаивание в течение 10...12 ч. Кислая вода сливается, а кислые продукты (хлорофиллин-сырец) промываются бензином. В бензине растворяются выделившиеся смоляные и жирные кислоты. Данный раствор используется для получения бальзамической пасты.

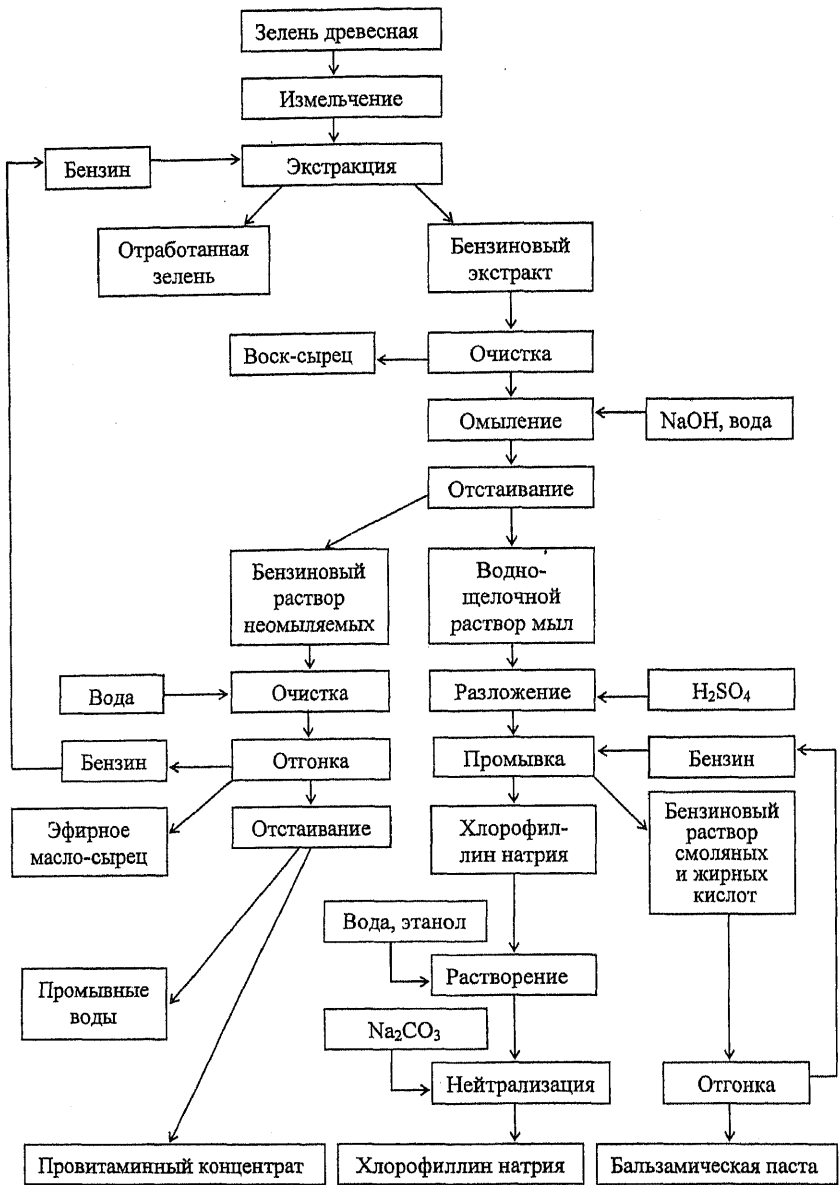


Рис. 3.20. Принципиальная схема производства хлорофиллина натрия, бальзамической пасты и провитаминного концентрата

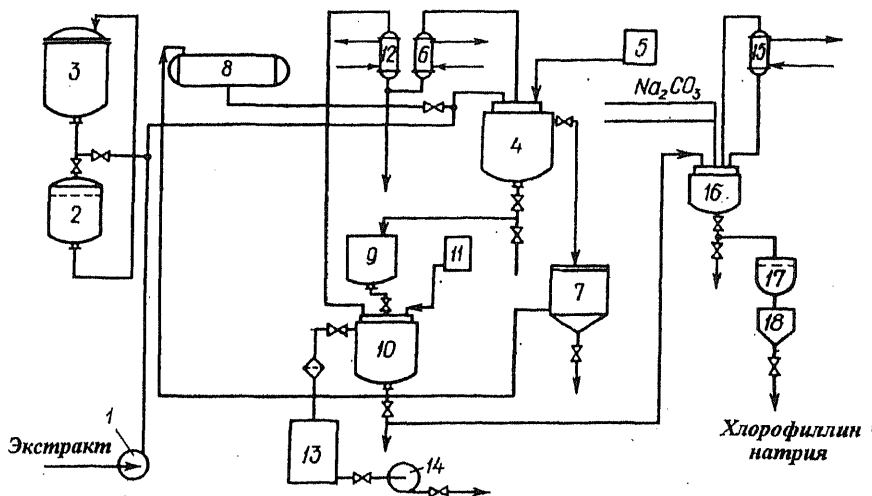
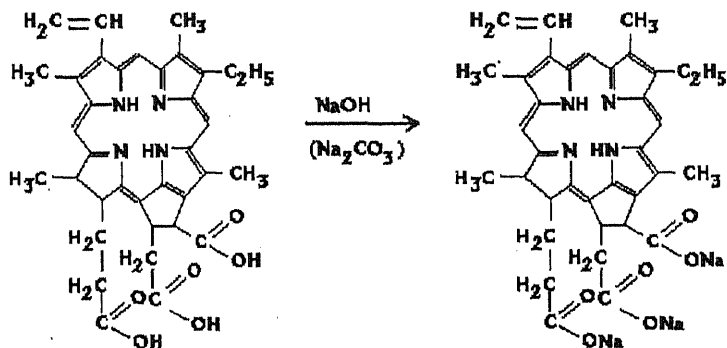


Рис. 3.21. Технологическая схема получения хлорофиллина натрия:

1, 14 – насосы; 2 – фильтр; 3 – сборник отфильтрованного экстракта; 4 – реактор; 5 – дозатор щелочи; 6, 12, 15 – конденсаторы-холодильники; 7 – сборник-промыватель; 8 – подогреватель; 9 – мерник; 10 – реактор-подкислитель; 11 – дозатор кислоты; 13 – сборник бензинового раствора кислот; 16 – нейтрализатор; 17 – фильтр; 18 – сборник

Хлорофиллин-сырец промывается водой и высушивается до влажности 5...7%. Далее хлорофиллин-сырец в виде водно-спиртового раствора подвергается нейтрализации содой, протекает реакция образования хлорофиллина натрия:



Продукт охлаждают, фильтруют на нутч-фильтре под вакуумом и расфасовывают в бутылки.

Бензиновый раствор неомыляемых веществ трижды промывают водой от воскообразных веществ и подают в перегонный куб для отгонки бензина и эфирных масел. По окончании отгонки проводят отстаивание, сливают конденсат и выгружают продукт – провитаминный концентрат.

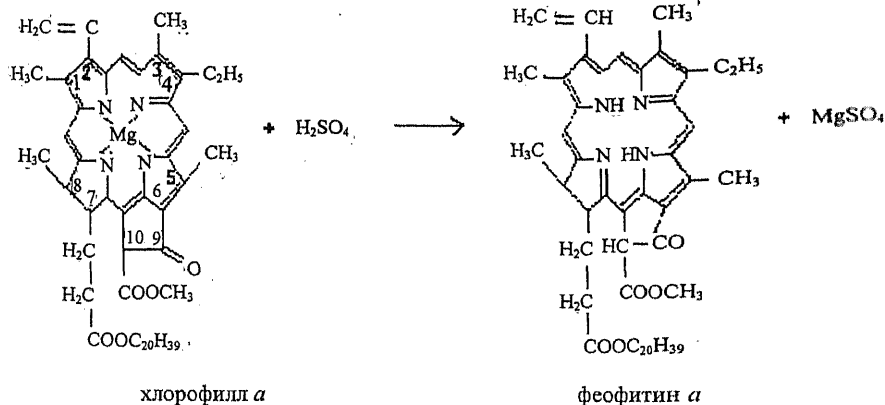
Для получения бальзамической пасты к бензиновому раствору смоляных и жирных кислот добавляется вода для промывки от воскообразных веществ. Отстоявшуюся кислую воду используют для получения хвойного воска. Промытый бензиновый раствор подают в перегонный куб для отгонки растворителя. В конце отгонки используется острый пар. После отгонки бензина и дополнительного отстаивания сливают пасту-сырец. Получение готового продукта заключается в омылении 40 %-ным раствором NaOH до pH 7...9 с добавлением горячей воды при перемешивании. Пасту фасуют в бидоны.

Хлорофиллин натрия в соответствии с ОСТ 56-33-85 выпускается пастообразный и порошкообразный. Влажность пасты не более 60 %; порошка – не более 10 %; массовая доля водорастворимых производных хлорофилла соответственно не менее 25 и 15 %. Применяется в качестве биоактивной добавки в косметические изделия и в медицине как кроветворное, тонизирующее, заживляющее средство.

Концентрат провитаминный хвойный в соответствии с ОСТ 56-32-85 по внешнему виду густой маслянистый продукт ярко-оранжевого цвета, содержание каротиноидов не менее 300 (1-й сорт) и 200 (2-й сорт) мг % (на сухой продукт). Используется в качестве биоактивной добавки и витаминной подкормки для животных и птиц.

Паста бальзамическая хвойная выпускается в виде однородной густой вязкой массы темно-зеленого или оливково-зеленого цвета. Содержание производных хлорофилла не менее 350 мг % (на сухой продукт), неомыляемых – не более 7 % (ОСТ 56-58-83). Паста используется в парфюмерно-косметических изделиях в качестве биоактивного эмульгатора.

Производство феофитина, пигментно-витаминного и белково-витаминного концентратов. Феофитин является производным хлорофилла, используется как биологически активная добавка в косметической промышленности. Феофитин образуется при действии на хлорофилл минеральных кислот по реакции:



В качестве экстрагента в данном производстве используется изопропиловый спирт 75...80 %-ной концентрации. Экстракция проводится методом настаивания при температуре 15...25 °С в течение 2 ч; повторная экстракция свежим растворителем 0,5 ч. Для подкисления применяют 10 %-ный раствор HCl. Осаждение феофитина производится при температуре 5 °С с использованием рассола в охлаждающей рубашке реактора. Для выделения товарного феофитина из феофитина-сырца применяют центрифугирование. Товарный продукт выпускается в виде пасты в соответствии с ТУ 31-05-113-80, содержит не менее 10 % пигмента.

В процессе регенерации растворителя и отстаивания кубового остатка происходит разделение на два слоя: водорастворимые и жирорастворимые вещества. Водорастворимые вещества используют для получения белково-витаминного концентрата – репеллента и консерванта. Жирорастворимые вещества по своему составу близки к составу хлорофиллокаротиновой пасты. Товарный продукт на их основе – это пигментно-витаминный концентрат, используемый для подкормки пушных зверей.

Комплексная переработка древесной зелени. При химической переработке ДЗ методом экстракции используются только вещества, растворимые в бензине или других растворителях; при переработке методом водной экстракции и в производстве сока – только водорастворимые вещества. По обоим методам в отработанной зелени остается значительное количество ценных компонентов и не обеспечивается полное извлечение БАВ.

В настоящее время разработано несколько способов комплексной переработки ДЗ, например:

1) последовательная экстракция бензином и водой с отдельной переработкой экстрактов по традиционным технологиям;

2) совмещенная водно-бензиновая экстракция, обеспечивающая сохранность выделяемых БАВ за счет снижения температуры кипения растворителя;

3) последовательная экстракция холодной водой, бензином и горячей водой с получением белково-витаминного концентрата, хлорофиллокаротиновой пасты, натурального лечебного экстракта, углеводного корма.

Важнейшим элементом комплексного использования ДЗ является переработка биомассы отработанной зелени. Одно из решений – производство кормовой муки по технологии, аналогичной получению витаминной муки. Кормовая мука отличается пониженным содержанием каротина и других БАВ, но имеет достаточную усвояемость (переваримость не менее 30 %).

Перспективными направлениями переработки ДЗ могут служить разработки СПб ЛТА по выделению индивидуальных веществ из получаемых суммарных продуктов. Так, из провитаминного концентрата методом перегонки можно получить амбреинолид, β -ситостерин, наокозанол, концентраты изоабиенола и пренолов. Большинство перечисленных веществ можно выделить непосредственно из бензинового экстракта методом группового разделения с последующим фракционированием. Указанные вещества и концентраты имеют определенную биологическую активность и в основном могут быть выделены только из ДЗ.

Проводятся многочисленные исследования по разработке новых направлений переработки ДЗ и совершенствованию реализованных технологий, главной задачей которых служит повышение степени использования биомассы ДЗ.

3.3.2. Переработка коры

Утилизация коры имеет большое значение для предприятий химической переработки древесины. Окорка проводится на целлюлозно-бумажных предприятиях в ходе подготовки сырья. Ежегодные ресурсы коры достигают 15...18 млн м³, значительная часть коры не находит сбыта и вывозится на свалки.

Состав коры. Кора составляет 10...15 % объема ствола. Различают наружный – корковый, внутренний – лубяной, а между ними переходный слой – камбий. Соотношение их зависит от породы дерева, возраста, расположения по высоте ствола; физические свойства и состав слоев резко

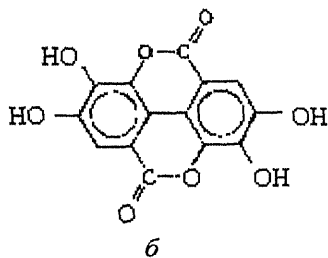
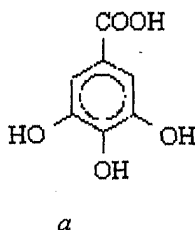
различаются. Состав коры (табл. 3.6) значительно отличается от состава древесины. Например, в коре больше золы и экстрактивных веществ, преимущественно растворимых в горячей воде. В лубе больше экстрактивных веществ, уроновых кислот и пентозанов, но меньше лигнина.

Важнейшим компонентом экстрактивных веществ коры являются таниды. Таниды (дубильные вещества) – это группа водорастворимых экстрактивных веществ, способных превращать сырую кожу в дубленую. Извлечение танидов является главным направлением химической переработки коры, оно реализовано на дубильно-экстрактовых заводах (Шумерлинский, Можгинский, Майкопский, Вышневолоцкий и др.). Сырьем может служить кора ели, ивы, лиственницы, древесина дуба, каштана и др.

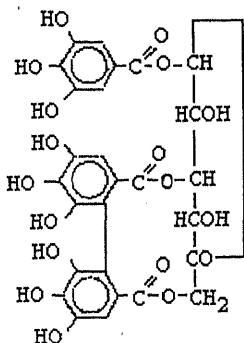
Таблица 3.6

| Компоненты | Химический состав коры, % | | | | | |
|--------------------|---------------------------|-------|------|-------|--------|-------|
| | Сосна | | Ель | | Береза | |
| | Луб | Корка | Луб | Корка | Луб | Корка |
| Целлюлоза | 18,3 | 16,4 | 21,2 | 15,3 | 18,5 | 3,4 |
| Гексозаны | 16,4 | 6,0 | 9,3 | 7,7 | - | - |
| Пентозаны | 12,2 | 6,8 | 9,7 | 7,1 | 20,2 | 1,1 |
| Уроновые кислоты | 6,0 | 2,2 | 6,0 | 4,0 | - | - |
| Лигнин | 17,2 | 43,6 | 15,6 | 27,4 | 20,3 | 1,3 |
| Суберин | 0,0 | 2,9 | 0,0 | 2,8 | 1,2 | 38,7 |
| Летучие кислоты | 1,7 | 1,3 | 1,1 | 0,7 | - | - |
| Зола | 2,3 | 1,3 | 2,3 | 2,3 | 1,8 | 0,4 |
| Азотсодержащие | - | - | - | - | 5,0 | 8,8 |
| Водный экстракт | 20,8 | 14,2 | 30,1 | 27,9 | - | - |
| Спиртовой экстракт | 3,9 | 3,5 | 1,7 | 2,6 | 13,7 | 5,6 |

В химическом отношении таниды весьма разнообразны, но в основном это вещества фенольного характера. По общепринятой классификации их подразделяют на гидролизуемые и конденсированные. Гидролизуемые таниды являются сложными эфирами сахаров и фенолкарбоновых кислот. Их подразделяют на галлотаниды, которые при гидролизе дают галловую кислоту (а), и эллаготаниды, дающие при гидролизе, кроме галловой, эллаговую кислоту (б):



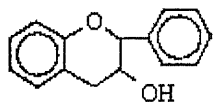
В растениях встречается достаточно много разнообразных эллаготаннидов: корилагин, югланин, хебулаговая, неохебулаговая, хебулиновая, неохебулиновая кислоты. В качестве примера приведем один из простейших эллаготаннидов – корилагин:



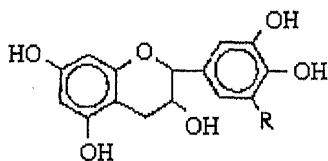
Галло- и эллаготанниды часто встречаются вместе, и не исключена возможность, что эллаготанниды образуются из галлотаннидов путем окисления галлоидных групп.

Конденсированные таниды (флобафены) не способны к гидролизу с образованием более простых соединений. Наоборот, при обработке кислотой они склонны к дальнейшей полимеризации. Основные конденсированные таниды условно классифицируются по родственным им многоатомным фенолам, присутствующим вместе с танидами в древесине:

– конденсированные таниды, родственные флаван-3-олам (катехин, галлокатехин)

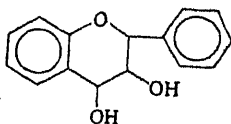


флаван - 3-ол

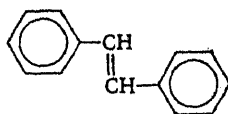


катехин (R = H); галлокатехин (R = OH)

– конденсированные таниды, родственные флаван-3,4-диолам или оксистильбенам, то есть производным стильбена с гидроксильными группами в различных положениях:



флаван-3,4-диол



стильбен

К водорастворимым нетаннидам относятся сахара, фенолы, органические кислоты, минеральные соли, крахмал, белки, красящие вещества. Соотношения отдельных компонентов нетаннидов и их количество зависят от природы дубильного материала и режима производства экстракта. Частично нетанниды участвуют в процессе дубления, однако именно таниды определяют качество экстрактов.

Характеристикой качества экстрактов является доброкачественность, вычисляемая в процентах:

$$D = \frac{T}{T + NT} 100,$$

где T – содержание танидов, %; NT – содержание нетаннидов, %.

Сырьем для производства дубильных экстрактов служит кора ивы, заготавливаемая вручную, кора ели и лиственницы – отходы деревообрабатывающей промышленности и ЦБП, а также древесина дуба, каштана, корень тарана. Технология, независимо от вида сырья, включает стадии подготовки сырья, экстрагирования, выпаривания экстракта и уваривания, при получении крошки – дополнительного дробления.

Производство дубильных экстрактов. Норма запаса древесного сырья на предприятии определяется сроком выдержки после рубки не менее 6 месяцев. Сырье размещают непосредственно на территории предприятия, а при отсутствии площадей организуют промежуточные склады в отдаленных местах.

Складирование сырья. Существует два способа хранения древесины: штабельный и кучевой. При штабельном способе древесину укладывают в поленницы, укрепленные опорными клетками. Высота поленниц при ручной укладке равна 2 м, при механизированной – до 4 м. Из поленниц составляют прямоугольной формы штабели. Плотность кладки зависит от формы и размеров поленьев, опыта укладчика. Дубовое сырье из поленьев длиной 1 м имеет коэффициент полндревесности ($K_{п.д}$) 0,55...0,60.

Заводы принимают сырье от поставщиков в плотных кубометрах, поэтому определение $K_{п.д}$ имеет большое значение. Определение $K_{п.д}$ проводят согласно ГОСТ 4106-74 для каждой поленницы. Диагональный способ

определения заключается в измерении отрезков диагонали на каждом торце полена. Делением суммарной длины отрезков на длину всей диагонали вычисляют $K_{п.д.}$. Более простым и точным является весовой способ. Массу взвешенного сырья пересчитывают на массу при относительной влажности 30% по формуле

$$m_n = m_{\phi} \frac{100 - W_{\phi}}{100 - W_n},$$

где m_n – масса сырья при влажности 30 %, т; m_{ϕ} – фактическая масса при взвешивании, т; W_{ϕ} – фактическая влажность сырья, %; W_n – нормированная влажность, $W_n = 30$ %.

Количество сырья, пересчитанное в плотную меру, определяют по формуле

$$V = 1,27 m_n.$$

При кучевом способе древесину хранят непосредственно около железнодорожных путей, перемещают кучи на освобожденные подштабельные площадки. При высоте кучи 14 м общий объем ее может достичь 50 тыс. m^3 , диаметр основания кучи не более 50 м.

Согласно противопожарным нормам между штабелями соблюдают разрывы не менее 4 м, а с одной из сторон – 10 м. Расстояния между продольными сторонами куч составляют не менее 25 м, между торцовыми – не менее 15 м.

Для учета сроков лежалости и движения сырья на складе ведут штабельную книгу с планом размещения штабелей и куч, количественной и качественной характеристикой. Ежемесячно в складе следует проводить инвентаризацию.

На заводах, вырабатывающих экстракт из корья и корней, установлены нормы запасов сырья на начало каждого квартала. При штабельном способе хранения нормы для коры ивы составляют: 180 суток – I, IV кварталы, 90 – II, 60 – III; для коры ели соответственно 120, 60 и 60 суток. При кучевом способе хранения для коры лиственницы нормы запасов по кварталам: 150, 30, 60, 120 суток (в крытых помещениях) и 90, 30, 60, 90 суток (на открытых площадках).

Кучевым способом хранят еловую и лиственничную кору механизированной заготовки, поступающую в открытых вагонах навалом в непрессованном виде. Штабельным способом складывают корье ивы и ели, спрессованное в тюки или поступающее россыпью.

Штабели и кучи корья следует укладывать на бетонном, асфальтовом или деревянном основании, приподнятом на 0,2...0,3 м, с устройством от-

косов для стоков воды. При укладке штабельным способом через каждые 6...8 м делают воздушные каналы шириной 0,6...0,8 м с помощью горбылей для проветривания. Штабели укладывают из корья одного вида, высота штабелей 10...14 м, ширина 10...15 м, длина 20...35 м. Формирование штабеля заканчивают устройством четырехскатной крыши из туюков с уклоном не менее 40°.

Механизация работ на сырьевых складах осуществляется с использованием башенных, стреловых, порталных, козловых и кабельных кранов и конвейеров.

Качество сырья регламентируют специальные ГОСТы, например ГОСТ 4106-74 «Сырье древесное для выработки дубильных экстрактов».

Измельчение. Древесное сырье измельчают в две стадии: сначала на рубильных машинах, затем на дробильных. Рубильные машины, работающие по принципу резания, по конструкции подразделяются на барабанные и дисковые.

Дубовую и каштановую древесину чаще измельчают на барабанных рубильных машинах с наклонным желобом марки ДРС-1 производительностью 6...9 пл. м³/ч.

Для измельчения отходов лесопиления применяют рубильные машины с принудительной подачей материала к режущим ножам: ДУ – 2АМ, МРБ-4-30.

Для вторичного измельчения щепы, полученной на барабанных или дисковых рубильных машинах, применяют ударно-центробежные дробилки-дезинтеграторы, например МИД-1.

После первичного измельчения основной фракцией щепы является фракция, прошедшая через сито с диаметром отверстий 15 мм (32 %), а после вторичного – 10 мм (58 %). Длина щепы соответственно уменьшается с 9...12 до 4...5 мм.

Чтобы получить более равномерную щепу, перед вторичным измельчением целесообразно провести сортировку, отсеять пыль и мелкую фракцию. Для этой цели применяют сортировочные машины двух типов: барабанные и плоские. На заводах дубильных экстрактов применяют сортировки СШ-120.

Для измельчения коры непригодны машины, применяемые для измельчения древесины, из-за различия физико-химических свойств материалов. Наибольшее распространение получил корьезрезный станок барабанного типа БКСС-49, работающий по принципу резания с принудительной подачей, производительностью 2...2,5 т/ч. Кроме того, применяют

корьрезку КС-1, дающую более мягкую стружку (5...10 мм), а также корьрезки конструкции Можгинского завода на базе барабанной корьрезки «Шлагетер» производительностью 3...4 т/ч.

Лиственное корье характеризуется небольшой прочностью и измельчается сразу на дробилках, но при этом получают неравномерную стружку. При использовании корьрезок на малых скоростях (0,3...1 м/с) происходит не резание, а отламывание кусочков нужной фракции, получается более однородная щепа.

Экстрагирование. Извлечение танинов из дубильных материалов, как и экстракция смолистых веществ из осмола, не осложнено химическими реакциями. Процесс включает ряд диффузионных стадий: 1) движение воды внутрь клеток и межклеточных ходов растительных тканей (смачивание); 2) растворение танинов и нетанинов в воде с образованием капиллярного сока; 3) движение растворенной в воде массы внутри частиц к границе раздела жидкой и твердой фаз (внутренняя диффузия); 4) перенос массы через пограничный слой; 5) переход извлеченных веществ от пограничного слоя в диффузионный сок (внешняя диффузия).

Практически на всех экстрактовых заводах используется метод экстрагирования по принципу противотока в батарее последовательно соединенных диффузоров. При этом создаются лучшие условия для экстрагирования и получается крепкий раствор – диффузионный сок. Диффузор, в котором подают чистую воду, называют хвостовым, а из которого сливают сок – головным. Из хвостового аппарата сливают слабый сок – промой, который передавливают сжатым воздухом в предхвостовой диффузор. После слива промой выгружают одубину, загружают свежее сырье и подают сок с бывшего головного диффузора. Таким образом, предхвостовой диффузор становится хвостовым, а головной – предголовным. Каждый диффузор в процессе работы последовательно проходит все стадии. Обычно в батарею объединяют 6 или 7 аппаратов при использовании корьевого сырья и 8–10 – древесного.

Эффективность экстрагирования зависит от ряда факторов: вида сырья, степени и характера его измельчения, температуры, продолжительности экстракции, соотношения количества сока и массы сырья, числа аппаратов в батарее, качества воды. Эти факторы действуют не обособленно один от другого, а в совокупности. Например, при крупном измельчении сырья требуется более высокая температура экстрагирования, чем при мелком измельчении.

Температура является важнейшим фактором: чем выше температура экстрагирования, тем больше скорость диффузии и тем больше извлекается таннидов из дубильного материала, но и тем больше разлагается таннидов (при 180...200 °С танниды разлагаются почти полностью). Танниды представляют собой сложные коллоидные системы с различно гидратированными частицами разной степени дисперсности. Вначале в раствор переходят высокодисперсные танниды, наиболее чувствительные к нагреванию. Пониженная температура в этот момент, не снижая заметно скорости диффузии, позволяет предохранить танниды от разложения. В конце желательно повысить температуру, чтобы перевести в раствор оставшиеся в сырье труднорастворимые танниды. Повышение температуры, как видно из табл. 3.7, может привести к снижению доброкачественности сока.

Типовой методикой производства основных видов растительных дубильных экстрактов в середине слива температура в хвостовых диффузорах регламентирована на уровне 110...115 °С на еловом корье и 105...110 °С – на ивовом.

Увеличение количества сока, как и повышение температуры, дает повышение коэффициента экстрагирования, но вместе с тем происходит снижение доброкачественности сока. Выход сока от массы сырья, %: 400...600 при использовании корья и 200...300 – древесины дуба.

Таблица 3.7

Влияние температурного режима экстрагирования на выход таннидов и качество сока

| Температура, °С | Выход, % | | Массовая доля нерастворимых, % | Доброкачественность, % |
|--------------------|----------------|------------|--------------------------------------|------------------------|
| | таннидов | нетаннидов | | |
| | Древесина дуба | | | |
| 70...90 | 62,1 | 69,5 | 0,8 | 65,4 |
| 83...94 | 72,6 | 81,5 | 0,6 | 62,5 |
| 85...110 | 77,1 | 89,5 | 0,7 | 64,5 |
| 85...120 | 83,0 | 99,5 | 1,0 | 63,8 |
| | Кора ели | | | |
| 50...90 | 24,1 | 32,6 | 2,6 | 43,5 |
| 90...95 | 37,5 | 38,7 | 3,9 | 42,8 |
| 90...120 | 48,8 | 39,5 | 6,8 | 52,0 |

Оптимальная продолжительность зависит от природы сырья и условий экстрагирования. Для древесины дуба повышение продолжительности с 3 до 6 ч обеспечивает увеличение выхода таннидов с 71,5 до 81,2 % без изменения доброкачественности. Однако чем больше продолжительность, тем сильнее разлагаются танниды. Высокая температура в течение корот-

кого периода приносит меньше вреда, чем низкая температура за длительное время. Типовой методикой установлена продолжительность экстрагирования коры ели и ивы – не менее 10 ч, древесины дуба – не менее 7 ч.

Качество воды характеризуется наличием взвешенных веществ, жесткостью, кислотностью. Взвешенные вещества осаждаются на поверхности материала, закупоривают капилляры, задерживая диффузию танидов. Соли Са, Mg и других 2- и 3-валентных металлов вступают в реакцию с танидами, соли 1-валентных металлов, будучи электролитами, высаливают таниды из раствора. При использовании жесткой воды получается темный сок, снижается доброкачественность.

При pH 6...10 происходит интенсивное окисление танидов. Наилучшие условия экстрагирования создаются при pH 5, поэтому воду подкисляют, добавляя конденсаты вторичного пара от упаривания экстракта, при этом концентрация органических кислот в питательной воде составляет 0,1...0,2 г/дм³. Уксусная кислота и ее гомологи являются стабилизаторами танидов, что подтверждает целесообразность подкисления.

Выход танидов и качество экстракта существенно повышается в присутствии добавок к питательной воде: сульфита и гидросульфита натрия, гидросульфита аммония и других поверхностно-активных веществ. Количество реагентов составляет 0,2...0,3 % (на SO₂) от массы дубовой древесины и 0,4...0,5 % от массы коры. Вводят добавки в середину диффузионной батареи. Одной из причин увеличения выхода танидов при сульфитировании является образование лигносульфоновых кислот, обладающих дубящими свойствами. Однако следует учесть отрицательную сторону сульфитирования – усиление коррозии.

В состав оборудования участка экстрагирования входят диффузоры, теплообменники, насосы, компрессоры, мерники, бассейны диффузионных соков, промойной и питательной воды, средства автоматизации процесса, внутрицеховой транспорт. Схема коммуникаций представлена на рис.3.22. Диффузоры периодического действия представляют собой герметически закрывающиеся вертикальные цилиндрические сосуды вместимостью 15 и 18 м³, изготовленные из нержавеющей стали. Диффузионные батареи подразделяют на три вида: с верхним, нижним и смешанным управлением. Соки в диффузорах обычно движутся сверху вниз, но периодически, при возрастании сопротивления, материал разрыхляют обратным движением сока.

Непрерывнодействующие диффузоры, в отличие от аппаратов периодического действия, полностью механизированы и автоматизированы,

обеспечивают максимальную концентрацию сока, постоянство параметров процесса. Испытаны горизонтальный лопастной, вертикальные винтовые и карусельный диффузоры, лучшим признан карусельный (рис.3.23).

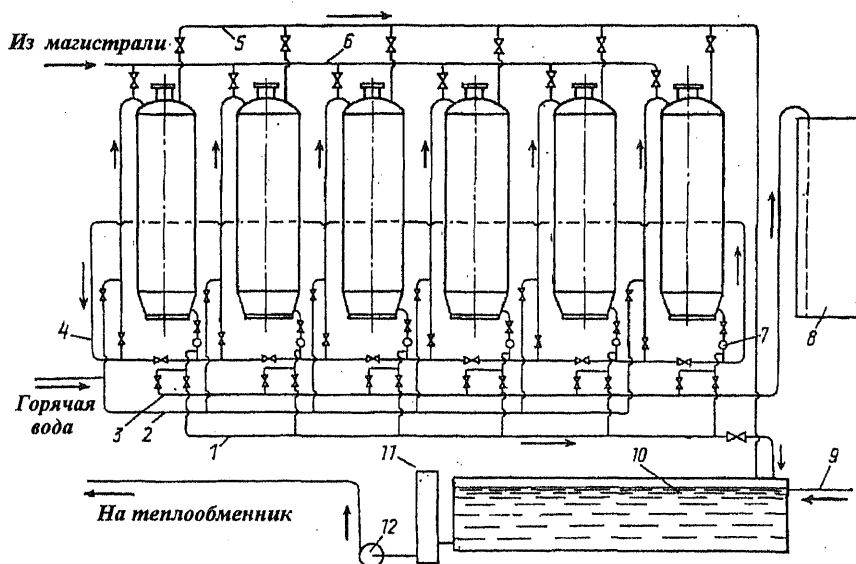
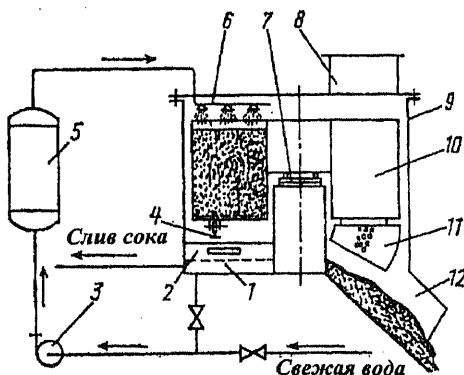


Рис. 3.22. Схема коммуникаций батареи диффузоров:

1 – линия промоя; 2 – питательная линия; 3 – линия раствора; 4 – линия перекачки; 5 – линия для спуска пара и воздуха; 6 – воздушная линия; 7 – фонарь; 8 – мерник раствора; 9 – добавка барометрической воды; 10 – бассейн промоя; 11 – ловушка; 12 – насос

Рис.3.23. Схема карусельного диффузора:

1 – поддон; 2 – секция отстойника; 3 – насос; 4 – направляющая днища; 5 – теплообменник; 6 – ороситель; 7 – опорная планшайба; 8 – бункер загрузки; 9 – корпус; 10 – секция; 11 – откидное днище; 12 – бункер выгрузки



Выпаривание и уваривание. Содержание сухих веществ в соке не превышает 3...5 %. Сгущение сока до содержания 20...25 % проводят упариванием на многокорпусных установках, в основном в аппаратах с выносными сепараторами с принудительной циркуляцией. Последующее уваривание экстракта ранее проводили в промежуточных пленочных аппаратах Кестнера, реконструированных на ряде заводов с целью увеличения производительности и снижения влажности продукта. В настоящее время для получения твердого экстракта используются аппараты АТЭ (рис.3.24).

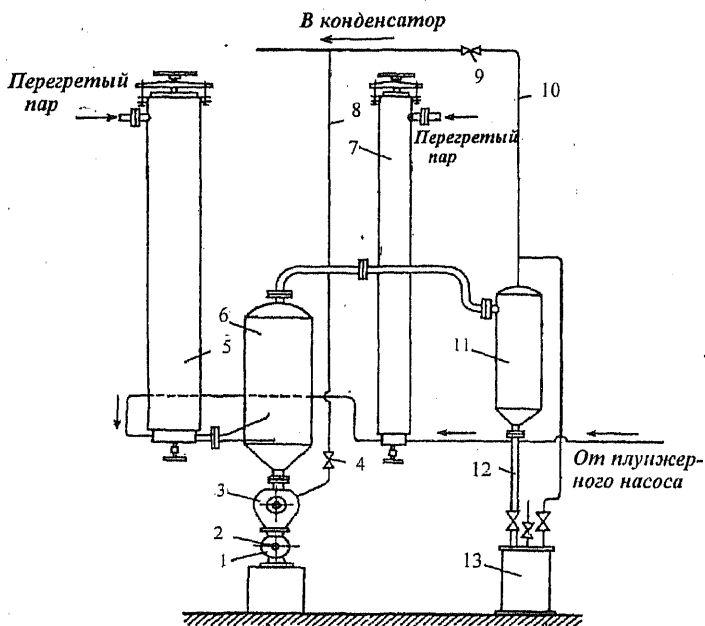


Рис. 3.24. Схема аппарата АТЭ, работающего под разрежением:

- 1 – бункер; 2 – задвижки; 3 – вакуум-камера; 4, 9 – вентили; 5 – испаритель; 6 – сепаратор; 7 – подогреватель; 8, 10 – вакуумные линии; 11 – ловушка; 12 – труба; 13 – конденсатосборник

Твердый экстракт в виде глыб влажностью 16 % неудобен для использования, пристаёт к упаковочной бумаге, слипается при хранении. Экстракт влажностью 14...16 % удобнее в использовании, он может быть измельчен в крошку. Дробление осуществляют после затвердевания экстракта в корытообразных формах, смазанных изнутри.

Порошкообразный экстракт можно использовать без предварительного разваривания, что исключает деструкцию танинов. Для получения

порошка применяют распылительные сушилки. Воздух подают при температуре 140...160 °С, влажность продукта 5 %.

Качество экстрактов регламентировано ГОСТами и ОСТАми: ОСТ 17-122-71 «Экстракт еловый дубильный», ОСТ 17-121-71 «Экстракт ивовый дубильный», ТУ 17-06-18-77 «Экстракт лиственничный дубильный».

Основными показателями являются: массовые доли влаги (18...21 %), танинов (45...56 %), нерастворимых (40...58 %), доброкачественность (47...52 %), рН раствора (4...5,5).

Другие направления использования коры. Проведенные исследования свидетельствуют о том, что кора может быть использована в качестве

- компонентов в композиции древесноволокнистых плит и формовочных составов; пластификаторов и наполнителей клеев, пластмасс, резины;
- фильтрующих материалов;
- добавок к буровым растворам;
- подслоного материала для уплотнения грунтов в дорожном строительстве, изоляционного материала от промерзания грунтов;
- мульчи для садовых почв, приготовления компостов, подстилки на фермах с последующим использованием в качестве гумуса;
- компонентов в производстве строительных материалов – королита, арболита;
- топлива.

Выбор выгодного направления использования коры определяется экономическим профилем района потребления, объемом производства и качеством коры. Из перечисленных методов использования наибольшее распространение получило сжигание.

Сжигание проводят в обычных рядовых топках шахтного типа или на цепных решетках вместе с основным топливом или с подсветкой мазутом после предварительного обезвоживания и отжима коры. Короотжимные прессы различной конструкции – валковые, винтовые, цепные, поршневые – обеспечивают влажность не ниже 55...60 %.

Для получения высококалорийного топлива или сырья для получения ряда продуктов из коры проводят высушивание измельченной коры до влажности 15...25 %. Довольно эффективна сушка в барабанных пневмо-сушилках.

Дробление коры осуществляется на корорубках КР-6, КРН-1/25, дробилках ДМ-1, -2, ДКУ-1, -2 и др. Рабочим органом дробилок являются била, шарнирно закрепленные на дисках, насаженных на вал. Волокнистые

влажные материалы измельчаются хуже. Эти дробилки часто называют молотковыми мельницами. Под молотками размещаются сита.

Корорубки роторного типа оснащены специальными подвижными и неподвижными ножами. Измельчение коры на корорубках происходит по мере продвижения ее между неподвижно закрепленными в корпус и установленными на вращающихся дисках ножами. На выходе корорубки установлены специальные сита для просеивания измельченной коры.

Прессование измельченной коры под давлением до 70 МПа позволяет получать прочные брикеты. Прочность на статический изгиб составляет $15 \cdot 10^5$ Н/м², выносливость при вращении в барабане не менее 90 %. В состав поточной линии по изготовлению топливных брикетов из коры входит машина для измельчения «Волгарь-5», сушилка АВМ-0,4 и брикетировочный пресс Б-8230. По теплотехническим свойствам брикеты из коры занимают промежуточное положение между торфяными и угольными. Теплота сгорания рабочей массы 3500...4500 ккал/кг.

Для определения низшей теплоты сгорания, кДж/кг, влажной коры рекомендованы упрощенные формулы:

– для коры осины, тополя, ели

$$Q_n^p = 4,19 (4505 - 51,7W);$$

– для коры сосны и лиственницы

$$Q_n^p = 4,19 (5000 - 59,0W);$$

– для коры березы

$$Q_n^p = 4,19 (5135 - 58,8W).$$

При $W = 50\%$ теплота сгорания коры ели равна 8, сосны – 8,9, березы 9,2 кДж/кг.

При влажности коры 65...68 % пламя в топке гаснет.

Компосты из коры являются естественными органическими удобрениями. Кора содержит много лигнина и имеет большой гумусовый потенциал. Лубяная и прикамбиальная части коры богаты питательными элементами, необходимыми для развития микроорганизмов. Микрофлора коры срубленного дерева активна. Компосты из коры медленно разлагаются в почве, обеспечивая эффект в течение 5...7 лет. Обладая большой способностью удерживать влагу и питательные вещества, компост из коры способствует аэрации почвы, стимулирует деятельность почвенных бактерий. Компост содержит органически связанный азот, который постепенно становится доступным для питания растений.

Технология компостовых удобрений отработана на Кировском ДОК и включает измельчение коры до 10 мм, смешение с минеральными добавками и хранение смеси в буртах от 1,5 до 4 мес. Для измельчения коры рекомендована кормодробилка «Волгарь-5».

Дозы минеральных удобрений: аммиачной селитры – 5 кг, фосфатной муки – 2 кг, хлорида калия – 2 кг на 1 т измельченной коры. Линия обеспечивает полную переработку отходов окорки лесопильного цеха мощностью 150...200 тыс. м³ распиливаемого сырья в год.

Кора может служить сырьем для извлечения фенолов, органических кислот и других ценных веществ, однако в промышленности это направление не реализовано.

Перспективным направлением переработки березовой коры является выделение бетулина. Бетулин – это ценное биологически активное вещество, представляет собой тритерпеновый пентациклический двухатомный спирт ряда лупана. Бетулин обуславливает белый цвет коры березы, содержание его в наружном слое от 10 до 30%.

Бетулин можно выделить из коры березы сублимацией или экстракцией органическими растворителями (этанол, бензол, диэтиловый эфир, дихлорметан, ацетон). Упаренный экстракт подвергают щелочному гидролизу, из гидролизата спирты экстрагируют гексаном, упаривают, растворяют в ацетоне и проводят кристаллизацию при температуре – 5°C.

Бетулин используют как антисептик для стерилизации перевязочных материалов, как инсектицид и средство против чесотки, как компонент шампуней и других косметических средств. Бетулин благоприятно влияет на рост волос. Предложено использовать бетулин в медицине для предупреждения новообразований. Различные модификации бетулина используют для получения водостойких защитных покрытий, пластификаторов, эмульгаторов.

Важным источником получения бетулина является неомыляемая фракция сырого таллового масла при сульфатной варке целлюлозы из древесины сосны и березы. На одном из заводов Финляндии таким способом получают до 55 тонн бетулина в год.

Кроме перечисленных способов, разрабатываются и другие направления переработки коры, например пиролиз. Со временем сжигание коры будет вытесняться более квалифицированным ее применением.

3.4. ПОЛУЧЕНИЕ И ПЕРЕРАБОТКА ЛЕСОХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ СУЛЬФАТНО-ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА

3.4.1. Выделение и сбор сульфатного мыла

В процессе сульфатной варки целлюлозы под воздействием реагентов варочного щелока смоляные и жирные кислоты омыляются и в виде натриевых солей вместе с нейтральными веществами переходят в черный щелок. Образовавшийся раствор представляет собой коллоидную систему, в которой смолистые вещества находятся как в молекулярно-растворенном состоянии, так и в виде мицеллярных агрегатов, т. е. в состоянии коллоидного раствора. Выделение сульфатного мыла из черных щелоков определяется течением процессов высаливания (т. е. электролитной коагуляции мыла из растворов) и отстаивания высолившегося вещества. От того, насколько полно пройдут процессы мицеллообразования, коагуляции и отстаивания мыла, зависит его выход и общий объем сбора сырого сульфатного мыла.

По внешнему виду сульфатное мыло-сырец представляет мазеобразное вещество от темно-желтого до темно-коричневого цвета. Размеры частиц мыла в момент выделения составляют 0,3...0,4 мкм. Чрезвычайно быстро они группируются в агрегаты со средним диаметром 20...50 мкм, а затем в более крупные хлопья, которые всплывают на поверхность черного щелока. Образуется пенистый слой плотностью от 200 до 600 кг/м³. Плотность мыла как технического продукта вследствие уплотнения в ходе процесса колеблется в пределах 907...1113 кг/м³.

Сырое сульфатное мыло представляет собой смесь, состоящую из приблизительно равных количеств натриевых солей смоляных и жирных кислот и сравнительно меньшего количества окисленных и неомыляемых веществ. В составе загрязнений находится значительное количество лигнина, минеральных и других веществ, содержащихся в черном щелоке, увлекаемом при отстаивании выделяющимся сульфатным мылом.

Состав сырого сульфатного мыла можно охарактеризовать следующими средними данными, в %:

| | |
|--|---------|
| Смоляные и жирные кислоты | 45...55 |
| Неомыляемые вещества | 4...8 |
| Лигнин, красящие и другие вещества | 2...3 |
| Натрий в соединениях | 4...8 |
| Свободная щелочь, сульфат и карбонат ... | 1...3 |
| Вода..... | 30...35 |

Выход мыла при смолистости сырья около 3 % мог бы составить приблизительно 120...130 кг, а при смолистости 4,5 % – до 180...200 кг на 1 т целлюлозы. Выделить же его практически удастся значительно меньше. Это связано с многообразием факторов, влияющих на выделение мыла из черных щелоков. Это же многообразие факторов приводит к разноречивым данным о его выходе на различных промышленных предприятиях. В среднем можно считать, что коэффициент извлечения сульфатного мыла составляет, в %:

при отстаивании черных щелоков перед выпаркой в отстойниках – 40...50;

при отстаивании в отстойниках и мылоотделителях – 50...60;

при применении методов, интенсифицирующих выделение сульфатного мыла из черных щелоков, – 60...70.

Несмотря на общий рост производства таллового масла в нашей стране за последние 10 лет более чем в 2 раза, выход таллового масла на 1 т целлюлозы остается низким и составляет в среднем 35...40 кг (или около 70...75 кг сульфатного мыла) на 1 т целлюлозы. Вместе с тем при использовании высокосмолистого сырья количество выделяемого сульфатного мыла в пересчете на талловое масло может достигать 70...90 кг, а в отдельных случаях даже более 100 кг на 1 т целлюлозы (например, при переработке болотной сосны). При использовании в качестве сырья для сульфатной варки еловой или древесины лиственных пород выход сульфатного мыла существенно снижается и составляет в пересчете на талловое масло 10...20 кг на 1 т целлюлозы. Отходы лесопиления, состоящие преимущественно из древесины заболони, также дают значительно меньше сульфатного мыла по сравнению с балансами.

Наметившаяся тенденция изменения породного состава перерабатываемой древесины в сторону роста доли лиственных пород (до 16...20 % к 2000 г.), а также увеличения использования отходов лесопиления и деревообработки (до 35...40 % к 2000 г.) оказывает отрицательное влияние на ресурсы сульфатного мыла и его качество. Снижение смолистости сырья, характерное для ряда предприятий, и уменьшение коэффициентов извлечения сульфатного мыла могут вызвать сокращение объемов производства талловых продуктов, если не будут своевременно приняты меры по совершенствованию процесса его выделения.

Условия и продолжительность хранения древесины также оказывают большое влияние как на состав экстрактивных веществ древесины, так и на

выход и качество получаемого сульфатного мыла и таллового масла. Из сплавной древесины выход мыла меньше, чем из древесины железнодрожной поставки, а из свежей больше, чем из выдержанной. При длительном хранении сырья происходит окисление смоляных и жирных кислот. Изменившиеся таким образом кислоты в дальнейшем уже не высаливаются из черного щелока.

Наиболее интенсивно процессы химического и биологического окисления смолистых веществ древесины протекают при ее хранении в виде щепы на открытом воздухе. При кучевом хранении количество жирных кислот убывает в большей мере, чем смоляных, причем в основном за счет ненасыщенных кислот. Содержание смолистых веществ в древесине уже после хранения в течение 2 месяцев может уменьшиться в ряде случаев на 40...50 %. Таким образом, при хранении древесины возможны значительные потери смолистых веществ вследствие течения различных процессов деструкции. Образующиеся при этом окисленные кислоты ускоряют окисление нормальных смоляных и жирных кислот.

Потери смолистых веществ продолжаются в ходе технологического процесса переработки черных щелоков. Анализ работы сульфатно-целлюлозных предприятий и научные исследования показали, что общие потери смолистых веществ древесины могут достигать от 30 до 60 %. Из этого количества от 15 до 37...44% составляют потери с уходящим на регенерацию черным щелоком и 2...5 % – с целлюлозной массой. Остальное количество смолистых веществ теряется при промывке сульфатной целлюлозы. Для повышения эффективности выделения смолистых веществ необходима интенсификация процесса отстаивания черных щелоков.

Технологические схемы выделения сульфатного мыла. Несмотря на многолетнюю практику сбора сульфатного мыла на сульфатно-целлюлозных предприятиях, в промышленных условиях нашел применение лишь метод выделения сульфатного мыла при отстаивании черных щелоков.

Схема сбора сульфатного мыла, представленная на рис. 3.25, была реализована с учетом возможностей съема сульфатного мыла со слабых, укрепленных и полуупаренных черных щелоков. Слабые черные щелока имели плотность 1030...1050 кг/м³, полуупаренные – 1180...1200 кг/м³. Характерным для этой схемы является упаривание черных щелоков на

трех выпарных установках, причем перед каждой из них из щелоков производится выделение сульфатного мыла.

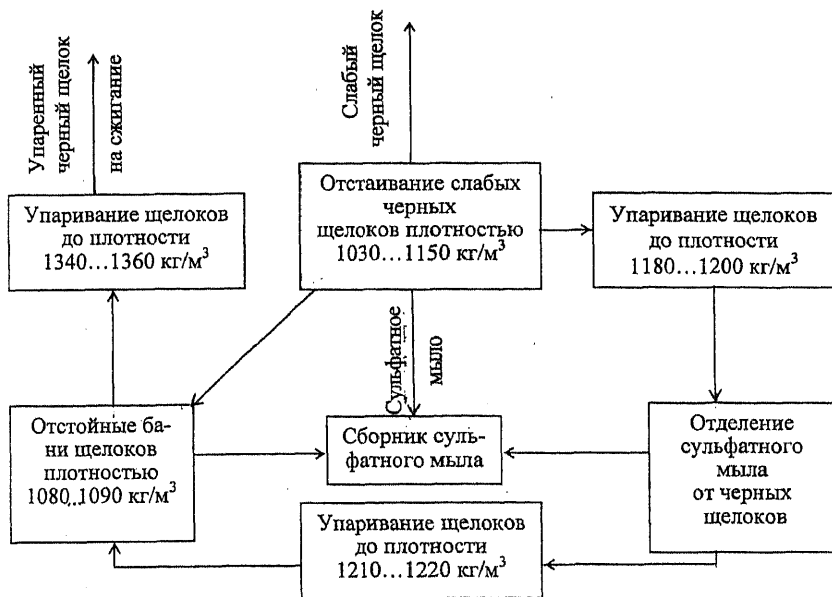


Рис. 3.25. Типовая схема выделения и сбора сульфатного мыла

На Соломбальском ЦБК (рис. 3.26) режим выделения мыла следующий: продолжительность отстаивания укрепленных щелоков плотностью 1090...1100 кг/м³ при температуре 90 °С составляет 4...5 ч, полуупаренных черных щелоков плотностью 1180...1190 кг/м³ при температуре 90 °С – 1,5...2 ч.

Групповые компоненты смолистых веществ и входящие в их состав индивидуальные соединения имеют различную склонность к выделению при отстаивании черных щелоков. Жирные кислоты имеют наиболее высокий коэффициент извлечения – 76...89; смоляные – 62...78 и неомыляемые вещества – 51...60 %. Натриевые соли окисленных кислот хорошо растворимы в щелоках и с большим трудом выделяются с сульфатным мылом – коэффициент извлечения для них составляет лишь около 10 %. Индивидуальные жирные кислоты имеют коэффициент извлечения от 78 до 89 %, причем меньшие значения относятся к пальмитиновой и стеариновой

кислотам, а большие – к олеиновой, линолевой и линоленовой кислотам. Смоляные кислоты имеют более низкие коэффициенты извлечения, %: дегидроабетиновая – около 57, пимаровая – 65...70, абетиновая и неоабетиновая – 77...79.

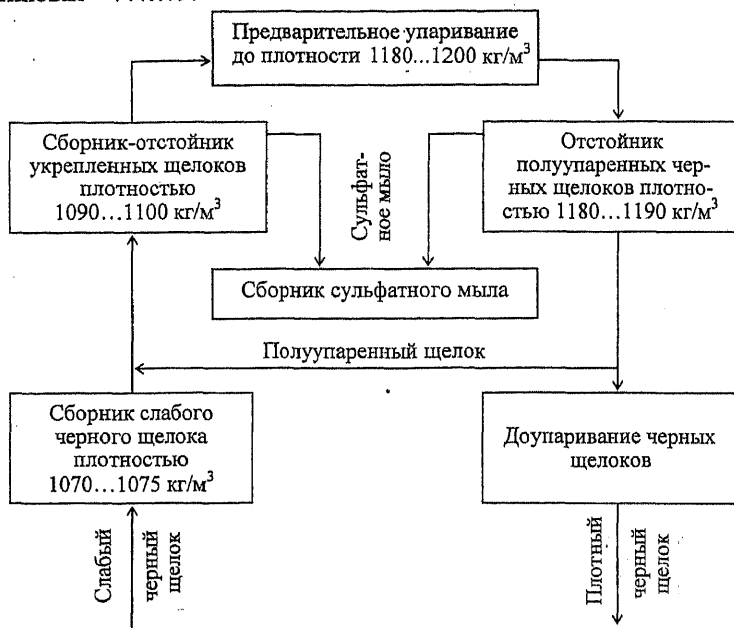


Рис. 3.26. Схема сбора сульфатного мыла на Соломбальском ЦБК

3.4.2. Получение сырого таллового масла

Первичную обработку мыла проводят с целью освобождения мыла от черного щелока, механических примесей (целлюлозного волокна), немомыляемых веществ, а также для усреднения состава мыла, повышения его текучести и устранения избыточной щелочности. Черный щелок удаляют из сульфатного мыла отстаиванием в баках-хранилищах. Отстоявшийся щелок возвращают в целлюлозное производство. Избыточную щелочность мыла устраняют его промывкой в отстойниках раствором гидросульфата, являющегося побочным продуктом в процессе переработки мыла. Схема получения таллового масла периодическим методом представлена на рис. 3.27. Сульфатное мыло усредняют перемешиванием (гомогенизацией) мыла в емкостях (гомогенизаторах) шестеренчатыми насосами. В процессе циркуляции сульфатное мыло подогревают острым водяным паром в эжекторе,

разбавляют горячей водой и фильтруют через сетчатый патронный фильтр под давлением насоса. Подготовленное таким образом сульфатное мыло используют для переработки.

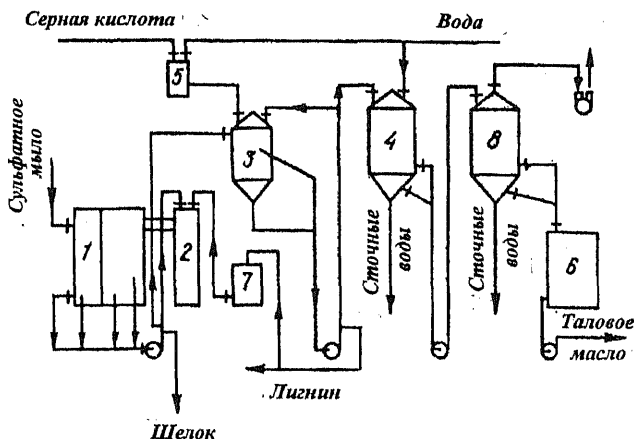
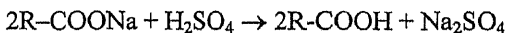
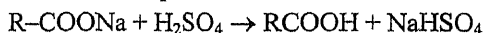


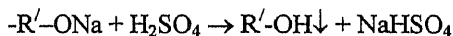
Рис. 3.27. Схема получения таллового масла периодическим методом:
1 – бак; 2 – колонка промывки мыла; 3 – реактор; 4 – бак промывки и сушки масла; 5 – бак серной кислоты; 6 – бак таллового масла; 7 – бак гидросульфата натрия; 8 – бак вакуумной сушки таллового масла

В процессе обработки сульфатного мыла серной кислотой протекают следующие реакции.

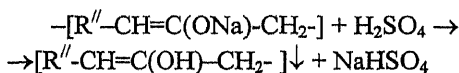
Разложение мыла – натриевых солей смоляных и жирных кислот:



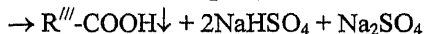
Осаждение лигнина из черного щелока, содержащегося в сульфатном мыле в виде фенолятов



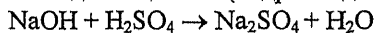
или



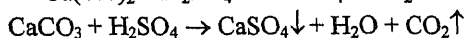
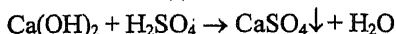
солей лигнокислот $-R^{III}-COONa + 3H_2SO_4 \rightarrow$



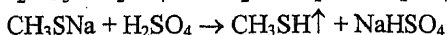
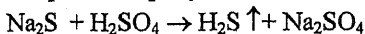
Нейтрализация свободной щелочи (гидроксида натрия)



Образование гипса из содержащихся в черном щелоке в незначительных количествах соединений кальция:



Образование газообразных продуктов:



Несмотря на широкое распространение, периодический метод получения таллового масла из сульфатного мыла имеет существенные недостатки: громоздкое оборудование, большой расход пара, воды. Длительное воздействие серной кислоты на сульфатное мыло и нагрев масла во время сушки приводят к частичному окислению смоляных и жирных кислот. Переменное воздействие агрессивной среды и воздуха вызывает коррозию аппаратуры.

Более целесообразно проводить разложение сульфатного мыла непрерывным методом (рис. 3.28). Вначале сульфатное мыло подготавливают к переработке. Для этого мыло подают в сборник, где промывают раствором гидросульфата натрия, подщелоченным белым щелоком до pH 9...10 или же непосредственно слабым белым щелоком для удаления остатков черного щелока. Затем мыло гомогенизируют прокачиванием при помощи циркуляционного шестеренчатого насоса, 2 через гомогенизатор, снабженный распределительной насадкой и парожёктором для подогрева мыла; при необходимости добавляют горячую воду для улучшения текучести мыла. Далее мыло фильтруют через фильтр для отделения механических примесей и насосом 5 подают на смешение с 30 %-ной серной кислотой. Интенсивное смешение происходит непрерывно в смешительном насосе.

Разложение мыла завершается в проточном полочном реакторе, снабженном лопастной многоярусной мешалкой. Реакционная смесь поступает из реактора в дегазатор, откуда насосом 9 подается в центробежный сепаратор. В сепараторе осуществляется непрерывное разделение реакционной смеси на легкую фракцию – сырое талловое масло, среднюю – кислый раствор гидросульфата натрия с лигнином и тяжелую – гипс, волокно и механические примеси. Таким образом, талловое масло быстро выводится из зоны реакции. Раствор гидросульфата натрия с лигнином отбирают в емкость, откуда часть раствора циркулирует через дегазатор для разбавления реакционной смеси перед сепарированием, а остальная часть

идет в сборник мыла. Готовое талловое масло поступает в бак. Газы отсасываются вентилятором.

Во избежание забивания волокном оборудования и трубопроводов установки непрерывного разложения сульфатного мыла, сьем мыла производится только с профильтрованных щелоков. Полученное сырое талловое масло, как и при периодическом способе, отстаивают, промывают горячей водой, снова отстаивают и подсушивают при нагревании.

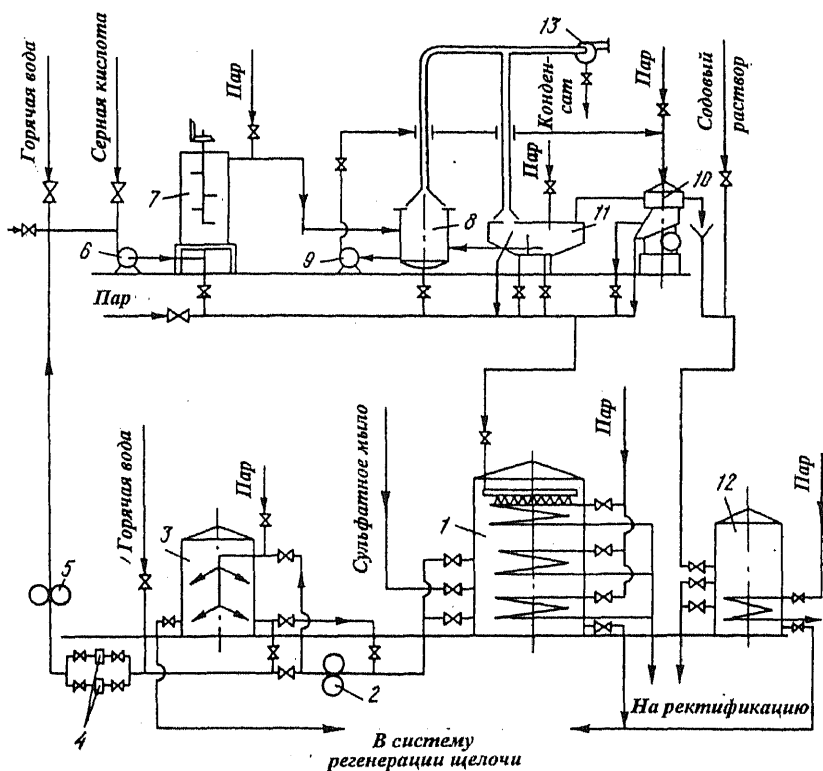


Рис. 3.28. Схема установки для непрерывного разложения сульфатного мыла;

1 – сборник мыла; 2, 5, 9 – насосы; 3 – гомогенизатор; 4 – фильтр; 6 – смешительный насос; 7 – полочный реактор; 8 – дегазатор; 10 – сепаратор; 11 – емкость; 12 – бак; 13 – вентилятор

Основным показателем, характеризующим процесс разложения сульфатного мыла, является pH реакционной смеси. На основе этого показателя ведется автоматическое регулирование подачи серной кислоты.

Датчик pH связан с регулирующим устройством, которое воздействует на исполнительный механизм вариатора дозировочного насоса, меняя число его оборотов и, следовательно, количество подаваемой серной кислоты. Стабилизация технологического режима процесса повышает производительность оборудования и выход сырого таллового масла.

Расход серной кислоты составляет в среднем 230 кг (в расчете на моногидрат) на 1 т выработанного сырого таллового масла. Выход масла примерно равен суммарному содержанию в сульфатном мыле смоляных, жирных кислот и неомыляемых веществ и на практике составляет 45...55 % от массы мыла, в зависимости от его состава и прежде всего влажности. При этом из мыла, промытого подщелоченным соевым раствором, талловое масло получается с несколько большим выходом, чем из непромытого, и к тому же со сниженным содержанием лигнина.

Состав таллового масла зависит от вида перерабатываемой древесины, ее породы, места произрастания, времени заготовки, продолжительности и способа хранения древесного сырья и других сырьевых факторов. На состав таллового масла оказывают влияние способ и условия получения этих продуктов: облагораживание сульфатного мыла, вид и концентрация кислого реагента, используемого при разложении мыла, температура реакции, продолжительность контакта масла с кислым реагентом и другие факторы.

Состав сырого таллового масла в зависимости от породы перерабатываемой древесины приведен в табл. 3.8.

Таблица 3.8

| Показатель | Состав сырого таллового масла | | | |
|-------------------------------|----------------------------------|--|---------------------------------|------------------------|
| | Перерабатываемая древесина | | | |
| | хвойных пород (ЦЗ «Питкьяранта») | хвойных и лиственных пород (Сыктывкарский ЛПК) | березы и осины (Котласский ЦБК) | осины (Херсонский ЦБЗ) |
| Кислотное число, мг КОН/г | 140 | 132 | 110 | 125 |
| Массовая доля компонентов, %: | | | | |
| неомыляемые вещества | 8 | 18 | 27 | 22 |
| смоляные кислоты | 40 | 24 | 3* | 1* |
| жирные кислоты | 45 | 50 | 61,5 | 70 |
| лигнин | 0,1 | 1,5 | 2 | 2 |

*При анализе трудноэтерифицируемые жирные кислоты определяются как смоляные.

Наиболее богато смоляными кислотами сырое талловое масло, получаемое при переработке сосновой ядровой древесины. Талловое масло, получаемое из заболони сосны, например при переработке отходов лесопиления, а также из древесины ели, содержит меньше смоляных кислот. Кроме того, в таком талловом масле больше насыщенных жирных кислот по сравнению с маслом из ядровой древесины сосны.

Примесь лиственных пород древесины в сырье сульфатно-целлюлозного производства снижает кислотное число сырого таллового масла и массовую долю смоляных кислот. При этом в талловом масле увеличивается доля неомыляемых веществ и жирных кислот.

3.4.3. Дистилляция и ректификация таллового масла

В промышленности эксплуатируется большое количество установок дистилляции и ректификации таллового масла, отличающихся разнообразием технических решений задачи разделения сырого таллового масла на продукты, необходимые народному хозяйству. Установки ректификации таллового масла (РТМ) различаются конструктивными исполнениями узлов сушки и перегонки сырого таллового масла, способами подвода и отвода теплоты, конструкциями теплообменного оборудования, ректификационных колонн, контактных устройств, решениями по дополнительной обработке продуктов с целью придания им заданных свойств или доизвлечения из них ценных компонентов. Действуют установки РТМ на Братском и Усть-Илимском лесопромышленных комплексах, Селенгинском ЦКК, Соломбальском, Котласском и Сегежском целлюлозно-бумажных комбинатах.

Несмотря на отдельные различия, большинство установок для переработки таллового масла из древесины хвойных пород работают по одной схеме: на первой ступени ректификации перегнанного таллового масла нижним продуктом является канифоль, на второй ступени верхним продуктом служит легкое масло, на третьей ступени верхний продукт – жирные кислоты, а нижний – дистиллированное талловое масло.

Технологическая схема одной из первых комплектных установок ректификации таллового масла, оснащенных насадочными колоннами с встроенными конденсаторами смешения, показана на рис. 3.29. Особенностью схемы является широкое использование принципа циркуляции продуктов насосами через теплообменники с целью подвода и отвода теплоты. Установка включает три основные части, соответствующие стадиям разде-

ления: узел сушки таллового масла, узел перегонки и ректификационная установка.

По принятой на Соломбальском ЦБК технологии нагретое до 180...200 °С сырое талловое масло циркулирует в полочной сушилке, работающей при атмосферном давлении, что позволяет, в отличие от сушки под вакуумом, снизить нагрузку на вакуумную систему. Вместе с водяным паром из масла отгоняются легколетучие соединения – терпены, терпеновые спирты, органические соединения серы и другие продукты, отбираемые в виде сушильной фракции (головного погона).

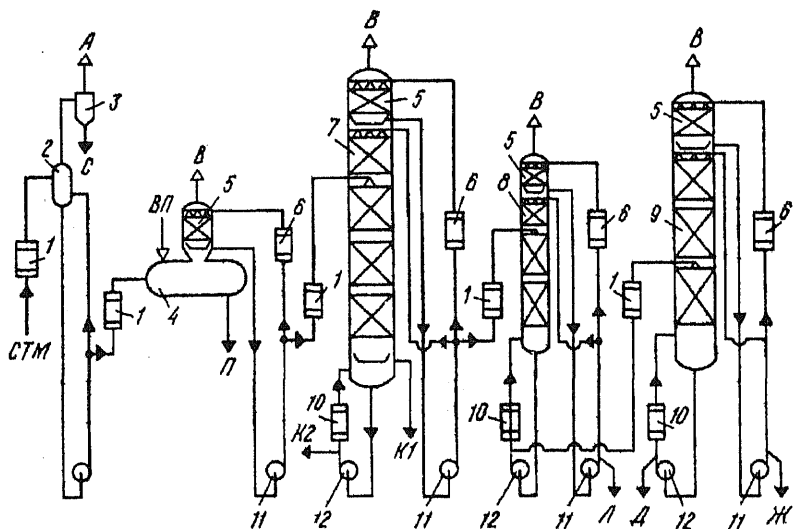


Рис.3.29. Технологическая схема установки ректификации таллового масла, оснащенной перегонной ванной и насадочными колоннами с конденсаторами смешения (Соломбальский ЦБК):

1 – подогреватель; 2 – сушилка; 3 – сепаратор; 4 – перегонная ванна; 5 – конденсатор смешения; 6 – холодильник; 7 – колонна I; 8 – колонна II; 9 – колонна III; 10 – испаритель; 11 – циркуляционные насосы контура конденсации; 12 – то же контура испарения; СТМ – сырое талловое масло; С – сушильная фракция; А – в атмосферу; ВП – водяной пар; В – к вакуум-эжектору; П – пек; К1 – канифоль; К2 – канифольная фракция пониженного качества; Л – легкое масло; Ж – жирные кислоты; Д – дистиллированное масло

Высушенное талловое масло после дополнительного нагревания до 250...260 °С поступает в перегонную ванну, представляющую собой горизонтальный аппарат цилиндрической формы с наружным и внутренним обогревом. Ванна разделена внутри продольными обогреваемыми перего-

родками на коридоры, по которым перемещается талловое масло в слое глубиной 300 мм. Перегонку проводят при остаточном давлении 0,4...0,93 кПа и температуре 240...250 °С с присадкой острого водяного пара. В результате перегонки остается практически нелетучий в этих условиях продукт – талловый пек, полученный с выходом 20...30 % в зависимости от состава перерабатываемого сырого таллового масла.

Пек выводят из перегонной ванны через двухкамерный вакуум-приемник (на схеме не показан). Летучие компоненты таллового масла конденсируют в насадочном конденсаторе смешения, а водяной пар удаляется в вакуумную систему. Конденсация пара таллового масла происходит на поверхности насадки, орошаемой охлажденным до 160...180 °С конденсатом того же состава, циркулирующим в контуре: конденсатор-приемник (на схеме не показан) – насос-холодильник – конденсатор. Рассмотренный принцип организации процесса конденсации паровой фазы использован также во всех ректификационных колоннах. Часть дистиллята из контура циркуляции направляется в качестве исходной смеси в ректификационную часть установки, включающую три соединенных последовательно ректификационных колонны.

Колонна I (поз. 7) предназначена для исчерпывания из летучей части таллового масла жирных кислот и нейтральных веществ с получением в остатке талловой канифоли. Колонна II (поз. 8) необходима для исчерпывания нейтральных веществ из смеси их с жирными кислотами и оставшейся частью смоляных кислот (1...12 %) с получением концентрата нейтральных веществ – легкого таллового масла. Колонна III (поз. 9) служит для исчерпывания жирных кислот из смеси их со смоляными кислотами, при этом получают в качестве дистиллята товарные жирные кислоты и в остатке трудноразделимую в условиях перегонки смесь жирных и смоляных кислот, близких по летучести, – дистиллированное талловое масло. Поскольку все ректификационные колонны предназначены в основном для исчерпывания, слой насадки в исчерпывающих частях больше, чем в укрепляющих.

Каждая ректификационная колонна оснащена вспомогательным оборудованием (на схеме показано частично), образующим два контура принудительной циркуляции продуктов – нижний и верхний. Нижний контур циркуляции необходим для подвода теплоты через испаритель и отбора остатка, а верхний – для отвода теплоты, выделяющейся при конденсации паровой фазы, а также для отбора дистиллята и подачи флегмы. Все теплообменники кожухотрубного типа. Для подогрева масла и его испарения в качестве теплоносителя используют высокотемпературный органический

теплоноситель (ВОТ) – дифиловую смесь (дифил, динил, даутерм). Состав дифиловой смеси: 26,5 % дифенила и 73,5 % дифенилоксида. Дифиловая смесь циркулирует в замкнутой системе, находящейся под давлением инертного газа 0,5...0,6 МПа. В систему включен котел для нагрева теплоносителя дымовыми газами, получаемыми при сжигании мазута. Температура нагретого теплоносителя 320...350 °С поддерживается автоматически.

Тепло в ректификационные колонны подводится за счет перегрева циркулирующих в нижних контурах продуктов, находящихся под давлением герметичных (бессальниковых) центробежных насосов. Температура нагрева на 20...30 °С выше температуры кипения продукта, и нагнетаемая насосом жидкость вскипает при входе в колонну, находящуюся под разрежением. Образовавшийся при вскипании пар направляется в ректификационную часть колонны, а неиспарившаяся жидкость стекает в куб и вновь подвергается нагреванию. Многократно повторяющийся перегрев ухудшает качество продуктов вследствие термической деструкции, поэтому из нижнего контура циркуляции колонны I, где концентрируется менее стойкие к нагреванию смоляные кислоты, предусмотрен отбор канифоли пониженного качества с высоким содержанием неомыляемых веществ. Этот продукт перерабатывают отдельно либо возвращают в перегонную ванну с целью доизвлечения из него ценных компонентов. Товарную талловую канифоль отбирают из колонны с тарелки отбора, на которой собирается жидкая фаза, стекающая из насадки в исчерпывающей части колонны. Канифоль, как и пек, отбирают через двухкамерный вакуум-приемник. При использовании в ректификационных колоннах насыпной седлообразной насадки температура в кубовых частях колонн 250...280 °С. При использовании регулярных насадок, благодаря их меньшему гидравлическому сопротивлению, температура на 10...20 °С ниже, что способствует улучшению качества и повышению выхода канифоли и жирных кислот.

Ректификационные колонны эксплуатируют при малом значении коэффициента избытка флегмы (1,05...1,1) в пленочном гидродинамическом режиме взаимодействия паровой и жидкой фаз. Этим достигается минимально возможное при данных условиях деструктивное воздействие на термически нестойкие компоненты таллового масла. Разрежение в установке создается многоступенчатыми пароструйными вакуум-эжекторными установками.

Другая подобная установка, действующая на Котласском ЦБК, отличается от рассмотренной тем, что в ней сушка сырого таллового масла проводится под вакуумом, перегонная ванна и ректификационные колонны

дооборудованы системами парциальной конденсации. Двухступенчатая конденсация паров позволяет выделять нейтральные вещества, образующиеся при разделении таллового масла. Вместе с ними отбирают низкокипящие жирные кислоты и получают дополнительную фракцию жирных кислот пониженного качества (жирные кислоты марки ПЛ). Это способствует повышению качества и выхода основной товарной фракции жирных кислот.

В значительной мере отмеченные недостатки рассмотренных схем преодолены в более современной установке ректификации таллового масла, оснащенной колоннами с регулярной насадкой и пленочными испарителями, действующей на Сегежском ЦБК. Перегонка таллового масла проводится в две ступени. Паровая фаза, получаемая на первой ступени перегонки в испарителе-дистилляторе, направляется в укрепляющую часть ректификационной колонны I (рис. 3.30). Типовая схема дополнена колонной для переработки легких фракций (головных погонов), отбираемых из всех ректификационных колонн. Установка отличается широким использованием роторных тонкопленочных испарителей и испарителей с падающей пленкой, обеспечивающих короткое время пребывания продукта в контакте с греющими поверхностями. Узлы сушки и перегонки сырого таллового масла целиком скомпонованы из роторно-пленочных испарителей.

Установка оснащена четырьмя ректификационными колоннами переменного по высоте сечения, заполненными регулярной пакетной насадкой. Особенностью устройства колонн является то, что все колонны имеют дефлегмационную часть – парциальный конденсатор, который представляет собой вертикальный кожухотрубчатый теплообменник. Ректификационные колонны работают при остаточном давлении вверху 0,4...0,66 кПа и внизу 1,33...1,60 кПа. Назначение колонн: I – отбор канифоли; II – отгонка легколетучих компонентов нейтральных веществ для получения сырых жирных кислот, в основном C_{18} и жирных кислот (головного погона); III – выделение товарных жирных кислот; IV – переработка легких фракций с выделением таллового масла и легкой жирно-кислотной фракции с кислотным числом не ниже 170 мг КОН/г.

Подвод теплоты в колонны I, III и IV осуществляется применением двухконтурной циркуляции продукта в кубовых частях через испарители. Отбор нижних продуктов из ректификационных колонн осуществляется из паровой фазы, что позволяет снизить попадание в них тяжелокипящих нейтральных веществ, концентрирующихся в кубовой жидкости. В свою очередь, жидкость, обогащенная этими веществами, выводится из цирку-

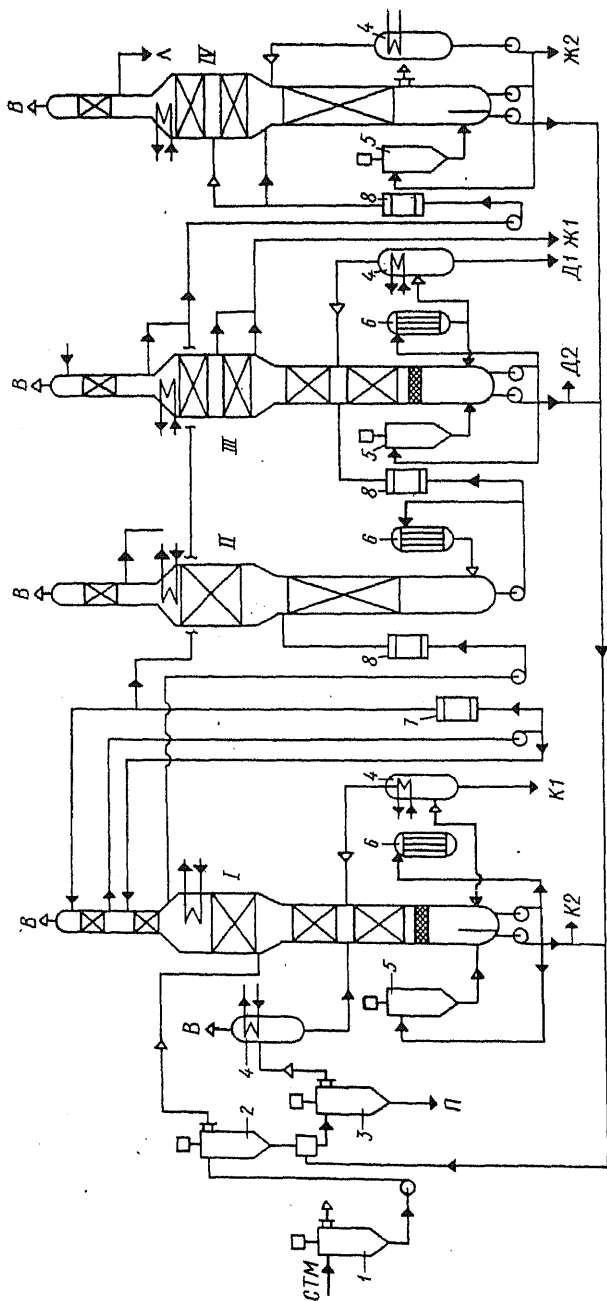


Рис. 3.30. Технологическая схема установки ректификации таллового масла, оснащенной пленочными испарителями и колоннами с регулярной пакетной насадкой (Сегезский ЦБК):
 I, II, III, IV – ректификационные колонны; 1 – испаритель-сушилка; 2 – испаритель-дистиллятор первой ступени; 3 – то же второй ступени; 4 – конденсатор-сепаратор; 5 – роторный испаритель; 6 – испаритель с падающей пленкой; 7 – холодильник; 8 – подогреватель; Ж1 – жирные кислоты повышенного качества; Ж2 – то же пониженного качества (марки ПЛ); Д1 – дистиллированное талловое масло повышенного качества; Д2 – то же пониженного качества; остальные обозначения соответствуют принятым на рис. 3.29.

ляционного контура и может быть либо направлена на вторую ступень дистилляции, либо использована в качестве товарного продукта. Возврат кубовых остатков и легких фракций на повторную перегонку позволяет повысить степень использования смоляных и жирных кислот таллового масла.

Греющим агентом служит дифенильная смесь, охлаждающим агентом – специальное масло, подаваемое в межтрубное пространство дефлегматоров колонн. Оба агента циркулируют в соответствующих замкнутых системах. Применение специального хладагента с температурой 160...200°C позволяет более тонко регулировать температурный и флегмовый режим ректификационных колонн и конденсаторов.

Особенностью установки является отсутствие присадки острого пара в испарители и колонны, что снижает нагрузку на вакуумную систему и расход сточной воды. Установка оснащена системой очистки сточных вод, автоматизированной системой управления технологическим процессом (АСУТП) и позволяет получать высококачественные канифоль и жирные кислоты, отвечающие международным стандартам.

При перегонке и ректификации сырого таллового масла получают талловую канифоль, талловые жирные кислоты, дистиллированное талловое масло, легкое талловое масло, талловый пек.

Талловая канифоль высшего сорта по внешнему виду представляет собой прозрачную стекловидную массу с интенсивностью окраски по Международной шкале цветности канифоли не ниже Wg. Температура размягчения не ниже 60 °С, кислотное число не менее 165 г КОН/г, массовая доля (не более), %: неомыляемых веществ 5, золы 0,04, механических примесей 0,03. Методы испытаний аналогичны используемым для определения качества сосновой канифоли.

В целлюлозно-бумажной промышленности талловая канифоль используется как основной компонент при приготовлении клеев для проклейки бумаги и картона. В лакокрасочной промышленности талловую канифоль применяют в производстве масляных канифольсодержащих лаков.

Модифицированная канифоль применяется в производстве бумаги и картона из беленой и небеленой целлюлозы и в композиции целлюлозы с другими материалами.

Талловые жирные кислоты, получаемые при ректификации таллового масла из древесины хвойных пород, содержат 92...94 % жирных кислот, в основном C₁₈, 2...3 % смоляных и трудноэтерифицируемых метанолом кислот, 2...5 % неомыляемых веществ. Они представляют собой

прозрачную маслянистую жидкость соломенно-желтого цвета. Кислотное число продукта, отвечающего требованиям стандарта, 185...192 мг КОН/г, йодное число 150...160 мг йода на 100 г кислот; массовая доля смоляных кислот 2...3, неомыляемых веществ 2...5 %. Цветность по йодной шкале 10...30.

Талловые жирные кислоты применяются в лакокрасочной и полиграфической промышленности. На основе талловых жирных кислот изготавливают безканифольные атмосферостойкие светлые эмали и полиграфические краски. Жирные кислоты с повышенной долей смоляных кислот (18...30 %) используются для изготовления канифольсодержащей лакокрасочной продукции, в основном эмалей для внутренних покрытий. Талловые жирные кислоты являются полноценным заменителем жирных кислот из растительных масел, используемых в лакокрасочной промышленности.

Дистиллированное талловое масло – маслянистая жидкость коричневого цвета, прозрачная при 80 °С, кислотное число продукта 150...170 мг КОН/г, число омыления 155...175 мг КОН/г. Массовая доля смоляных кислот 3...50, неомыляемых веществ 6...13 %.

Применяется в лакокрасочной промышленности для изготовления сиккативов, олиф, канифольсодержащих лаков и эмалей для внутренних покрытий, а также для флотации в горно-обогатительной промышленности.

Легкое талловое масло – маслянистая жидкость темно-коричневого цвета, которая при температуре ниже 23 °С может кристаллизоваться. Плотность 910...970 кг/м³; кислотное число 70...120 мг КОН/г; массовая доля жирных кислот 33...58, неомыляемых веществ 32...64, смоляных кислот 1...2 %. Используется в качестве флотореагента, пеногасителя – в металлургии, а также как добавка в черный щелок сульфатно-целлюлозного производства для интенсификации процесса выделения сульфатного мыла. Легкое масло можно подвергать дополнительной ректификации с выделением жирных кислот, в частности можно выделять пальмитиновую кислоту.

Талловый пек содержит, %: нейтральных веществ 24...38, окисленных (нерастворимых в петролейном эфире) 12...29, смоляных кислот 6...26, жирных кислот 28...41. Состав и свойства таллового пека зависят от состава сырого таллового масла и принятой технологии его переработки. Кислотное число 24...42 мг КОН/г, число омыления 49...155 мг КОН/г, температура размягчения 30...50 °С. В состав нейтральных веществ пека входят дитерпеновые и жирные спирты, которые почти полностью этерифицированы, стерины и дегидрированные стерины.

Талловый пек используется для проклейки картона и мешочной бумаги, в дорожном строительстве для приготовления асфальтовой смеси. Разработан ряд продуктов на основе таллового пека, применяемых в рецептуре камерных резин, а также средство для повышения клейкости, которое представляет собой раствор пека в минеральных маслах.

Крупным потенциальным потребителем таллового пека является промышленность строительных материалов и конструкций из бетона (вспучивающая добавка в производстве керамзита, воздухововлекающая добавка при получении пенобетона и др.). Талловый пек может служить сырьем для получения β -ситостерина для фармацевтической промышленности.

В настоящее время пек в основном сжигается с целью экономии мазута на предприятии.

3.4.4. Нейтральные вещества черного щелока, сульфатного мыла и таллового масла

Нейтральные вещества черного щелока представляют собой многокомпонентную смесь веществ, относящихся к различным классам органических соединений. Качественный и количественный состав нейтральных веществ меняется в зависимости от видовой специфичности сырья. Нейтральные вещества, извлекаемые из сульфатного мыла малополярным растворителем, в основном состоят из неомыляемых, но в них всегда присутствует какое-то количество сложных эфиров, не подвергнувшихся омылению при сульфатной варке древесины. В нейтральных веществах черного щелока от варки древесины сосны найдено более 80 компонентов, это углеводороды (парафины, моно-, сескви-, дитерпены и пр.), ароматические соединения, альдегиды, спирты (алифатические, моно-, дитерпеновые, стеринны, диолы), а также в небольших количествах оксиды и сложные эфиры. Основные компоненты нейтральных веществ – стеринны и алифатические спирты. Содержание нейтральных веществ в листовном сульфатном мыле достигает 20..30 % (в пересчете на сухой остаток), что в 2 – 3 раза превышает этот показатель для «хвойного» мыла.

Технологические процессы переработки сульфатного мыла, включающие выделение нейтральных веществ, имеют значительное преимущество перед существующей технологией, поскольку дают возможность квалифицированно перерабатывать сульфатные щелока от варки древесины любых пород. Извлечение нейтральных веществ возможно методом экстракции органическими растворителями. В качестве последнего могут применяться жидкие продукты переработки нефти, углеводороды алифатического, ароматического, ациклического ряда, галогензамещенные углеводороды.

В ЦНИЛХИ разработан метод очистки сульфатного мыла экстракцией из него нейтральных веществ этилацетатом. Сульфатное мыло смешивают с водой и подают в верхнюю часть непрерывно действующего экстрактора; этилацетат в аппарате движется противотоком снизу вверх. Раствор нейтральных веществ из верхней части экстрактора направляется в пленочный испаритель для удаления основной части растворителя и затем в десорбер для отдувки остатков растворителя водяным паром. Отогнанный растворитель возвращается на экстракцию. Очищенное сульфатное мыло поступает в аппарат для отгонки растворителя. Соотношение мыло:экстрагент составляет 1 : 3. Степень извлечения неомыляемых веществ – 85...91 %; потери мыла с экстрактом не превышают 5 %.

В Санкт-Петербургской лесотехнической академии разработан метод извлечения неомыляемых веществ из сульфатного мыла бензином в присутствии дезэмульгатора – низкомолекулярного спирта. Смесь сырого сульфатного мыла, воды и спирта нагревается в подогревателе до 40 °С и поступает в верхнюю часть экстрактора непрерывного действия. Противотоком в экстрактор подают подогретый бензин. Соотношение мыло : вода : спирт : бензин составляет 1 : 1 : 0,3 : 5; температура экстракции 39...42 °С, степень извлечения нейтральных веществ 80...85 %. Экстракт направляется на упаривание и отгонку растворителя. Из рафината в испарителе удаляются эмульгированный бензин и спирт. Очищенное мыло поступает в цех получения таллового масла.

Концентраты нейтральных веществ содержат неомыляемые компоненты, сложные эфиры, свободные кислоты, а также соли кислот и окисленные вещества. Нейтральные вещества, извлекаемые из сульфатного мыла этилацетатом, содержат большое количество кислот и оксипродуктов и имеют более темную окраску.

В настоящее время осуществлено выделение из сульфатного мыла одного из основных компонентов нейтральных веществ – фитостерина. Процесс получения фитостерина состоит из следующих технологических операций: растворение мыла в низкомолекулярном спирте при нагревании и перемешивании; декантация горячего спиртоводного раствора сульфатного мыла; кристаллизация фитостерина из охлажденного раствора; отделение фитостерина от раствора; получение очищенного мыла и регенерация растворителя.

Фитостерин-сырец представляет собой порошок или комкообразный продукт от серого до светло-коричневого цвета с массовой долей воды не более 10 %. Массовая доля солей смоляных и жирных кислот («твердых

мыл») не должна превышать 40 %, массовая доля непредельных стеринов не менее 50 %. Содержание β -ситостерина в стеринах по бромид-броматному методу не менее 70 %.

Использование нейтральных веществ определяется их химическим составом. Нейтральные вещества можно рассматривать как концентрат спиртов (алифатических, моно-, ди- и тритерпеновых стеринов) с примесью углеводородов и соединений других классов.

Из отдельных компонентов нейтральных веществ важны стерины – биологически активные вещества, необходимые в медицине, косметической и пищевой промышленности.

Неомыляемые вещества сульфатного мыла от варки древесины березы могут служить источником получения сквалена и бетулина – биологически активных веществ, которые находят применение в медицине. Бетулин может быть выделен непосредственно в процессе очистки мыла от нейтральных веществ методом экстракции. Нейтральные вещества от варки кедра являются не только стеринсодержащим сырьем, но и сырьем для получения цембрановых соединений, а также метиловых эфиров пенсильвина. Соединения этих классов могут быть применены в медицине и сельском хозяйстве, так как цембрановые соединения – ингибиторы роста растения, а пенсильвин и его эфиры – антигрибковые вещества.

Из сказанного выше можно заключить, что нейтральные вещества сульфатного мыла не менее ценное органическое сырье, чем жирные и смоляные кислоты. Извлечение нейтральных веществ из сульфатного мыла не только приведет к увеличению выхода и улучшению качества талловых продуктов, но и позволит организовать выпуск новых продуктов для различных отраслей народного хозяйства.

3.4.5. Улавливание продуктов сдувок сульфатной варки и выпарки черного щелока

Основными компонентами сдувочных паров являются терпены, которые переходят в паровую фазу без существенных химических изменений. В составе сдувочных парогазов содержатся неприятно пахнущие метилсернистые соединения: метилмеркаптан (CH_4S), диметилсульфид ($\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$) и диметилдисульфид ($\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2$), а также сероводород, метиловый спирт, муравьиная и уксусная кислоты, ацетон, аммиак и другие летучие вещества, образующиеся в результате химических реакций между компонентами древесины и варочным щелоком.

Количество и состав продуктов сдувок определяются породой древесины, технологическими параметрами ее пропарки (давлением и температурой), составом варочного щелока. Суммарное количество сернистых соединений, образующихся в процессе сульфатной варки целлюлозы, в пересчете на серу составляет от 0,5 до 1,5 кг на 1 т целлюлозы.

Выход сульфатного скипидара-сырца, представляющего собой смесь терпенов с растворенными в них сернистыми соединениями, может изменяться от 2 до 20 кг на 1 т целлюлозы.

Для улавливания и сбора сульфатного скипидара-сырца применяют установку, схема которой изображена на рис. 3.31.

Сдувочные парогазы из варочного котла поступают в циклонный щелокоуловитель, где отделяется увлеченный парогАЗами щелок. ПарогАЗы сдувок вводятся через патрубок, установленный тангенциально к образующей корпуса щелокоуловителя. Отделение капелек щелока происходит под действием центробежной силы. Накапливающийся в щелокоуловителе щелок через регулируемый клапан или гидрозатвор стекает в бак черных щелоков. Для улучшения отделения щелока на сдувочных линиях устанавливают два-три щелокоуловителя последовательно. Объем щелокоуловителей определяется производительностью варочной установки.

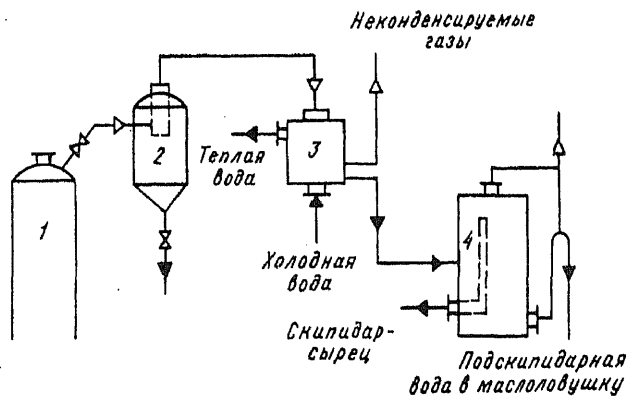


Рис. 3.31. Схема сдувочной установки:

- 1 – варочный котел периодического действия; 2 – щелокоуловитель;
3 – конденсатор-холодильник; 4 – флорентина

С целью предотвращения попадания черного щелока в конденсационную систему, особенно при форсированных сдувках, сопровождаемых массовым выбросом щелока, минимальный объем щелокоуловителя должен быть не менее 5 м³. Только полная очистка сдувочной парогАЗовой

смеси от щелока дает возможность получить сульфатный скипидар и другие ценные продукты сдувок.

Очищенные пары и газы направляются в поверхностный конденсатор, охлаждаемый водой. В качестве конденсатора может быть использован теплообменник кожухотрубчатого типа. В теплообменнике конденсируется водяной пар и основная часть паров органических продуктов. Вода, нагретая до 60...70 °С, используется обычно для промывки целлюлозы. Конденсат, называемый сдувочным или терпентинным, поступает в отстойник непрерывного действия – флорентину, в которой происходит отделение маслянистого слоя от водного. Маслянистый слой, представляющий собой сырой сульфатный скипидар, сливается самотеком в сборник. Водный слой, называемый подскипидарной или метанольной водой, отводится из нижней части флорентины по коленчатой сливной трубе в маслоловушку, в которой происходит дополнительное отстаивание подскипидарной воды. Отстоявшийся в маслоловушке скипидар периодически перекачивается с помощью насоса в сборник сульфатного скипидара-сырца.

Сдувочные парогазы, получаемые при непрерывной варке сульфатной целлюлозы, характеризуются низкой массовой долей скипидара (0,2...2,0 %), что в значительной мере затрудняет сбор скипидара-сырца. В состав сдувочных парогазов входят различные компоненты, имеющие разные температуры кипения. В связи с этим в процессе конденсации возможно частичное разделение отдельных компонентов по фракциям.

При совместной конденсации водяных и скипидарных паров возможно такое ведение процесса, в котором будет конденсироваться вода, а скипидарные пары, имеющие высокую летучесть с водяным паром, останутся в парогazaх.

Процесс дробной конденсации сдувочных парогазов на установках непрерывной варки целлюлозы заключается в следующем. Сдувочные парогазы с температурой 105...110 °С после очистки от щелока поступают в теплообменник, охлаждаемый водой, на I ступени конденсируется 80...90 % водяных паров. В результате этого массовая доля скипидара в парогazaх, поступающих на II ступень конденсации, увеличивается в 5–10 раз, температура парогазов снижается до 99...101 °С. Доля первого конденсата определяется содержанием скипидара в сдувочных парогazaх: чем больше содержание скипидара в сдувочных парогazaх, тем меньше отбор первого конденсата. В конденсаторе II ступени конденсируется основное количество паров воды, скипидара и некоторая часть сернистых соединений и других летучих веществ. Конденсат II ступени в этом же теплообменнике охлаждается до 40...45 °С.

Первый конденсат представляет собой достаточно чистую воду, которую можно использовать на различных стадиях технологического процесса получения сульфатной целлюлозы. Содержание скипидара в нем составляет около $0,01 \dots 0,05 \text{ кг/м}^3$ конденсата, т.е. значительно меньше, чем в подскипидарной воде, получаемой при отстаивании скипидара во флорентине. Конденсат II ступени (терпентинный) направляется самотеком на отделение скипидара-сырца в флорентину.

Применение дробной конденсации парогазов имеет следующие преимущества перед одноступенчатой конденсацией в одном теплообменнике:

- количество конденсата, который направляется во флорентину или емкости для отстаивания скипидара, сокращается в несколько раз пропорционально увеличению массовой доли скипидара в парогасах первого конденсатора;

- общая степень извлечения скипидара из сдувочных парогазов при использовании метода дробной конденсации паров повышается до $98 \dots 99\%$ за счет снижения потерь летучих веществ, эмульгированных в подскипидарной воде, так как большая часть паров воды (до 90%) конденсируется в первом конденсаторе до начала конденсации скипидарных паров;

- использование теплоты сдувочных парогазов при применении дробной конденсации не ухудшается по сравнению с обычной схемой теплоиспользования; конденсат I ступени, имеющий температуру $90 \dots 95 \text{ }^\circ\text{C}$, может быть использован для нагрева технологической воды в специальном теплообменнике.

В качестве конденсатора I ступени следует применять кожухотрубчатый теплообменник с поверхностью теплообмена, рассчитанной на конденсацию требуемого количества водяного пара. Лучшие условия процесса достигаются в вертикальных кожухотрубчатых конденсаторах с подачей сдувочных парогазов в трубное пространство через штуцер в нижнем коллекторе. При движении парогазов вверх по трубкам происходит конденсация паров воды, и конденсат стекает вниз, навстречу поднимающимся парам. Содержание скипидара в парах постепенно увеличивается, причем отделение конденсата от паров происходит по всему объему трубок теплообменника. При противоточном движении пара и конденсата в трубах происходит самопроизвольное поддержание достаточно высокой температуры первого конденсата, что позволяет избежать потерь скипидара с конденсатом I ступени при изменении потока сдувочных парогазов.

На рис. 3.32 представлена принципиальная технологическая схема сбора сульфатного скипидара-сырца с установки Камюр непрерывной варки целлюлозы. Она предусматривает извлечение и сбор скипидара как из

парогазов от пропарочной камеры и нижнего расширительного циклона, так и парогазов от пеносборника и выдувного резервуара.

Сдувочные парогазы из пропарочной камеры вместе с паром самоиспарения черного щелока из нижнего расширительного циклона направляются в щелокоуловитель. Объем щелокоуловителя и его конструкция должны обеспечивать улавливание перебросов черного щелока. Черный щелок из щелокоуловителя отводится через гидрозатвор, обеспечивающий предотвращение выхода паров из нижней части, в бак черного щелока.

Очищенные парогазы поступают в конденсационно-разделительный узел. Общее количество парогазов 200...500 кг на 1 т целлюлозы. В конденсаторе производится конденсация 80...90 % водяного пара.

Образовавшийся конденсат с температурой около 100 °С отводится через гидрозатвор в холодильник. Охлажденный конденсат поступает в сборник и затем на окончательное обезвреживание или повторное использование воды.

Очистка парогазов от серосодержащих соединений осуществляется в три ступени. В качестве абсорбера на I и II ступенях очистки используется струйный газопромыватель с перекрестным движением газовой и жидкой фаз. Абсорбция на I ступени проводится белым щелоком. После I ступени газы отделяются от щелока в каплеуловителе и поступают на II ступень очистки. На орошение II и III ступени подается белый щелок, используемый для варки целлюлозы. На III ступени очистка производится в насадочном скруббере. Перед подачей на орошение белый щелок охлаждается в теплообменнике до температуры 40 °С. Из насадочного скруббера белый щелок направляется в бак-мерник белого щелока. Эффективность очистки от токсичных серосодержащих соединений по сероводороду составляет 99,8 %, по метилмеркаптану – 99,98 %.

Данная схема позволяет извлекать из парогазов 95...98 % скипидара. В процессе конденсации 80...90 % сдувочных конденсатов освобождается от значительного количества дурнопахнущих и других летучих и взрывоопасных веществ. Объем конденсата, направляемого на отстаивание во флорентину, сокращается в 5–10 раз по сравнению с обычной схемой сдувочных установок. При использовании этой схемы улавливания сдувочных парогазов при непрерывной варке целлюлозы на установках Камюр степень извлечения скипидара увеличивается до 50 % потенциально возможного сбора. Увеличение выработки сульфатного скипидара-сырца достигается также за счет извлечения скипидара, эмульгированного в черном щелоке, при очистке и обезвреживании конденсатов, образующихся на выпарных станциях.

3.4.6. Очистка сульфатного скипидара-сырца

Наиболее распространенным методом очистки сульфатного скипидара-сырца от сернистых соединений является вакуумная ректификация. На предприятиях используют ректификационные установки периодического и непрерывного действия. Технология очистки скипидара-сырца на ректификационных установках периодического действия включает следующие основные стадии: дистилляцию скипидара-сырца при атмосферном давлении с отбором легкого погона, обогащенного сернистыми соединениями (около 15 %); вакуумную ректификацию при остаточном давлении 25...30 кПа и температуре 110...130 °С с отбором сначала головной фракции, обогащенной сернистыми соединениями, используемой для повторной ректификации. При переработке этих фракций получают дополнительно 15...20 % очищенного скипидара. Общий выход очищенного скипидара составляет 78...80 % количества переработанного скипидара-сырца. Кубовые остатки используются для получения флотационного масла. Недостатками периодического способа очистки скипидара являются большой расход греющего пара, малая производительность установки, переменный состав и температурный режим, затрудняющие автоматизацию технологического процесса.

Наиболее перспективной является технология очистки сульфатного скипидара-сырца на вакуум-ректификационных установках непрерывного действия. Получение очищенного сульфатного скипидара и желтого флотационного масла осуществляют на трехколонной вакуум-ректификационной установке. В первой колонне отделяют легкий погон, направляемый на сжигание. Товарную фракцию скипидара отбирают в виде верхнего продукта на второй ректификационной колонне. Нижний продукт второй колонны используется для переработки на флотомасло в третьей ректификационной колонне. В технологии предусмотрена также возможность доведения качества очищенного скипидара до требований стандарта обработкой химическими реагентами: раствором хлорной извести, известковым молоком, активным углем с последующей промывкой. Очищенный сульфатный скипидар после сушки в соляном фильтре направляется на склад готовой продукции.

В соответствии с техническими требованиями сульфатный очищенный скипидар должен соответствовать следующим основным физико-химическим показателям: массовая доля α - и β -пинена не менее 65 %; общей серы – не более 0,05 %; объем отгона до 170 °С при давлении 0,1 МПа не менее 93 %.

Глава 4. ТЕХНОЛОГИЯ ГИДРОЛИЗНЫХ И МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

4.1. ГИДРОЛИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Гидролизное производство основано на свойстве полисахаридов, составляющих около 70 % массы растений на суше, подвергаться гидролитическому расщеплению до моносахаридов под действием воды в присутствии минеральных кислот. Впервые гидролиз полисахаридов обнаружил русский академик Кирхгоф (1811 г.), а затем во Франции Мельсенс (1885 г.). Позже в США (1896–1918 гг.) и в Германии (1926–1932 гг.) по методу гидролиза было организовано промышленное производство этилового спирта из древесины.

Параллельно с работами, проводимыми за рубежом, велись исследования в нашей стране. Первый опытный завод по получению этилового спирта из древесины, спроектированный на базе научных разработок В. И. Шаркова, был пущен в 1934 г. Успешному развитию гидролизного производства в нашей стране способствовали наличие достаточного количества экономически доступного растительного сырья и насущная потребность в этиловом спирте, из которого по методу академика С. В. Лебедева получали и получают дивинил – исходное вещество для производства каучука.

Наличие в растительных тканях гидролизного сырья двух типов полисахаридов – пентозанов и гексозанов и, следовательно, возможность получения преимущественно пентозных или гексозных моносахаридов определили организацию в гидролизной промышленности предприятий следующих профилей:

дрожжевое, основанного на переработке всех сахаров в кормовые дрожжи;

спиртодрожжевое, в котором из гексозных сахаров вырабатывается этиловый спирт, а из пентозных – дрожжи;

фурфурольно-дрожжевое, в котором вначале сырье обрабатывают с целью получения фурфурола из гемицеллюлозной части, сохраняя целлюлозную для последующего гидролиза и получения дрожжей;

ксилозно-дрожжевое, где вначале гидролизуют главным образом пентозаны для получения ксилозы, а затем гексозаны для производства дрожжей.

4.1.1. Характеристика продукции гидролизного производства

Товарными продуктами гидролизного производства являются кормовые белковые дрожжи, фурфурол, этиловый спирт, углекислота, ксилит.

В состав товарных дрожжей входят, %: сырой протеин (общий белок) 56...43, углеводы 23...20, жиры 2...7, зола 8...11, влага 8...10. Дрожжи следует рассматривать как высококонцентрированный витаминизированный белковый корм, содержащий более 15 аминокислот. Наличие витаминов группы В (от В₁ до В₉), витаминов Н₁ (парааминобензойная кислота) и D₂ (эргостерин), а также микроэлементов (медь, железо, кобальт, цинк, марганец, натрий, кремний и др., до 0,1 % каждый) повышает питательную ценность содержащегося в дрожжах белка. Благодаря такому составу дрожжей введение их в кормовой рацион животных и птиц существенно повышает эффективность животноводства и птицеводства.

Фурфурол – это непредельный гетероциклический альдегид фуранового ряда состава C₅H₄O₂, представляющий собой прозрачную бесцветную маслянистую жидкость с характерным запахом. Обладая большой реакционной способностью, фурфурол легко образует различные производные, получившие широкое распространение как сырье для многочисленных синтезов органических соединений – фуриловых, фурфуролкарбамидных, фурфурол-ацетатных, полиэфирных и полиамидных полимерных материалов; используется как растворитель смазочных масел, канифоли и других веществ. Исходным сырьем для получения фурфурола являются богатые пентозанами кукурузная кочерыжка, овсяная шелуха, хлопковая шелуха, подсолнечная лузга.

Углекислота – неверное, но укоренившееся в технике название диоксида углерода CO₂. При нормальных условиях – это бесцветный газ с плотностью по воздуху 1,524. Жидкая углекислота бесцветна и подвижна, масса 1 м³ при 0 °С равна 947 кг, при 15 °С – 813 кг.

Жидкую углекислоту применяют при электросварке металлов, в литейном производстве, в пожарной технике, в пищевой промышленности для газирования воды, напитков. Твердую углекислоту, или сухой лед, используют как консервант для охлаждения пищевых продуктов, в медицине и т. д.

Ксилит представляет собой пятиатомный спирт, получаемый восстановлением D-ксилозы. Химическая формула C₅H₇(OH)₅. Твердый кристаллический ксилит – кристаллы белого цвета. По сладости он равен сахарозе. Широко применяется для производства различных кондитерских и пищевых продуктов, предназначенных для больных диабетом, а также как сырье в химической промышленности, где используется в производстве эфиров канифоли, ксифталевых смол, заменителей глицерина и др.

4.1.2. Гидролизное сырье

В качестве гидролизного сырья широко используются различные виды отходов лесопиления и деревообработки, дрова, отходы переработки сельскохозяйственных культур и некоторые дикорастущие растения.

При заготовке древесины образуется около 15...25 % лесосечных отходов в виде веток, вершин, пней, коры и т. п. Около 10...12 % мягких отходов (опилки) и 20 % твердых отходов (горбыль, гика, обрезки) образуется при разделке древесины на пиломатериалы, что составляет на крупных лесопромышленных комплексах 400...500 тыс. пл. м³ в год. Значительные запасы сырья (10...30 тыс. т щепы в год) образуются на лесохимических заводах, вырабатывающих дубильный экстракт (сырье – одубина) и экстракционную канифоль (сырье – осмольная щепка после экстракции). Дрова лиственных и хвойных пород, в избытке заготавливаемые в некоторых районах лесоразработок, составляют важный источник гидролизного сырья.

Сырье для гидролиза должно иметь определенный гранулометрический состав (например, размер щепы по длине волокна 5...35 мм, а по толщине 5 мм), содержать коры не более 12 %, гнили не более 6 %, минеральных примесей не более 1 %. Опилки, стружка, одубина, щепка после экстракции пригодны для гидролиза без какой-либо дополнительной обработки.

Хлопковая шелуха представляет собой твердую оболочку семян хлопчатника. Основная масса шелухи (от 3 до 80 тыс. т в год) скапливается на маслоэкстракционных заводах, выход ее составляет 40...45 % массы семян. Меньше используются стебли хлопчатника (гуза-пая), выход которых составляет 0,8 т на 1 т хлопка.

Кукурузная кочерыжка является отходом предприятий, отделяющих кукурузные зерна от початков. Выход кочерыжки 25... 35 % массы початков, длина в среднем 10...15 см, диаметр 15...20 см. Запасы только на одном крахмально-паточном заводе составляют 30...40 тыс. т в год.

Подсолнечная лузга является отходом производства подсолнечного масла из семян подсолнечника. Выход ее составляет около 50 % массы перерабатываемых семян. На отдельных заводах запасы ее составляют от 5 до 30 тыс. т в год.

Выход рисовой и просяной лузги составляет от 16 до 25 % массы зерна. На крупных предприятиях ее получают от 6 до 12 тыс. т в год.

Солому хлебных злаков и дикорастущих растений рассматривают как источник потенциального сырья для гидролизной промышленности.

Критерием для использования тех или иных отходов является их стоимость, объем концентрации в районе расположения гидролизного завода и технологические свойства. Наиболее дешевым видом сырья являются древесные опилки и подсолнечная лузга. Если принять стоимость 1 т абсолютно сухих древесных опилок за 1, то стоимость 1 т подсолнечной лузги 1, кукурузной кочерыжки 4,2, древесной щепы 5.

Растительное сырье, используемое на гидролизных заводах, должно содержать в необходимых количествах определенные полисахариды. Химический состав наиболее распространенных видов гидролизного сырья представлен в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Химический состав гидролизного сырья, % массы а.с.в.

| Компонент | Ель | Осина | Кукурузная кочерыжка | Подсолнечная лузга | Шелуха | |
|-------------------------------|------|-------|----------------------|--------------------|-----------|---------|
| | | | | | хлопковая | рисовая |
| Полисахариды: | | | | | | |
| легкогидролизуемые | 17,3 | 20,3 | 37,9 | 21,9 | 24,9 | 18,1 |
| трудногидролизуемые | 48,0 | 44,0 | 33,4 | 28,7 | 34,3 | 29,0 |
| <i>Всего</i> | 65,3 | 64,3 | 71,3 | 50,6 | 59,2 | 47,1 |
| Пентозаны+уроновые кислоты | 9,2 | 24,3 | 40,2 | 28,6 | 42,1 | 36,4 |
| Гексозаны | 58,7 | 45,4 | 36,7 | 28,0 | 34,4 | 32,0 |
| Целлюлоза | 46,1 | 41,8 | - | - | - | - |
| Лигнин | 28,1 | 21,8 | 15,2 | 28,2 | 30,6 | 19,0 |
| Зола | 0,3 | 0,3 | 1,1 | 2,2 | 2,5 | 18,0 |
| Смолы (экстрагируемые эфиром) | 0,9 | 2,8 | 0,3 | 2,0 | 0,6 | 2,1 |

4.1.3. Основы теории гидролиза растительного сырья

Единственным источником промышленного получения моносахаридов являются растительные ткани, основу которых образуют полимерные цепи различных полисахаридов – гексозанов и пентозанов. Наиболее ценным растительным сырьем, состоящим примерно на 70...75 % из полисахаридов, является древесина. Превращение полисахаридов растительного сырья в моносахариды (простые сахара) основано на гидролитическом расщеплении (гидролизе) полисахаридов.

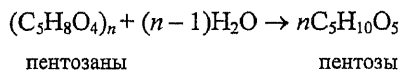
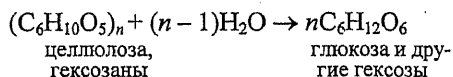
Гидролиз полисахаридов протекает под действием воды в присутствии крепкой минеральной кислоты в качестве катализатора. Роль катализатора выполняют ионы гидроксония H_3O^+ , образующиеся при взаи-

модействии протона кислоты H^+ с водой. Ионы гидроксония быстро протонируют кислород гликозидной связи между звеньями полисахаридов, которая ослабевает и рвется с образованием иона карбония. Ион карбония реагирует с водой, давая гидроксильную группу и высвобождая катализатор (протон H^+).

Процесс гидролиза полисахаридов до моносахаридов протекает ступенчато через образование промежуточных продуктов с постепенным уменьшением СП. Условно механизм гидролиза целлюлозы, разбавленной минеральной кислотой, представляется следующей схемой:

| | | | |
|-----------------------|--------|--|---------------------------------|
| Целлюлоза | —————> | реакция протекает быстро | } Нерастворимые в воде продукты |
| Гидроцеллюлоза | —————> | реакция протекает медленно | |
| Целлодекстрины | —————> | (СП 60-10) | } Растворимые в воде продукты |
| Олигосахариды – формы | —————> | (СП 10-3) | |
| Целлобиозы | —————> | (СП 2-дисахариды $C_{12}H_{22}O_{11}$) | |
| D-Глюкоза | —————> | (моносахариды $C_6H_{12}O_6$) | |

Реакции полного гидролиза полисахаридов древесины могут быть выражены уравнениями:



Полисахариды древесины в связи с особенностями надмолекулярной структуры разделяют на легко- и трудногидролизуемые. К легкогидролизуемым относятся гемицеллюлозы и небольшая часть целлюлозы, способные гидролизироваться разбавленными кислотами при 100 °С. Трудногидролизуемые полисахариды – это целлюлоза и небольшая часть гемицеллюлоз, которые поддаются гидролизу разбавленными кислотами только при температуре 160...190 °С и соответствующем давлении.

Одновременно с гидролизом полисахаридов под действием тех же катализаторов (кислот) идет процесс разрушения моносахаридов с образованием различных продуктов их распада: оксиметилфурфурола, фурфурола, муравьиной кислоты и др. На скорость гидролиза полисахаридов дре-

весины существенно влияют температура и концентрация кислоты: чем они выше, тем быстрее протекает процесс. Скорость распада моносахаридов определяется теми же факторами, что и скорость их образования. Поэтому режим гидролиза растительного сырья с целью получения моносахаридов подбирают так, чтобы процесс разрушения моносахаридов был наименьшим.

4.1.4. Техника и технология гидролиза

В практике гидролизного производства повсеместное применение получил метод перколяционного гидролиза, предложенный Шоллером в 1926–1928 гг. и впервые осуществленный в промышленном масштабе в СССР. Гидролиз проводится разбавленной серной кислотой концентрацией 0,2...1 % при температуре 180...190 °С и давлении 1...1,5 МПа без регенерации кислоты. Характерной особенностью метода является периодичность загрузки сырья и непрерывность перколяции кислоты, заключающейся в том, что разбавленная свежая кислота концентрацией 0,5 % при температуре 180...190°С непрерывно фильтруется через слои измельченного растительного сырья и образовавшиеся в результате гидролиза сахара и другие продукты переходят в раствор и вместе с ним непрерывно удаляются из реакционного пространства. Удаляемый раствор кислоты, содержащий сахара и другие продукты распада растительного сырья, называют гидролизатом. Упрощенная технологическая схема получения гидролизата показана на рис 4.1.

Гидролиз растительного сырья проводят в стационарных гидролизаторах, работающих под давлением. В промышленности применяют гидролизаторы вместимостью от 18 до 160 м³, изготавливаемые в последнее время из кислотоупорной стали. Гидролизатор (рис. 4.2) представляет собой вертикальный цилиндрический стальной сосуд сварной конструкции со сферической верхней и конической нижней частями. Сферическая часть заканчивается загрузочной горловиной, закрываемой крышкой. Нижний конус оснащен выхлопным устройством для удаления лигнина после окончания процесса варки сырья. В верхней части аппарата имеются штуцера для подачи варочной кислоты, сдувки паров воздуха и газов и для присоединения контрольно-измерительных приборов.

В нижнем конусе гидролизатора устанавливаются фильтрующие устройства для отделения гидролизата от лигнина. Они состоят из кислотоупорных труб, на поверхности которых выполнены отверстия диаметром

4 мм. На рис. 4.2 показано расположение фильтрующих устройств с вертикальной перколяцией кислоты. Примерно в середине цилиндрической части имеются две опорные лапы. Одну лапу устанавливают на две шарнирные опоры, опирающиеся на датчик манометрического весомера, а вторую закрепляют на шарнирной опоре.

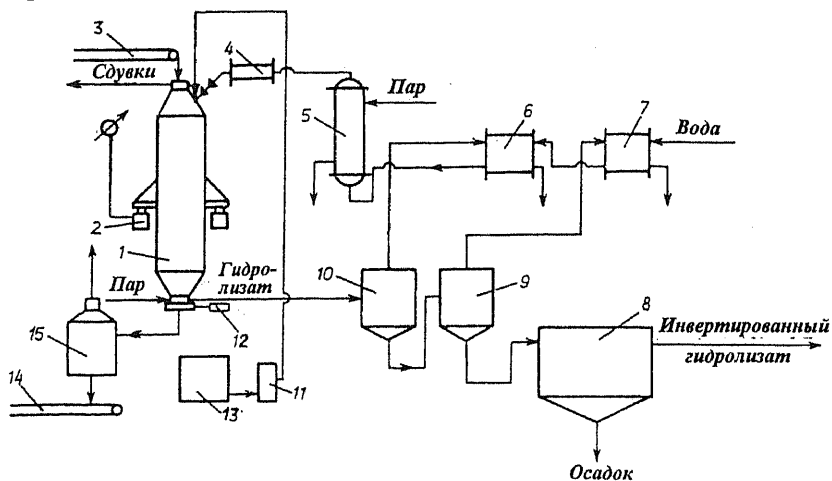


Рис. 4.1. Технологическая схема получения гидролизата по методу непрерывной перколяции:

1 – гидролизатор; 2 – весомер; 3 – транспортер сырья; 4 – струйный подогреватель; 5 – подогреватель; 6, 7 – решоферы; 8 – инвертор; 9, 10 – испарители; 11 – мерник кислоты; 12 – быстродействующий клапан; 13 – бак кислоты; 14 – транспортер лигнина; 15 – циклон

Процесс гидролиза состоит из операций загрузки в аппарат измельченного сырья, заправки кислоты, подогрева содержимого аппарата, собственно перколяции, промывки лигнина водой, отжима остатка гидролизата и удаления лигнина из гидролизатора.

Загрузка измельченного сырья в гидролизатор производится специальным транспортером. Масса загружаемого сырья, зависящая от его происхождения, вида, гранулометрического состава, влажности и других факторов, существенно влияет на производительность гидролизатора. Плотность загрузки повышается при совместной загрузке щепы с опилками, а также при смачивании сырья.

Нагрев содержимого гидролизатора и подъем давления до заданного значения осуществляют подачей острого пара через нижний

штуцер аппарата. В процессе нагрева и подъема давления производят 2–3 сдувки парогазовой смеси для удаления воздуха и летучих продуктов. В зависимости от принятого режима содержимое нагревается до 140...160°C в течение 30...60 мин. В этих условиях начинается процесс гидролиза и значительная часть гемицеллюлоз успевает перейти в раствор.

После достижения заданных значений температуры и давления начинается процесс перколяции. Эта операция включает подачу горячей воды и серной кислоты через смеситель и одновременный отбор гидролизата из нижней части гидролизатора. В течение периода перколяции согласно принятому режиму изменяется расход серной кислоты, воды, температура и скорость отбора гидролизата. Это связано с тем, что по мере гидролиза снижается содержание сахаров в сырье и происходит его усадка. Количество отбираемого гидролизата за варку характеризуется гидромодулем выдачи гидролизата, под которым понимают отношение объема отобранного гидролизата к массе загруженного абсолютно сухого сырья ($\text{м}^3/\text{т}$). Отбор гидролизата осуществляют до достижения определенной массы в гидролизаторе, определяемой весомером.

Перед завершением гидролиза подачу кислоты прекращают и осуществляют промывку лигнина горячей водой. Затем отключают подачу воды и остатки ее отжимают. Эту операцию называют сушкой.

Для удаления лигнина из гидролизатора снижают давление до 0,6...0,7 МПа сдувкой пара. Затем открывают быстродействующий клапан нижней горловины гидролизатора, и лигнин устремляется по выдувной трубе в циклон. Выгрузка, или «выстрел», продолжается несколько десятков секунд. В циклоне погашается живая сила массы и отделяется лигнин от паров самоиспарения. Пары отводятся через

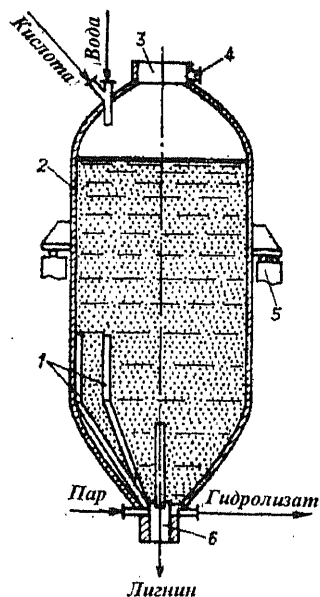


Рис.4.2. Гидролизатор:

- 1 – фильтрующие устройства; 2 – корпус; 3 – загрузочная горловина; 4 – сдувной штуцер; 5 – весомер; 6 – выхлопная горловина

центральную выхлопную трубу в атмосферу, а лигнин сосредоточивается на днище циклона, из которого он удаляется вращающимся выгребным механизмом через разгрузочные отверстия в днище. Лигнин грузят на транспортные средства и вывозят по назначению.

Подача серной кислоты в смеситель производится по программе насосом через мерник, который питается от расходного бака по самотечному кислотопроводу.

Гидролизат, отбираемый в процессе перколяции и отжима из нижней части каждого гидролизатора, транспортируется через индивидуальный трубопровод к коллектору и далее поступает на испарительное охлаждение. Охлаждение гидролизата производится ступенчато в двух или трех последовательно соединенных испарителях. Давление в испарителях снижается от одной ступени к другой так, что из последнего испарителя гидролизат стекает с температурой около 100 °С и при атмосферном давлении. Пары самоиспарения гидролизата направляют в решоферы для конденсации и нагрева воды, идущей на перколяцию. При правильном ведении режима с использованием регенерированного тепла путем теплообмена можно нагреть воду до 145 °С. До температуры 180...190 °С вода последовательно нагревается в подогревателе, а затем в струйном водоподогревателе.

В промышленности применяется несколько режимов гидролиза в зависимости от профиля завода и повышения требований к биологической доброкачественности гидролизатов.

Ступенчатый гидролиз широко применяется на заводах при переработке сырья, содержащего большое количество легкогидролизуемых пентозанов (кукурузной кочерыжки, хлопковой, овсяной и рисовой шелухи, подсолнечной лузги и древесины лиственных пород), с целью раздельного получения пентозных и гексозных гидролизатов. Из пентозных гидролизатов, которые при такой технологии сохраняются в большей степени, получают ксилит, а из гексозных – дрожжи или этиловый спирт.

Доброкачественность гидролизатов при получении ксилита достигается проведением гидролиза в две ступени. Первая ступень (облагораживание) проводится с перколяционной промывкой растительного сырья горячей водой (100 °С) с целью удаления дубильных веществ, пектинов, жиров, смол, растворимого лигнина и других веществ. На этой ступени растворяется около 10 % исходного сырья. После облагораживания сырье освобождается от избытка воды, и начинается пентозный гидролиз с помощью 3 %-ной серной кислоты при 110...130 °С в течение 3 ч. Концентрация пентозных сахаров в гидролизате достигает 6 %, его добро-

качественность 65...68 %. Для достижения доброкачественности 98...99 %, гидролизат подвергают очистке. Гидрированием пентозных гидролизатов водородом получают ксилит. Каталитическое гидрирование протекает при температуре 120 °С в реакторах, через которые пропускается гидролизат с водородом. Выход товарного ксилита составляет около 75 % сухих веществ гидрированного гидролизата.

В производстве фурфурола исходным сырьем являются те же растительные отходы, что и при производстве ксилита. Технология его производства основана на отгонке образующегося фурфурола с водяным паром при проведении гидролиза по специальному режиму. Перед гидролизом сырье смешивается с серной кислотой концентрацией 10...15 % в смесителе при гидромодуле 0,2...0,3 и поступает в гидролизатор. Подачей острого пара содержимое гидролизатора подогревается до температуры 160...170 °С и затем выдерживается при этой температуре 2...3 ч. В этих условиях содержащиеся в растительном сырье пентозаны гидролизуются до пентоз и уроновых кислот, которые превращаются в фурфурол. Образовавшийся фурфурол смешивается с водяным паром и уносится из гидролизатора в конденсационную систему. После конденсации паров фурфурольный конденсат с содержанием 3...4 % фурфурола очищается от примесей и превращается в товарный продукт. Остаток растительного сырья после отгонки фурфурола состоит главным образом из целлюлозы и лигнина. Этот остаток подвергается обычному перколяционному гидролизу при температуре 180...190°С с разбавленной серной кислотой концентрацией 0,7...1 %. Образующийся при этом гексозный гидролизат после очистки и нейтрализации используется для выращивания дрожжей.

4.1.5. Состав гидролизатов и очистка их от примесей

Гидролизаты, получаемые при перколяционном гидролизе растительных тканей, представляют собой разбавленные растворы смеси моносахаридов, содержащие ряд примесей различного происхождения:

продукты неполного гидролиза углеводов (целлодекстрины, ксилдекстрины, олигосахариды, целлобиозы);

продукты распада сахаров (фурфурол, оксиметилфурфурол, муравьиная кислота, гуминовые вещества);

неуглеводные компоненты растительной ткани (уксусная кислота, метиловый спирт, скипидар, формальдегид, низкомолекулярные фракции лигнина);

катализатор (серная кислота и продукты ее взаимодействия с зольными элементами сырья).

Основной характеристикой гидролизатов является содержание в них редуцирующих веществ (РВ), под которыми понимают всю сумму органических соединений, обладающих восстанавливающей способностью: моносахариды и некоторые примеси, фурфурол, оксиметилфурфурол, формальдегид и лигнотуминовые вещества. В связи с тем что содержание РВ примерно соответствует содержанию моносахаридов в гидролизатах, оно является основным показателем химико-технологического контроля производственной деятельности гидролизного завода. Концентрация РВ в гидролизатах зависит от вида сырья и режима его гидролиза и находится в пределах 2,5...3,5 %.

Состав моносахаридов гидролизатов зависит от вида растительного сырья и в основном соответствует содержанию в них полисахаридов.

Глюкоза, галактоза и манноза относятся к сбраживаемым сахарам, из которых при спиртовом брожении продуцируется этиловый спирт. В гидролизатах хвойных пород древесины содержится 75...90 % сбраживаемых сахаров, а в гидролизатах сырья, богатого пентозанами, – 45...60 %.

Содержание примесей в гидролизатах отрицательно сказывается на жизнедеятельности дрожжей при выращивании их на этих средах. Поэтому гидролизаты перед химической переработкой подвергают очистке. Для характеристики пригодности гидролизатов применяют показатель биологической доброкачественности гидролизатов, под которым понимают отношение содержания в гидролизате основного продукта к общему содержанию сухих веществ. Следовательно, снижение содержания примесей в гидролизатах повышает их биологическую доброкачественность.

Снижение содержания декстринов (целло- и ксилодекстринов, олигосахаридов и целлобиоз) в гидролизате достигается в процессе инверсии после выдачи из гидролизатора. Проведение этого процесса преследует две цели: снижение содержания примесей и повышение содержания моносахаридов, в которые превращаются декстрины. Одновременно снижается также содержание оксиметилфурфуrolа, лигнотуминовых веществ и других примесей.

Инверсия осуществляется выдержкой гидролизата в специальных непрерывнодействующих аппаратах (инверторах) при 100 °С в течение 8 ч. Инверторы представляют собой стальные резервуары, состоящие из цен-

тральной и цилиндрической частей, нижнего конуса и верхней конусной крышки. Вместимость инверторов колеблется от 500 до 1000 м³.

Для последующей биохимической переработки гидролизаты должны быть нейтрализованы до рН 4,0...5,6, очищены от взвешенных частиц, обогащены растворимыми солями, содержащими фосфор и азот, необходимые для минерального питания дрожжей, и охлаждены до температуры 33...37 °С. Приготовленный таким образом гидролизат называется суслом.

Кислый гидролизат нейтрализуется в зависимости от характера нейтрализуемого агента до рН 3,2...5,4. Во всех случаях необходимо нейтрализовать всю свободную серную и муравьиную кислоты. Этому соответствует рН 3,0...3,2. Наиболее часто свободную серную и муравьиную кислоты в гидролизате нейтрализуют известью, а часть остальных органических кислот – аммиаком. Таким образом, на гидролизных заводах нейтрализация осуществляется в две ступени, вначале известью и затем аммиаком. Для нейтрализации гидролизатов известь применяется в виде известкового молока, представляющего собой суспензию гидроксида кальция в воде, содержащую около 150 г оксида кальция в 1 л.

Непрерывная нейтрализация гидролизата производится в вертикальных цилиндрических нейтрализаторах вместимостью от 34...100 м³. Горячий кислый гидролизат после инверсии центробежным насосом подается в нейтрализатор первой ступени, где он смешивается в необходимой пропорции с известковым молоком и раствором питательных солей. Из нейтрализатора частично нейтрализованный гидролизат поступает в нейтрализатор второй ступени, где он смешивается с аммиачной водой и где кислотность смеси доводится до заданного значения рН. Нейтрализованный и обогащенный питательными солями гидролизат центробежным насосом подается в отстойник. Нейтрализованный гидролизат, освобожденный в этом отстойнике от взвешенных частиц, по сливной трубе поступает в сборник гидролизата. Далее горячий нейтрализат транспортируется в непрерывнодействующую вакуум-охладительную установку, где охлаждается с 85...95 до 30...35°С. Охлажденный нейтрализат поступает в аэратор, где он обрабатывается распыленным воздухом, при этом часть примесей коагулирует и образует хлопья. Аэрированное сусло из аэратора перекачивается в отстойник, где оно освобождается от образовавшихся взвешенных частиц и собирается в сборнике, откуда по мере необходимости поступает в следующий цех для биологической переработки.

4.2. БИОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА СУЛЬФИТНЫХ ЩЕЛОКОВ И ГИДРОЛИЗАТОВ

Растворяющиеся при сульфитном методе варки гемицеллюлозы и лигнин древесины переходят в сульфитный щелок в виде продуктов, пригодных для дальнейшей переработки. В результате гидролиза гемицеллюлозы и частично целлюлозы образуются моносахариды и органические кислоты, доступные для биохимической утилизации, а сульфонированный лигнин щелока представляет собой высокомолекулярное поверхностно-активное вещество. Комплексная переработка органических веществ сульфитного щелока позволяет наиболее квалифицированно использовать нецеллюлозные компоненты древесины с получением важных для народного хозяйства продуктов: белковых кормовых дрожжей, этилового спирта, жидкой и твердой углекислоты, растворителей и органических кислот, ванилина и сиреневого альдегида, дубителей и т. д.

При сульфитной варке целлюлозы нормального выхода из древесины ели в щелоке присутствуют пять моносахаридов в следующем примерном соотношении, %: гексозы – манноза 50, галактоза 15, глюкоза 5; пентозы – ксилоза 25, арабиноза 5. Концентрация РВ в сульфитном щелоке от варки еловой древесины находится в пределах 2,5...3,0 %, концентрация уксусной кислоты 0,3...0,4 %.

Задачей подготовки сульфитных щелоков к биохимической переработке, как и подготовки гидролизата, является полное превращение сахаров в моносахариды – питательные продукты для микроорганизмов – и создание среды, обеспечивающей возможность их активной жизнедеятельности. Сюда включаются операции по удалению избытка диоксида серы из щелока, его нейтрализации и обогащению питательными солями.

Подготовка щелока осуществляется следующим образом: щелок с целлюлозного завода собирается в сборнике сырого щелока. Затем, подогретый в теплообменнике до 95...97 °С, он подается в специальную колонку, где продувается паром. Обработкой щелока паром достигается извлечение SO₂ (до 50 % общего содержания SO₂ в щелоке) и одновременное его облагораживание за счет удаления летучих компонентов (фурфурола и др.). Расход пара составляет 40...50 кг/м³ щелока. Для удаления избытка сульфата в щелоках на растворимых основаниях после обработки паром щелок окисляют кислородом воздуха, продуваемым через него в окислительном баке. Затем щелок поступает в нейтрализатор, где нейтрализуется известковым молоком вначале до рН 3,5. В емкостях-выдерживателях завершается процесс нейтрализации и происходит укрупнение частиц CaCO₃,

(шлама), которые затем легче осаждаются и удаляются при осветлении щелоков в отстойниках. Минеральные питательные вещества – раствор хлористого калия и вытяжку суперфосфата, необходимые для жизнедеятельности дрожжей, добавляют в выдерживатель. Осветленный щелок до температуры 35...37 °С охлаждается в теплообменниках, нейтрализуется 25 %-ным раствором аммиака до pH 4,0...5, одновременно обогащаясь азотным питанием, и поступает в сборник щелока. Подготовленный таким образом щелок, имеющий указанные параметры и обогащенный питательными солями, готов к биохимической переработке. Подобно гидролизату, в гидролизном производстве его называют суслом или субстратом.

Биохимическая переработка гидролизата и сульфитных щелоков ведется одинаково и заключается в использовании микроорганизмов для получения кормовых белковых дрожжей, этилового спирта и углекислоты, средой жизнедеятельности которым служит сусло.

4.2.1. Производство белковых дрожжей

Понятие о строении дрожжевой клетки. В основе производства кормовых белковых дрожжей лежит процесс выращивания одноклеточных микроорганизмов – дрожжеподобных грибов, или дрожжей. Клетки имеют овальную или удлинённую форму размером 5...8 мкм в поперечнике. Дрожжевая клетка ограничена оболочкой, состоящей из грибковой клетчатки. Внутренность клетки заполнена протоплазмой, представляющей собой коллоидный раствор белковых соединений, синтезированных из аминокислот. В центре клетки расположено ядро, отделённое тонкой оболочкой и содержащее ядерный сок. Особенностью этих микроорганизмов является многообразие процессов их жизнедеятельности (метаболизма), а в зависимости от этого и многообразие продуктов, получающихся в результате обмена веществ (продуктов метаболизма). Дрожжи могут расти и накапливать биомассу, 50...60 % которой составляет белок – ценный питательный продукт для животных и человека; могут бродить, и тогда в среде их обитания будет накапливаться спирт; могут только дышать, и тогда они будут только поддерживать свою жизнь, «сжигая» (окисляя) исходные продукты питания до углекислоты. Определённая направленность метаболизма дрожжей зависит от условий их культивирования и внешней среды.

При достаточном снабжении кислородом (воздухом) дрожжи продуцируют биомассу, белок; при недостатке кислорода они бродят; при большом избытке воздуха и недостаточном отборе приросших дрожжей они перестают расти, выделяя в основном углекислоту.

В производстве кормовых дрожжей используется первый из названных здесь типов метаболизма – обмен, при котором наращивается биомасса с большим содержанием белка. Процесс наращивания дрожжей непрерывный. В качестве продуцентов белка применяют несколько видов микроорганизмов рода *Candida*: *Candida scottii*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*. Эти дрожжи отличаются друг от друга типом метаболизма и условиями, необходимыми для развития. *Candida scottii* – небродящие дрожжи, они не образуют спирта из сахаров даже при недостатке кислорода; *Candida utilis* могут накапливать биомассу, если кислорода достаточно, и сбраживать сахара на спирт, если не хватает воздуха. Все они различаются по оптимуму температур, по способности расти при отсутствии биостимуляторов в среде.

Важные показатели производства дрожжей – выход их от исходных продуктов и производительность аппаратуры. Наиболее урожайные расы дрожжей при правильном ведении процесса могут давать выход биомассы 50...80 % от сахара; при несоблюдении некоторых условий выращивания дрожжей выход может падать до 30...20 %.

Технологическая схема дрожжевого производства. Процесс получения товарных дрожжей включает три основные стадии: выращивание, выделение дрожжей из бражки и их обезвоживание.

Выращивание биомассы осуществляется в дрожжерастильных чанах (инокуляторах) и делится на два процесса: получение засевных дрожжей в отделении чистой культуры и выращивание товарных дрожжей. Выделение дрожжей происходит в две ступени: извлечение из бражки флотацией и сгущением на сепараторах. Процесс обезвоживания также состоит из нескольких операций: сначала дрожжи плазмолизируются, затем упариваются на выпарной установке и после этого окончательно высушиваются на распылительной сушилке.

Технологическая схема дрожжевого производства выглядит следующим образом (рис. 4.3).

Чистая культура дрожжей, выращенная в лаборатории, засеивается в малую дрожжанку 1, где ведется выращивание периодическим способом. Затем дрожжи из малой дрожжанки подаются в большую 2, а из большой – в малый инокулятор (засевной чан) 3. В нем выращивание дрожжей ведется непрерывным способом. Выращенные в отделении чистой культуры засевные дрожжи непрерывно подаются из малого инокулятора в производственный инокулятор 4. Сюда же поступают из сборника 19 сусло, воздух при помощи воздуходувки, питательные соли 6, аммиачная вода 5; пар отводится из конденсатора 18. Выросшие в инокуляторе дрожжи непрерывно

отбираются в виде дрожжевой пены и самотеком поступают во флотатор 17. Здесь происходит расслоение пены на бражку без дрожжей и пену, обогащенную дрожжами по сравнению с той, что поступила из инокулятора. Пена гасится во внутреннем стакане флотатора. Полученная суспензия с концентрацией дрожжей 60...80 г/л отбирается из него насосом и подается для сгущения на первую ступень сепарации 7, где отделяется еще часть бражки. Суспензия после первой ступени сепарации (150... 250 г/л) поступает в промывной чан 16, куда для промывки дрожжей подается вода. Разбавленная водой суспензия подается насосом на вторую ступень сепарации 8, где происходит сгущение дрожжей до 500...600 г/л. Готовая дрожжевая суспензия промывается и насосом 15 подается в плазмоллизатор 14. Сюда же подается пар. Здесь происходит подогрев суспензии до 80 °С, при этом дрожжевые оболочки разрушаются, содержимое клеток вытекает, и суспензия становится более текучей. Плазмоллизат из сборника 9 поступает на вакуум-выпарную установку 10 для упаривания до концентрации 12,5 % сухих веществ. Упаренный плазмоллизат подается в емкость 13, а затем на распылительную сушилку 11, где высушивается в токе горячего воздуха до содержания влаги 8...10 %. Готовые сухие дрожжи из сушилки поступают на упаковку 12 и расфасовываются в бумажные мешки по 20...25 кг.

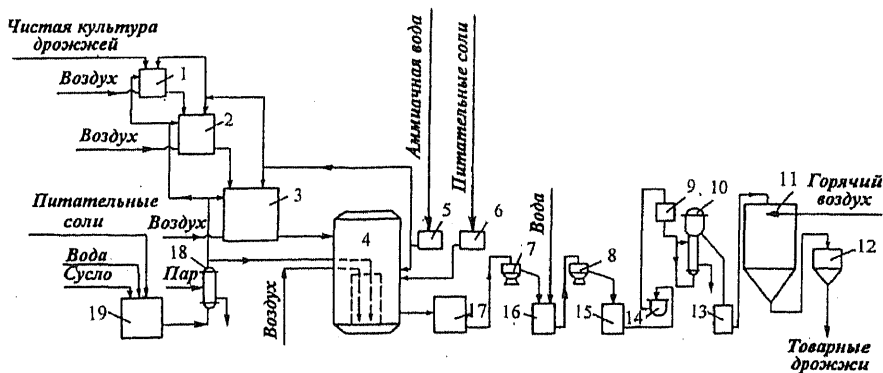


Рис. 4.3. Схема дрожжевого производства

Факторы технологического режима. Рассмотрим основные факторы, обеспечивающие требуемое направление жизнедеятельности дрожжей и их максимальный выход.

Состав среды. Для выращивания в промышленности применяются три вида гидролизных сред: гидролизат, сульфитный щелок, сульфитно-

спиртовая барда. Они служат источником основной составной части дрожжей – углерода. В процессе жизнедеятельности дрожжи усваивают углерод из таких входящих в состав гидролизных сред соединений, как сахара и органические кислоты (главным образом уксусная). Основное различие между этими средами заключается в количестве содержащихся в них питательных веществ и в соотношении сахара (РВ) и органических кислот. Так, в гидролизате содержится 3...3,5 % РВ и только 0,3...0,45 % органических кислот. В барде содержится РВ 0,6...0,7, органических кислот – около 0,2 %. Состав сахаров сульфитных щелоков, барды и гидролизата также различен. В барде содержатся только пентозные сахара, в гидролизате и щелоке около 20 % сахаров составляют пентозы, около 80 % гексозы.

Для нормального развития дрожжей на какой-либо питательной среде необходимо, чтобы эта среда содержала источники всех элементов, которые входят в состав дрожжевой клетки. Поэтому все питательные среды обогащаются такими элементами питания, как азот, фосфор, калий, магний и т. д. Все элементы задаются в виде солей в определенном количестве. Для обеспечения 50 %-ного выхода дрожжей от РВ следует задать не менее 4 % азота и 2 % P_2O_5 от РВ или с учетом необходимого избытка -5 % азота и 2,5 % P_2O_5 от РВ сусла. Соли дозируются в сборник сусла или инокуляторы в виде водного раствора, в котором отдельные элементы находятся в том соотношении, в каком их надо задать для дрожжей.

В гидролизной промышленности используют следующие химикаты – источники питательных солей: аммиачную воду (с содержанием азота 16...20 %); сульфат аммония (с содержанием азота 20 %); диаммонийфосфат (с содержанием 50 % усвояемой P_2O_5 и 13,5 % азота); суперфосфат (19...20 % P_2O_5); хлористый калий (61 % калия в пересчете на K_2O).

Кислотность среды. Оптимальным рН, при котором дрожжи, быстро развиваясь, дают высокий выход биомассы, принимается 3,8...4,6.

Температура. Оптимальная температура выращивания дрожжей зависит от их расы. Для принятых в промышленности культур она находится в пределах, °С: *Candida scottii* 37...38; *Candida tropicalis* 34...36; *Candida utilis* 30...32.

Время роста. Время роста дрожжевой клетки определяет выход дрожжей от РВ и производительность инокулятора. При соблюдении режима, отвечающего поддержанию оптимальных параметров, для удвоения

биомассы дрожжей достаточно 2 ч. Практически на гидролизных средах время роста дрожжей находится в пределах 3,5...5 ч, меньшее значение для выращивания на средах с содержанием РВ < 1 % и большее при выращивании на средах с РВ 2...3 %.

Расход воздуха и производительность инокулятора. Воздух является источником кислорода и одновременно служит для перемешивания содержимого инокулятора. В промышленности расход воздуха принят около 25 м³ на 1 т товарных дрожжей. На заводах эта цифра колеблется от 17 до 40 м³/т.

Инокуляторы с аэрлифтной системой распределения воздуха обеспечивают высокую производительность. В промышленности достигнута выработка товарных дрожжей на инокуляторах вместимостью 320 м³ 5 т в сутки, а на инокуляторах вместимостью 600 м³ 9...10 т в сутки.

4.2.2. Производство этилового спирта и углекислоты

Э т и л о в ы й с п и р т получают переработкой гидролизатов и сульфитных щелоков от варок древесины хвойных пород, содержащих гексозные (сбраживаемые) моносахариды. Спиртовое брожение осуществляется с помощью фермента зимазы (спиртообразующих дрожжей), расщепляющего гексозные сахара до этилового спирта и углекислого газа:



Из суммарной реакции спиртового брожения следует, что из 110 кг гексоз может быть получено 51,14 кг этилового спирта или при плотности спирта 0,792 г/см³ и температуре 15 °С – 69,34 л. Реальный же выход вследствие побочных реакций не превышает 61 л (по бражке). При этом в бражке наряду с этиловым содержится от 4 до 7 % метилового спирта. Брожение ведут непрерывным методом при температуре 32...35 °С в бродильной батарее, состоящей из двух параллельно работающих головных чанов и одного дображивающего (хвостового) чана. Вместимость каждого чана в среднем равна 300 м³. Для улавливания образующегося углекислого газа головные чаны закрывают.

При брожении сусло непрерывно подается сверху в головные чаны и смешивается в них с непрерывно поступающей дрожжевой суспензией. Концентрация дрожжей в этих чанах 15...20 г/л (в пересчете на прессованные). Бродящую жидкость из головных чанов непрерывно подают в дображивающий чан, в котором завершается процесс брожения, и далее на се-

параторах отделяют дрожжи от сульфитно-спиртовой бражки, содержащей спирт в концентрации 1...1,3 %. Отделенную на сепараторах дрожжевую суспензию возвращают в головные чаны, сульфитно-спиртовую бражку направляют в брагоректификационное отделение. Продолжительность брожения 6...8 ч.

Отгонка и очистка спирта осуществляются в брагоректификационном отделении, где имеются перегонные и ректификационные колонны. В общем случае процесс представляется отгонкой спиртовой фракции (этиловый и метиловый спирт) паром в бражной колонне. Обесспиртованное сусло (спиртовая барда) поступает в дрожжевой цех, а спиртовой конденсат направляют в специальную колонну (эпорационную) для удаления из него эфиров и альдегидов и затем направляют в спирторектификационные колонны. В этих колоннах этиловый и метиловый спирты разделяют, концентрируют, очищают и получают на выходе товарные продукты.

При спиртовом брожении образуется в качестве побочного продукта углекислый газ в количестве 96 % массы спирта. Этот газ улавливают и после очистки превращают в жидкую или твердую углекислоту. Выход продукта составляет 50...60 % теоретического. Производство углекислоты высокорентабельно.

Выходящий из бродильных чанов газ собирают в газгольдере. Технология получения жидкой углекислоты включает операции чистки, компримирования и конденсации газа. Для очистки газ последовательно пропускают через ряд колонок, в которых окисляют разбавленным раствором KMnO_4 содержащиеся в углекислоте летучие органические вещества, промывают газ водой, обезвоживают его в слое древесного угля и освобождают от пахнущих примесей, сорбирующихся на активном угле.

Очищенный газ сжимают в компрессоре в три ступени, последовательно увеличивая давление до 490, 1770 и 7000 кПа, охлаждая в холодильнике и дополнительно очищая его после каждой ступени сжатия. Сухой углекислый газ, сжатый до 7000 кПа, охлаждают водой и при критической температуре 27,8 °С конденсируют в жидкость, которой заполняют баллоны.

Глава 5. ПРОИЗВОДСТВО ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ

Производство древесноволокнистых плит (ДВП) начало развиваться в СССР в конце 30-х годов; первый завод был пущен в эксплуатацию в Белоруссии (1936), второй в Москве (1937). Суммарная мощность этих заводов составляла 4,8 млн м² плит в год. В настоящее время в России выпускается около 600 млн м² ДВП.

Выпуск 1 млн м² ДВП из древесных отходов по расчетам позволяет высвободить народному хозяйству 54 тыс. м³ деловой древесины.

5.1. ХАРАКТЕРИСТИКА И ПРИМЕНЕНИЕ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ

Древесноволокнистые плиты – листовой материал, изготовленный путем горячего прессования или сушки массы из древесного волокна, сформированного в виде ковра. Древесные волокна – это мелкие древесные частицы, представляющие собой отдельные клетки, их обрывки или группы клеток древесины.

В зависимости от принятой технологической схемы производства получают различные виды древесноволокнистых плит.

Классификация ДВП. Древесноволокнистые плиты классифицируют по следующим основным признакам:

плотности – мягкие плотностью 100...400 кг/м³; обладающие большой пористостью и малой теплопроводностью (рис. 5.1); полутвердые (ПТ) – плотностью 400...800 кг/м³; твердые (Т) – более 800 кг/м³, характеризующиеся высокими показателями физико-механических свойств (рис. 5.1); сверхтвердые (СТ) – более 950 кг/м³, имеющие показатели физико-механических свойств выше, чем твердые;



Рис. 5.1. Древесноволокнистые плиты:
1 - мягкая; 2 - твердая

способу производства – мокрого, сухого, полусухого, мокросухого способов производства; в нашей стране плиты выпускают только по мокрому и сухому способам производства;

внешнему виду (твердые и полутвердые плиты) – односторонней гладкости (при мокром способе производства лицевая сторона гладкая, а обратная – сетчатая); двусторонней гладкости (при сухом способе производства);

виду лицевой поверхности – с необлагороженной лицевой поверхностью; с лицевым слоем из тонкодисперсной древесной массы; с подкрашенным лицевым слоем; с подкрашенным лицевым слоем из тонкодисперсной древесной массы; с рельефным рисунком (фактурная поверхность); с профилированной поверхностью;

механической обработке – рустованные с продольными и поперечными канавками (рис. 5.2, *а*); перфорированные с круглыми или щелевидными отверстиями (рис. 5.2, *б*); шлифованные и нешлифованные; рустованные и перфорированные плиты получают в результате механической обработки твердых или сверхтвердых плит;

назначению – общего назначения; для изготовления деталей к автомобилям; для покрытия полов; для устройства санитарно-технических кабин и др.;

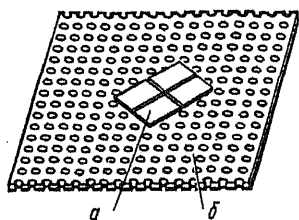


Рис. 5.2. Рустованные (*а*) и перфорированные (*б*) плиты

Древесноволокнистые плиты представляют собой анизотропный материал, который имеет неодинаковые свойства в различных направлениях, они обладают более высокими показателями физико-механических свойств по сравнению с материалами, из которых изготавливают плиты.

К общим свойствам ДВП относятся: размеры, цвет и характеристика поверхности древесноволокнистых плит.

специальным свойствам – огнестойкие, биостойкие, атмосферостойкие, звукопоглощающие;

виду отделки – с эмалевым покрытием; облицованные синтетическими пленками, облицованные декоративной бумажно-смоляной пленкой и т.п.

Древесноволокнистые плиты изготавливают из неделовой, в основном низкокачественной древесины и древесных отходов. Хотя эти плиты представляют собой

К физическим свойствам относятся: плотность, влажность, водопоглощение, разбухание, усадка, линейное удлинение, теплопроводность, звукопоглощение и др.

Мягкие древесноволокнистые плиты обладают высокими теплоизоляционными свойствами. Коэффициент теплопроводности твердых плит ниже, чем древесины сосны.

К механическим свойствам древесноволокнистых плит относятся: прочность на изгиб, на растяжение параллельно и перпендикулярно пласти, модуль упругости, твердость и др.

Технологические свойства характеризуются податливостью при обработке резанием, способностью к прибиванию гвоздями, склеиваемостью, возможностью обработки поверхности с применением различных видов отделки и т.д.

К биохимическим свойствам относятся: биостойкость, огнестойкость, стойкость к различным химикатам и др.

К временным свойствам, т.е. способности изменять свойства во времени, относят, например, атмосферостойкость плит и влияние длительной нагрузки на плиты. Эти свойства характеризуются изменением прочности при изгибе перпендикулярно пласти и при растяжении параллельно пласти.

Применение плит. Древесноволокнистые плиты находят широкое применение во всех отраслях народного хозяйства, особенно в строительстве и производстве мебели. С ростом объема производства древесноволокнистых плит значительно расширяются их области применения, что способствует расширению выпускаемой номенклатуры плит и изделий из них.

Строительство. Древесноволокнистые плиты – эффективный конструктивно-отделочный материал. Их широко используют в малоэтажном строительстве, деревянном домостроении, в инвентарных (временных) зданиях и сооружениях в качестве облицовочного материала для стен, потолков, межэтажных перекрытий, внутренних перегородок. Для этих целей применяют все виды плит.

Мягкие плиты обычно служат теплоизоляционным материалом. Плиты со специальными свойствами применяют для настила полов и устройства оснований под различные покрытия полов. Твердые плиты толщиной 4 мм предназначены для изготовления дверных полотен внутри зданий.

Из древесноволокнистых плит изготавливают также встроенную мебель.

Для внутренней облицовки наружных и внутренних стен используют твердые, полутвердые и мягкие плиты. Плиты, не обладающие специальными свойствами, применяют в помещениях с нормальным внутренним

температурно-влажностным режимом. При отделке плитами наружных стен устраивают пароизоляционный слой из пергамина, толя или других материалов.

Межкомнатные и межквартирные перегородки требуют повышенной звукоизоляции. В помещениях гражданских зданий (аудиториях, залах, конструкторских бюро) с этой целью применяют звукопоглощающие плиты.

Древесноволокнистые плиты используют для изготовления деревянных каркасных перегородок. Для жесткости в каркас ставят перекладины и стойки, связанные поперечными брусками. Полученный каркас перегородки обшивают с обеих сторон твердыми древесноволокнистыми плитами. Для звукоизоляции внутреннее пространство каркасных перегородок заполняют мягкими плитами.

Древесноволокнистые плиты применяют для подшивки потолков с целью создания гладкой лицевой поверхности, а также для улучшения звукоизоляции и акустики помещения.

В стандартном домостроении в качестве утеплителя в наружных щитах (панелях) применяют биостойкие мягкие плиты. Толщину и количество слоев мягких плит устанавливают теплотехническим расчетом в зависимости от конструкции стен и расчетной температуры наружного воздуха.

В качестве утеплителя биостойкие мягкие плиты находят применение и в конструкциях совмещенных покрытий, крыш.

Для настила полов применяют древесноволокнистые плиты повышенной прочности (сверхтвердые), обладающие высокой износоустойчивостью и водостойкостью. Покрытие из древесноволокнистых плит бесшумно при ходьбе, легко моется, улучшает звукоизоляцию перекрытия и имеет хороший внешний вид.

Производство тары. Твердые древесноволокнистые плиты, обладающие высокой прочностью, большой ударной вязкостью, применяют в производстве тары.

Машиностроение. Твердые плиты мокрого способа производства применяют для внутренней облицовки или в качестве закладных деталей у автомобилей, автобусов, троллейбусов, трамваев, пассажирских вагонов, речных судов и других видов машин и оборудования. Например, промышленность изготавливает специальные твердые плиты марки ВП-600 для автомобилей «Жигули» толщиной 2,5 мм. Предел прочности при изгибе плит не менее 59 МПа; модуль упругости при изгибе не менее 2650 МПа; коробление не более 5 мм; водопоглощение за 24 ч не более 20%; впитываемость воды за 1 ч при поверхностном соприкосновении до 0,5 г/дм²; впитываемость растворителя (97%-ного этилацетата) за 1 мин при погружении до 1,2 г/дм².

Радио- и электротехническая промышленность. Сверхтвердые плиты обладают высокими диэлектрическими свойствами, поэтому они находят широкое применение для изготовления электропанелей, щитков и т. п. Кроме того, древесноволокнистым плитам можно придать некоторые специальные свойства, в результате чего область их применения будет значительно расширена.

5.2. СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА ДВП

Существующие способы производства древесноволокнистых плит в зависимости от условий формирования ковра и прессования плит можно разделить на четыре вида:

м о к р ы й (МС), при котором осуществляется мокрое формирование ковра и мокрое прессование плит;

с у х о й (СС), заключающийся в сухом формировании ковра и сухом прессовании плит;

п о л у с у х о й (ПСС), сочетающий в себе элементы сухого (сухое формирование ковра) и мокрого способов (мокрое прессование плит);

м о к р о с у х о й (МСС), при котором происходит мокрое формирование ковра и сухое прессование плит.

Принято условно называть:

мокрое формирование (МФ) — процесс, когда древесноволокнистый ковер формируют в водной среде путем отсоса и отжима воды из древесноволокнистой массы;

сухое формирование (СФ) — процесс, когда древесноволокнистый ковер формируют в воздушной среде путем отсоса воздуха из высушенной древесноволокнистой массы;

мокрое прессование (МП) — процесс, при котором горячее прессование древесноволокнистого полотна осуществляют на подкладной сетке, обеспечивающей отвод отжимаемой воды и удаление большого количества пара;

сухое прессование (СП) — процесс, когда горячее прессование древесноволокнистого полотна производят непосредственно между плитами прессы без подкладной сетки, поскольку количество удаляемого пара небольшое.

Большинство заводов в нашей стране работает по мокрому способу производства, созданному по аналогии с производством бумаги и картона. Способ этот освоен несколько десятилетий назад (в конце 30-х годов) и многолетней практикой подтверждена его высокая эффективность. Поступающее на предприятие древесное сырье проходит подготовку к производ-

ству и, как правило, перерабатывается на технологическую щепу. Наряду с древесным сырьем используют химические вещества – добавки (связующие вещества, повышающие водостойкость плит и т.п.). Из химических добавок готовят рабочие составы, которые поступают в расходные емкости. Процесс изготовления древесноволокнистых плит начинается с приготовления древесного волокна. Затем из волокнистой массы формируют древесноволокнистый ковер, который раскраивают на полотна требуемых форматов.

Главная операция процесса – прессование или сушка древесноволокнистых полотен. Прессованные плиты подвергаются температурно-влажностной обработке. В завершение процесса производства плиты раскраивают и, если требуется, подвергают механической обработке. Полученные плиты поступают на склад готовой продукции.

Полутвердые, твердые и сверхтвердые плиты получают в результате горячего прессования. Сверхтвердые плиты обычно пропитывают упрочняющими составами, что одновременно приводит к снижению водопоглощения и разбухания плит. Мягкие плиты получают в результате сушки древесноволокнистого ковра, сформированного мокрым способом.

Подготовка древесного сырья. Основное сырье для производства древесноволокнистых плит – низкокачественная древесина и древесные отходы, перерабатываемые на технологическую щепу. Помимо древесины сырьем могут служить лубяные растения, имеющие волокнистое строение (тростник, камыш, стебли хлопчатника и др.); однако пока они не нашли применения в производстве плит в нашей стране.

Низкокачественной древесиной называют круглое древесное сырье, которое по своему качеству не может быть использовано как лесоматериал. К этому виду сырья относят древесное сырье для технологической переработки и тонкомерное древесное сырье.

Древесными отходами называют обрезки или остатки при переработке лесоматериалов. Например, во время лесозаготовок образуются лесосечные отходы, в лесопильном производстве – отходы лесопиления. Отходы получают также при переработке пиломатериалов, в фанерном, целлюлозно-бумажном и лесохимическом производствах.

В производстве древесноволокнистых плит все исходное древесное сырье перерабатывают в технологическую щепу. При подготовке сырья к производству выполняют следующие операции: сортировку сырья, обнаружение металлических включений, окорку и разделку на требуемые размеры, соответствующие параметрам рубительных машин.

Для получения кондиционной технологической щепы ее нормализуют: сортируют, доизмельчают крупную фракцию, удаляют металлические включения с помощью электромагнитных устройств, отделяют минеральные примеси путем промывки щепы в воде. Кондиционная щепа поступает либо непосредственно на размол для получения древесного волокна, либо в бункер запаса.

Методы получения древесного волокна. Древесное волокно получают несколькими методами: «Инсулит», «Месонит», «Биффара», «Бауэра», «Асплунда» и др.

Метод «Инсулит» (рис.5.3) предусматривает получение древесноволокнистой массы непосредственно из круглой древесины путем перетирания древесины абразивным камнем в водной среде. Таким путем получают древесную массу в целлюлозно-бумажной промышленности. Размольную установку называют дефибрером.

Метод «Месонит» (рис. 5.4) основан на разрыве межволоконных связей у щепы за счет резкого перепада давления пара, поэтому этот метод иногда называют *взрывным*. Оборудованием для размола служит автоклав специальной конструкции – «пушка Месона».

Метод «Биффара» (рис. 5.5) состоит в растирании щепы на волокна в мельнице между абразивными поверхностями. Для этого щепу предварительно обрабатывают паром с давлением 0,5 ...0,6 МПа в присутствии слабого раствора щелочи.

При производстве ДВП древесина становится пластичной как за счет введения в древесные частицы (древесноволокнистую массу) пластификаторов, так и за счет продуктов деструкции (разрушения) компонентов древесины (гемицеллюлоз, лигнина и частично экстрактивных веществ) при термообработке в присутствии воды. В первом случае процесс идет за счет внешних пластификаторов, во втором – внутренних пластификаторов, а саму пластификацию условно называют «внешней» и «внутренней».

Метод «Бауэра» состоит в размоле щепы в мельнице, называемой рафинером.

Метод «Асплунда» заключается в размоле щепы на волокна в мельнице, называемой дефибратором.

В производстве древесноволокнистых плит в качестве внешнего пластификатора используют главным образом воду, в качестве внутреннего пластификатора – компоненты гемицеллюлоз и лигнина. Умелое использование химического состава древесины и оптимальный выбор режимов

механической и тепловой обработки с учетом этого состава позволяют получить плиты с наилучшими свойствами.

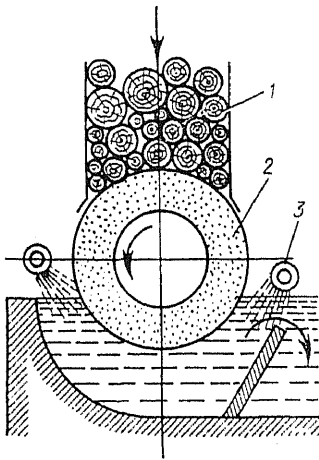


Рис.5.3 Схема размола по методу «Инсулит»;

1 – круглая древесина; 2 – абразивный камень; 3 – водяной sprays

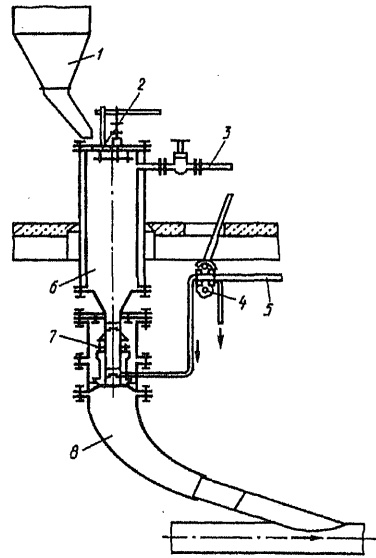


Рис. 5.4 Схема размола по методу «Месонит»:

1 – бункер; 2 – клапан; 3 – паропровод высокого давления; 4 – гидравлический клапан; 5 – трубопровод гидравлической системы; 6 – автоклав; 7 – поршень; 8 – разгрузочный трубопровод

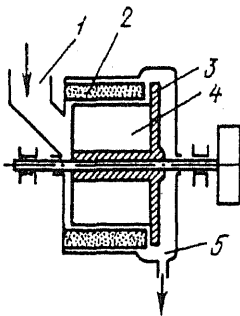


Рис. 5.5 Схема размола по методу «Бифара»:

1 – приемная воронка; 2 – футеровка; 3 – диск; 4 – ротор; 5 – выпускное отверстие

В мокром способе производства древесноволокнистых плит предпочтение отдается древесине хвойных пород, что объясняется длиноволокнистым строением древесной ткани, возможностью получения ковра с хорошо переплетенными волокнистыми каркасами, максимальным выходом древесной массы при размоле из-за малого содержания легкогидролизуемых полисахаридов. Кроме того, высокое содержание смол в составе

экстрактивных веществ, вероятно, позволяет не применять в производстве древесноволокнистых плит связующего или применять в очень малом количестве (около 0,5 % от а. с. д.).

В сухом способе производства древесноволокнистых плит предпочтение отдается древесине лиственных пород, что объясняется условиями воздушного формирования ковра, когда мелкие древесные волокна, примерно одинаковые по размерам, могут быть равномерно распределены в воздушном потоке по всей площади формирования, обеспечивая наименьшее колебание плотности и других показателей физико-механических свойств плит. Более слабые межволоконные связи в прессуемом древесноволокнистом полотне требуют большего количества вводимого связующего (в среднем 4,5 ... 6 % от а. с. д.) для получения необходимых прочностных показателей плит. На предприятиях используют все поставляемые породы древесины, что усложняет технологический процесс и требует корректировки режимных параметров. Особенности ведения процесса при различной характеристике древесного сырья должны быть учтены на отдельных участках технологического процесса.

Связующие вещества и различные химические добавки. В технологии производства плит в древесноволокнистую массу вводят связующие, гидрофобизирующие (увеличивающие водостойкость) вещества, осадители и другие добавки.

Связующие вещества. В качестве упрочняющих (связующих) веществ обычно используют альбумин или фенолоформальдегидные смолы, получившие наибольшее применение, а также канифоль. В производстве мягких древесноволокнистых плит иногда канифоль применяют в качестве упрочняющей добавки.

Для изготовления древесноволокнистых плит применяют фенолоформальдегидные смолы резольного типа марок СФЖ-3024Б, СФЖ-3014 и др. В древесноволокнистую массу, с учетом потерь, вводят всего лишь 0,2...0,5 % связующего.

Фенолоформальдегидные смолы обеспечивают прочные и водостойкие клеевые соединения.

Гидрофобизирующие вещества. Древесноволокнистые плиты в условиях повышенной влажности начинают коробиться, поскольку менее плотная, обладающая большей поверхностью сетчатая обратная сторона плиты впитывает на воздухе больше влаги, чем плотная, гладкая лицевая сторона. Расширяясь больше, чем гладкая, сетчатая сторона плиты выгибается.

Чтобы придать древесноволокнистым плитам определенную водостойкость и гидрофобность, применяют гидрофобизирующие вещества: парафин, цезерин, цезериновую композицию и дистиллятный гач. Внесение какого-либо из этих веществ в небольшом количестве (до 1 %) резко повышает водостойкость плит. Добавление большего количества веществ снижает прочность плит и становится нецелесообразным.

Все перечисленные вещества относятся к воскоподобным продуктам, поэтому их применение в расплавленном виде при мокром способе производства древесноволокнистых плит затруднено. Гидрофобизирующие добавки вводят в древесноволокнистую массу в виде специально приготовленных и разбавленных горячей водой щелочных эмульсий. Это достигается интенсивным перемешиванием с добавкой эмульгатора. В качестве эмульгатора используют: олеиновую кислоту с аммиаком, лигносульфонаты (сульфитно-дрожжевую бражку), кубовые остатки синтетических жирных кислот.

О с а д и т е л я м и называют вещества, способствующие осаждению в водной суспензии проклеивающих составов на древесных волокнах. Наиболее употребительными осадителями являются серноокислый алюминий и серная кислота.

В производстве специальных древесноволокнистых плит, изготавливаемых как мокрым, так и сухим способами, применяют различные химические добавки. Например, для повышения водостойкости твердых плит их пропитывают талловым маслом с сиккативом, госсиполовой смолой, отходами низкомолекулярного полиэтилена и др. Мягкие и полутвердые плиты пропитывают нефтяным битумом.

Для получения огнестойкости плит в древесноволокнистую массу вводят: при мокром способе производства – нефелиновый антипирен с добавкой асбеста, а при сухом способе – фосфаты и сульфаты аммония, буру, борную кислоту и т.д.

Биостойкие плиты получают, применяя незначительные добавки кремнефтористого аммония, анилида салициловой кислоты, пентахлорфенолята натрия.

Для совершенствования технологического процесса различных видов плит иногда применяют специальные добавки. Например, добавки резорцина и анилида салициловой кислоты вводят при размоле в пропарочную камеру дефибратора в количестве 0,15...1 % от массы щепы для получения твердых, сверхтвердых и мягких плит. В этом случае прочность плит возрастает. При введении в древесноволокнистую массу при мокром спо-

собе производства полиэтиленмина уменьшается продолжительность обезвоживания ковра, а в оборотной воде снижается количество взвешенных веществ.

5.3. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ МОКРЫМ СПОСОБОМ

Большинство заводов в нашей стране работает по мокрому способу производства и выпускает твердые древесноволокнистые плиты.

Технологическая схема производства представлена на рис. 5.6.

Технологический процесс производства таких плит начинается с приема древесного сырья в виде щепы 1, круглой древесины и кусковых отходов 2, которые, в свою очередь, проходят рубительную машину 3, циклон 4 и сортировку 5. Крупная щепа доизмельчается на дезинтеграторе 6. Кондиционная щепа либо через установку 16 для мойки загрузочным конвейером 17 подается в производство, либо направляется в бункер запаса 15.

Химические добавки (фенолформальдегидная смола, серная кислота) поступают в емкости 7 и 9, а затем из них готовят рабочие составы связующего и осадителя. В эмульгаторе 11, в который предварительно загружают из емкости 8 парафин, эмульгатор 10 и воду, готовят парафиновую эмульсию.

Древесноволокнистую массу получают на дефибраторе 19, в который щепа поступает из расходного бункера 18. Полученную массу дополнительно измельчают на рафинаторе 20 и затем направляют в массные бассейны 21 и 22. Далее масса в ящике 23 непрерывного проклеивания смешивается с химическими добавками, после чего попадает на отливную машину 24. Сформированный древесноволокнистый ковер режется на полотна требуемого формата, которые укладывают на сетку с поддоном (транспортным листом) и подают в горячий гидравлический пресс 25.

Полученные плиты загрузочным устройством 26 укладываются в 100-полочные вагонетки 27 и подаются в камеру термообработки 29, а затем – в камеру увлажнения 30.

Для получения сверхтвердых плит плиты перед термообработкой пропитываются маслом. В этом случае плиты роликовым конвейером 33 транспортируются в пропиточную машину 32, в которую масло поступает из емкости 31, а затем роликовым конвейером 34 подаются к загрузочному устройству 26, которое укладывает их в 100-полочную вагонетку 27.

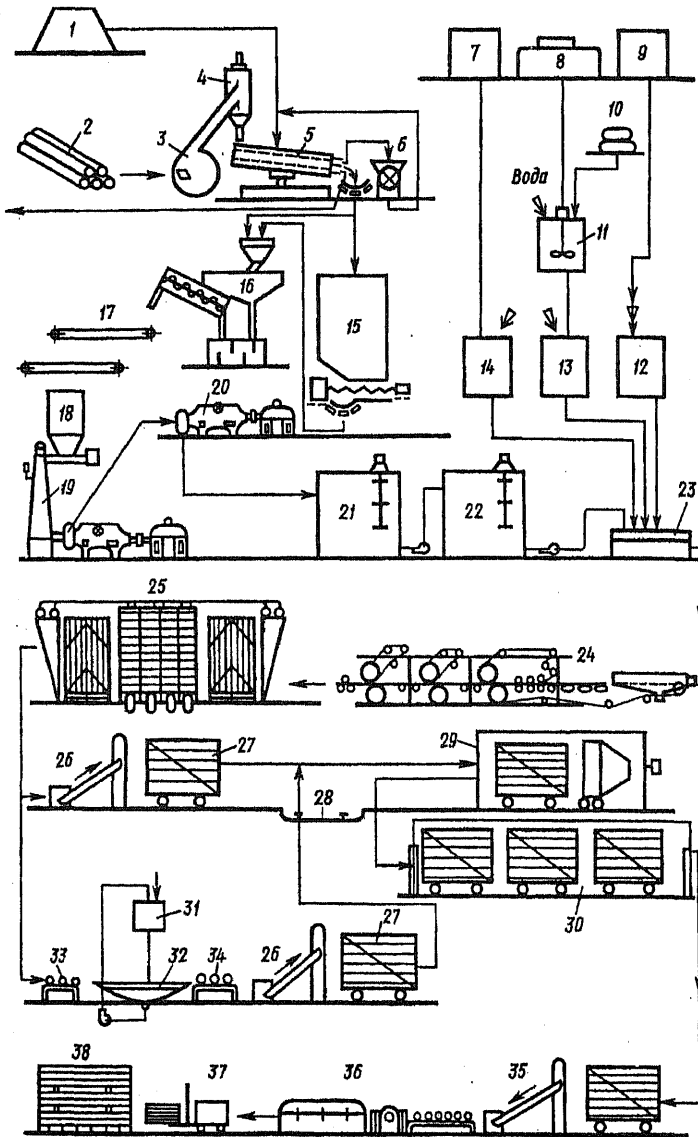


Рис. 5.6. Схема технологического процесса производства твердых и сверхтвердых плит

Завершается технологический процесс получения твердых и сверхтвердых плит разгрузкой вагонетки с помощью устройства 35, а затем обрезкой на форматы на установке 36. Готовые плиты транспортируются электропогрузчиком 37 на склад готовой продукции для укладки в штабель 38.

Начатые при горячем прессовании древесноволокнистых плит процессы термохимических превращений компонентов углеводлигнинного комплекса завершаются при термической обработке плит в специальной камере.

Оптимальная температура термической обработки плит $160...170\text{ }^{\circ}\text{C}$, скорость движения воздуха, который должен равномерно распределяться по камере, поддерживается не менее $4...5\text{ м/с}$.

Камеры термической обработки бывают периодического и непрерывного действия.

Камеры периодического действия изготавливают различных конструкций, что зависит от расположения плит в закалочной вагонетке (вертикально или горизонтально), системы циркуляции воздуха (верхнее расположение канала, верхнее и нижнее расположение канала, циркуляция воздуха только в зоне штабеля плит), числа обрабатываемых плит и их размеров.

Камера термической обработки непрерывного действия (ротиформ) (рис. 5.7), приведенная в качестве примера, представляет собой барабан диаметром $8...15\text{ м}$, внутри которого расположен вращающийся ротор.

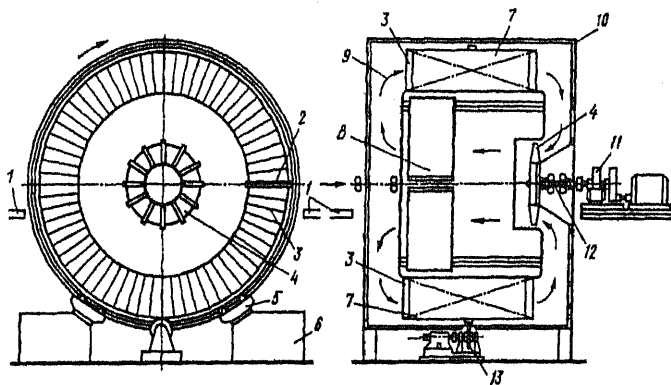


Рис. 5.7. Камера переработки непрерывного действия:

1 – этаж обслуживания камеры, 2 – загрузочное отверстие; 3 – ротор; 4 – вентилятор; 5 – роликовая опора; 6 – фундамент; 7 – древесноволокнистые плиты; 8 – батарея; 9 – направление потока горячего воздуха; 10 – обшивка камеры, 11 – привод вентилятора, 12 – место разгрузки, 13 – привод ротора

Плиты, вышедшие из камеры после термообработки, начинают адсорбировать влагу из окружающего воздуха. Чтобы придать плитам формустойчивость, необходимо провести их акклиматизацию, т.е. придать плитам равновесную влажность. Этот процесс осуществляют принудительным увлажнением. Для создания лучших условий увлажнения плит их после термообработки охлаждают до 80...100 °С. Увлажнение древесноволокнистых плит производят на увлажнительных машинах или в камерах.

Окончательная обрезка и раскрой плит производятся на форматно-обрезной установке, выполненной в виде линии конвейеров, в которую смонтированы станки продольной и поперечной резки.

Производство сверхтвердых древесноволокнистых плит. Сверхтвердые древесноволокнистые плиты характеризуются повышенной прочностью и водостойкостью. В производстве твердых и сверхтвердых плит на стадиях получения волокна, его проклеивания, отлива массы, прессования в плиты методом пропитывания вводится состав на основе таллового масла, позволяющий при последующем проведении термообработки и увлажнения получить повышенные показатели прочности и водостойкости.

Производство мягких древесноволокнистых плит. Мягкие древесноволокнистые плиты изготавливают только мокрым способом производства. Технологическая схема производства мягких плит на участках приема и подготовки древесного сырья, химических добавок не отличается от схемы производства твердых и сверхтвердых плит. Волокно для таких плит используется с более высокой степенью помола чем для твердых плит на 15...18 ДС, что достигается применением третьей ступени размола.

После отливной машины полотна влажностью 65 % автоматическим питателем подаются в сушилку, где высушиваются до влажности 1...3 %. Для производства мягких плит обычно применяют многостажные роликовые сушилки непрерывного действия с многократной циркуляцией сушильного агента – воздуха, подогретого в воздушонагревательных установках.

Мягкие плиты дополнительному прессованию и кондиционированию, что характерно для производства твердых плит, не подвергаются.

Технологическая вода и производственные стоки. В производстве твердых древесноволокнистых плит мокрым способом расходуется около 200 м³ воды на 1 т плит, из них 10...15 м³ свежей и остальное оборотной воды. На некоторых заводах расход свежей воды снижен до 3...5 м³ на 1 т плит за счет большего использования оборотной воды и промежуточной ее очистки.

Основное загрязнение сточных вод в производстве древесноволокнистых плит – взвешенные и растворимые органические вещества. В стоках содержатся: волокна древесины, коллоидные вещества, в состав которых входят целлюлоза, гемицеллюлозы, лигнин; растворимые органические вещества (сахара, фурфурол, спирты, альдегиды, кислоты, красители, дубители); растворимые и нерастворимые химикалии (сульфат алюминия, парафин и др.), применяемые при проклеивании древесноволокнистой массы.

Для уменьшения количества волокна производственные сточные воды отливочно-прессового отделения перед сбором в наружную сеть проходят технологическую очистку на фильтре. Чтобы снизить количество взвешенных веществ, устанавливают специальные отстойники.

Основную очистку сточных вод производят на очистных сооружениях, где применяют механическую очистку (в горизонтальных или вертикальных отстойниках), а также химическую (путем коагуляции). Для полной очистки сточных вод используют аэротенки, в которых сточные воды обрабатываются биогенными элементами (фосфор и азот) при постоянном аэрировании (продувка воздухом). Полная биологическая очистка сточных вод и последующий их отстой должны обеспечивать содержание БПК₂₀ в месте сброса очищенной воды 15 мг/л.

Мерами по охране окружающей среды предусматривается сокращение количества сточных вод и сбрасываемых с ними загрязнений путем организации систем оборотного водоснабжения и повторного использования части воды, а также усовершенствования технологических процессов.

5.4. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ СУХИМ СПОСОБОМ

Принципиальная особенность сухого способа производства состоит в формировании древесноволокнистого ковра из сухих волокон и прессовании в горячем гидравлическом прессе полотна без транспортной сетки, что значительно сокращает цикл прессования. Для получения необходимой прочности плит в древесноволокнистую массу вводят связующие.

Приготовление древесноволокнистой массы. При сухом способе производства применяют главным образом древесину лиственных пород, обладающую короткими, близкими по размерам волокнами, что обеспечивает при воздушном формировании ковра более равномерную его плотность. Можно использовать также и хвойные породы. Поскольку структура и химический состав древесины разных пород различны, следует избегать применения смешанного сырья.

На заводах по производству древесноволокнистых плит сухим способом принята одноступенчатая схема размола щепы с использованием пропарочно-размольной установки, работающей по методу «Бауэра». Установка «Бауэр» состоит из пропарочного котла и рафинера с двумя размольными дисками, вращающимися в разные стороны. Диаметр размольных дисков 915 мм, частота вращения 1500 мин⁻¹.

При оценке качества древесноволокнистой массы большое значение придается фракционному составу волокон и их степени помола. Удовлетворительной считают такую древесноволокнистую массу, в которой крупная фракция, оставшаяся на сите № 10 (10 отверстий или ячеек на 1 дюйм сетки), составляет 10 %, средняя фракция на сите № 80 – 70 % и мелкая на сите № 200 – 20 %.

Введение связующего и гидрофобизирующей добавки. В качестве связующего, вводимого в древесноволокнистую массу, применяют фенолформальдегидную смолу марки СФЖ-3014, расход которой зависит от толщины плиты: при толщине плиты 6...8 мм – 4...5 % от массы сухого волокна, при 10...12 мм – 6...8 %. Рабочий раствор фенолформальдегидной смолы готовят 25 %-ной концентрации; его вязкость по вискозиметру ВЗ-4 должна быть 11...25 с. Раствор смолы вводят в массу сразу после мельницы размола.

Для придания плите гидрофобных свойств в ее композицию добавляют восковые продукты (парафин). Парафин вводят в расплавленном виде при температуре 80...90 °С путем впрыскивания его в щепу перед шаровым затвором пропарочного котла. Расход парафина составляет 1 % от массы сухого древесного волокна.

Сушка древесного волокна. После размола абсолютная влажность волокнистой массы достигает 120 %. Снижают влажность волокна до 6...8 % в две ступени в сушилках. В качестве сушильного агента используется горячий воздух и смесь топочных газов с воздухом. Применение смеси газов позволяет снизить процент содержания кислорода в сушильном агенте, что уменьшает опасность возникновения пожара при сушке волокна. Волокна сушатся во взвешенном состоянии.

Формирование древесноволокнистого ковра осуществляется на движущейся сетке в воздушной среде.

После вакуум-формирующей машины древесноволокнистый ковер поступает в ленточно-валковый пресс, где предварительно подпрессовывается.

Древесноволокнистый ковер во время подпрессовки значительно уплотняется, становясь транспортабельным. При этом высота ковра уменьшается примерно в 2,5 раза. оценкой качества ковра служит равномер-

ность распределения плотности ковра и состояние его кромок на следующей стадии технологического процесса – форматной обрезке.

Пилы для продольной резки снимают кромки ковра полосой до 75 мм, при этом ширина ковра становится равной 1750...1980 мм. Пила для поперечной резки раскраивает ковер на полотна (брикеты) заданной длины (от 5523 до 5723 мм). Для обрезки применяют дисковые пилы диаметром 750 мм. Частота вращения пил, мин^{-1} : для продольной резки – 1420, для поперечной – 750.

Толщина древесноволокнистых полотен после формирования устанавливается в зависимости от толщины изготавливаемых плит: для плит толщиной 6 мм – 100 мм, толщиной 8 мм – 140 мм.

Выгруженное древесноволокнистое полотно из форпресса поступает на участок, где проверяют его качество. Кондиционное полотно транспортируется на околопрессовую механизацию, а бракованное по результатам сигналорадиоизотопного толщинометра и металлоискателя автоматически сбрасывается в приемную воронку, дробится и удаляется пневмотранспортом.

Прессование плит. Горячее прессование древесноволокнистых полотен при сухом способе производства плит значительно отличается от мокрого способа, поскольку прессуемая масса обладает очень низкой влажностью (6...8 %).

После линии формирования древесноволокнистые полотна двухрусным конвейером подаются в загрузочную этажерку горячего гидравлического пресса. В этажерку поступает одновременно два полотна. Загрузка этажерки ведется сначала при ее опускании и затем при подъеме. Полками загрузочной этажерки служат ленточные конвейеры, которые могут закатываться вместе с полотнами в просветы плит пресса. Когда ленточные конвейеры загрузочной этажерки заходят в пресс, они неподвижны. При возвращении в исходное положение загрузочной этажерки ленты конвейера начинают двигаться в направлении к прессу. В результате древесноволокнистые полотна остаются на месте, а конвейеры уходят из-под них.

Горячее прессование ведут в 22-этажном гидравлическом прессе. Древесноволокнистые плиты прессуются непосредственно между поверхностями горячих плит пресса без глянцевых, транспортных листов и сеток, которые используются при мокром способе производства. Околопрессовая механизация представляет собой систему ленточных конвейеров, соответствующих бесподдонной схеме прессования. Максимальное давление прессования при изготовлении плит составляет, МПа: твердых – 6,5...7, полутвердых – 3,5. Температура плит пресса – 220 °С; общий цикл прессования для плит толщиной 6 мм – 344 с, толщиной 8 мм – 427с.

Спрессованные древесноволокнистые плиты вдвигают в приводные ролики, которые направляют их в разгрузочную этажерку, откуда они по одной поступают на конвейер, подающий их на участок обрезки кромок. Разгруженный пресс продувается сжатым воздухом от осевшего волокна, и цикл прессования повторяется.

Кондиционирование плит. После пресса плиты по конвейеру подают на продольную обрезку кромок, а затем на поперечную. Обрезка плит сразу же после прессования является предварительной и производится для улучшения условий загрузки плит в 88-полочную вагонетку, с помощью которой плиты подают в камеру кондиционирования. Число полок в вагонетке определяется этажностью процесса: одна вагонетка вмещает плиты четырех запрессовок. Вагонетка загружается с помощью типпельного устройства. Операции, связанные с движением вагонеток и загрузкой в камеру, механизированы.

Завершающий этап технологического процесса – форматная резка плит и, если необходимо, их механическая обработка.

На Киевском фанерном заводе освоен сухой способ производства плит методом непрерывного каландрового прессования с применением оборудования фирмы «Бизон» (ФРГ). Этим способом выпускают плиты двусторонней гладкости толщиной 2,5; 3,2; 4,0; 6,5 мм, максимальной шириной 2400 мм, длиной 2000; 2440; 2500; 2800; 3600 мм.

В зависимости от показателей физико-механических свойств плиты подразделяют на марки: ТСН-20, -30, -40 (цифры в обозначении марки указывают номинальное значение предела прочности при изгибе в МПа).

| | ТСН-20 | ТСН-30 | ТСН-40 |
|--|--------|--------|--------|
| Плотность, кг/м ³ , не более..... | 750 | 800 | 800 |
| Предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты, МПа, не менее..... | 0,3 | 0,4 | 0,4 |
| Влажность, %..... | - | 4...10 | - |

Технологический процесс изготовления древесноволокнистых плит методом непрерывного каландрового прессования включает в себя следующие операции: приемку сырья и материалов; нормализацию технологической щепы; размол щепы на волокна; приготовление и введение гидрофобизирующего вещества (парафина), связующего вещества (карбамидоформальдегидной смолы), пластифицирующей добавки (карбамида или гексаметилентетрамина), отвердителя (хлористого аммония); сушку древесноволокнистой массы; формирование древесноволокнистого ковра;

прессование древесноволокнистой плитной ленты; раскрой плитной ленты на форматы; упаковку плит. Схема приемки и подготовки древесного сырья показана на рис. 5.8.

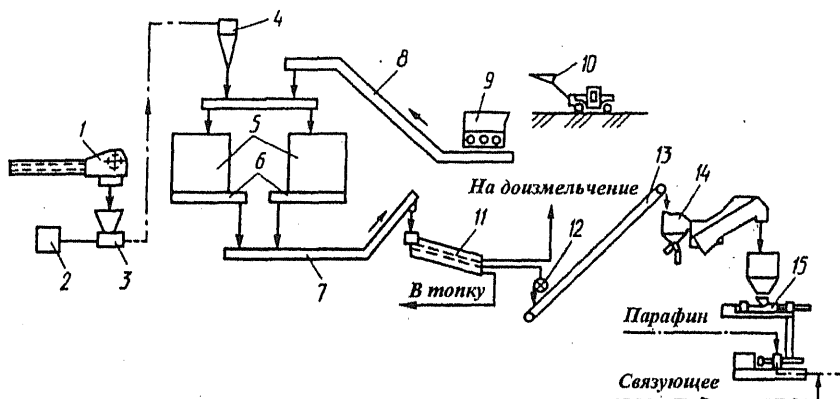


Рис. 5.8. Схема приемки и подготовки древесного сырья:

1 - рубительная машина; 2 - воздуходувка; 3 - приемное устройство; 4 - циклон; 5 - бункера хранения щепы; 6, 7, 8, 13 - конвейеры; 9 - приемный бункер товарной щепы; 10 - бульдозер; 11 - сортировка; 12 - металлоуловитель; 14 - гидромойка; 15 - дефибратор

5.5. ПРОИЗВОДСТВО ДВП СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Огнестойкие плиты. Для более широкого использования древесноволокнистых плит в строительстве, а также на некоторых специальных производствах плитам придают огнестойкость. Для этого используют различные способы: введение в древесноволокнистую массу антипиренов и минеральных наполнителей; пропитку готовых плит антипиренами; поверхностное покрытие готовых плит огнезащитными материалами.

Введение в древесноволокнистую массу антипиренов и минеральных наполнителей осуществляют как при мокром, так и сухом способах производства. Основная схема технологического процесса производства плит при этом сохраняется; в нее добавляются участки приготовления и введения химических добавок, минеральных наполнителей, снижающих горючесть древесноволокнистых плит.

Введение в древесноволокнистую массу только минеральных наполнителей (асбестовое волокно, гипс, вермикулит, стекловолокно) малоэффективно. Для значительного снижения горючести плит требуется боль-

шое количество наполнителя (до 85 %), что приводит к образованию нового материала, по основным свойствам отличающегося от древесноволокнистых плит.

При мокром способе производства в древесноволокнистую массу вводят водонерастворимые антипирены: аммофосы и нефелиновый антипирен.

Готовые огнестойкие плиты по внешнему виду и показателям физико-механических свойств несколько отличаются от обычных твердых древесноволокнистых плит. Они имеют меньшую прочность на изгиб, повышенное водопоглощение и разбухание.

При сухом способе производства создаются наиболее благоприятные условия для получения огнестойких плит, так как в этом случае исключаются производственные потери антипирена со сточной водой. При введении антипирена (огнезащитного состава) в схему технологического процесса дополнительно вводятся операции приготовления состава и нанесения его на волокно перед сушкой.

В качестве огнезащитных составов на основе фосфора и карбамида применяют ФАМ, КМ.

Используют также огнезащитный состав на основе алюмохромфосфатного связующего. Огнестойкие плиты с применением этого состава получают как твердые, так и полутвердые.

Биостойкие плиты. Для придания биостойкости древесноволокнистым плитам в процессе их производства в древесноволокнистую массу добавляют незначительное количество антисептика. Антисептирование применяют главным образом при изготовлении мягких плит.

При изготовлении мягких биостойких древесноволокнистых плит используют кремнефтористый аммоний, пентахлорфенолят натрия и другие антисептики.

Звукопоглощающие (акустические) плиты и плитки. Звукопоглощающие древесноволокнистые плиты и плитки применяют для акустической отделки потолков и стен помещений в общественных и промышленных зданиях, в которых поддерживается температура воздуха 10...25 °С и относительная влажность 30...65 %.

Плиты и плитки выпускают одно- и двухслойные. На их лицевой поверхности имеются отверстия или прорези: с регулярной и нерегулярной круглой перфорацией; щелевидной перфорацией; бороздами, нанесенными в одном направлении; бороздами, нанесенными в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

Перфорацию на плитах создают на станке для нанесения перфорации, а борозды – на рустовочном станке. Двухслойные плиты изготавливают путем склеивания (синтетическим или казеиновым клеем) мягкой плиты, имеющей борозды, с твердой перфорированной плитой. Для этого механически обработанные плиты пропускают через клеевые вальцы, после чего укладывают в пакеты и выдерживают в прессе. Режимы склеивания зависят от характеристики используемого связующего.

Лицевую поверхность звукопоглощающих плит (плиток) отделяют слоем отбеленной целлюлозы, нанесенным на их поверхность в процессе изготовления, либо силикатными или водоземлемыми синтетическими красками. Твердые плиты могут быть окрашены водостойкими синтетическими эмалями, масляными или другими красками так, чтобы окраска не уменьшала размеров перфорации.

Окрашенные и облицованные плиты. Отделку древесноволокнистых плит осуществляют в процессе изготовления плит либо уже готовых плит. При отделке готовых плит используют лакокрасочные материалы, декоративные бумаги, строганый шпон ценных пород древесины, бумажно-слоистый пластик, синтетические покрытия.

Отделка плит декоративными бумажно-смоляными пленками. Бумажно-смоляные пленки могут быть готовыми или изготавливаться на предприятии, производящем отделку плит. В последнем случае процесс отделки состоит из подготовки смолы и бумаги, пропитки и сушки бумаги, раскроя полученной пленки, выдержки ее и подачи на облицовывание плит. Бумагу используют специальную, с различным рисунком, придающим покрытию декоративный вид.

Облицовывание плит производят на одно- и многопролетных прессах. Пакет (плиты с декоративной пленкой) формуют на транспортном листе. В зависимости от назначения плиты могут быть с одно- или двухсторонним покрытием бумажно-смоляной пленкой.

Отделка плит синтетическими пленками. В качестве синтетических пленочных материалов для отделки плит применяют поливинилхлоридные и самоприклеивающиеся пленки на основе сополимера винилхлорида и винилацетата.

Перспективной является отделка плит синтетическими пленками, фольгой, тканями, осуществляемая непрерывным способом в валковом прессе.

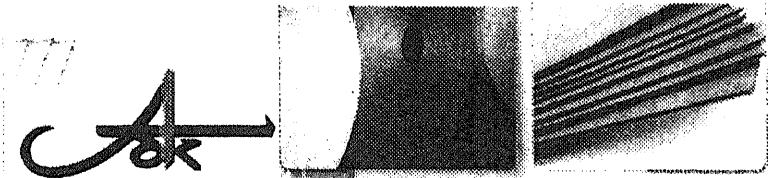
Библиографический список

- Непенин И.Н.* Технология целлюлозы: В 3 т. Т. 1. Производство сульфитной целлюлозы. М.: Лесн. пром-сть, 1976. 624 с.
- Непенин Ю.Н.* Технология целлюлозы. В 3 т. М.: Лесн. пром-сть. - Т. 2. Производство сульфатной целлюлозы. 1990. 600 с.; Т. 3 Очистка, сушка и отбелка целлюлозы. 1994. 590 с.
- Фляте Д.М.* Технология бумаги. М.: Лесн. пром-сть, 1988. 440 с.
- Выродов В.А., Кислицын А.Н., Глухарева М.И.* и др. Технология лесохимических производств. М.: Лесн. пром-сть, 1987. 352 с.
- Гордон Л.В., Скворцов С.О., Лисов В.И.* Технология и оборудование лесохимических производств. М.: Лесн. пром-сть, 1988. 360 с.
- Левин Э.Д., Ренях С.М.* Переработка древесной зелени. М.: Лесн. пром-сть, 1984. 120 с.
- Ягодин В.И., Выродов В.А.* Технология древесной зелени. СПб.:ЛТА, 1994. 92 с.
- Ягодин В.И., Выродов В.А.* Технология биологически активных веществ из древесной зелени. СПб.:ЛТА, 1999. 80 с.
- Вахрушев В.И.* Производство дубильных экстрактов. М.: Легпромбытиздат, 1990. 320 с.
- Богомолов Б.Д., Сапотницкий С.А., Соколов О.М.* и др. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков. М.: Лесн. пром-сть, 1989. 360 с.
- Холькин Ю.И.* Технология гидролизных производств. М.: Лесн. пром-сть. 1989. 496 с.
- Баженев В.А., Карасев Е.И., Мерсов Е.Д.* Технология и оборудование древесных плит и пластиков. М.: Лесн. пром-сть, 1980. 456 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|------------|
| Предисловие | 3 |
| Введение..... | 4 |
| Глава 1. Технология волокнистых полуфабрикатов..... | 7 |
| 1.1. Технология целлюлозы | 7 |
| 1.1.1. Техническая целлюлоза и методы ее производства | 7 |
| 1.1.2. Растительное сырье для производства волокнистых полуфабрикатов | 13 |
| 1.1.3. Хранение древесины и ее подготовка для производства волокнистых полуфабрикатов | 19 |
| 1.1.4. Производство сульфатной целлюлозы | 30 |
| 1.1.5. Производство сульфитной целлюлозы | 50 |
| 1.1.6. Другие промышленные методы получения целлюлозы | 66 |
| 1.1.7. Производство полуцеллюлозы и целлюлозы высокого выхода (ЦВВ) | 67 |
| 1.1.8. Промывка целлюлозы | 69 |
| 1.1.9. Очистка целлюлозы | 74 |
| 1.1.10. Отбелка и облагораживание волокнистых полуфабрикатов | 77 |
| 1.2. Производство механической древесной массы | 86 |
| 1.2.1. Производство дефибрерной древесной массы | 89 |
| 1.2.2. Производство рафинерной древесной массы..... | 93 |
| 1.3. Переработка макулатурной массы | 96 |
| Глава 2. Технология производства бумаги и картона..... | 100 |
| 2.1. Характеристика бумаги и картона..... | 100 |
| 2.1.1. Классификация бумаги и картона..... | 100 |
| 2.1.2. Свойства бумаги и картона..... | 103 |
| 2.1.3. Бумага для печати..... | 114 |
| 2.1.4. Картон для плоских слоев гофрированного картона..... | 119 |
| 2.2. Производство бумаги..... | 124 |
| 2.2.1. Полуфабрикаты, применяемые для производства бумаги... .. | 124 |
| 2.2.2. Классификация бумаго- и картоноделательных машин..... | 152 |
| 2.2.3. Приготовление бумажной массы..... | 160 |
| 2.2.4. Основные технологические процессы изготовления бумаги, их назначение и характеристика..... | 171 |
| 2.3. Производство картона..... | 178 |
| 2.3.1. Подготовка массы..... | 178 |
| 2.3.2. Изготовление картона на картоноделательных машинах..... | 179 |
| Глава 3. Технология лесохимических производств..... | 186 |
| 3.1. Термическая переработка (пиролиз) древесины..... | 186 |
| 3.1.1. Характеристика основных товарных продуктов пиролиза... .. | 187 |
| 3.1.2. Технологическая схема пиролиза древесины..... | 190 |
| 3.1.3. Характеристика сырья и его подготовка к пиролизу..... | 192 |
| 3.1.4. Реакторы пиролиза древесины..... | 195 |

| | |
|--|------------|
| 3.1.5. Древесный уголь, его характеристика..... | 208 |
| 3.1.6. Переработка древесных углей..... | 211 |
| 3.1.7. Жидкие продукты пиролиза древесины, их получение и классификация..... | 216 |
| 3.2. Канифольно-скипидарное производство..... | 229 |
| 3.2.1. Канифольно-терпентинное производство..... | 229 |
| 3.2.2. Канифольно-экстракционное производство..... | 235 |
| 3.2.3. Переработка канифоли и скипидара..... | 237 |
| 3.3. Переработка древесной зелени и коры..... | 246 |
| 3.3.1. Переработка древесной зелени..... | 246 |
| 3.3.2. Переработка коры..... | 262 |
| 3.4. Получение и переработка лесохимических продуктов сульфатно-целлюлозного производства..... | 276 |
| 3.4.1. Выделение и сбор сульфатного мыла..... | 276 |
| 3.4.2. Получение сырого таллового масла..... | 280 |
| 3.4.3. Дистилляция и ректификация таллового масла..... | 285 |
| 3.4.4. Нейтральные вещества черного щелока, сульфатного мыла и таллового масла..... | 293 |
| 3.4.5. Улавливание продуктов сдувок сульфатной варки и выпарки черного щелока..... | 295 |
| 3.4.6. Очистка сульфатного скипидара-сырца..... | 301 |
| Глава 4. Технология гидролизных и микробиологических производств..... | 302 |
| 4.1. Гидролиз растительного сырья..... | 302 |
| 4.1.1. Характеристика продукции гидролизного производства..... | 303 |
| 4.1.2. Гидролизное сырье..... | 304 |
| 4.1.3. Основы теории гидролиза растительного сырья..... | 305 |
| 4.1.4. Техника и технология гидролиза..... | 307 |
| 4.1.5. Состав гидролизатов и очистка их от примесей..... | 311 |
| 4.2. Химическая переработка сульфитных щелоков и гидролизатов..... | 314 |
| 4.2.1. Производство белковых дрожжей..... | 315 |
| 4.2.2. Производство этилового спирта и углекислоты..... | 319 |
| Глава 5. Производство древесноволокнистых плит..... | 321 |
| 5.1. Характеристика и применение древесноволокнистых плит..... | 321 |
| 5.2. Способы производства ДВП..... | 325 |
| 5.3. Технология производства древесноволокнистых плит мокрым способом..... | 331 |
| 5.4. Технология производства древесноволокнистых плит сухим способом..... | 335 |
| 5.5. Производство ДВП со специальными свойствами..... | 339 |
| Библиографический список..... | 342 |



АРХАНГЕЛЬСКИЙ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫЙ КОМБИНАТ



164900, Россия
Архангельская область,
г. Новодвинск
ул. Мельникова, 1
e-mail: info@arpm.ru

Справочная служба
(81852) 6-34-09

Архангельский ЦБК является сегодня одним из крупнейших предприятий лесопромышленного комплекса не только России, но и Европы.

На комбинате работает более 7,5 тыс. человек, ежегодный объем продаж превышает 300 млн долларов. Комбинат выпускает 12 % всей отечественной товарной целлюлозы. Производственная мощность – 718 тыс. т продукции в год.

Специализируется на производстве продукции по следующим направлениям:

Картон

- Картон для плоских слоев гофрокартона
- Бумага для гофрирования
- Картон универсальный
- Гофрокартон
- Гофроящички

Целлюлоза

- Целлюлоза сульфатная беленая из смеси лиственных пород древесины
- Целлюлоза сульфатная беленая из хвойных пород древесины

Древесно-волоконистые плиты

- Твердые плиты
- Декоративные плиты
- Плиты с окрашенной поверхностью
- Мягкие плиты

Бумага

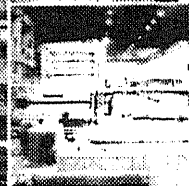
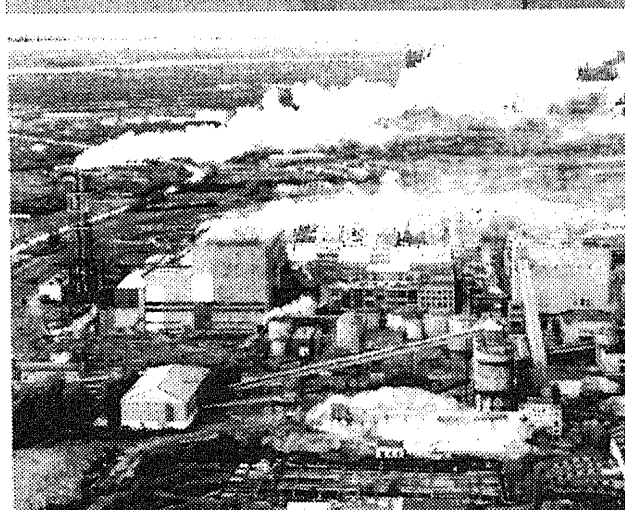
- Бумага писчая марки "В"
- Бумага оберточная белая
- Бумага обложечная тетрадная марки "А"
- Бумага этикеточная
- Основа для парафинированной бумаги марки ОДПБ
- Бумага для каширования алюминиевой фольги

Бумажно-беловые изделия

- Бумага потребительская 210×297 мм
- Бумага для копировальных аппаратов 80г/м² 210×297 мм
- Тетради школьные



**СОЛОМБАЛЬСКИЙ
ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫЙ КОМБИНАТ**



ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
**СОЛОМБАЛЬСКИЙ
ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫЙ
КОМБИНАТ**

РОССИЯ 163069, АРХАНГЕЛЬСК,
УЛ. КИРОВСКАЯ, 4
ТЕЛ: (8182) 230430, 230415
INTERNET: WWW.SPPM.RU,
E-MAIL: OFFICE@SPPM.RU



Соломбальский ЦБК – ведущее предприятие России по выпуску хвойной сульфатной небеленой целлюлозы, сырьем для которой является высококачественная технологическая щепка, получаемая на лесопильных заводах, производящих экспортные пиломатериалы.

Комбинат расположен в промышленной зоне города **Архангельска** – крупного транспортного узла на Северо-Западе России. Круглогодичная навигация Архангельского морского порта, наличие собственных железнодорожных и автомобильных подъездных путей позволяют выгодно вести торговлю как на внутреннем, так и на внешнем рынке.

В 1992 году за отличное качество своей продукции **ОАО "Соломбальский ЦБК"** был награжден престижной Международной премией ассоциации промышленных предприятий "**Золотая звезда**". Международная программа "Партнерство ради прогресса" отметила комбинат среди **38 лучших предприятий России** и наградила почетным знаком "**Золотая пальма**".

Целлюлоза марки "**Solombala**" хорошо известна потребителям целлюлозы, бумаги и картона. Она занимает прочное место в экологических разработках новейших технологий строительной индустрии Европы и Америки благодаря уникальным качествам своего волокна. За пределами России находит сбыт около 90 % отличной целлюлозы марки "**Solombala**".

Производственные мощности предприятия позволяют ежегодно выпускать:

- 260 000 т сульфатной целлюлозы;
- 7 700 т упаковочной бумаги;
- 12 000 т лесохимической продукции.

СЦБК экспортирует свою продукцию более чем в 30 стран мира, включая государства Юго-Восточной Азии, Ближнего Востока, Африки, Европы и Америки. Потребителями нашей продукции в ближнем зарубежье являются Беларусь, Украина и Узбекистан. Давние партнерские отношения связывают Соломбальский ЦБК с предприятиями и компаниями Австрии, Голландии, Швеции и Германии.

Руководство СЦБК уделяет большое внимание совершенствованию форм и методов партнерства. Несмотря на трудности, связанные с экономическими реформами в стране, предприятие сумело сохранить свои позиции на внутреннем и внешнем рынке. Продолжительное время успешно ведут с ним свой бизнес крупнейшие зарубежные фирмы и ведущие отечественные предприятия.

Иван Николаевич Ковернинский
Валерий Иванович Комаров
Сергей Иванович Третьяков
Николай Иванович Богданович
Олег Михайлович Соколов
Наталья Алексеевна Кутакова
Лира Ильинична Селянина

**КОМПЛЕКСНАЯ
ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА
ДРЕВЕСИНЫ**

Учебник для вузов

Редактор Е.А. Зажигина
Техн. ред. Н.З. Попова
Корректор Л.Н. Героева
Компьютерная верстка И.В. Усовой

ЛР № 020460 от 10.04.97

Сдано в произв. 14.09.2001. Подписано в печать 04.03.2002.
Формат 60×84/16. Гарнитура Таймс. Усл. печ. л. 21,75+0,06 вкл.
Уч.-изд. л. 21,7+0,07 вкл. Заказ № 38. Тираж 500 экз. Цена свободная
Издательство Архангельского государственного
технического университета

Отпечатано в типографии АГТУ.
163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17

