

РЕГЕНЕРАЦИЯ ЩЕЛОКА ПОСЛЕ СУЛЬФАТНОЙ ВАРКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В ПРИСУТСТВИИ СОЛИ МЕТАЛЛА ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

Докт. техн. наук КАРПУНИН И. И.

Белорусский национальный технический университет

Проведенные испытания разработанного в лабораторных условиях способа получения волокнистых полуфабрикатов в полупроизводственных, а затем и производственных условиях показали, что способ может быть успешно применен в целлюлозно-бумажной промышленности для получения волокнистых полуфабрикатов [1]. Для экспериментов в лабораторных и производственных условиях при восстановлении щелока использовали отработанный после варок черный щелок плотностью 1,15 г/см³ при температуре 15 °С с содержанием сухого остатка 27,9 %

(от массы). Выход и состав сухого вещества в сжигаемом черном щелоке характеризовались показателями, представленными в табл. 1.

Данные анализа состава щелока после определения содержания органических и минеральных веществ в нем (при получении жесткой целлюлозы) приведены в табл. 2, результаты по определению состава газовой фазы, образующейся при сжигании щелоков, – в табл. 3.

Содержание неорганических соединений в остатках при сжигании щелоков в присутствии и без медного купороса представлено в табл. 4.

Таблица 1

Характеристика сжигаемого черного щелока

Волокнистый полуфабрикат	Выход из древесины, %	Расход		Содержание сухого остатка в черном щелоке (на 1 т воздушно-сухой целлюлозы), кг		Содержание в сухом остатке веществ, %	
		активной щелочи на варку, % Na ₂ O к массе абсолютно сухой древесины	медного купороса, % к массе абсолютно сухой древесины	органического	неорганического	органических	минеральных
Полуцеллюлоза	60	10	–	827	350	70,1	29,9
	62	10	0,05	860	348	71,2	28,8
Целлюлоза высокого выхода	54	12	–	697	310	69,2	30,8
	57	12	0,05	71,5	30,7	70,0	30,0
Жесткая целлюлоза	47	14	–	620	295	67,8	32,2
	50	14	0,05	648	293	68,9	31,1

Таблица 2

Состав остатка щелока после сульфатной варки еловой древесины

Компонент остатка	Содержание остатка, % к остатку щелока	
	1	2
1. Органические вещества:		
лигнин	32,5	40,7
продукты разрушения углеводов	32,4	24,2

Окончание табл. 2

Компонент остатка	Содержание остатка, % к остатку щелока	
	1	2
2. Минеральные вещества:		
Гидроксид натрия (свободный)	1,4	1,4
(связанный)	20,5	20,5
сульфид натрия	1,5	1,5
сульфат натрия	3,5	3,5
карбонат натрия	8,2	8,2
сульфид меди	— ^{**}	0,03–0,04
Примечания: 1 и 2 – щелочные варки происходили без участия медного купороса; 2 – щелочная варка с участием медного купороса (0,05 % к навеске древесины); — – отсутствие вещества. Варки 1 и 2 проводили по одинаковому режиму: сульфидность – 20 %, расход щелочи на варку – 25 %, температура варки – 170 °С, подъем температуры до 170 °С – за 1 ч 20 мин., время варки при 170 °С – 2,5 ч.		

Таблица 3

Содержание компонентов газа, образующегося в процессе сжигания щелока

Компонент газовой смеси	Содержание компонента газа, %, при температуре сжигания, °С					
	400 (огарок)		600 (кокс)		1000 (плав)	
	1	2	1	2	1	2
H ₂ S	0,16	0,09	Следы	Следы	—	—
(CH ₃) ₂ S	0,19	0,14	0,04	0,01	—	—
CH ₃ SH	0,04	0,02	0,03	0,02	—	—
CO ₂	12,10	14,50	3,40	2,40	0,4	0,3
CO	19,70	16,10	3,80	3,00	0,8	0,5
O ₂	2,00	2,00	4,70	4,70	6,0	6,0
CH ₄	3,70	2,20	0,40	0,20	—	—
N ₂	41,40	51,60	84,50	87,320	91,3	92,0
C _n H _{2n}	0,80	0,40	Следы	Следы	—	—
H ₂	16,00	11,30	2,40	0,70	—	—
Прочие	3,91	1,65	0,73	1,65	1,5	1,2
Примечания: 1 – щелок после обычной щелочной варки древесины (ели) без добавления медного купороса; 2 – щелок с участием медного купороса (0,05 % к навеске древесины); — – отсутствие вещества.						

Таблица 4

Содержание неорганических соединений в остатке при сжигании щелоков с соединениями меди и без них

Компонент остатка	Содержание компонента остатка щелока, %, при температуре сжигания, °С							
	250		400 (огарок)		600 (кокс)		1000 (плав)	
	1	2	1	2	1	2	1	2
В % к взятой навеске								
Na ₂ SO ₄	12,2	12,2	14,4	16,0	15,0	16,7	9,5	10,9
Na ₂ S	6,0	6,0	4,5	5,0	6,8	7,9	12,4	14,0
Na ₂ CO ₃	10,4	10,4	11,7	12,9	11,5	12,7	11,5	11,5
Na ₂ SO ₃	3,1	3,1	4,7	5,6	5,6	6,2	0,2	0,5
Na ₂ S ₂ O ₃	1,2	1,2	2,2	3,0	1,5	1,7	0,1	0,2
Содержание соединений меди к суммарному количеству Na ₂ S, Na ₂ CO ₃ и Na ₂ SO ₄ в остатке								
CuSO ₄	—		0,30		0,14		—	
CuS	0,08		—		—		—	
Cu ₂ S	0,10		0,25		0,40		0,50	
CuO	—		—		0,05		0,20	
Примечания: — — отсутствие соединения. Содержание компонентов в остатке в % при сжигании щелока: 1 — после обычной сульфатной варки еловой древесины; 2 — после щелочной варки еловой древесины в присутствии 0,05 % медного купороса.								

Как следует из табл. 1, с введением 0,05 % (к навеске растительного сырья) соли металла переходной валентности ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) в сухом остатке щелока, предназначенного для сжигания, органического вещества содержится больше. Это свидетельствует об увеличении количества переходящего в раствор лигнина в присутствии добавленной соли. При этом также происходит повышение выхода целевого продукта. Это объясняется меньшим разрушением углеводов (целлюлозы и гемицеллюлоз) в условиях достаточно высокой температуры щелочной варки.

Анализ химического состава остатка щелока (табл. 2), поступающего на сжигание, показывает, что в присутствии медного купороса в щелок больше переходит лигнина (40,7 %) и меньше – продуктов разрушения углеводов (24,2 %). Это также объясняет причину снижения содержания лигнина и увеличения выхода целевого продукта при щелочной варке древесины в присутствии медного купороса.

Из данных табл. 3 видно, что уходящий из зоны пиролиза газ (400 °C) содержит продукты неполного сгорания. В основном это метан, водород и оксид углерода (II), а также сернистые соединения: сероводород, метилмеркаптан, диметилсульфид и др. Однако при 600 °C их содержание значительно уменьшается, что свидетельствует об уже прошедшем процессе их выжигания и окончании реакции пиролиза, что приводит к образованию кокса. При достижении 1000 °C указанные выше соединения отсутствуют, что свидетельствует об их полном выгорании, выжигании кокса и плавлении минерального остатка. Присутствие соединений меди в щелоке способствует более быстрому выгоранию газов, образующихся при сжигании щелока (H_2S , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, H_2 , CH_4) и углеводородов. Увеличение содержания азота в пробе газа (определенного объема) связано с выгоранием образующихся газов: азот замещает их объем [2].

При введении медного купороса в щелочной варочный раствор перед варкой древесины (табл. 2), содержащий сульфид и сульфат натрия, в осадок выпадает сульфид меди.

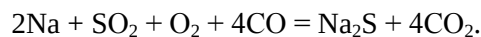
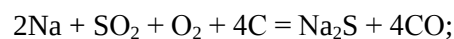
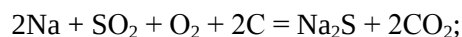
Из полученных данных (табл. 4) следует, что при дальнейшем повышении температуры сжигания щелока до 400 °C (огарок) происходит увеличение количества сульфата меди в

огарке, которое снижается в коксе (600 °C). Уменьшение содержания сульфата меди в коксе (600 °C) можно объяснить начавшимся разложением указанной соли еще до достижения 650 °C ($2\text{CuSO}_4 = 2\text{CuO} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$).

Можно предположить, что с возрастанием температуры до 1000 °C образование сульфида меди может происходить за счет частичной диссоциации сульфата натрия на натрий, диоксид серы и кислород, так как известно, что с возрастанием температуры указанная диссоциация также возрастает ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow 2\text{Na} + \text{SO}_2 + \text{O}_2$). В результате наряду с реакциями образования сульфата натрия возможно протекание следующих реакций восстановления оксида меди:



Учитывая возможность диссоциации сульфата натрия при более высоких температурах, его восстановление с участием углерода можно, очевидно, представить несколько иначе:



Анализ полученных в табл. 4 данных также показывает, что значительная часть сульфида натрия при температуре от 250 до 400 °C переходит в карбонат, сульфат, сульфит и тиосульфат натрия, поэтому содержание сульфида натрия в остатке снижается с 6,0 до 4,5 %. С повышением температуры сжигания огарка до кокса (от 400 до 600 °C) происходит возрастание их количества за счет разложения органических соединений, содержащих в составе серу и натрий. При этом присутствие соединений меди в сжигаемом щелоке оказывает положительное влияние на происходящие процессы образования солей, т. е. наличие соединений меди оказывает каталитическое действие на образование солей в процессах, протекающих в интервале температур от 250 до 600 °C.

При достижении 1000 °C (от 650 до 1000 °C) содержание в плаве сульфата натрия снижается, а сульфида натрия возрастает, что свидетель-

ствуется о протекании реакций восстановления углеродом. Наличие в плаве соединений меди также оказывает положительное влияние на происходящие реакции образования солей. В плаве содержатся окись и сульфид меди в количестве 0,2–0,5 % по отношению к суммарному количеству солей (Na_2SO_4 , Na_2CO_3 и Na_2S) в плаве.

На основании полученных экспериментальных данных (табл. 1–4) и результатов проведенных автором исследований, изучения технологической схемы производства целлюлозы и полуцеллюлозы целлюлозного завода Жидачевского ЦБК и литературных источников, а также опытных варок в производственных условиях была разработана технология щелочной (сульфатной) варки по получению волокнистых полуфабрикатов с использованием солей металлов переменной валентности (медного купороса). В соответствии с технологией щелочной варки для получения волокнистых полуфабрикатов из растительного сырья (древесины) были предложены:

- схема введения соли металла переменной валентности;
- схема регенерации добавляемой соли металла переменной валентности применительно к технологической схеме завода целлюлозы Жидачевского ЦБК.

В результате используемая для щелочной варки соль (медный купорос) возвращается вновь для повторного ее использования в процессе получения волокнистого полуфабриката.

Способ введения соли металла переменной валентности отличается от имеющихся в литературе схем тем, что для получения волокнистого полуфабриката с использованием солей некоторых металлов переменной валентности необходимо устанавливать бак для растворения соли. Эта соль в растворенном состоянии (по мере необходимости) насосом или самотеком (если уровень бака растворенной соли выше уровня бака, приготовленного для варки щелока) подается в бак щелока для варки. Предложенная схема представлена на рис. 1.

Проведенные исследования по регенерации соли в производственных условиях с введением соли металла переменной валентности (медного купороса) по результатам регенерации показывают (табл. 4), что соединения меди возвращаются в процессе регенерации для дальнейшего использования в качестве катализатора

при щелочной варке растительного сырья. Полученные результаты (табл. 2–4) позволили составить представленную на рис. 2 схему процессов, происходящих при сжигании сульфатных щелоков с добавкой медного купороса. Реакции, которые протекают при регенерации щелока (без введения соли металла переменной валентности), описаны в [3].

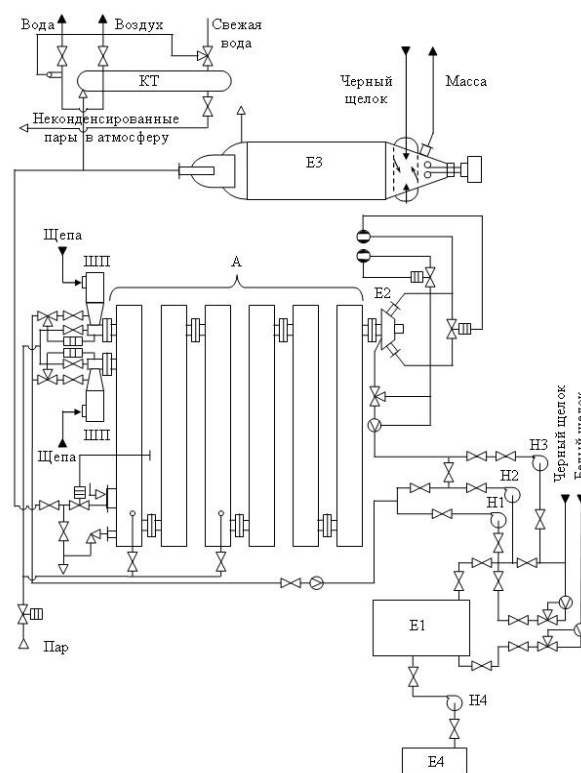


Рис. 1. Многотрубная варочная установка для щелочной варки растительного сырья с использованием солей некоторых металлов переменной валентности: ШП – шнековый (винтовой) питатель; А – варочный аппарат; Е1 – бак варочного раствора; Е2 – разгрузочное устройство; Е3 – выдувной резервуар; Е4 – бак раствора вводимой соли; КТ – кожухотрубчатый конденсатор; Н1, Н2, Н3, Н4 – насосы

Изучение процессов, происходящих при сжигании сульфатного черного щелока, результаты производственного испытания разработанного способа и литературные данные показывают, что для его регенерации в присутствии соединений меди пригодны различные типы содорегенерационных агрегатов, хотя необходимо устанавливать не один, а два смесителя упаренного щелока. В результате упаренный щелок с соединениями меди поступает в один смеситель упаренного щелока. В другой смеси-

тель из первого насосом подается щелок с соединениями меди и после электрофильтров поступает унос газов. Схема соререгенерационно-

го агрегата для регенерации щелока, содержащего соединения меди, представлена на рис. 3.

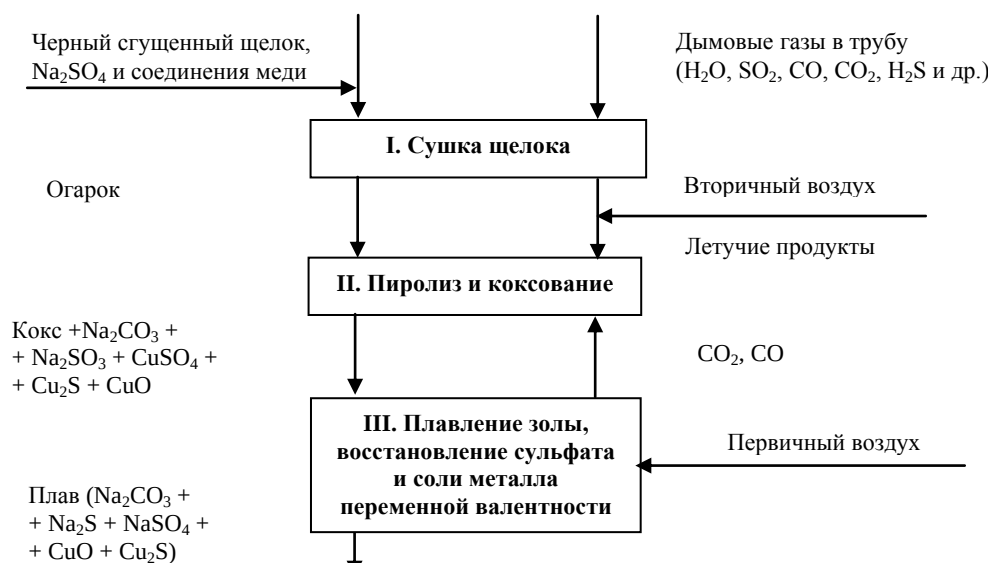


Рис. 2. Схема процессов, происходящих при сжигании сульфатного щелока, содержащего соли металла переменной валентности

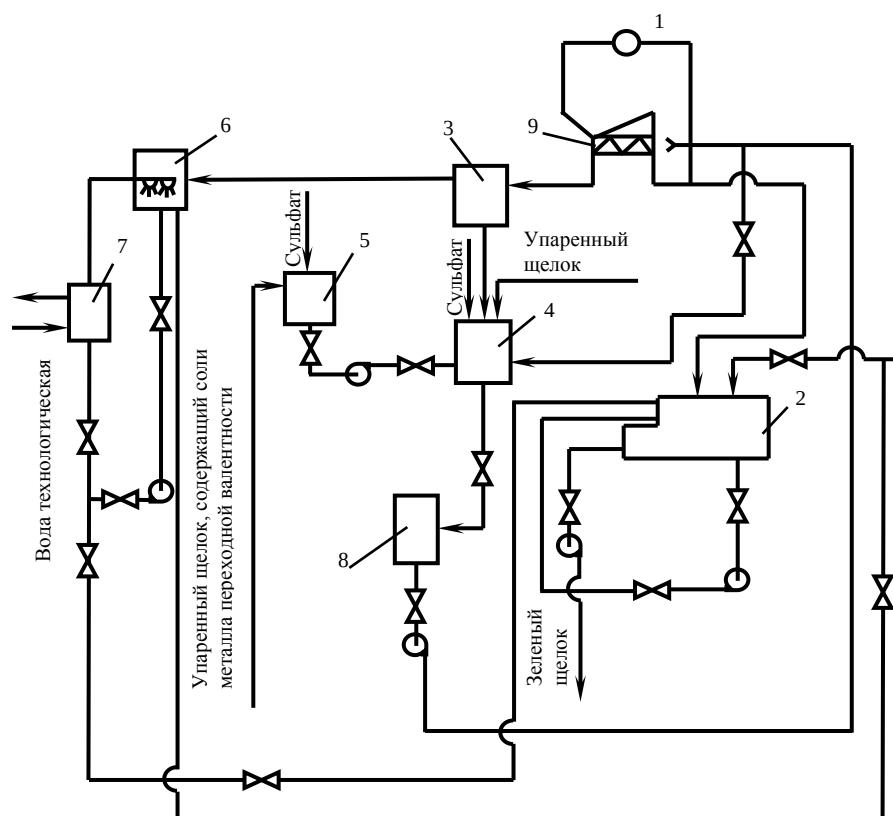


Рис. 3. Схема соререгенерационного агрегата для регенерации мерного щелока и содержащихся в нем солей металла переменной валентности: 1 – котлоагрегат; 2 – растворитель плава; 3 – электрофильтр; 4 – смеситель щелока с сульфатом; 5 – смеситель сульфата и упаренного щелока, содержащего соли металла переменной валентности (после регенерации); 6 – мокрый скруббер для использования теплоты и улавливания химикатов из тепловых газов; 7 – теплообменник для подогрева технической воды; 8 – теплообменник для подогрева воды; 9 – винтовой конвейер для возврата золы в топку котла из бункера

Согласно рис. 3 упаренный щелок, содержащий соли металла переменной валентности и сульфат, подаются в смеситель 5. Из смесителя 5 насосом упаренный щелок с солями поступает в смеситель сульфата и упаренного щелока 4. Затем из смесителя 4 щелок вместе с соединениями меди идет в подогреватель щелока 8, из которого насосом смесь подается в котлоагрегат 1. В котлоагрегате происходит образование плава, содержащего регенерированные соли в виде карбоната и сульфида, а также соединения меди – Cu_2S и CuO . Плав из топки по стальной ленте, охлаждаемой водой, стекает в растворитель 2. Дымовые газы из котлоагрегата поступают в электрофильтр 3, проходят мокрый скруббер 6 с целью утилизации теплоты и улавливания химикатов из дымовых газов. Полученный зеленый щелок из растворителя плава 2 подается насосом в бак для использования. Преимущество применения указанной схемы с использованием солей в качестве катализатора в том, что дымовые газы после экономайзеров пропускают через сухой электрофильтр для улавливания щелочного уноса, а для использования вторичной теплоты газы пропускают через хвостовой скруббер, где их температура падает ниже точки росы, что позволяет улавливать дурно пахнущие серни-

стые соединения. В результате в зеленый щелок поступают Na_2S , Na_2CO_3 , NaOH и соединения меди Cu_2S , CuO , образовавшиеся при регенерации отработанного щелока.

ВЫВОД

Предложены схемы введения и регенерации добавленной соли при щелочной варке древесины в производственных условиях. Установлены реакции, протекающие с медным купоросом и щелоком при его сжигании.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карпунин, И. И. Научно-технические основы ресурсосберегающих экологически состоятельных технологий переработки растительного целлюлозосодержащего сырья: автореф. дис. ... докт. техн. наук. – Минск, 2004. – 42 с.
2. Карпунин, И. И. Влияние солей металлов переменной валентности на щелочную варку растительного сырья и регенерацию щелока / И. И. Карпунин // Весті НАН Беларусі. Серыя хім. навук. – 2001. – № 4. – С. 111–115.
3. Непенин, Ю. Н. Производство сульфатной целлюлозы. Технология целлюлозы / Ю. Н. Непенин. – М: Лесн. пром., 1990. – Т. 2. – 599 с.

Поступила 28.03.2012