





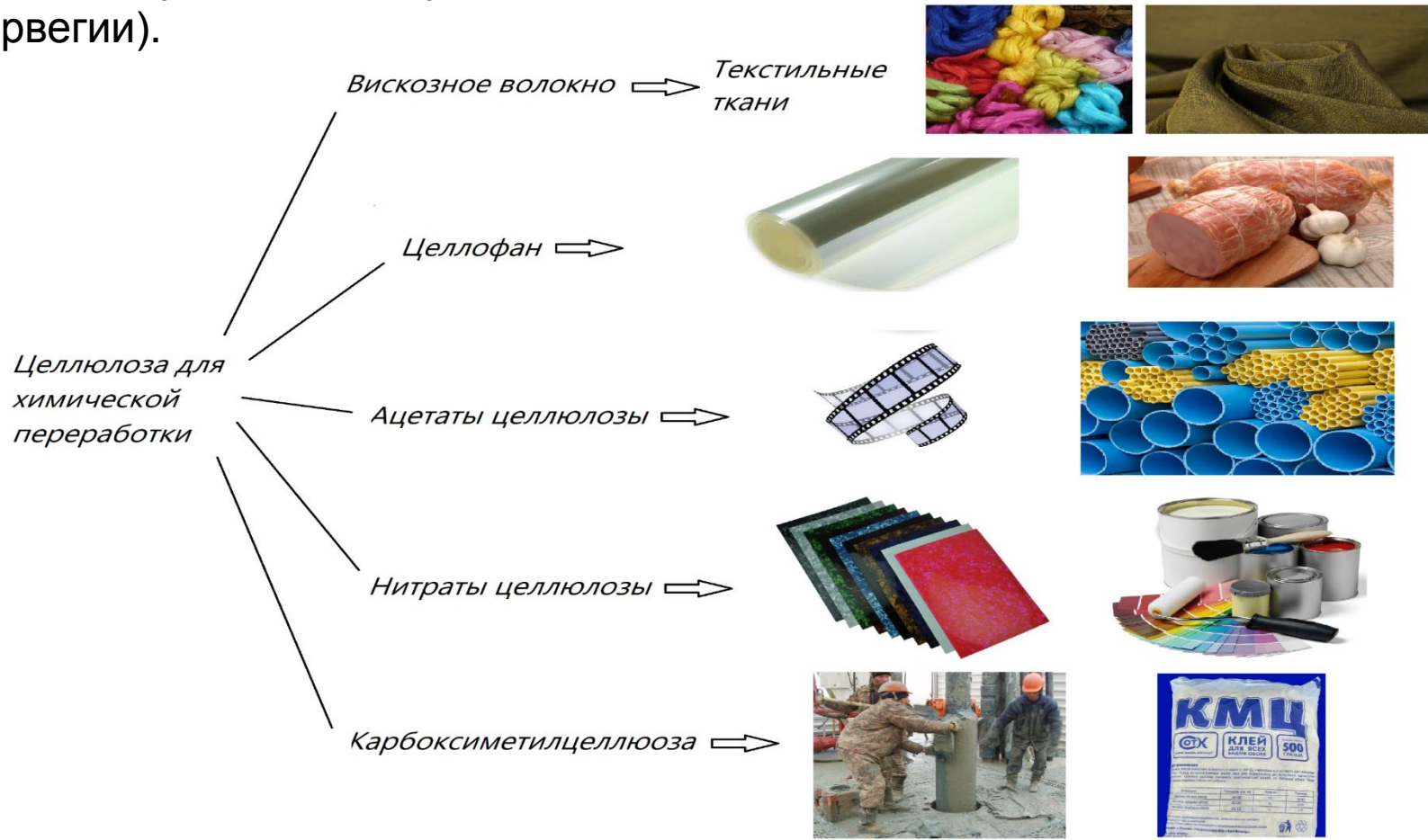
Сравнение технологий производства растворимой целлюлозы

Докладчик: Медведев Василий Викторович

*Исследование проводилось в инновационно-технологическом центре
«Современные технологии переработки биоресурсов севера»*

Актуальность

• В настоящее время в Европейском Союзе работают 18 сульфит-целлюлозных заводов, из них 5 заводов выпускают растворимую целлюлозу для текстильной промышленности (3 завода в Австрии, Испании и Швеции) и специальную целлюлозу для химической переработки (2 завода во Франции и Норвегии).



Цель и задачи исследования

Разработка режима варки хвойной сульфитной и бисульфитной целлюлозы с последующей отбелкой по схеме TCF и сравнение характеристик полученных полуфабрикатов.

Для выполнения цели была поставлены следующие задачи:

1. Провести анализ технологического сырья для производства вискозной целлюлозы;
2. Разработать на основе существующих данных состав варочных растворов для отработки режимов получения Na-сульфитной и Mg-бисульфитной растворимой целлюлозы;
3. Разработать режимы варки Na-сульфитной и Mg-бисульфитной растворимой целлюлозы, провести сравнение избирательности процесса, продолжительности котловарки, производительности варочного котла, выбрать оптимальный режим;
4. Разработать режимы отбелки Na-сульфитной и Mg-бисульфитной растворимой целлюлозы, провести сравнение удельных расходов химикатов и условий процесса.

1 ЭТАП

Цель: разработать режим варки хвойной сульфитной и бисульфитной целлюлозы с числом Каппа 14...16 единиц.

Задачи:

1 – исследовать влияние температуры и продолжительности варки, а также содержания SO_2 и Na_2O в варочном растворе при получении сульфитной целлюлозы

2 – исследовать влияние температуры и продолжительности варки, а также содержания SO_2 и Mg_2O в варочном растворе при получении бисульфитной целлюлозы

3 – оценить характеристики качества полученных небелёных полуфабрикатов по оптимальным режимам варки

ПОДГОТОВКА И АНАЛИЗ ВАРОЧНЫХ ЩЕЛОКОВ ДЛЯ СУЛЬФИТНОЙ И БИСУЛЬФИТНОЙ ВАРКИ

Показатель Na-сульфитной варочной кислоты	Значение
Содержание общего SO_2 , %	6,8
Содержание основания Na_2O , %	1,6
pH	1,5...2,0
Показатель Mg-бисульфитной варочной кислоты	
Содержание общего SO_2 , %	5,2
Содержание основания Mg_2O , % (44,5 г/л)	4,5
pH	4,6

ВРЕМЕННОЙ И ТЕМПЕРАТУРНЫЙ РЕЖИМ СУЛЬФИТНОЙ ВАРКИ ХВОЙНОЙ ДРЕВЕСИНЫ 8

ПОДЪЁМ ДО $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 20 МИН

ПОДЪЁМ ДО $T = 115\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 70 МИН

СТОЯНКА ПРИ $T = 115\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 120 МИН

ПОДЪЁМ ДО $T = 155\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 90 МИН

СТОЯНКА ПРИ $T = 155\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 50...75 МИН

ГМ = 5

Исследование влияния данных условий варки на следующие характеристики целлюлозы и чёрного щёлока:

- число каппа
- выход сортированной целлюлозы
- остаточное содержание SO_2
- содержание редуцирующих веществ
- содержание тиосульфата
- рН щелока после варки

РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОВЕДЕННЫХ ВАРОК

№	Условия варки						Показатели целлюлозы					Показатели щелока				
	Состав кислоты				Температура варки °С	pH кислоты	Продолжительность, мин		Выход, %			Число каппа	pH	РВ, %	остат. SO ₂ , %	S ₂ O ₃ , г/л
	Регенерационная		варочная													
	Весь SO ₂ , %	Конц MgO, %	Весь SO ₂ , %	Конц. MgO, %			варки	стоянки на конечной температуре	общий	Сортированной целлюлозы	непровара					
1	8,06	1,88	5,96	1,44	155	1,51	360	60	44,0	44,0	0,00	14,1	1,47	3,86	0,20	1,50
2	8,18	1,88	6,18	1,44	155	1,50	330	30	51,0	51,0	0,00	46,0	1,38	1,92	0,53	2,55
3	8,19	1,88	6,19	1,44	155	1,50	350	50	50,3	50,3	0,00	30,0	1,35	2,00	0,36	1,48
4	8,26	1,88	6,26	1,44	155	1,50	350	50	50,2	50,2	0,00	28,0	1,35	2,00	0,36	1,48
5	8,10	1,88	6,10	1,44	155	1,46	350	50	50,5	50,5	0,00	28,0	1,34	2,12	0,37	1,45
6	8,23	1,88	6,23	1,44	155	1,48	360	50	43,0	43,0	0,00	23,1	1,40	2,12	0,38	1,33
7	7,99	1,88	5,99	1,44	155	1,51	360	60	42,6	42,6	0,00	18,6	1,41	-	-	-
8	8,10	1,88	6,10	1,44	155	1,46	370	70	38,4	38,4	0,00	12,6	1,39	-	0,08	1,68
9	8,23	1,88	6,23	1,44	155	1,48	375	75	35,5	35,5	0,00	7,8	1,17	-	-	-

ВРЕМЕННОЙ И ТЕМПЕРАТУРНЫЙ РЕЖИМ БИСУЛЬФИТНОЙ ВАРКИ ХВОЙНОЙ ДРЕВЕСИНЫ

ПОДЪЁМ ДО $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 20 МИН

ПОДЪЁМ ДО $T = 115\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 70 МИН

СТОЯНКА ПРИ $T = 115\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 120 МИН

ПОДЪЁМ ДО $T = 155\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 90 МИН

СТОЯНКА ПРИ $T = 155\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 200...210 МИН

ГМ = 5

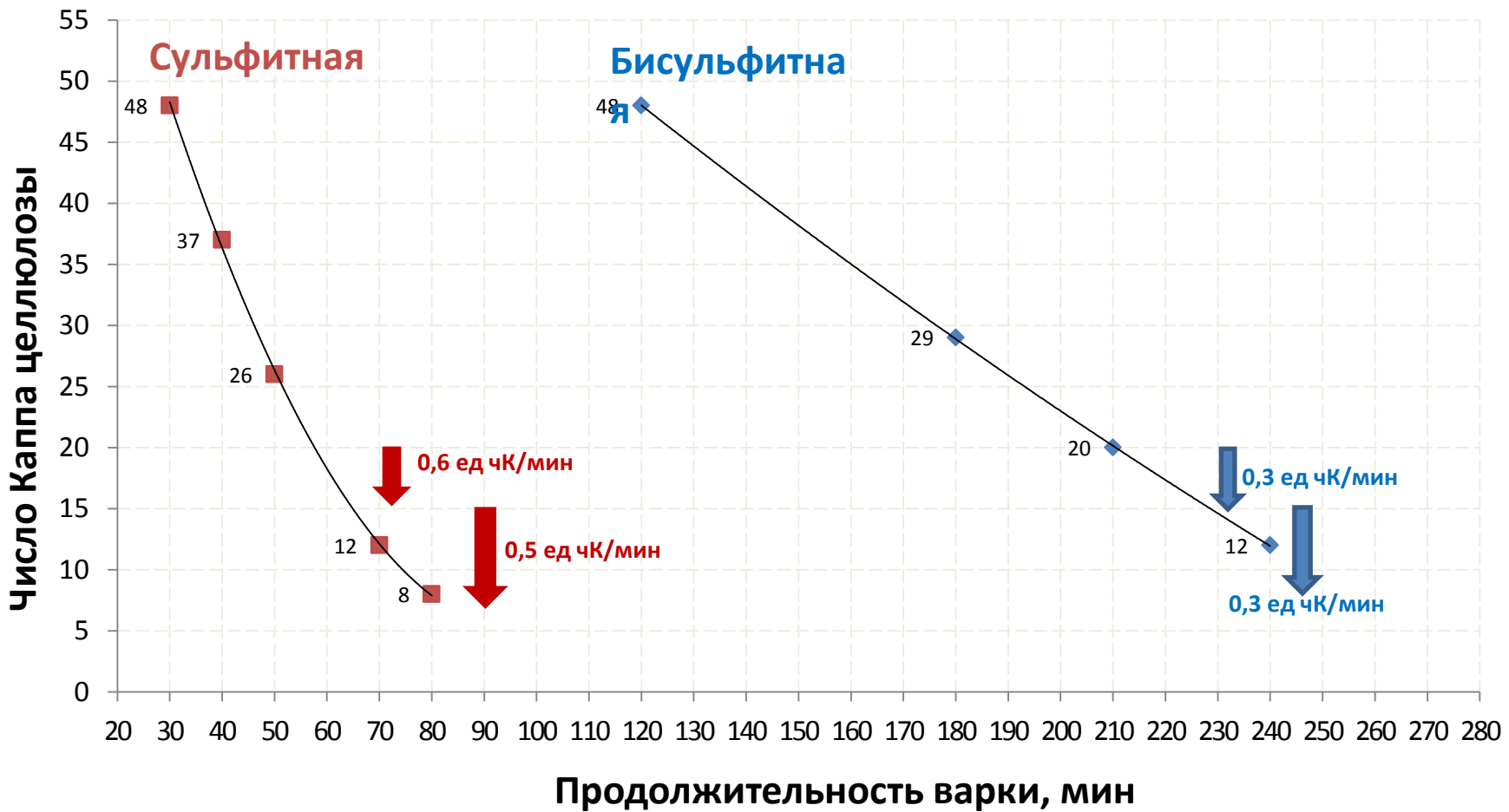
Исследование влияния данных условий варки на следующие характеристики целлюлозы и чёрного щёлока:

- число каппа
- выход сортированной целлюлозы
- остаточное содержание SO_2
- содержание редуцирующих веществ
- содержание тиосульфата
- рН щелока после варки

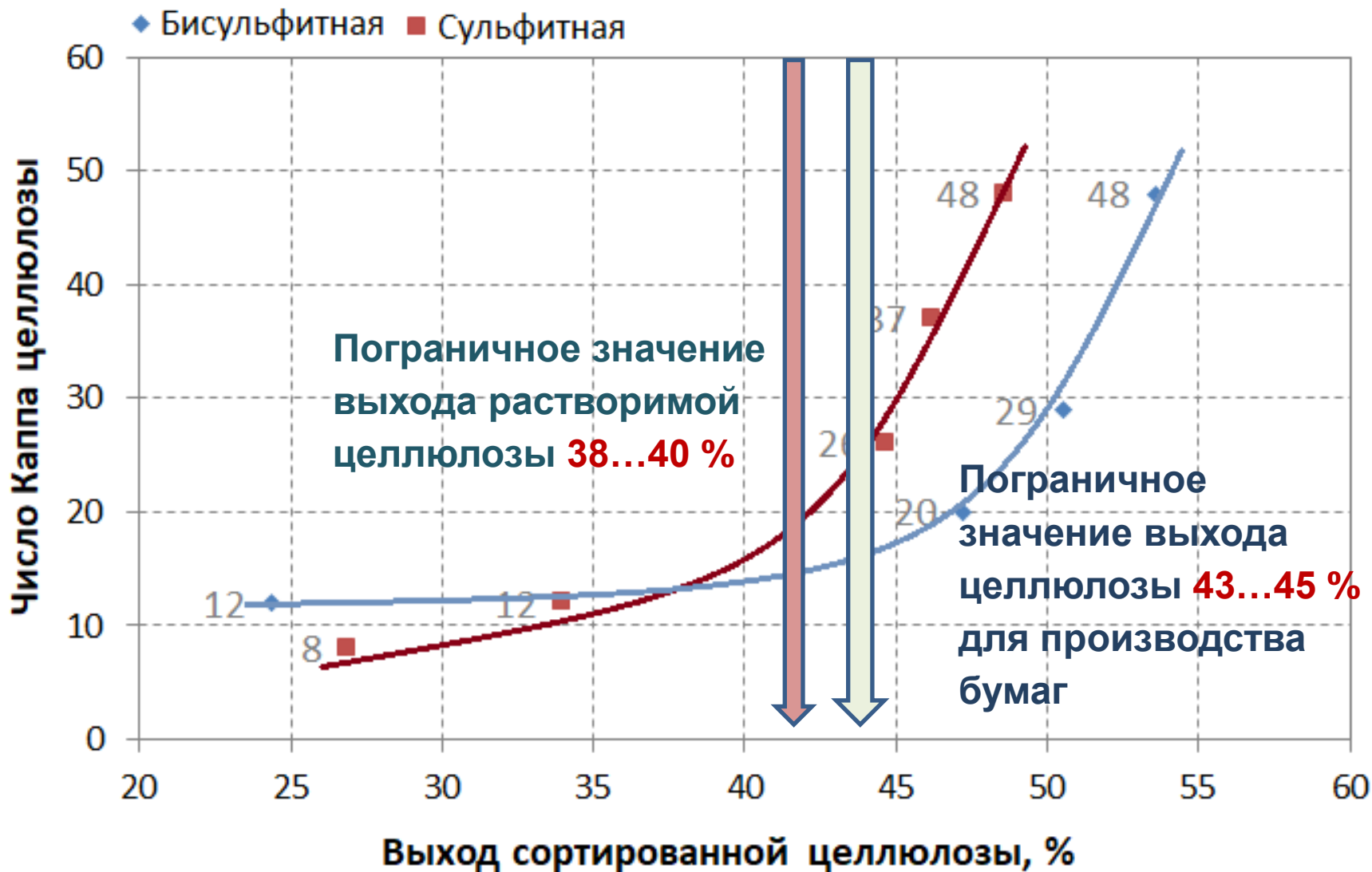
РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОВЕДЕННЫХ ВАРОК

№	Условия варки							Показатели целлюлозы					Показатели щелока			
	Состав кислоты				Температура варки °С	рН кислоты	Продолжительность, мин		Выход, %			Число каппа	рН	РВ, %	остат. SO ₂ , %	S ₂ O ₃ г/л
	Регенерационная		варочная													
	Весь SO ₂ , %	Конц. MgO, %	Весь SO ₂ , %	Конц. MgO, %			варки	стоянки на конечной температуре	общий	Сортированной целлюлозы	непривара					
Варка для вискозной целлюлозы																
1	7,39	2,02	5,32	1,82	158	4,63	495	210	45,6	45,6	-	16,7	2,03	4,19	0,28	3,49
2	7,27	2,00	5,27	1,73	158	4,65	495	210	46,1	46,1	-	15,6	2,03	4,08	0,26	3,54
3	7,07	1,98	5,07	1,67	158	4,60	485	200	48,2	48,2	-	17,8	2,03	4,11	0,24	4,16
4	7,39	2,02	5,32	1,82	158	4,63	495	210	45,6	45,6	-	16,7	2,03	4,09	0,27	4,27

ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ПРОЦЕССА НА ЧИСЛО КАППА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ (ТЕМПЕРАТУРА КОНЕЧНОЙ СТОЯНКИ – 160 °С)



ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ Na-СУЛЬФИТНОЙ И Mg-БИСУЛЬФИТНОЙ ВАРКИ (ТЕМПЕРАТУРА КОНЕЧНОЙ СТОЯНКИ – 160 °С)



ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РЕЖИМАМ ВАРКИ ДЛЯ СУЛЬФИТНОЙ И БИСУЛЬФИТНОЙ РАСТВОРИМОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЕ

- В результате исследования были разработаны оптимальные режимы варки для сульфитной и бисульфитной растворимой целлюлозы
- Режим варки сульфитной целлюлозы по продолжительности короче бисульфитного на 150 минут
- Выход сортированной массы при бисульфитной варке выше, чем при сульфитной

2 ЭТАП

Цель: разработать оптимальные режимы для ступеней отбеливания целлюлозы из сульфитной и бисульфитной целлюлозы по схеме Обл – Трилонирование – ЩП₁ –ЩП₂ с яркостью белёной целлюлозы 90 % и содержанием α -целлюлозы не менее 91 %

Задачи:

- 1 – Разработать временной и температурный режим для всех ступеней отбеливания
- 2 – Определить оптимальный расход щелочи для облагораживания
- 3 – Определить оптимальный расход перекиси водорода на ступени отбеливания

УСЛОВИЯ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ

Степень отбелки	Контрольный параметр	Вид целлюлозы	
		Na-сульфитная	Mg-бисульфитная
Исходная масса	Число Каппа	14,0	15,6
	Вязкость, мл/г	-	-
Облагораживание – 1 степень	Температура обработки, °С	95	95
	Продолжительность, мин	40	40
	Расход O ₂ (по давлению), МПа	-	-
Облагораживание – 2 степень	Температура обработки, °С	105	105
	Продолжительность, мин	60	60
	Расход O ₂ (по давлению), МПа	0,6	0,6
Расход химикатов	Расход NaOH, кг/т	100	100
	Расход H ₂ O ₂ , кг/т	3	3
Результаты	Остаточная щелочность, г/дм ³ //кг/т	1,44/25,92	1,1/9,9
	pH кон	12,9	13,4
	Число Каппа	2,4	5,0
	Вязкость, мл/г	-	-
	Выход, %	78,2	82,7
	Содержание α-целлюлозы, %	91,0	90,0
Эффективность делигнификации, %		82,70	67,61

УСЛОВИЯ ХЕЛАТИРОВАНИЯ

Контрольный параметр	Na-сульфитная	Mg-бисульфитная
Хелатирование		
Число Каппа	1,4	5,0
Вязкость, мг/л	-	-
Температура обработки, °С	90	90
Продолжительность обработки, мин.	60	60
Расход трилона Б, %	0,20	0,20
Расход H₂SO₄	По величине pH	
Число Каппа	-	-
pH нач/pH кон	4,4/4,8	4,6/5,2
Выход на данной ступени, %	98,6	98,4

УСЛОВИЯ ДОБЕЛКИ ЦП₁ И ЦП₂

Контрольный параметр	Na-сульфитная	Mg-бисульфитная
ЦП₁		
Температура обработки, °С	80	80
Продолжительность, мин	240	240
Расход H ₂ O ₂ , кг/т	20	30
Расход NaOH, кг/т	10	10
Число Каппа	-	-
pH, конечный	11,7	11,62
Остаточная H ₂ O ₂ , мг/дм ³ // кг/т	-	-
Вязкость, мл/г	-	-
Белизна, %	88,5	88,25
Альфа целлюлоза, %	92,0	91,0
Выход на данной ступени, %	98,6	98,1
ЦП₂		
Температура обработки, °С	80	80
Продолжительность, мин	180	180
Расход H ₂ O ₂ , кг/т	15	15
Расход NaOH, кг/т	8	8
pH, конечный	11,6	11,64
Остаточная H ₂ O ₂ , мг/дм ³ // кг/т	-	-
Вязкость, мг/л	570	590
Белизна, %	90,5	90,3
Альфа целлюлоза, %	92,0	91,0
Выход на данной ступени, %	99,0	99,0

ПОКАЗАТЕЛИ ФИЛЬТРАТОВ С ОТБЕЛКИ БЕЛЕННОЙ СУЛЬФИТНОЙ И БИСУЛЬФИТНОЙ РАСТВОРИМОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

19

Показатели фильтратов	Степень отбелки		
	КЩО _{обл.}	ЩП ₁	ЩП ₂
рН	12,0...12,5	11,0...11,5	11,0...11,5
Остаточное содержание Н ₂ О ₂ , кг/т	-	10,0...20,0	13,0...15,0
Окисляемость, мг/л			

Степень отбелки	рН	Содержание сухих веществ		Остаточное содержание NaOH,		Остаточное содержание Н ₂ О ₂ ,		ХПК	
		кг/т	г/л	кг/т	г/л	кг/т	г/л	кг/т	мгО ₂ /л
Na-сульфитная целлюлоза									
КЩО _{обл.}	11,3	0,866	0,096	24,34	2,70	-	-	160	17700
ЩП ₁	12,3	0,549	0,061	-	-	5,49	610	23,0	2600
ЩП ₂	11,3	0,529	0,059	-	-	19,71	2190	12,5	1380
Mg-бисульфитная целлюлоза									
КЩО _{обл.}	12,2	2,35	0,261	34,68	3,85	-	-	190	20780
ЩП ₁	12,2	1,81	0,202	-	-	4,68	520	22,5	2450
ЩП ₂	11,4	1,25	0,139	-	-	14,94	1560	12,4	1375

ХАРАКТЕРИСТИКА БЕЛЕННОЙ СУЛЬФИТНОЙ И БИСУЛЬФИТНОЙ РАСТВОРИМОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Наименование показателя	Na-сульфитная	Mg- бисульфитная
Массовая доля α -целлюлозы, %	92,0	91,0
Массовая доля мелкого волокна	5,7	3,2
Массовая доля золы, %	0,10	0,12
Растворимость в 10 %- ном растворе гидроокиси натрия, %,	8,2	9,3
Растворимость в 18 %- ном растворе гидроокиси натрия, %,	5,0	6,0
Массовая доля смол и жиров, %	0,20	0,30
Белизна, %	90,5	90,3
Массовая доля железа, %	-	-
Массовая доля кремния, %	-	-
Массовая доля кальция, %	-	-
Вязкость, мл/г	570	590

ВЫВОДЫ

1. В результате многих опытов по приготовлению сульфитного варочного раствора был выбран оптимальный вариант по содержанию в нем SO_2 (6,8 %) и NaOH (1,6 %). При приготовлении бисульфитного варочного раствора также был выбран состав по SO_2 (5,2 %) и Mg_2O (4,5 %). Эти пропорции были выбраны с учетом времени варки, выхода и числа Каппа целлюлозы.
2. На первом этапе исследования был выбран режим для сульфитной и бисульфитной варки растворимой целлюлозы. При одинаковой температуре режим для бисульфитной варки дольше на 2,5 часа, чем для сульфитной. Также было отмечено, что бисульфитный способ варки больше подходит для выработки целлюлозы для картона, а сульфитный для бумаг и растворимой целлюлозы.

ВЫВОДЫ

3. Основным условием отбелки было проведение ее по технологии TCF с облагораживанием и двумя ступенями добелки. Для этого была разработана следующая схема: Облагораживание – Хелатирование – ЩП₁ – ЩП₂. В этих условиях были достигнуты требуемые показатели растворимой целлюлозы по ГОСТ 5982 – 84 на обоих образцах.
4. Режимы отбелки по продолжительности и температуре идентичны для сульфитной и бисульфитной целлюлозы, но расход пероксида водорода на ступени ЩП₁ для бисульфитной целлюлозы выше на 10 кг/т, чем для сульфитной.
5. Основные характеристики полученной растворимой целлюлозы практически одинаковы между собой. Из этих результатов целесообразно сделать вывод, что производство растворимой целлюлозы сульфитным способом является более экономически выгодным, чем бисульфитным.



Спасибо за внимание!