



ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 676.1.022

*М.Г. Мутовина, Т.А. Бондарева, В.А. Кирсанов,
Н.Е. Самсонов, Б.В. Орехов*

**ВНЕДРЕНИЕ НОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ ВАРКИ
НА СУЛЬФИТЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ЗАВОДАХ РОССИИ
РАСШИРЯЕТ СЫРЬЕВУЮ БАЗУ, ПОВЫШАЕТ ЭФФЕКТИВНОСТЬ
И УЛУЧШАЕТ ЭКОЛОГИЮ ОТРАСЛИ**

Представлены итоги работы по испытанию и внедрению в промышленность модифицированного бисульфитного способа варки целлюлозы, разработанного ЦНИИБ. Обоснованы преимущества применения магниевого основания.

Ключевые слова: целлюлоза, модификация, бисульфитный способ варки, магниевое основание.

Производство сульфитной целлюлозы в России до 1990 г. составляло около 3 млн т. Сульфитная целлюлоза легко белится и размалывается, имеет оптимальное сочетание оптических, печатных, прочностных, впитывающих и других бумагообразующих свойств для печатных и писчих видов бумаги. Для массовых видов бумаги, типа газетной, сульфитная целлюлоза используется в небеленом виде благодаря высокой белизне по сравнению с сульфатной целлюлозой.

Сульфитным способом варки возможно перерабатывать только ель и пихту. Дефицит лесосырьевой базы значителен, особенно, в Европейской части страны, что сдерживает развитие сульфит-целлюлозных предприятий.

В связи с этим сохранение и повышение эффективности сульфитных предприятий является одной из актуальных задач ЦБП.

В ОАО ЦНИИБ в рамках федеральной программы развития лесопромышленного комплекса Российской Федерации разрабатываются модификации варки, в которых устраняются недостатки сульфитного способа, что делает их весьма привлекательными и конкурентоспособными.

Модифицированным бисульфитным способом можно перерабатывать практически все породы древесины, в том числе сосну, лиственницу, и низкокачественное сырье. Делигнификация древесины сульфитными растворами протекает путем сульфонирования и последующего растворения

лигнина. При классической сульфитной варке лимитирующей стадией является сульфонирование, при классической бисульфитной – гидролитические процессы, что делает необходимым повышать температуру до 160...165 °С.

Двухступенчатая варка направлена на ликвидацию этого недостатка путем сульфонирования чистым бисульфитным раствором на 1-й ступени и проведения гидролитических реакций в водном растворе SO₂ при низком рН на 2-й. Такой подход хотя и улучшает результаты варки, но не дает ожидаемого эффекта. Дело в том, что процесс делигнификации строго делить на две стадии нельзя. Фактически обе они протекают почти одновременно. Только очень небольшая часть лигнина сульфонируется без предварительного гидролиза, основное его количество – после гидролитического воздействия.

Исходя из этого нами был разработан режим одноступенчатой варки, при котором ни сульфонирование, ни гидролиз не лимитируют процесс делигнификации. Это достигается путем оптимального подбора основных переменных факторов варки: рН, температуры, давления и содержания SO₂ в бисульфитной форме.

Благодаря этому модифицированная бисульфитная варка по предложенному режиму протекает наиболее избирательно, а получаемая целлюлоза (по сравнению с сульфитной) имеет более высокий выход (на 7 ... 8 % – небеленая, на 3 ... 5 % – белая). Следовательно, сокращается удельная норма расхода древесины на 1 т целлюлозы соответственно на 14 ... 16 и 6 ... 10 %, БПК и ХПК сточных вод – на 17 ... 20 %.

Модифицированным бисульфитным способом можно получать как целлюлозу высокого выхода (58 %), так и белую с числом Каппа 20 ... 25. Как видно из таблицы, белая целлюлоза от модифицированной бисульфитной варки имеет по сравнению с сульфитной целлюлозой более высокие выход, показатели механической прочности и белизну. Осиневая целлюлоза по прочностным свойствам приближается к сульфитной хвойной. Основным преимуществом этой целлюлозы является высокая способность к отбелке по сравнению с сульфитной, бисульфитной и, тем более, сульфатной.

Показатели	Значения показателей белой целлюлозы				
	сульфитной	модифицированной бисульфитной			
		из ели и пихты	из сосны	из осины	
			европейской	Красноярского края	
Выход, %	49	53	52	55	54
Белизна, %	60...62	68	65	69	67
Жесткость, °Б	85	105	95	85	85
Разрывная длина, м	8 300	11 000	9 800	8 500	8 300
Сопротивление:					
излому, ч.д.п.	1 300	2 500	2 500	1 300	1 200
продавливанию, кПа	400	570	520	420	400
раздиранию, мН	380	500	510	350	320

Так, при отбелке модифицированной бисульфитной целлюлозы с числом Каппа 19 по бесхлорной схеме (отбелка кислородом и перекисью водорода) с использованием гидроксида магния в качестве щелочного реагента была достигнута белизна 82,3 % при потерях волокна 6,3 %. Для сравнения сульфатная целлюлоза с числом Каппа 20,5 при таких же условиях отбелки имела белизну 78,3, потери составили 12,9 %.

В производстве модифицированной бисульфитной целлюлозы возможно использовать натриевое, аммониевое или магниевое основание. В зависимости от этого изменяется режим варки и свойства целлюлозы. По возрастанию скорости варки основания располагаются следующим образом: натриевое – магниевое – аммониевое. Самые низкие избирательность делигнификации и белизна отмечены у целлюлозы в небеленом виде при использовании аммониевого основания, но она легко отбеливается. Натриевое и магниевое основания дают целлюлозу одинаковой белизны. Хорошие результаты получены при использовании смеси одновалентного натриевого основания с двухвалентным магниевым. Прочность целлюлозы практически не зависит от вида основания и в основном определяется степенью провара и условиями варки. Необходимо отметить, что режим должен разрабатываться конкретно для каждого предприятия в зависимости от назначения целлюлозы и особенностей сырьевой базы.

В ЦНИИБе исследованы варки всех древесных пород России, имеющих практическое значение, а также все виды оснований и их смеси. Наиболее перспективным признано магниевое. Главные его достоинства – сравнительно невысокая стоимость и возможность организации самой простой и надежной системы регенерации химикатов и тепла из отработанных щелоков.

Кроме того, процесс на магниевом основании может проходить как с регенерацией химикатов и тепла, так и без нее. Более того, в настоящее время переход на новую технологию целесообразно проводить постепенно. Сначала необходимо заменить полностью или частично имеющееся варочное основание на магниевое, что позволит снизить себестоимость целлюлозы, а сэкономленные средства направить на внедрение системы регенерации химикатов и тепла из отработанных щелоков. Это сделает целлюлозный завод практически экологически безопасным. Только за счет экономии при переходе на магниевое основание систему регенерации можно внедрить за 4-5 лет.

В качестве магниезиального сырья в сульфитцеллюлозном производстве можно использовать различные химикаты. Наиболее распространен каустический магнезит, крупнейшим поставщиком которого является ОАО «Комбинат “Магнезит”» (г. Сатка Челябинской области). Для сульфитцеллюлозных предприятий предназначен наиболее тонкодисперсный пылевидный унос, образующийся при обжиге природного магнезита для производства огнеупоров (ГОСТ 1216–87) марок ПМКМк-75 и ПМКМк-80. Содержание MgO в них соответственно не менее 75 и 80 %.

На этом сырье работают ОАО «Красноярский ЦБК», АО «Светлогорский ЦКК» и Камский ЦБК.

В последние годы содержание MgO в поставляемых порошках несколько повысилось и, как правило, не опускается ниже 80 %. В 90-х годах начались работы по организации производства каустического магнезита на базе месторождений Красноярского края и Иркутской области. Зарубежные предприятия используют более качественный каустический магнезит, содержащий 85 ... 92 % MgO.

Одним из недостатков каустического магнезита является наличие шлама в готовом варочном растворе. Содержание его составляет обычно 1 ... 2 кг/м³. Таким образом от 5 до 8 % каустического магнезита переходит в шлам. ОАО ЦНИИБ с соисполнителями разработал способ получения магнезиального вяжущего с использованием шлама варочных растворов и каустического магнезита, а также различных строительных изделий из него. Способ защищен патентом России.

Другим источником магнезиального сырья для сульфитцеллюлозного производства является брусит – природный минерал, содержащий в основном гидроксид магния. Большие залежи его расположены в Хабаровском и Приморском краях. В настоящее время разрабатывается только Кульдурское месторождение. В соответствии с ТУ 14-203-92–90, специально разработанным для целлюлозно-бумажной промышленности, массовая доля MgO в брусите должна быть не менее 60 %, что в пересчете на гидроксид магния составляет 87 %. Кроме того, выделяется брусит марки БРК-3 с содержанием MgO не менее 62 % (в пересчете на основное вещество 90 %).

Для получения варочных растворов брусит используют без дополнительной подготовки. Брусит может храниться длительное время, не боится влаги. Он хорошо взаимодействует с SO₂, а варочные растворы практически не содержат шлама, так как процесс их получения происходит в тонкой пленке одновременно с осветлением.

Нами запатентованы два способа получения бисульфитного раствора с использованием брусита. Углегорский ЦБЗ, который ранее использовал соду и известняк, переведен на брусит, проведены опытно-промышленные выработки бисульфитной целлюлозы. Позднее брусит стали использовать на Поронайском ЦБК.

На ряде зарубежных предприятий применяют оксид или гидроксид магния, получаемые из бишофита, хлормагниевых рассолов и озерных рап, отходов опреснения морской воды. В России в заметных количествах эти продукты не используют в сульфитцеллюлозном производстве, хотя они представляют из себя потенциальный источник магнезиального сырья.

Еще одним источником магнезиального сырья служат сульфаты магния в виде кизерита (одноводная соль) и эпсолита (семиводная соль). Это сырье можно использовать только при наличии системы регенерации. Следует отметить, что сульфат магния несет в себе два химиката, необходимых для получения варочных растворов: MgO и SO₂. Эти химикаты образу-

ются при разложении сульфита магния в магнийрегенерационных котлоагрегатах (МПК).

Мировой и отечественный опыт показывает, что наиболее простой и надежной является регенерация щелоков на магниевом основании, поскольку продукты сжигания содержат химикаты в форме, пригодной для приготовления варочных растворов практически без дополнительных превращений. Этот процесс решает проблему реализации отработанных щелоков, остро стоящую в России, позволяет в 3–5 раз снизить расход химикатов, практически полностью обеспечить теплом выпарную станцию и целлюлозное производство и не сопровождается образованием дурнопахнущих веществ.

В дымовых газах МПК после системы абсорбции нет твердых частиц, а содержание SO_2 обычно не превышает 0,005 ... 0,010 %, что в 5–10 раз меньше, чем при сжигании угля и мазута. Сжигание щелоков происходит при более низких температурах, чем при использовании традиционного топлива, а дымовой газ проходит 3–4 ступени мокрой очистки, что позволяет снизить образование и выбросы оксидов азота. Таким образом, получение тепловой энергии от сжигания щелоков наиболее безопасно.

Наличие системы регенерации практически полностью решает проблему загрязнения как водного, так и воздушного бассейнов сульфитных предприятий. Помимо утилизации варочных щелоков в объеме, который обеспечивает отбор щелока на предприятии, в МПК могут быть направлены на утилизацию и обезвреживание газовые выбросы от большинства источников, а также жидкие органические фракции, образующиеся при очистке варочных растворов от цимола и грязных конденсатов варки и выпарки. При этом вредные летучие органические соединения (метанол, терпеновые, фурфурол и др.) сгорают в МПК с образованием воды и CO_2 , а SO_2 газовых выбросов утилизируется вместе с SO_2 , образующимся при сжигании щелока. Регенерационная установка позволит утилизировать отработанные щелока от кислородно-щелочной отбелки.

Наличие системы регенерации делает обоснованной нейтрализацию щелоков перед их упариванием, что позволяет на 80 ... 95 % снизить загрязненность кислых конденсатов SO_2 и летучими кислотами. Следует отметить, что в этом случае затраченный на нейтрализацию MgO регенерируется при последующем сжигании щелоков в МПК.

В России систему регенерации имеет ОАО «Красноярский ЦБК», в Республике Беларусь – АО «Светлогорский ЦКК». ОАО ЦНИИБ принимал активное участие в предпроектных разработках, проектировании этих систем, а также их совершенствовании. Подобная работа проводится на ООО «Неманский ЦБК».

На лучших зарубежных предприятиях степень регенерации химикатов достигает 85 ... 87 %. На АО «Светлогорский ЦКК» она составляет 72 ... 75 %, а на ОАО «Красноярский ЦБК» по ряду причин (главным образом из-за низкой степени отбора щелока) значительно меньше.

В России выпускается отечественное энерготехнологическое оборудование для систем регенерации. Сравнительно недорогие МРК производит АО «Белгородский завод энергетического машиностроения». Котлоагрегат МРК-210 недавно установлен и успешно работает на АО «Светлогорский ЦКК». Подобный котел заказан для ООО «Неманский ЦБК».

В связи с тем, что модифицированная бисульфитная целлюлоза легко отбеливается, нами проведены исследования по ее отбелке без применения хлора и хлоропродуктов. В качестве щелочного реагента использован оксид магния, т.е. на варку и отбелку было взято одно и то же основание. Это дает возможность утилизировать отработанные растворы от отбелки, что обычно представляет большие трудности. По предлагаемой нами технологии отбельные отработанные растворы концентрируются на мембранной установке до оптимальной концентрации, затем соединяются с отработанным варочным щелоком и идут на регенерацию.

Таким образом, нами разработана технология производства беленой целлюлозы модифицированным бисульфитным способом с регенерацией химикатов и тепла и бесхлорной отбелкой, приближающаяся к экологически чистому процессу с высокими экономическими показателями.

Ее преимущества по сравнению с сульфатной – повышенные выход целлюлозы, белизна в небеленом виде и способность к отбелке, хорошие печатные свойства. Кроме того, отсутствуют выбросы дурнопахнущих веществ в атмосферу и сброс в водоемы сульфид- и меркаптидсодержащих сточных вод.

Преимущества разработанной технологии по сравнению с сульфитным способом – возможность успешной переработки практически всех пород древесины, повышенные выход, белизна и прочность, низкие расходы серы и основания, уменьшение загрязнения окружающей среды, получение дополнительной тепловой энергии на самообеспечение производства.

На основании результатов исследовательских варок в широком диапазоне рН сульфитных варочных растворов (рН 2,0 ... 4,5) с изменением максимальной температуры (от 150 до 165 °С) и продолжительности варки (от 1,5 до 3,5 ч) нами разрабатываются технологические режимы варок хвойной и лиственной целлюлозы различного назначения.

В разное время опытно-промышленные выработки проводились на Красноярском, Кондопожском, Балахнинском, Ляскельском, Сясьском, Камском, Калининградском, Выборгском ЦБК и Углегорском ЦБЗ, в последние полтора года – на Камском ЦБК, СП АО «Цепрусс», Туринском и Вишерском ЦБК. Опробована технология модифицированной бисульфитной варки при получении целлюлозы, используемой в небеленом виде в производстве печатных видов бумаги, белимой целлюлозы, а также целлюлозы для химпереработки. Режимы варки разработаны с учетом производственных условий комбинатов, сырьевой базы и назначения целлюлозы.

Результаты опытно-промышленных выработок подтверждают наши исследования. Повышаются выход целлюлозы из древесины на 3 ... 7 %, прочность на 15 ... 20 %, белизна на 4 ... 6 % (абс.), снижаются в 1,5-2 раза

содержание непровара и сорность. Этим методом можно успешно перерабатывать древесину ели, пихты, сосны, лиственницы и осины, а также низкокачественную древесину (сухостойную и поврежденную гнилью). Однако показатели полученной целлюлозы ухудшаются, хотя и в этом случае они значительно лучше, чем при сульфитной варке.

Технологии бисульфитной варки и ее модификаций были внедрены в разное время на Красноярском, Балахнинском, Ляскельском, Кондопожском, Камском, Соликамском ЦБК и СП АО «Цепрусс».

Переход Камского ЦБК с натрий-бисульфитной варки на модифицированную бисульфитную магниевую-натриевую в 1995 г. дал экономический эффект, который составил 16 млрд руб.

На АО «Соликамскбумпром» после перехода с двухступенчатой варки на бисульфитную получена целлюлоза повышенной прочности, особенно по сопротивлению раздиранию. Отмечена также высокая технологичность бисульфитной варки.

Внедрение предложенного способа на СП АО «Цепрусс» позволило этому предприятию перерабатывать еловую древесину невысокого качества, а также значительное количество сосновой (до 30 %).

Перевод перечисленных предприятий на модифицированную бисульфитную варку способствовал значительному улучшению экологии предприятий: уменьшены в 1,5 раза выбросы SO_2 в атмосферу, БПК сточных вод снижено на 20 %, заметно улучшены условия труда в кислотном и варочном цехах.

В настоящее время интерес к этой технологии проявляют Туринский ЦБЗ, ОАО «Вишерабумпром» и Неманский ЦБК. На Туринском и Вишерском комбинатах успешно проведены опытно-промышленные варки. Почти все предприятия в перспективе имеют намерение перейти на магниевое основание.

Таким образом, представляется перспективным перевод сульфитных предприятий отрасли на модифицированную бисульфитную варку с использованием магниевое основания. Этот способ подходит для производства целлюлозы различного назначения – от небеленой до белимой, вплоть до целлюлозы для химпереработки. Главные его преимущества перед традиционным сульфитным:

перерабатывается древесина практически всех пород и низкокачественное сырье;

снижается себестоимость целлюлозы за счет повышения выхода из древесины на 3 ... 7 % в зависимости от назначения (экономия древесного сырья составляет $(0,5 \pm 0,2)$ пл.м³/т целлюлозы), дешевизны магниезального сырья и меньшего его расхода по сравнению с дорогостоящей кальцинированной содой;

улучшается качество целлюлозы (прочность повышается на 15 ... 20 %, белизна – на 4 ... 6 % (абс.), снижаются в 1,5-2 раза сорность и непровар).

Внедрение предлагаемой технологии возможно осуществлять поэтапно:

1-й этап – переход на модифицированную варку без капитальных вложений;

2-й этап – переход на магниевое основание с постепенным увеличением его доли;

3-й этап – внедрение экологически безопасной магнийдисульфитной варки с регенерацией химикатов и тепла; на этом этапе необходимы капитальные вложения.

При этом появляются дополнительные преимущества: уменьшается расход химикатов в 4 раза и транспортно-заготовительные затраты за счет снижения объема перевозимых химикатов; за счет сжигания растворенной органики появляется дополнительная тепловая энергия в количестве, покрывающем собственные нужды предприятия на 85 ... 90 %; снижается плата за сброс вредных веществ; решаются экологические проблемы предприятия; выбросы летучих органических веществ уменьшаются в 3-4 раза, сброс щелочесодержащих сточных вод на очистные сооружения – более чем в 4-5 раз.

Нами выполнено технико-экономическое обоснование перевода сульфитных предприятий на новую технологию применительно к Камскому ЦБК, АО «Соликамскбумпром» и СП АО «Цепрусс». Экономический эффект от внедрения новой технологии на предприятиях за первые 5 лет составит 381 млн руб.

ОАО ЦНИИБ

Поступила 19.03.01

*M.G. Mutovina, T.A. Bondareva, V.A. Kirsanov,
N.E. Samsonov, B.V. Orekhov*

Implementation of New Cooking Technology at Sulfite-pulp Mills of Russia Extends Raw-material Base, Increases Efficiency and Improves Branch Ecology

The results of work on testing and implementation into industry of modified bisulfite method of pulp cooking developed by Central Scientific Research Institute of Paper are presented.

