



УДК 676.054.2

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПРОМЫВКИ СУЛЬФИТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ**© *М.И. Кравченко, канд. техн. наук, доц.*

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова, Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, Россия, 194021; e-mail: tak-mashovaolga@mail.ru

В статье приведен анализ нестабильности процессов отбора отработанных сульфитных щелоков после варки на стадии промывки целлюлозы в варочных котлах периодического действия объемом  $320 \text{ м}^3$ . Изучена кинетика промывки сульфитной целлюлозы методом вытеснения в варочных котлах. Показана теоретическая возможность определения констант промывки целлюлозы при высокой температуре и давлении. Для стабилизации и повышения эффективности высокотемпературной промывки целлюлозы необходимо использовать гидрораспределители для промывной жидкости, повышенную температуру вытесняющей жидкости и избыточное давление в котле, превышающее давление при конечной сдвиге при варке целлюлозы. На основании кинетики промывки сульфитной целлюлозы сделан вывод о двух периодах промывки: первый протекает во внешнедиффузионной области, второй – во внутридиффузионной области. Для повышения эффективности высокотемпературной промывки целлюлозы в варочных промышленных котлах объемом  $320 \text{ м}^3$  предложено устанавливать гидрораспределители для промывной жидкости, осуществлять медленную регулируемую закачку промывной жидкости в котел с повышенной температурой. При производстве сульфитной целлюлозы средней жесткости гидравлическое давление в варочном котле необходимо поддерживать в пределах  $(4,5 \dots 6,0) \cdot 10^5 \text{ Па}$  во время отбора крепкого щелока из котла. Для мягких сульфитных целлюлоз гидравлическое давление в котле снижают до  $(2,5 \dots 3,0) \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Изучение кинетики промывки проведено в варочных котлах, оборудованных гидрораспределителями с регулируемой закачкой промывной жидкости и гидравлическом давлении не более  $3,0 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Щелок в варочных котлах отбирали при повышенной температуре и гидравлическом давлении, что позволило значительно повысить эффективность промывки. Так, концентрация сухих веществ, идущих на выпарку, повысилась на  $1 \dots 3 \%$ , что позволило снизить энергозатраты на  $0,13 \text{ Гкал}$  при выработке жидких лигносульфонатов, в два раза уменьшились выбросы диоксида серы в атмосферу, значительно улучшились промстоки от варочно-промывочного цеха по биохимическому и химическому потреблению кислорода.

*Ключевые слова:* процесс промывки целлюлозы, варочный котел, гидрораспределители для промывной жидкости, отработанный щелок, гидравлическое давление, процесс фильтрации, константы промывки, внешняя и внутренняя диффузия, лигносульфонаты, промстоки, энергозатраты, отбелка целлюлозы, жесткость целлюлозы.

Сульфит-целлюлозные предприятия в настоящее время испытывают большие трудности при решении экологических проблем, связанных с избыточным расходом химикатов, тепла и свежей воды на 1 т вырабатываемой продукции. Из-за отсутствия достаточных инвестиционных средств предприятия вынуждены совершенствовать и улучшать технологическое обеспечение процессов варки и промывки целлюлозы на существующем оборудовании. Для периодических процессов варки и промывки целлюлозы таким оборудованием являются варочные биметаллические котлы, изготавливаемые отечественными машиностроителями. При производстве сульфитной целлюлозы, как правило, первая ступень промывки целлюлозы осуществляется в варочных котлах методом вытеснения отработанного щелока более слабым.

На одном из сульфитных предприятий проведен анализ системы промывки целлюлозы в варочных котлах и сцежах.

На рис. 1 и 2 показана динамика изменения химического потребления кислорода (ХПК) стоков, взвешенных веществ и количества отбираемого отработанного щелока на регенерацию в течение 15 сут работы варочно-промывного цеха при 10 котловарках в сутки.

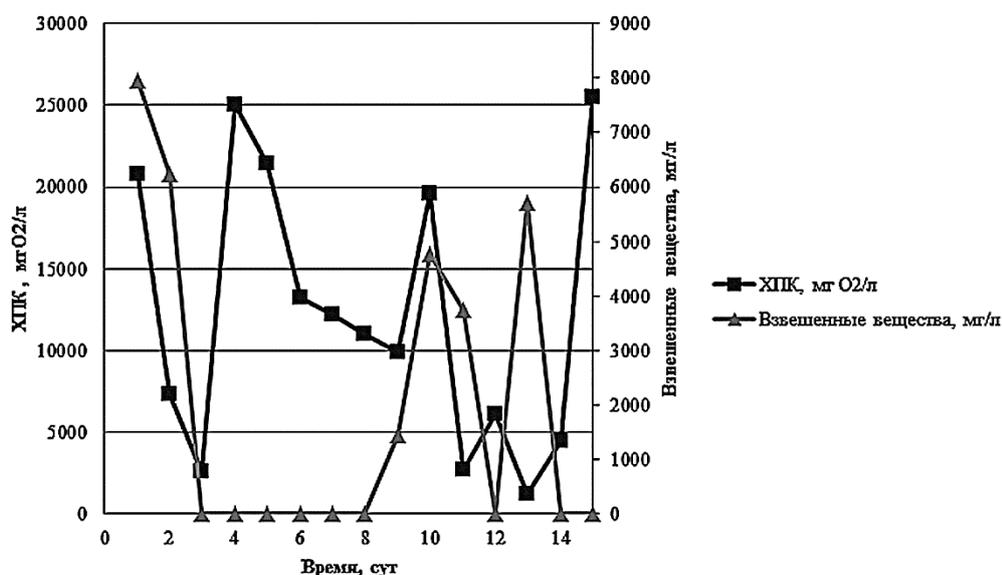


Рис. 1. Динамика изменения ХПК и содержание взвешенных веществ в стоках варочно-промывочного цеха в течение 15 сут при 10 котловарках в сутки

В щелоке, отбираемом из варочного котла, определены концентрация редуцирующих веществ (РВ), плотность и объем щелока, остаточное содержание диоксида серы. Результаты исследований сведены в таблицу.

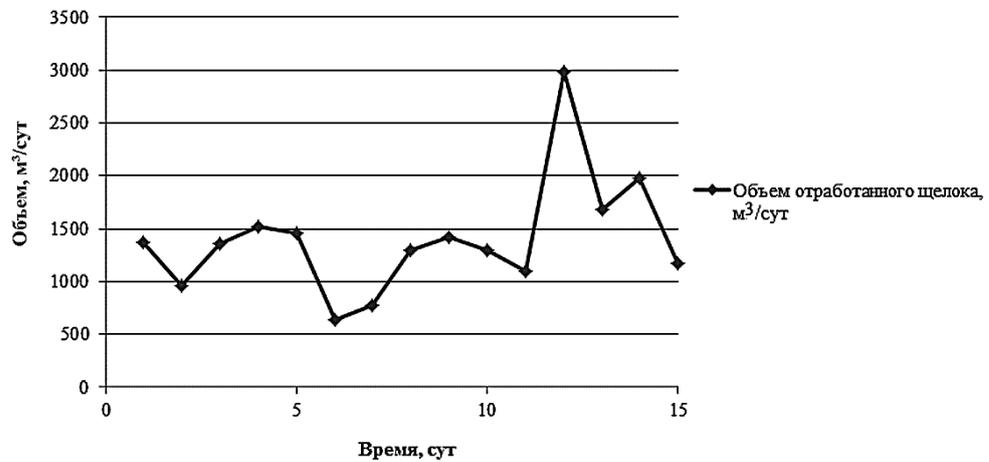


Рис. 2. Объем отбираемого щелока на регенерацию из варочных котлов в течение 15 сут при 10 котловарках в сутки

#### Характеристика щелока и сточных вод, образующихся в варочно-промывном цехе

Время, сут	Общий сток		Содержание общего SO <sub>2</sub> в щелоке, %	Плотность щелока, г/см <sup>3</sup>	Редуцирующие вещества, %	Окисляемость промытой целлюлозы, мг O <sub>2</sub> /л	Объем отработанного щелока, м <sup>3</sup> /сут
	Взвешенные вещества, мг/л	ХПК, мг O <sub>2</sub> /л					
1	7 960	20 800	0,066	1,039	1,79	182	1370
2	6 250	7 300	0,050	1,033	1,58	186	965
3	–	2 600	0,062	1,035	1,62	189	1354
4	–	25 000	0,045	1,036	1,93	171	1517
5	–	21 400	0,064	1,037	1,68	176	1463
6	–	13 200	0,112	1,037	1,31	162	643
7	–	12 200	0,061	1,038	1,37	161	775
8	–	11 000	0,048	1,043	0,94	146	1301
9	1 450	9 900	0,061	1,042	1,80	188	1423
10	4 760	19 600	0,035	1,036	1,59	166	1300
11	3 760	2 700	0,054	1,038	1,82	200	1101
12	–	6 150	0,048	1,028	1,20	168	2989
13	5 700	1 200	0,038	1,036	1,91	182	1677
14	–	4 500	0,042	1,031	1,55	182	1980
15	–	25 500	0,035	1,042	2,05	189	1178

Из приведенных в таблице данных видно, что объем отбираемого крепкого щелока, который направляется на дальнейшую переработку, при одинаковой производительности по варке значительно колеблется (от 600 до 1800 м<sup>3</sup>/сут).

Возникает вопрос, почему наблюдается такая неравномерность по объему отобранного из варочных котлов щелока и объему стоков от промывки целлюлозы в варочных котлах и сцехах.

Можно выделить несколько основных причин неравномерного отбора крепких щелоков при вытеснительной промывке в варочных котлах.

Процесс вытеснения отработанного щелока из варочного котла после варки и конечной газовой сдувки можно рассматривать как процесс фильтрации промывной жидкости через достаточно высокий слой целлюлозной суспензии [1]. При этом подачу промывной жидкости осуществляют насосами в нижнюю или верхнюю горловину варочного котла. Как правило, гидронадавливание при этом не осуществляют. Поэтому движущая сила процесса фильтрации  $\Delta p$  значительно меньше, чем осмотическое давление внутри клеточной структуры целлюлозы после варки древесной щепы. В результате более 50 % отработанного щелока при таком вытеснении остается внутри волокнистой структуры целлюлозы. На практике для вытеснения отработанного щелока используют гидрораспределители – гидромониторы, устанавливаемые в нижней горловине варочных котлов [2], при этом до процесса гидронадавливания осуществляется регулируемая закачка промывной жидкости [3].

При нерегулируемой закачке холодной промывной жидкости на вытеснение в варочные котлы наблюдается снижение концентрации отработанного щелока и его температуры уже на 10...15-й минуте от начала подачи промывной жидкости в котел. Это обстоятельство для варщика-оператора служит сигналом для прекращения отбора крепкого щелока, т. е. его объем уменьшается.

Другой причиной сокращения объема отбираемого щелока является подпрессовка осадка на фильтрующей поверхности отборочных сит, установленных внутри варочного котла, из-за несоблюдения оптимального режима фильтрования при выработке целлюлозы различной жесткости.

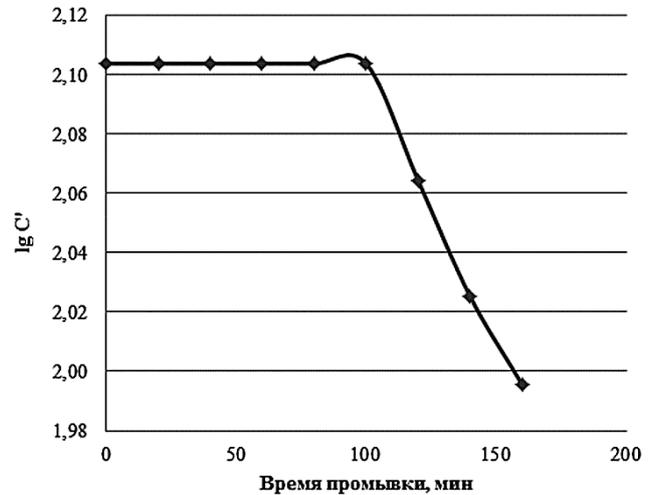
Неравномерность процесса отбора отработанных щелоков после варки отрицательно влияет на технико-экономические показатели работы предприятия и на экологическую безопасность окружающей среды.

Высокотемпературная диффузионная промывка в периодических варочных котлах под избыточным давлением является, на наш взгляд, технологией будущего и требует разностороннего изучения и освоения в промышленности. Например, с помощью высокотемпературной диффузионной промывки в котлах можно регулировать жесткость и белизну целлюлозы после варки и переходить на короткие схемы отбеливания целлюлозы с использованием экологически безопасных отбельных реагентов, таких как перекись водорода и др.

Механизм высокотемпературной промывки целлюлозы под избыточным давлением в варочных котлах до настоящего времени был недостаточно изучен.

Нашими исследованиями, проведенными в промышленных условиях, установлено, что использование гидрораспределителей для промывной жидкости в нижней горловине варочного котла и создание определенного давления при вытеснении щелока обеспечивает полноту отбора крепкого щелока после варки, время отбора щелока составляет от 1,0 до 1,5 ч.

Рис. 3. График процесса промывки сульфитной целлюлозы в котлах объемом 320 м<sup>3</sup>



На рис. 3 представлено графическое изображение процесса промывки сульфитной целлюлозы в котлах объемом 320 м<sup>3</sup> после установки в них гидрораспределителей, что можно использовать для интерпретации этого процесса и нахождения констант промывки. На линии отбора крепкого щелока были взяты пробы вытесненного щелока и проанализированы на содержание сухих веществ, в то же время зафиксированы расход отбираемого щелока, расход промывной воды, температура и давление в варочном котле. Вытеснение отработанного щелока осуществлено в рамках существующего технологического регламента, при этом температура отработанного щелока изменялась от 120 до 90 °С при начальной температуре вытесняющей жидкости не более 20 °С.

Исходя из предположения, что в любой момент времени концентрация растворенных веществ в промывной жидкости пропорциональна концентрации этого вещества в осадке (т. е. в целлюлозе), можно установить зависимость величины  $n'$  (рис. 3), равной тангенсу угла наклона логарифма концентрации отбираемого щелока [3]. Коэффициент промывки в этом случае можно определить по следующей формуле:

$$K'_n = \frac{n' h_{oc}}{W_n}, \quad (1)$$

где  $K'_n$  – константа промывки, зависящая от свойств осадка, фильтрата, промывной жидкости, высоты осадка и скорости промывной жидкости;

$h_{oc}$  – высота осадка, образующегося на фильтрующей поверхности варочного котла, м;

$W_n$  – скорость движения вытесняющей (промывной) жидкости, м/с.

Как видно из рис. 3, процесс промывки целлюлозы в варочных котлах протекает в две стадии (в два периода). На первой стадии продолжительностью  $\tau'_n$  концентрация растворенного вещества в промывной жидкости постоянна и равна концентрации этого вещества в фильтрате ( $C_0$ ). Температура

отбираемого щелока в этом периоде промывки тоже постоянна и примерно равна конечной температуре варки. Средний расход промывной жидкости составляет не более 2,2 м<sup>3</sup>/мин. На второй стадии концентрация растворенного вещества в отбираемом щелоке непрерывно и закономерно уменьшается, также закономерно снижается и температура отбираемого щелока. Если отложить на оси ординат (рис. 3) температуру отбираемого щелока, то температурный график совпадет с концентрационным и покажет два периода процесса промывки целлюлозы. Подобная зависимость характерна для всех вырабатываемых видов целлюлозы, независимо от способа их производства.

Процесс вытеснительной высокотемпературной промывки целлюлозосодержащих материалов подобен процессу сушки материалов – капиллярно-пористых коллоидных тел. При промывке и сушке происходят тепломассообменные процессы, для описания которых используется сложная система дифференциальных уравнений тепломассообмена и уравнений движения.

Процесс промывки целлюлозного материала протекает в две стадии (два периода). Так как первый период сушки относят к внешнедиффузионным процессам, то по аналогии с ним первый период промывки целлюлозосодержащего материала также можно назвать внешнедиффузионным процессом, второй – внутридиффузионным, когда процесс извлечения растворимых веществ затрудняется из-за снижения температуры промывки, увеличения внутридиффузионного сопротивления массопереносу и некоторых фазовых переходов растворенных веществ. Уравнение для второго периода промывки:

$$n' = \frac{\lg C_0 - \lg C_k}{\tau_{\Pi} - \tau'_{\Pi}}, \quad (2)$$

где  $\lg C_0$  – логарифм начальной концентрации сухих веществ ( $C_0$ , г/л) в первом периоде;

$\lg C_k$  – логарифм конечной концентрации сухих веществ ( $C_k$ , г/л) во втором периоде;

$\tau'_{\Pi}$  – время промывки в первом периоде, мин;

$\tau_{\Pi}$  – общее время промывки, мин.

При промывке целлюлозы в варочных котлах константа промывки  $K'_{\Pi}$  зависит от скорости промывной жидкости, высоты и структуры осадка.

Из уравнения (1) видно, что чем меньше скорость закачки промывной жидкости на вытеснение, тем меньше константа промывки целлюлозы.

Первый период промывки лишь условно был назван внешнедиффузионным процессом по аналогии с сушкой. На самом деле при повышенном гидравлическом давлении в котле и температуре более 100 °С продолжительность этого периода может быть значительно увеличена за счет внутридиффузионного массопереноса растворенных веществ, второй период за счет этого будет значительно сокращен. На практике вторую ступень промывки целлюлозы в варочных котлах не осуществляют. Целлюлозную суспензию после первой ступени промывки в котле выгружают в вымывные резервуары, а ее домывку осуществляют на различном промывном оборудовании.

Увеличение продолжительности первого периода промывки целлюлозы в варочных котлах способствует повышению эффективности отбора крепкого

отработанного щелока и улучшает экологическую безопасность существующих производств и их технико-экологические показатели. Высокотемпературная диффузионная промывка в варочных котлах при производстве любых видов целлюлозы способна значительно сократить смоляные затруднения, улучшить качество получаемой целлюлозы, уменьшить расходы промывной воды, электроэнергии, пара и отбельных химикатов на 1 т вырабатываемой продукции.

#### *Выводы*

1. Анализ процесса промывки в варочных котлах при производстве сульфитной целлюлозы показал нестабильность процесса отбора крепкого щелока в варочных котлах.
2. Для стабилизации процесса отбора крепкого щелока в варочных котлах необходимо установить гидрораспределители для промывной жидкости.
3. Высокотемпературную промывку целлюлозы в варочных котлах необходимо проводить под избыточным гидравлическим давлением.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жужиков В.А. Фильтрация. Теория и практика разделения суспензий. М.: Химия, 1980. 400 с.
2. Кравченко М.И., Киприанов А.И. Механизм процесса промывки сульфатной целлюлозы в слое//Целлюлоза. Бумага. Картон. № 9-10. С. 36–37.
3. Кравченко М.И. Совершенствование процесса промывки целлюлозы в промышленных условиях//Материалы междунар. науч.-практ. конф. «Лучшее в технологии, оборудовании и экологии при производстве целлюлозы и других волокнистых полуфабрикатов». СПб.: НТО Бумдревпром, 2010.

Поступила 19.01.15

UDC 676.054.2

#### **Study of Sulfite Pulp Washing Process under Industrial Conditions**

*M.I. Kravchenko, Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor*  
Saint Petersburg State Forest Technical University under name of S.M. Kirov, Institutskiy per., 5, Saint Petersburg, 194021, Russian Federation; e-mail: takmashovaolga@mail.ru

Instability of spent sulfite liquor extraction processes after the cooking at the stage of pulp washing in batch cooking digesters of 320 m<sup>3</sup> capacity was analyzed. Displacement washing kinetics of sulfite pulp in cooking digesters was studied. Theoretical feasibility of washing constants determination at high temperature and pressure was found. For stabilizing high-temperature washing of pulp and enhancing its efficiency it is recommended to install the hydraulic distributors (hydromonitors) of washing liquor, to apply increased temperature of displacement liquor and excess pressure in the digesters that has to be higher than final relief pressure at cooking. The kinetics results enabled to make a conclusion about two-stage washing process, running in the out-diffusion area at the first stage and at the second –

in internal (pore) diffusion zone. The hydraulic distributors of washing liquor are proposed to install to increase high-temperature pulp washing efficiency in industrial cooking digesters of 320 m<sup>3</sup> capacity. It is also recommended to provide slow and regulated pumping of washing liquor into a higher-temperature digester. Hydraulic pressure in cooking digester during extraction of strong sulfite liquor out of digester at sulfite pulping for producing middle-hardness pulp should be remained within (4,5...6,0)10<sup>5</sup> Pa. For soft sulfite pulps hydraulic pressure should be decreased to (2,5...3,0)10<sup>5</sup> Pa. Pulp washing kinetics was studied for cooking digesters equipped with washing liquor distributors and controlled pumping of washing liquor into digester at hydraulic pressure no more than 3\*10<sup>5</sup> Pa. The liquor extraction in digesters under an elevated temperature and hydraulic pressure enabled improving considerably the washing efficiency in that process. Thus, concentration of evaporation dry solids increased by 1...3 %, which reduced energy consumption by 0.13 Gcal in the liquid lignosulfonate production. Sulfurous anhydride emissions dropped twice. COD and BOD in the effluents from the pulping-and-washing shop significantly improved.

*Keywords:* pulp washing, cooking digester, washing liquor distributors (hydromonitors), spent liquors, hydraulic pressure, filtration, washing constants, out-diffusion, internal (pore) diffusion, lignosulfonate, effluents, energy consumption, pulp bleaching, pulp hardness.

#### REFERENCES

1. Zhuzhikov V.A. *Fil'tratsiya. Teoriya i praktika razdeleniya suspenziy* [Filtration. Theory and Practice of Separating Suspensions]. Moscow, 1980. 400 p.
2. Kravchenko M.I., Kiprianov A.I. Mekhanizm protsessa promyvki sul'fatnoy tsellyulozy v sloe [The Mechanism of the Cleaning Process in the Sulphite Pulp Layer]. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton* [Pulp. Paper. Board], 2000, no. 9–10, pp. 36–37
3. Kravchenko M.I. Sovershenstvovanie protsessa promyvki tsellyulozy v promyshlennykh usloviyakh [Improving the Pulp Washing Process in an Industrial Environment]. *Mezhdunar. nauch.-prak. konf. "Luchshee v tekhnologii, oborudovanii i ekologii pri proizvodstve tsellyulozy i drugikh voloknistykh polufabrikatov"*. *Sb. materialov* [Proc. of the Int. Sci. and Practical Conf. "The Best in the Technology, Equipment and Environment in the Production of Cellulose and Other Fibrous Semis]. Saint Petersburg, 2010.

Received on January 19, 2015

DOI:10.17238/issn0536-1036.2015.6.138

---