

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии,
нефтехимии и биотехнологии

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Оптимизация технологии переработки отходов древесины в
лигносульфонат

Студент

А.В. Волегов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю.Н. Шевченко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Консультант

И.Ю. Усатова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2020

Аннотация

Тема бакалаврской работы – «Оптимизация технологии переработки отходов древесины в лигносульфонат». Целью работы является снижение антропогенного воздействия на окружающую среду при получении лигносульфоната, совершенствование технологического процесса ее производства.

Выпускная квалификационная работа состоит из пояснительной записки на 61 странице, включающей 7 рисунков, 9 таблиц, списка из 31 источников.

После анализа технической литературы в качестве наиболее перспективного решения был выбран процесс сульфитной варки целлюлозы. Большое внимание уделяется проблеме токсичности сточных вод на основе щелочных металлов. Данный способ актуален в настоящее время, так получаемый продукт широко востребован в разных отраслях. При анализе технологической схемы получения лигносульфоната, было установлено, что выход свободного продукта лигносульфоната имеет высокий процент.

Предложен способ модернизации процесса, который включает в себя замену варочного котла на современный котёл. Проведя патентный поиск было выбрано оптимальное технологическое решение, а именно варочный котёл периодического действия с встроенным в стенки или дно котла пьезоэлектрических преобразователей.

В практической части приведены расчеты материального баланса для оптимизированной установки, а так же рассчитан варочный котел и пьезоэлектрический преобразователь.

В заключении приведены основные выводы о проделанной работе.

Abstract

The topic of the given graduation work: Optimization of technology for processing wood waste into lignosulfonate.

Final qualification work 61 p., 7 figures, 9 tables, used 31 sources.

The object of research is a technological scheme for obtaining sulfite cellulose.

The purpose of this work is to optimize the production process of lignosulfonates, reducing power consumption and increasing the environmental friendliness of the process.

The explanatory note includes three sections.

In the theoretical part, the existing waste (such as bark, shavings, sawdust), methods of their processing (chemical, thermal, mechanical), and the volume of waste accumulation are considered.

The technological part analyzes the process of sulfite cooking of cellulose, which was selected as the most promising. This method is currently relevant, as the resulting product is widely in demand in various industries. A method for modernizing the process, which includes replacing the digester with a modern one, is proposed.

The calculation part provides calculations of the material balance for the existing and projected installations, as well as calculated digester and piezoelectric Converter.

In conclusion, the main conclusions about the work done are presented.

Содержание

Введение.....	6
1 Литературный обзор.....	7
1.1 Анализ накопления отходов древесины.....	7
1.2 Анализ существующих технологий переработки отходов древесины.....	7
1.3 Анализ применения лигносульфонатов.....	12
1.4 Выводы по литературному обзору.....	15
2 Технологическое оформление производства лигносульфонатов.....	16
2.1 Основные виды переработки древесных отходов в лигносульфонат.	16
2.2 Технология переработки древесины в лигносульфонат методом сульфитной варки.....	19
2.3 Обоснование аппаратной части.....	24
2.4 Патентный поиск варочных котлов.....	26
2.5 Выводы по технологическому оформлению производства лигносульфонатов.....	32
3 Материальный баланс.....	33
3.1 Исходные данные для расчёта материального баланса.....	33
3.2 Расчёт первой стадии технологического процесса.....	34
3.3 Расчет второй стадии технологического процесса.....	41
3.4 Расчет третьей стадии технологического процесса.....	45
3.5 Расчет четвертой стадии технологического процесса.....	46
3.6 Выводы по расчёту материального баланса.....	52
4 Расчёт аппаратного оборудования.....	53
4.1 Расчёт варочного котла периодического действия.....	53

4.2 Расчет пьезоэлектрического преобразователя.....	54
4.3 Выводы по расчётам аппаратного оборудования.....	57
Заключение.....	58
Список используемых источников.....	59

Введение

«Древесина является одним из важнейших видов сырьевых ресурсов, занимая 4-е место после нефти, газа и угля. Потребности в этом виде сырья постоянно увеличиваются, только за последние 30 лет ежегодное потребление возросло почти в 2 раза и составляет 3,5- 4,0 млрд. м³.» [24].

В связи с биологическими особенностями произрастания деревьев, получения материалов прямоугольного сечения из материалов круглой формы (горбыли, рейки) в строительной и мебельной сфере деятельности, а также лесными пожарами, охватившими наибольшую часть территории лесов, образуется большое количество древесных отходов, которые требуют переработки и утилизации.

В настоящее время существуют множество различных способов переработки отходов древесины, но не многие технологические решения позволяют получить полезное вторичное сырье. Наиболее распространенным вторичным сырьем переработки отходов древесины является лигносульфонат.

Целью работы является оптимизация процесса производства лигносульфонатов, с уменьшением электропотребления и увеличением экологичности процесса.

Объектом исследования является технологическая схема получения сульфитной целлюлозы.

Для достижения вышеуказанной цели были поставлены следующие задачи:

1. Проанализировать объемы накопления отходов.
2. Проанализировать существующие технологии получения ЛСТ на основе метода сульфитной варки, определить их достоинства и недостатки.
3. Предложить варианты оптимизации технологического процесса.

1 Литературный обзор

1.1. Анализ объема накопления отходов древесины

В настоящее время в Российской Федерации образуется большое количество древесных отходов. По экспертной оценке, в ЛПК России ежегодно образуется 68-74 млн. м³ древесных отходов и вторичного сырья, при этом используется или перерабатывается не более 45-48%, т.е. приблизительно 33 млн. м³ отходов и вторичного сырья не приносят доход, требуют регулярных затрат на утилизацию и ухудшают экологическую среду.

В то же время, в развитых странах процент древесных отходов подвергающихся переработке достигает 98%. По данной статистике можно определить, что в нашей стране переработка отходов находится на невысоком уровне, отсюда и наблюдается большое количество полигонов и свалок. В России распространено сжигание древесины, обуславливается это тем, что это дешево, на выходе образуется небольшое количество золы, которую брикетируют и увозят на полигоны.

1.2 Анализ существующих технологий переработки отходов древесины

1. Химическая переработка. Основными распространёнными методами химической переработки древесных отходов являются: термическая, гидролизная и экстракционная переработка древесины.

Так производство древесных плит схоже с производством бумаги, это обусловлено тем, что подготовленную целлюлозу и древесные отходы измельчают в присутствии воды, добавляют катализаторы, проклейку и красители. Далее на непрерывно-движущейся сетке, целлюлозную массу обезвоживают, прессуют, высушивают и сматывают в рулон. Данный

процесс непрерывный. Скорость выхода бумажной ленты составляет 750-1000 м/мин.

Термическая переработка древесины происходит во время поднятия и поддержания высоких температур в процессе приблизительно 400-500°C в среде с отсутствием кислорода в печах как непрерывного, так и периодического действия. Основным продуктом процесса является древесный уголь с выходом 32-38%, который используется в различных отраслях. Побочными продуктами процесса являются, газ с выходом 14% который используется как вторичное топливо, смолы 16-20%, 3-7% этанкарбоновая кислота, 1% метиловый спирт.

Процесс гидролиза древесины возможен при следующих условиях. Раствор мелкофракционных древесных отходов с неконцентрированной H_2SO_4 под действием температуры 190°C (нагрев идёт под действием пара) варится в котле. По окончании гидролиза полисахариды древесины распадаются до моносахаридов. Раствор, содержащий глюкозу, удаляют из котла, кислоты, содержащиеся в растворе нейтрализуют известью, оставшийся осадок утилизируют и через трубопровод древесина поступает в бродильный чан. Во время брожения в чане происходит биологическая переработка дрожжевыми бактериями, под их действием сахар превращается в спирт, отсюда следует, что на выходе получается 1% этилового спирта. Затем из ректификационного аппарата этиловый спирт, удаляют из раствора. Этиловый спирт – основной продукт производства медицинских препаратов, красителей, пластика, септического каучука, фотохимикатов.

Удаляют мелкофракционную древесину при помощи бензина, так как в нем растворяются различные вещества, которые есть в составе древесины. По окончании процесса бензин отгоняют на вторичное использование, а так же извлекают скипидар и канифоль. Для эффективности извлечения дубильных веществ (ивы, дуба), экстракцию проводят горячей водой и в дальнейшем выпаривают.

2. Механические методы переработки. Данный комплекс операций направлен на изменение формы и объёма сырья без влияния на его физико-химический состав. В основном распространён метод разрыва волоочных связей древесины при помощи воздействия на него пилами, фрезерами и строганными инструментами.

Существуют множество видов аппаратов для измельчения древесины. Они имеют свои конструктивные особенности, отличаются мощностью, производительностью, допустимыми параметрами отходов.

3. Термический метод переработки. Самым оптимально выгодным способом утилизации древесных отходов является изготовление древесного угля, так как на выходе получается небольшой объём отходов и сам отход относится к 4 классу опасности, что не представляет значительного вреда на окружающую среду. В результате пиролиза – сгорания при особых условиях, в отсутствие кислорода или в очень малом его содержании – создается топливо с достаточно высоким коэффициентом теплоотдачи. Первичной целью использования угля, это в бытовых и промышленных котлах-ёмкостях, на этом сферы применения не заканчиваются и не ограничиваются в целом. Уголь применяется во множестве отраслей, но в основном в медицине и металлургической промышленности.

Подготовленные отходы загружают в печи, нагретые приблизительно до 400-450 градусов, при такой температуре происходит низкотемпературный пиролиз. В результате процесса, древесина делится на три фракции: жидкость, газ и твёрдый остаток (древесный уголь).

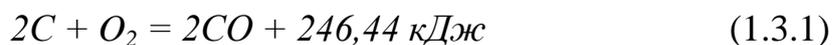
Особенность данного процесса является, что каждый полученный продукт (жидкий, твердый и газообразный) подходит для вторичного использования в этом же или других технологических процессах, как вторичное сырьё. Твердый уголь стабилизируется, охлаждается и расфасовывается в брикеты и мешки. Жидкий остаток сливается и он проходит небольшой цикл переработки и очистки, в конечном итоге после всех этих стадий, получается метиловый спирт, различные альдегиды и

этановая кислота. Так же газ, выделенный в процессе реакции, состоит преимущественно из метана и примесей горючих газов, в которых присутствуют оксиды углерода. Полученный газ проходит несколько стадий очистки и в дальнейшем используется повторно для разогрева следующей партии отходов или так же для отопления помещений.

Технология пиролиза древесины состоит из последовательности соблюдения следующих этапов:

- измельчение используемого сырья;
- сушка древесины, после измельчения;
- процесс пиролиза;
- охлаждение и стабилизация температуры угольной массы;
- конденсация паров и газов образовавшихся летучих соединений.

4. Газификация древесины. Процесс газификации твердых отходов, а именно древесины, представляет собой процесс перехода из твердого вещества в газообразное топливо. Во время химической реакции горючая основная часть генераторного газа работает по уравнению (1.3.1):



В представленной выше экзотермической реакции показан процесс неполного окисления углерода (угля) в газогенераторе, при температуре $t^\circ > 300^\circ\text{C}$ в кислородной среде, с образованием монооксида углерода.

А при избытке кислорода происходит полное окисление топлива, как показано в реакции (1.3.2):

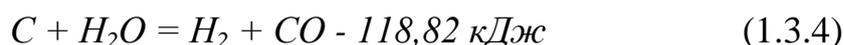


Не смотря на схожесть с обычным процессом горения, преобразование органической части твёрдого или жидкого топлива в горючие газы при высокой температуре проходит в среде с ограниченной подачей кислорода

для образования исключительно оксидов углерода. Тем не менее, в процессе газификации помимо вышеописанных процессов, протекают побочные реакции. Например, углерод взаимодействует с углекислотой, в уравнении (1.3.3)



Реакция (1.3.4.4) может проходить в обе стороны, поэтому при высоких температурах в слое паров раскаленного угля в газогенераторе она идет в сторону образования оксида углерода. Реакция газа с нагретым до необходимой температуры углём описана ниже. Реакция эндотермическая:



Однако, первичная реакция может протекать только при повышенных температурах, а вторичная протекает в условиях не более 900 °С.

В таблице 3 указаны схемы газогенераторов.

В настоящее время существует два основных метода газификации, а именно прямой и обратный. Прямой процесс отличается тем, что газовый поток идёт снизу-вверх. Воздух подаётся через поддувало ниже колосниковой решетки, а продукты газификации отводятся через верхнюю часть.

Проведенный анализ показал, что в каждом перечисленном выше методе присутствуют свои достоинства и недостатки. Но перспективным, в настоящее время является такой процесс, в котором можно получать доступное и используемое в широком диапазоне отраслей вторичное сырье.

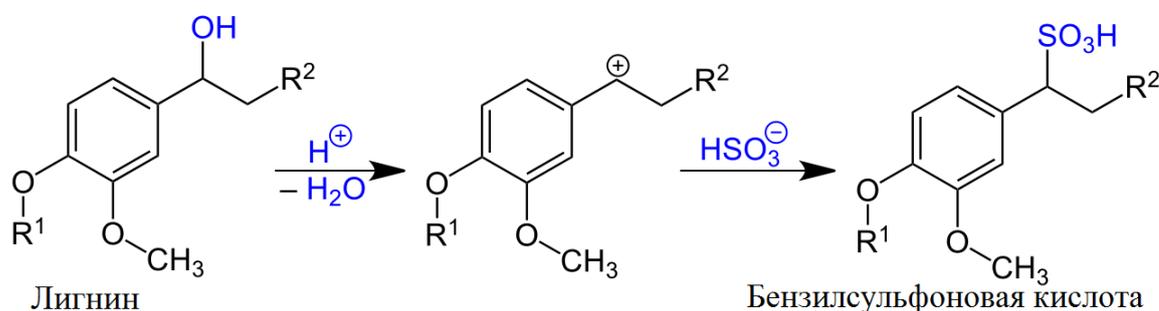
1.3 Анализ применения лигносульфонатов

Современная химическая промышленность синтезирует лигносульфонат как в жидком агрегатном состоянии, так и в твердом – в форме порошка. Отличительные черты каждой формы вещества следующие:

Жидкие лигносульфонаты представляют собой вязкую однородную жидкость темно-коричневых оттенков. В лабораторных условиях возможно образование жидкостей темно-бурых цветов, плотность которых варьируется от 1,23 – до 1,26 г/см. Технические лигносульфонаты в жидком состоянии маркируются символом «А», (производственная маркировка упакованных веществ ТУ 13-0281036-029-94).

Электрофильные карбокатионы, полученные при расщеплении эфира, вступают в реакцию с бисульфит – ионами (HSO_3^-) с образованием сульфонатов.

Химизм получения лигносульфонатов представлен в реакции 1:



Порошкообразные лигносульфонаты используются в виде порошка с характерными оттенками окраски от светло-коричневых до темно-коричневых тонов. Вещество с натрием в составе выпускается в форме порошка зеленоватого цвета (производственная маркировка ТУ 54-028-0027-9580-97). Массовая доля сухих веществ в них повышена и составляет порядка 65%, часть золы в которых около 22%. Баланс рН равен норме и находится в пределах 4,5-5,5.

Благодаря высокой поверхностной активности исследуемое сырье широко применяется в различных отраслях:

- при производстве строительных смесей, преимущественно бетона, используется в качестве пластификатора, который улучшает прочность, долговечность, холодоустойчивость и эксплуатационный срок;
- в химической промышленности – в качестве диспергатора, (стабилизатора) и связующего для брикетированных средств упаковки растений и не только;
- в нефтедобывающей промышленности – в качестве регулирования параметров буровых растворов, а также в компонентах гелеобразующих систем;
- в парфюмерной и косметической промышленности – в качестве сырья для производства ванилина;
- в металлургической промышленности – приоритетно используется в составе формовочных и стержневых смесей.
- горнодобывающая промышленность – в качестве флотоагента;

На рисунке 1 представлены данные потребления лигносульфонатов в перечисленных отраслях:

Потребление лигносульфонатов



Рисунок 1 – Диаграмма потребления лигносульфонатов

Лигносультфонаты экономически выгодно использовать, по следующим причинам:

- 1) Их можно добавлять при производстве ДСП, при этом сократить затраты на более токсичные и дорогостоящие формальдегидные смолы, при этом общий уровень токсичности продукта будет снижен приблизительно на 50%. Используя лигносультфонат как пластификатор бетона. Потребление цемента снижается на 10–15%, прочность материала возрастает на 20–25 процентов и холодоустойчивость увеличивается – в 3-4 раза.
- 2) В процессе производства формовочных и стержневых смесей, добавление лигносультфонатов в состав смеси увеличивается прочность стержней, при этом снижается процент осыпавости до 0,09%.
- 3) Лигносультфонаты доступнее привычно используемых флотореагентов в 1,5-2 раза.

Физико-химические показатели ЛСТ представлены в таблице 4.

Таблица 1 – Физико-химические показатели технических лигносультфонатов

Наименование показателя	Норма	
	Порошкообразные, %	Жидкие, %
Внешний вид	Порошок желто-коричневого цвета	Вязкая жидкость тёмно-коричневого цвета
Массовая доля сухих веществ	92	50
Массовая доля основного вещества	58	-
Массовая доля золы к массе сухих веществ	24	26
Концентрация ионов водорода раствора лигносультфоната, рН	4,6	4,5
Предел прочности при растяжении высушенных образцов, МПа	0,6	0,6
Вязкость	-	100
Массовая доля редуцирующих веществ к массе сухих веществ	-	15
Плотность, кг/м ³	-	1280

1.4 Выводы по литературному обзору

1. На территории России образуется приблизительно 70 млн. м³ древесных отходов, из которых только 45-48% подвергаются утилизации, а остальные объемы сжигаются или отправляются на полигоны, что негативно влияет на окружающую среду.

2. Существует немало методов переработки древесных отходов, однако в подавляющем большинстве они не могут обеспечить качественным вторичным сырьем.

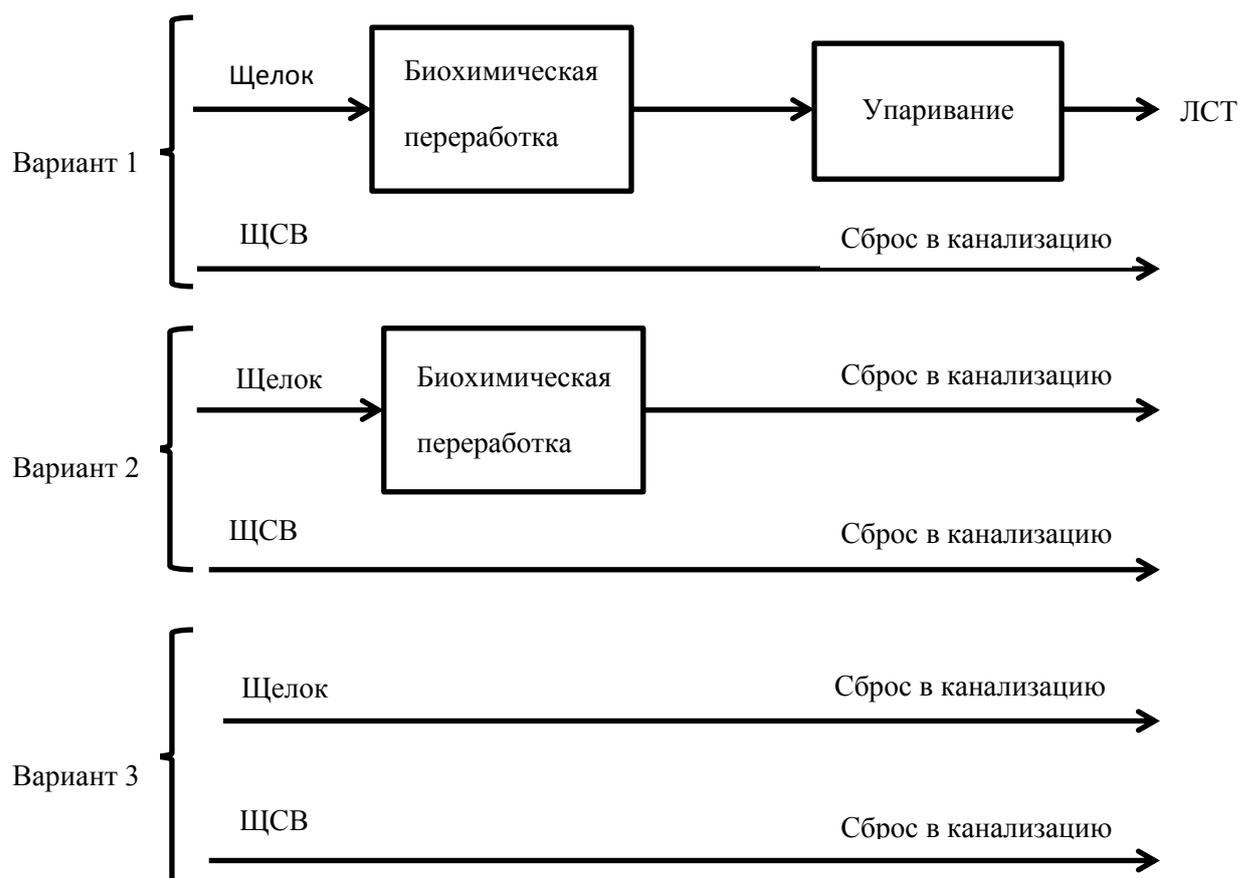
3. Лигносульфонаты, благодаря своим свойствам являются актуальным продуктом, который можно синтезировать при переработке древесных отходов и использовать его в различных отраслях и промышленности.

2 Технологическое оформление производства лигносульфонатов

2.1 Основные виды переработки древесных отходов в лигносульфонат

На сегодняшний день, большинство из предприятий используют модифицированный бисульфитный способ варки целлюлозы с натриевым или магниевым основанием. Целлюлоза кислым бисульфитным способом производится с натриевым основанием. «Только половина всех сульфит-целлюлозных предприятий, осуществляют биохимическую переработку щелоков и производят технический лигносульфонат технический, который в настоящее время пользуются весьма ограниченным спросом.» [2]

Ниже на рисунке 6 представлены виды переработки и сбросов щелоков.



ЩСВ – щелокосодержащие сточные воды, ЛСТ – лигносульфонат технический.

Рисунок 2 – варианты переработки древесных щелоков

Согласно первому варианту, щелок подвергается биохимической переработке и затем упаривается с получением технического лигносульфоната, а щелокосодержащие сточные воды, в которую переходят все сухие вещества, образовавшиеся при варке целлюлозы и не отобранные в виде крепкого щелока, направляется в канализацию. По варианту № 2, щелок биохимически перерабатывается, а образующаяся в результате такой переработки сульфитно-дрожжевая бражка, как и сточная вода, сбрасывается в канализацию. Третий вариант характеризуется тем, что какой-либо переработке щелок не производится вообще, и все сухие вещества древесины, перешедшие в раствор в процессе варки, попадают в канализацию. Таки образом, все предприятия сбрасывают в канализацию сточные воды, и часть из них осуществляют сбор крепких отработанных сульфитно-щелоковых растворов – щелока. Опасность сброса данных сред заключается в том, что они содержат значительные количества лигносульфонатов и подвергаются в лучшем случае лишь биологической очистке. Лигносульфонаты, биохимически трудно окисляются «для их полного окисления требуется до 150 суток». [7]

«Лигносульфонаты в природных водах очень медленно разрушаются и находятся в растворенном виде, оказывая вредное влияние на санитарное состояние водоемов – вызывают потемнение воды, понижают поверхностное натяжение, усиливают пенообразование. В результате загрязненная лигносульфонатами вода гораздо труднее поддается очистке коагулянтами, и тем самым резко сокращаются возможности её использования для технических целей и особенно для пищевых». [9]

Проанализировав кандидатскую научную работу Воронцова К.Б. [9] было выяснено, что существует 2 способа нейтрализации щелочных сточных вод, это: 1) последовательно внести сначала сульфат алюминия, а после известковое молоко; 2) последовательно внести сначала известковое молоко, затем сульфат алюминия. Отсюда получим, что эффективность очистки составила: в первом варианте - 50 %, во втором - 35 %. Таким образом,

внесение сульфата алюминия и известкового молока в данной последовательности увеличивает эффективность осаждения лигносульфонатов из сточной воды. Данным методом актуально нейтрализовывать стоки в процессе сульфитной варки.

При замене соли алюминия солями других металлов таких, как железо, медь, цинк, магний, кобальт, хром, никель, свинец, марганец. Промышленное использование многих и вышеперечисленных солей опасно с точки зрения экологии и представляет лишь научный интерес. «Исследования проводили на ЦС Котласского ЦБК, в пробу которой вносили раствор соли металла (6 и 20 мг-экв/л) и известковое молоко до pH 12.» [9]

Ниже в таблице 2 представлены результаты исследований:

Таблица 2 – Сравнительная характеристика очистки сточных щелочных вод

Соль металла	Эффективность очистки, %	
	6 мг-экв/л	20 мг-экв/л
Сульфат кобальта	55	60
Сульфат алюминия	53	61
Нитрат хрома	46	61
Нитрат свинца	45	61
Хлорид никеля	42	62
Сульфат марганца	41	51
Сульфат железа II	40	52
Сульфат железа III	35	38
Сульфат меди	32	39
Хлорид цинка	31	38
Сульфат магния	27	50

Как видно из таблицы 2, перспективной является обработка сточных вод солям алюминия, а также магния, например, при очистке сред от производства бисульфитной целлюлозы на магниевом основании.

2.2 Технология переработки древесины в лигносульфонат методом сульфитной варки

Осуществляется данный метод может двумя способами, а именно непрерывным и периодическим. В настоящее время популярностью пользуется периодический метод варки целлюлозы. Варка происходит в специальных варочных котлах, объём которых варьируется от 150 до 400 м³, чтобы не допустить деформации, стенки котла покрывают специальной футеровкой (кислотостойким покрытием).

Большой популярностью в данном методе, пользуются котлы с биметаллическим слоем, т. е. сварной конструкции. Технологический регламент проведения сульфитной варки, практически ничем не отличается от сульфатного процесса, за исключением некоторых специфических моментов и особенностями их применения.

2.2.1 Стадия закачки отходов древесины

Первая стадия процесса представляет собой поступление отходов древесины в варочный котел. «Загрузка проводится так же, как и при сульфатном методе. Количество загруженной в котел щепы имеет особое 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 процентов, плотности еловой древесины 430 кг/м³ и объемной степени наполнения котла 0,35 м³/м³ примерно 137 кг а.с.д. Так же для повышения степени наполнения котла применяются воздушные и паровые уплотнители щепы. Более пристального внимания заслуживают паровые уплотнители, которые позволяют увеличить плотность массы и степень наполнения котла до 0,42-0,50 (примерно 170-210 кг а.с.д./м³) с одновременным прогревом щелока до температуры 75-80 °С» [21].

Важнейшим отличием сульфитной варки от сульфатной, является предварительный отвод воздуха из щепы. Потому что, воздух, который не

был откачан, будет оказывать сопротивление диффузии кислоты в щёлок, тем самым увеличивая время всей варки. Так же воздух способствует нежелательному явлению опережающей диффузии SO_2 в древесную ткань.

Со временем воздух конденсируется из щепы в процессе диффузии тем самым, ускоряет рост давления в парогазовой части котла. В этом случае необходимо сделать первую сдувку в ранней стадии. Это способствует уменьшению концентрации кислоты SO_2 , поэтому варка проходит менее эффективно. Самым популярным методом удаления воздуха из щепы является – пропарка. У пропарки есть ещё одно преимущество, оно состоит в том, что без воздуха в котёл можно подавать больший объём щепы и уплотнять его.

В процессе пропарки применяется слегка перегретый пар, с температурным диапазоном от 160 до 180°C. Далее, чтобы окончательно вывезти воздух из системы, температуру повышают до 280 °C. Таким образом, расход пара на пропарку составляет от 0,25 до 0,35 т на 1 т целлюлозы.

Блок-схема процесса сульфитной варки представлена на рисунке 5.

Технологическая схема сульфитной варки представлена на рисунке 6.

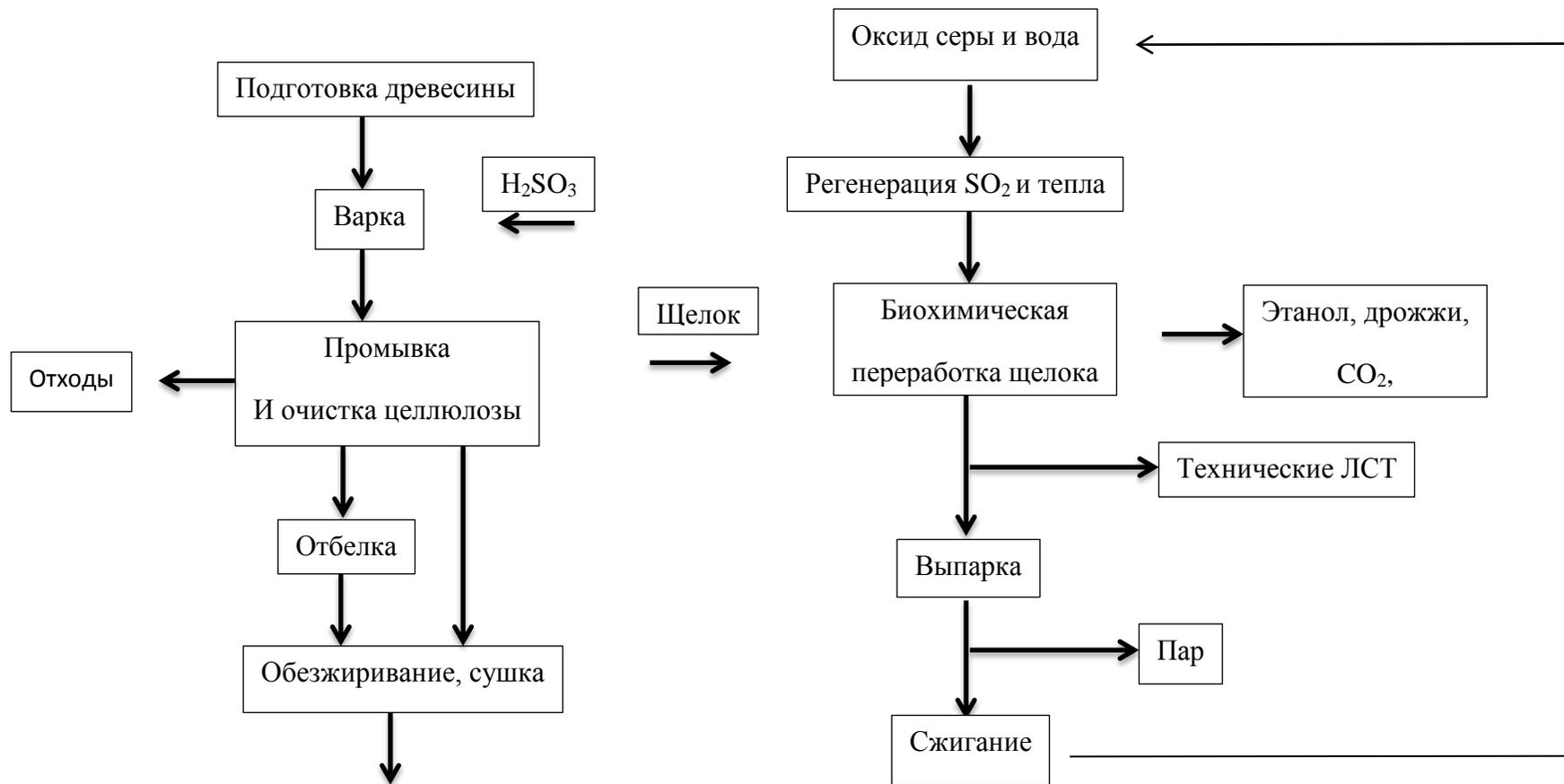


Рисунок 3 – Блок-схема сульфитной варки

2.2.2 Вторая стадия технологического процесса

«После загрузки котла щепой и пропарки и одновременно с этими операциями, в котел насосом закачивается варочная кислота. Закачка кислоты длится 20-30 мин. В зависимости от вида обогрева, котел заливают кислотой полностью «до краёв» (непрямой обогрев) либо оставляют свободное пространство в 5-10 м³, учитывая возможность размещения в котле конденсата пара (прямой обогрев)». [20]

В зависимости от наполнения котла щепой, заливается определенный объём кислоты, то есть все зависит от объёма щепы. Следовательно, кислотой заполняется оставшееся свободное пространство. Если степень заполнения котла, например, 0,35 пл. м³/м³, то объём кислоты, очевидно, составит 0,65 м³ на 1 м³ объёма котла. Фактически объём кислоты в 1 м³ объёма котла будет несколько больше, так как небольшая ее часть во время закачки успеет прореагировать с древесиной. Максимальный объём кислоты, который может быть впитан щепой при пропитке, зависит от плотности и влажности древесины.

2.2.3 Третья стадия технологического процесса

«Варка условно делится на два периода: заварку - подъем температуры от начальной 50-70 °С до 105-115°С и пребывание на этой температуре - и саму варку, охватывающую остальной период от подъема температуры до конечной (128-155°С) 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 сульфонирование 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 HSO_3 , создавая тем самым высокую кислотность. Повышение температуры в этих условиях выше 105-115 °С может вызвать конденсацию лигнина и испортить варку» [20].

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 SO_2 и воздуха из древесины, достигает предельно допустимое (0,6-0,65 МПа). Для дальнейшего подъема температуры необходимо проводить сдувку парогазовой смеси. С целью поддержания давления в котле на постоянном уровне наиболее целесообразно производить непрерывную сдувку. Сдуваемую парогазовую смесь направляют в систему регенерации SO_2 и тепла сдувок.

«Окончание варки и опоражнивание 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 SO_2 . Кроме этого, опытный варщик может установить окончание варки по субъективным показателям – цвету и запаху щелока. Для опоражнивания котла давление в нем снижают до 0,15-0,3 МПа. Содержимое выпускают в закрытую сцежу 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». [21]

2.3 Обоснование аппаратной части

В сульфитной варке целлюлозы используется в основном тип котлов КВСи с разными объёмами ёмкости от 160 до 400 м³.

Корпус котла состоит из стали и специальным плакирующим покрытием.

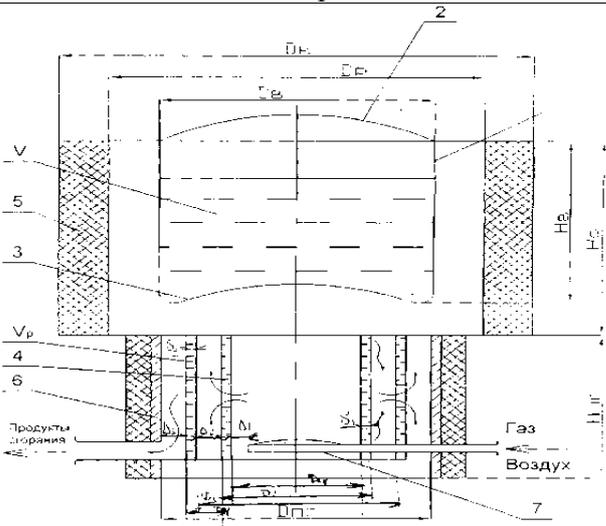
В данном технологическом процессе используется котёл объемом 250 м³. С давлением $P_y = 1,0$ Мпа. Диаметр цилиндрической части $D_c = 5,5$ м, высота 17,7 м. Радиус перехода цилиндрической части к конической равен радиусу цилиндрической части. Диаметр верхней горловины, соответственно равен диаметру нижней горловины $d = d_1 = 800$ мм. Отношение H/D_c , как 2.58 – 2,98. Основные размеры котлов КВСи приведены в таблице 2.

Таблица 3 – Котлы типа КВСи для сульфитного способа варки целлюлозы

Номинальная ёмкость, м ³	D_c , мм	D , мм	d_1 , мм	H , мм	H_1 , мм	h_1 , мм	h_2 , мм	R , мм
160	5000	800	800	12 900	4360	3140	4300	2500
200	5000	800	800	14900	6360	3140	4300	2500
250	5500	800	800	15 700	6300	3490	4810	2750
320	6000	1000	800	17 000	6750	3750	5300	3000
400	6400	1000	800	18 500	7520	4030	5800	3200

Ниже в таблице 4 описан варочный котел сульфитного процесса.

Таблица 4 – используемый аппарат в технологической схеме

Аппарат	Особенности
 <p>1- корпус варочной ёмкости; 2- крышка варочной ёмкости; 3- днище варочной ёмкости; 4- парогенератор; 5- изоляция; 6- станина; 7- теплогенерирующее устройство. Рисунок 5 - схема устройства газового котла</p>	<p>Данный котел требует правильной обвязки, в противном случае в процессе скапливается конденсат, который влияет на прочность сварных швов, преобразуясь в кислоту при контакте с остатками горения, а так же используются толстые стенки из стали, так как тонкие стенки могут прогореть насквозь.</p>

2.4 Патентный поиск варочных котлов

По определению лигносульфонаты (ЛСТ) – это водорастворимые сульфопроизводные биополимера лигнина, которые получают в качестве побочного продукта при сульфитном способе производства целлюлозы, имеющие химическую формулу: $C_{20}H_{24}Na_2O_{10}S_2$. «Лигносульфонаты малотоксичны, не обладают раздражающим и аллергическим действием, и по российской классификации относятся к самому низкому (четвертому) классу опасности» [17].

Нами проведен поиск патентной информации о разновидностях варочных котлов, а также их характеристик, для замены имеющегося котла. Анализ патентов приведен в таблице 5, в нем описывается сущность предлагаемого решения по каждому выбранному патенту и так же рассматривается результативность предлагаемых решений. Исходя из этого анализа, мы сделаем выбор предлагаемого аппарата.

Таблица 5 – Анализ источников патентной информации по характеристикам варочных котлов

Автор патента	Патент вступил в силу	Сущность предлагаемого решения	Результативность предлагаемых решений
<p>Кравченко М.И. Тольман Г.Ю. Тимошевский А.Н. Дедик Ю.П.</p>	<p>27.09.1999 г.</p>	<p>«Известно устройство для обработки целлюлозосодержащего материала, включающее патрубок для загрузки материала, расположенный над конической частью корпуса, цилиндрический корпус с верхней конической частью и коническим днищем, патрубок для выгрузки обработанного материала, расположенный под коническим днищем, распределительную камеру для ввода циркулирующей жидкости и парожидкостной смеси, состоящую из конической и цилиндрической частей и установленную в патрубке для выгрузки обработанного материала, и расположенное на ее боковой поверхности средство для стабилизации парожидкостного потока» [16]</p>	<p>«Устройство для обработки целлюлозосодержащего материала, включающее патрубок для загрузки материала, расположенный над конической частью корпуса, цилиндрический корпус с верхней конической частью и коническим днищем, патрубок для выгрузки обработанного материала, расположенный под коническим днищем, распределительную камеру для ввода циркулирующей жидкости и парожидкостной смеси, состоящую из конической и цилиндрической частей и установленную в коническом днище и патрубке для выгрузки обработанного материала параллельно боковым стенкам с зазором, и расположенное на ее боковой поверхности средство для стабилизации парожидкостного потока, отличающееся тем, что средство для стабилизации парожидкостного потока выполнено в виде металлической ленты, расположенной по спирали под углом с наклоном к горизонтальной плоскости» [16]</p>

Продолжение таблицы 5

Автор патента	Патент вступил в силу	Сущность предлагаемого решения	Результативность предлагаемых решений
<p>Пимштейн П.Г., Швец Ю.И., Кузнецов А.М., Мацевский В.Я.</p>	<p>20.01.2004 г.</p>	<p>«Варочный котел, включающий вертикальный цилиндрический корпус с верхней и нижней горловинами, крышку, разгрузочное устройство, циркуляционную сетку с круговым конусообразным козырьком, прикрепленным к стенке корпуса, штуцеры для подачи и отвода технологических сред, отличающийся тем, что круговой конусообразный козырек имеет размещенные по его окружности и не доходящие до его нижнего края сквозные радиальные вырезы, под круговым козырьком в одной радиальной плоскости с радиальными вырезами установлены опорные элементы, на которые консольно опирается круговой козырек с образованием гарантированного кольцевого зазора между верхним краем козырька и стенкой корпуса, участки кругового козырька, заключенные между радиальными вырезами, имеют возможность упругого углового перемещения относительно стенки корпуса под действием веса сырья, при этом опорные элементы имеют выступы, входящие в радиальные вырезы, а над радиальными вырезами установлены защитные накладки, прикрепленные к</p>	<p>«Технический результат предлагаемого изобретения выражается в устранении эрозионного износа защитного слоя корпуса котла за счет исключения механического трения козырька о стенку корпуса, в исключении застойных зон под круговым козырьком за счет обеспечения циркуляции технологических сред через гарантированный кольцевой зазор между козырьком и корпусом, а также через радиальные вырезы в козырьке на всех стадиях варки целлюлозы. При этом одновременно обеспечивается защита подсеточного пространства от попадания в него крупных частиц сырья, так как под действием веса загруженного в котел сырья внешние участки кругового козырька упруго прогибаются, в результате чего кольцевой зазор уменьшается. На стадии варки, когда сырье окончательно уплотняется и оседает, вес его над козырьком уменьшается, и кольцевой зазор расширяется, способствуя активной циркуляции технологических сред в пристенной зоне подсеточного и надсеточного пространства.» [22]</p>

Продолжение таблицы 5

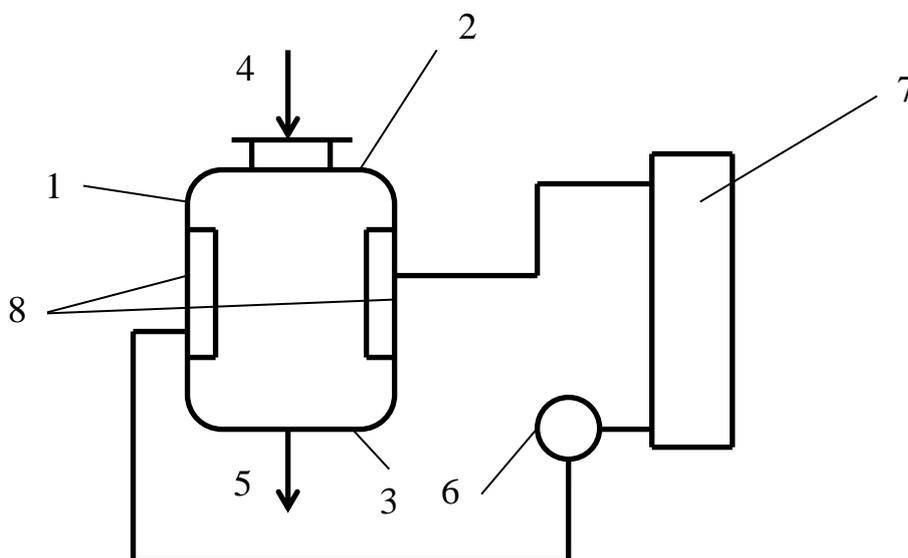
Автор патента	Патент вступил в силу	Сущность предлагаемого решения	Результативность предлагаемых решений
		стенке корпуса и опирающиеся на выступы опорных элементов с образованием гарантированных зазоров между накладками и поверхностью кругового козырька.2. Варочный котел по п.1, отличающийся тем, что опорные элементы выполнены в виде стальных косынок, приваренных к корпусу.3. Варочный котел по пп.1 и 2, отличающийся тем, что круговой козырек снабжен радиальными ребрами жесткости, расположенными между радиальными вырезами.» [22]	
Кошелева М.К., Чабаева Ю.А., Голубев В.Ф., Мальшев С.Г., Кереметина А.П., Горнушкина Н.И.	06.07.2010 г.	«Данный варочный котел обладает увеличенной емкостью, повышенной надежностью. При этом ему присущи недостатки аналога: длительность процесса варки целлюлозы, значительные энергозатраты и высокие концентрации химических реагентов в варочном растворе и в сточных водах. Задача, положенная в основу заявляемой полезной модели, заключается в сокращении продолжительности процесса за счет интенсификации массообмена в процессе варки целлюлозы, что приводит к снижению энергозатрат и уменьшению	«Полезная модель относится к устройствам периодического действия для варки целлюлозы, например, при производстве медицинской гигроскопической ваты. Сущность: варочный котел периодического действия, содержащий цилиндрический корпус с крышкой и дном, снабженный системой трубопроводов для подачи и удаления рабочего раствора, и циркуляционный контур, включающий центробежный насос и теплообменник, согласно заявляемому техническому решению, дополнительно снабжен пьезоэлектрическими преобразователями, встроенными в варочный котел. В качестве

Продолжение таблицы 5

Автор патента	Патент вступил в силу	Сущность предлагаемого решения	Результативность предлагаемых решений
		концентрации химических реагентов в варочном растворе и сточных водах.» [12]	вариантов конструктивного выполнения пьезоэлектрические преобразователи могут быть встроены в цилиндрический корпус котла или в его днище.» [12]

Исходя из вышеприведенных аппаратов, примем наиболее оптимальный и экономный вариант: котёл с пьезоэлектрическими преобразователями, котел состоит из двухслойной стали – биметалла, основу которого составляет углеродная сталь по центру слоя, это обеспечивает увеличение энергоэффективности процесса и дешевизну реализации. В качестве пьезоэлектрических преобразователей могут быть использованы, преобразователи с мощностью 2-2,5 кВт, создающие ультразвуковые колебания с частотой 22-25 кГц и амплитудой колебаний 10-15 мкм. Средняя цена на такие преобразователи варьируется от 8000 до 12000 рублей.

Схема котла представлена ниже на рисунке 5.



Варочный котел периодического действия, состоит из цилиндрического корпуса 1, с крышкой 2 и дном 3, снабженный системой трубопроводов для подачи 4 и удаления 5 рабочего раствора. Циркуляционный контур включает центробежный насос 6 и теплообменник 7. В днище котла 3 или в цилиндрический корпус 1 встроены пьезоэлектрические преобразователи 8.

Рисунок 6 – схема котла с пьезоэлектрическими преобразователями

«Таким образом, данное устройство позволяет сократить продолжительность процесса варки целлюлозы, что существенно позволяет снизить затраты электроэнергии кроме того решает проблему экологичности процесса, поскольку требуемые качественные показатели готового продукта

обеспечиваются при существенном снижении концентрации химических реагентов в рабочем растворе и сточных водах» [12]

С данным аппаратом рассчитаем материальный баланс технологического процесса на одну тонну сырья.

2.5 Выводы по технологическому оформлению производства лигносульфонатов

1. Количество сбрасываемых лигносульфонатов зависит от варианта переработки и сброса сульфитно-щелоковых сред и степени отбора щелока и составляет 20-100 % от всех лигносульфонатов, образующихся при варке.

2. Находясь в природных водах, лигносульфонаты, в растворённом виде, разрушаются продолжительное время, что негативно влияет на окружающую среду.

3. Проанализирован сульфитный способ переработки отходов древесины (целлюлозы) который состоит из трёх стадий, температурный график составляет 4-4,5 ч. варки, варка идет при температуре приблизительно 110 °С.

4. Проанализирован варочный котёл, использующийся в данном процессе, проведен патентный поиск и было установлено оптимальное технологическое решение, для оптимизации сульфитного метода переработки древесных отходов.

3 Материальный баланс

3.1 Исходные данные для расчёта материального баланса

- 1) Вид и марка целлюлозы – сульфитная небелёная для электроизоляционного картона, марки ЭК-2 по ГОСТ 12765-87;
- 2) Вид древесины – сосна;
 - 2.1. Объёмная условная плотность древесины кг/пл. м³;
- 3) Выход целлюлозы из древесины, % (B_1) – 47,2;
- 4) Влажесодержание щепы, % (W) – 35;
- 5) Расход активной щёлочи на варку (в ед. Na_2O), % от абс. сухой древесины (A) – 17,5;
- 6) Концентрация активной щёлочи в белом щёлоке (в ед. Na_2O), г/л (CA) – 112;
- 7) Степень сульфитности белого щёлока, %, (Cy) – 27;
- 8) Степень каустизации белого щёлока, %, (K) – 82;
- 9) Степень восстановления белого щёлока, % (Bc) – 93;
- 10) Объёмная плотность загрузки варочного котла, пл. м³ древесины/м³ варочного котла (X) – 0,39
- 11) Гидромодуль варки (GM) – 4,2 : 1;
- 12) Концентрация чёрного щёлока, заливаемого на варку, % сухих веществ ($C_{ч. ш.}$) – 12,5;
- 13) Плотность чёрного щёлока, т/м³ ($p_{ч. ш.}$) – 1,067;
- 14) Доля органической части в сухом остатке чёрного щёлока (Org) %, – 70;
- 15) Доля минеральной части в сухом остатке чёрного щёлока %, (M) – 30,19;
- 16) Температура варки, $t_{кон}$ – 170 °С;
- 17) Давление в варочном котле после конечной сдувки, $p_{кон. сд.}$ – 5,3 кг/см²;

18) Оборот котла – 6 ч 5 мин;

Распределение времени по операциям в обороте котла = 6 ч 25 мин.

19) Объём котла, м³ – 250;

20) Производительность варочного цеха, тонн в. с. целлюлозы/сутки

(Q) – 400;

Весь расчёт проводится на 1 тонну воздушно-сухой целлюлозы (1 т в. с. ц.) по варке.

3.2 Расчёт первой стадии технологического процесса

На данной стадии идёт расчёт количества сухой щепы, загружаемой в котёл на варку для получения 1 т воздушно-сухой целлюлозы (на 880 кг абсолютно-сухой целлюлозы) осуществляется по формуле (3.2.1):

$$D = \frac{880 \cdot 100}{B_1}, \quad (3.2.1)$$

где D – количество древесины, кг

Подставив данные в формулу (1), получим:

$$D = \frac{880 \cdot 100}{47,2} = 1864,41 \text{ кг}$$

Объём поступающей воды на варку щепы рассчитывается по формуле (3.2.2):

$$V_1 = \frac{D \cdot W}{100 - W}, \quad (3.2.2)$$

где V_1 – объём воды, подающийся в котёл, л;

W – влажность щепы.

Подставив данные в формулу (2), получим:

$$V_1 = \frac{1864,41 \cdot 35}{100 - 35} = 1003,9 \text{ л}$$

Полный объём раствора при варке в котле, при известном гидромодуле рассчитывается по формуле (3.2.3):

$$V = D \cdot GM \quad (3.2.3)$$

где GM – гидромодуль.

Подставим данные в формулу (3.2.3):

$$V = 1864,41 \cdot 4,2 = 7830,52 \text{ л}$$

Объём щёлочи с белым щёлоком поступающим на варку, при заданном расходе рассчитывается по формуле (3.2.4):

$$A_1 = \frac{D \cdot A}{100} \quad (3.2.4)$$

где A_1 – объём щёлочи с белым щёлоком;

A – расход щёлочи.

Подставим данные в формулу (3.2.4):

$$A_1 = \frac{1864,41 \cdot 17,5}{100} = 326,27 \text{ кг}$$

Объём белого щёлока, закаченного на варку при его заданной концентрации, рассчитывается по формуле (3.2.5):

$$V_2 = \frac{A_1}{C_A} \quad (3.2.5)$$

Подставим исходные данные в формулу (3.2.5):

$$V_2 = \frac{326,27 \cdot 1000}{112} = 2913,1 \text{ л}$$

Объём чёрного щёлока закаченного на варку, рассчитывают по формуле (2.3.6):

$$V_3 = V - (V_1 + V_2) \quad (2.3.6)$$

Подставим исходные данные в формулу (2.3.6):

$$V_3 = 7830,5 - (1003,9 + 2913,1) = 3913,5 \text{ л}$$

Характеристики и состав белого щёлока по (Na₂O) рассчитывается по формуле (2.3.7):

$$C_{NaOH/Na_2O} = \frac{C_A \cdot (100 - C_y)}{100} \quad (2.3.7)$$

Подставим исходные данные в формулу (2.3.7):

$$C_{NaOH/Na_2O} = \frac{112 \cdot (100 - 27)}{100} = 81,76 \text{ г/л}$$

Аналогично подставляем в следующие формулы:

$$C_{Na_2S/Na_2O} = \frac{C_x \cdot C_y}{100} \quad (2.3.8)$$

$$C_{Na_2S/Na_2O} = \frac{112 \cdot 27}{100} = 30,24 \text{ г/л}$$

$$C_{Na_2CO_3/Na_2O} = C_{NaOH/Na_2O} \cdot \frac{100 - K}{K} \quad (2.3.9)$$

$$C_{Na_2CO_3/Na_2O} = 81,76 \cdot \frac{100 - 82}{82} = 17,95 \text{ г/л}$$

$$C_{Na_2SO_4/Na_2O} = C_{Na_2S/Na_2O} \cdot \frac{100 - B_c}{B_c} \quad (2.3.10)$$

Подставим исходные данные в формулу (2.3.10):

$$C_{Na_2SO_4/Na_2O} = 30,24 \cdot \frac{100 - 93}{93} = 2,28 \text{ г/л}$$

Итого: $C_{\text{Общ. Na}_2\text{O}} = 81,76 + 30,24 + 17,95 + 2,28 = 132,23 \text{ г/л в ед. (Na}_2\text{O)}$

Качественный состав чёрного щёлока рассчитывается по формулам ниже:

$$C_{Na_2S/c.e} = C_{Na_2S/NaO} \cdot \frac{\text{экв.м. Na}_2\text{S}}{\text{экв.м. Na}_2\text{O}} \quad (2.3.11)$$

Подставим исходные данные в формулу (2.3.11):

$$C_{Na_2S/c.e} = 3024 \cdot \frac{39}{31} = 38,04 \text{ кг/л}$$

$$C_{Na_2CO_3/c.e} = C_{Na_2CO_3/NaO} \cdot \frac{\text{ЭКВ. м. } Na_2CO_3}{\text{ЭКВ. м. } Na_2O} \quad (2.3.12)$$

Подставим исходные данные в формулу (2.3.12):

$$C_{Na_2CO_3/c.e} = 17,95 \cdot \frac{53}{31} = 30,69 \text{ г/л}$$

$$C_{Na_2SO_4/c.e} = C_{Na_2SO_4/NaO} \cdot \frac{\text{ЭКВ. м. } Na_2SO_4}{\text{ЭКВ. м. } Na_2O} \quad (2.3.13)$$

Подставим исходные данные в формулу (2.3.13):

$$C_{Na_2SO_4/c.e} = 2,28 \cdot \frac{71}{31} = 5,22 \text{ г/л}$$

Итого: $C_{\text{собст.}} = 105,50 + 38,04 + 30,69 + 5,22 = 179,45 \text{ г/л}$

Соединения Na_2O рассчитываются через коэффициент пересчёта в собственные единицы по формуле (2.3.14):

$$E = \frac{C_{\text{собст.}}}{C_{\text{общ}}} \quad (2.3.14)$$

где E – коэффициент пересчёта.

Подставим исходные данные в формулу (2.3.14):

$$E = \frac{179,45}{132,23} = 1,357$$

Количество «всей щёлочи» в собственных единицах, поступающей в котёл с белым щелоком рассчитывается по формуле (2.3.15):

$$M_1 = \frac{A_1 \cdot E}{A_{\text{акт}}} \quad (2.3.15)$$

Подставим исходные данные в формулу (2.3.15):

$$M_1 = \frac{326,27 \cdot 1,357}{0,847} = 522,73 \text{ кг}$$

Объем закаченных в котёл с чёрным щёлоком сухих веществ находят по формуле (2.3.16):

$$F_1 = \frac{V_3 \cdot C_{\text{ч.щ.}} \cdot \rho_{\text{ч.щ.}}}{100} \quad (2.3.16)$$

где F_1 – вещества поступающие с чёрным щёлоком;

$C_{\text{ч.щ.}}$ – концентрация сухих веществ;

$\rho_{\text{ч.щ.}}$ – плотность сухих веществ.

Подставим исходные данные в формулу (2.3.16):

$$F_1 = \frac{3913,5 \cdot 12,5 \cdot 1,067}{100} = 521,96 \text{ кг}$$

Объём находящихся в котле минеральных веществ находят по формуле (2.3.17):

$$M_2 = \frac{F_1 \cdot M}{100} \quad (2.3.17)$$

Подставим исходные данные в формулу (2.3.17):

$$M_2 = \frac{521,96 \cdot 30}{100} = 156,59 \text{ кг}$$

Данную величину, в единицах Na_2O , рассчитывают по формуле (2.3.18):

$$M_2 = \frac{156,59}{1,357} = 115,39 \text{ кг} \quad (2.3.18)$$

Объём органических веществ в котле, поступивших в котёл с чёрным щелоком рассчитывают по формуле (2.3.19):

$$S = \frac{F_1 \cdot O_{\text{орг}}}{100} \quad (2.3.19)$$

Подставим исходные данные в формулу (2.3.19):

$$S = \frac{521,96 \cdot 70}{100} = 365,37$$

Общее количество минеральных веществ, поступающих с белым и чёрным щелоком в варочный котёл, рассчитывают по формуле (2.3.20):

$$M_3 = M_1 + M_2 \quad (2.3.20)$$

Подставим исходные данные в формулу (3.2.20):

$$M_3 = 522,73 + 156,59 = 679,32 \text{ кг}$$

Состав белого щёлока в собственных единицах рассчитывают по формуле (2.3.21):

$$C_{NaOH/c.e} = C_{NaOH/Na_2O} \cdot \frac{\text{ЭКВ. м. NaOH}}{\text{ЭКВ. м. Na}_2\text{O}} \quad (2.3.21)$$

Подставим исходные данные в формулу (3.2.21):

$$C_{NaOH/c.e} = 81,76 \cdot \frac{40}{31} = 105,5 \text{ г/л}$$

Таблица 6 – Материальный баланс поступающих веществ в варочный котел

Вещества	Щепа	Чёрный щёлок	Белый щёлок	Итого
1. Вода, л	1003,9	2913,1	2913,1	7830,5
2. Органические в-ва, кг:	1864,41	–	–	1864,41
Древесина; раствор. в ч. щёлоке	–	–	365,37	365,37
3. Минеральные в-ва, кг	–	522,73	156,59	679,32
ИТОГО	2868,31	3435,83	4435,46	10739,60
В т. ч. (Na ₂ O), кг при коэфф. E	–	385,21	115,39	500,60

3.3 Расчет второй стадии технологического процесса

В процессе второй стадии технологического процесса, выделяется 90 кг пара на 1 т. сухой древесины, рассчитаем по формуле (3.3.1):

$$P_1 = 90 \cdot \frac{1864,41}{1000} = 167,8 \text{ кг} \quad (3.3.1)$$

При сдувке происходит унос щёлока с паром в капельножидкой форме, рассчитывается по формуле (3.3.2):

$$P_2 = V \cdot 0,01 \quad (3.3.2)$$

где переброс щёлока равен – 1%;

V – объём котла.

Подставим исходные данные в формулу (3.3.2):

$$P_2 = 7830,5 \cdot 0,01 = 78,3 \text{ л}$$

Объём раствора оставшийся после стадии «заварка» рассчитывается по формуле (3.3.3):

$$V_4 = V - (P_1 + P_2) \quad (3.3.3)$$

где P_1 – испарение;

P_2 – перебросы;

Подставим исходные данные в формулу (3.3.3):

$$V_4 = 7830,5 - (167,8 + 78,3) = 7584,4 \text{ л}$$

Среднеарифметический объём раствора во время заварки рассчитывается по формуле (3.3.4):

$$V_5 = \frac{V + V_4}{2} \quad (3.3.4)$$

Подставим исходные данные в формулу (3.3.4):

$$V_5 = \frac{7830,5 + 7584,4}{2} = 7707,5 \text{ кг}$$

Рассчитаем выход на этой стадии, если после неё выход составляет 62,3%. Тогда количество органических веществ, растворяющихся за время заварки, т.е. $100 \% - 62,3 \% = 37,7 \%$, по формуле (3.3.5):

$$S_1 = D \cdot 0,377 \quad (3.3.5)$$

Подставим исходные данные в формулу (3.3.5):

$$S_1 = 1864,41 \cdot 0,377 = 702,88 \text{ кг}$$

На 1 т. воздушно-сухой целлюлозы при варке хвойной древесины во время сдувки уходят из котла летучие продукты: скипидар – 11 кг; метиловый спирт – 5 кг; метилмеркаптан – 1 кг; диметилсульфид – 3 кг;

Итого - 20 кг. При варке лиственной древесины в составе продуктов сдувок не будет скипидара. Количество других летучих продуктов сдувки: метиловый спирт – 8 кг; метилмеркаптан ~ 1 кг; диметилсульфид ~ 3 кг; Итого - 12 кг.

С учётом 20 кг летучих продуктов, уходящих при терпентинной сдувке во время варки хвойной древесины, в раствор перейдёт органических веществ, рассчитывают по формуле (3.3.6):

$$S_2 = S_1 - 20 = 702,88 - 20 = 682,88 \text{ кг.} \quad (3.3.6)$$

К концу заварки в растворе количество чёрного щёлока рассчитывают по формуле (3.3.7):

$$S_3 = S + S_2 = 365,37 + 682,88 = 1048,25 \text{ кг} \quad (3.3.7)$$

Среднеарифметическое количество органических веществ, находящихся в растворе в период заварки, рассчитывается по формуле (3.3.8):

$$S_4 = \frac{S + S_3}{2} = \frac{365,37 + 1048,25}{2} = 706,81 \text{ кг} \quad (3.3.8)$$

Средняя концентрация растворённых органических веществ во время заварки рассчитывается по формуле (3.3.9):

$$O_1 = \frac{S_4}{V_5} = \frac{706,81 \cdot 1000}{7707,5} = 91,704 \frac{\text{г}}{\text{л}} = 0,091704 \text{ кг/л} \quad (3.3.9)$$

Средняя концентрация минеральных веществ во время заварки, рассчитывается по формуле (3.3.10):

$$C_{\text{мин.1}} = \frac{M_3}{V_5} = 679,32 \cdot \frac{1000}{7707,5} = 88,138 \frac{\text{г}}{\text{л}} = 0,088138 \text{ кг/л} \quad (3.3.10)$$

Расход органических веществ в процессе рассчитывается по формуле (3.3.11):

$$S_5 = O_1 \cdot P_2 = 0,091704 \cdot 78,3 = 7,18 \text{ кг} \quad (3.3.11)$$

Расход минеральных веществ с перебросом щёлока, рассчитывается по формуле (3.3.12):

$$M_4 = C_{\text{мин.1}} \cdot P_2 = 0,088138 \cdot 78,3 = 6,90 \text{ кг} \quad (3.3.12)$$

Остаток твердых веществ в котле после стадии рассчитывается по формуле (3.3.13):

$$D_1 = D - S_1 = 1864,41 - 702,88 = 1161,53 \text{ кг} \quad (3.3.13)$$

Остаток минеральных веществ в чёрном щёлоке, рассчитывается по формуле (3.3.14):

$$M_5 = M_3 - M_4 = 679,32 - 6,90 = 672,42 \text{ кг} \quad (3.3.14)$$

Остаток органических веществ в чёрном щёлоке по окончании стадии, рассчитывается по формуле (3.3.15):

$$S_6 = S_3 - S_5 = 1048,25 - 7,18 = 1041,07 \text{ кг} \quad (3.3.15)$$

Таблица 7 – Материальный баланс второй стадии процесса

Вещества	Перед нач. заварки	Окончание процесса второй стадии				
		Утечка при сдувке		Переходящие в раствор	Итого уходит	Осталось в котле после заварки
		Пар	Перебросы			
Вода, л (кг)	7830,5	167,8	778,3	–	246,1	7584,4
Органические в-ва, кг	1864,41	–	–	682,88	–	1161,53
Летучие продукты	–	20	–	–	20	–
Раствор в щёлоке	365,37	–	7,18	–	7,18	1041,07
Минерал. в-ва, кг	679,32	–	6,90	–	6,90	672,42
ИТОГО	10739,60	187,8	92,38	682,88	280,18	10459,42
В том числе с Na ₂ O	500,60	–	5,08	–	5,08	495,52

3.4 Расчет третьей стадии технологического процесса

Во время отстаивания на конечной температуре после второй стадии, древесина растворяется, и выход снижается приблизительно до 48,7%, рассчитывается процент, растворившийся древесины по формуле (3.4.1):

$$\Delta = 62,3 \% - 48,7 \% = 13,6 \%. \quad (3.4.1)$$

Объём органических веществ переходящих в раствор рассчитывается по формуле (3.4.2):

$$S_7 = D \cdot 0,136 = 1864,41 \cdot 0,136 = 253,56 \text{ кг} \quad (3.4.2)$$

Остаётся после стадии «варка», $D_2 = D_1 - S_7 = 1161,53 - 253,56 = 907,97$ кг целлюлозы. Всего растворено в чёрном щёлоке, рассчитывают по формуле (3.4.3):

$$S_8 = S_6 + S_7 = 1041,07 + 253,56 = 1294,63 \text{ кг} \quad (3.4.3)$$

Таблица 8 – материальный баланс третьей стадии

Вещества	Осталось в котле после заварки	По окончании стадии процесса	
		Переходит в р-р	Итого остаётся в котле
Вода, л (кг)	7584,4	–	7584,4
Орагн. в-ва, древесина	1161,53	253,56	907,97
Раствор. в ч.щ.	1041,07	–	1294,63
Минерал. В-ва, кг	672,42	–	672,42
ИТОГО	10459,42	253,56	10459,42
С Na ₂ O	495,52	–	495,52

3.5 Расчет четвертой стадии технологического процесса

Данная стадия называется «Конечная сдвуха» и рассчитывается ниже. Температура варки согласно исходным данным – $t_{\text{кон}} = 170$ °С. абсолютное давление пара ($P_{\text{абс.}}$):

$$P_{\text{абс.т пар } 170^\circ\text{C}} = 8,076 \text{ кг/см}^3$$

Абсолютное давление ($P_{\text{абс}}$) равно сумме атмосферного давления ($P_{\text{атм}}$) и избыточного давления ($P_{\text{изб}}$). Атмосферное давление ($P_{\text{атм}}$), по соответствующему разделу – $P_{\text{атм}} = P_{\text{абс}}$ при $t = 100$ °С. $P_{\text{атм}} = 1,0332 \text{ кг/см}^2$. Исходя из приведённых выше величин, избыточное давление при температуре 170°С, рассчитывают по формуле (3.5.1):

$$P_{\text{изб } 170^\circ} = P_{\text{абс } 170^\circ} - P_{\text{атм}} = 8,076 - 1,0332 = 7,043 \text{ кг/см}^2 \quad (3.5.1)$$

Количество выделившийся теплоты рассчитывается по формуле (3.5.2):

$$Q_1 = V_4 \cdot (i'_{170^\circ} - i'_{160,19^\circ}) \quad (3.5.2)$$

Подставим исходные данные в формулу (3.5.2):

$$Q_1 = 7584,4 \cdot (719,2 - 676,3) = 325371 \text{ кДж}$$

В процессе охлаждения целлюлозы, так же выделяется количество теплоты, которое рассчитывается по формуле (3.5.3):

$$Q_2 = (D_2 + S_8 + M_5) \cdot q \cdot (t_{\text{кон.}} - t_{\text{кон. сд.}}) \quad (3.5.3)$$

где q – средняя теплоёмкость;

$$q = 1,34 \text{ кДж/кг} \cdot ^\circ\text{C}.$$

Подставим исходные данные в формулу (3.5.3):

$$Q_2 = (907,97 + 1294,63 + 672,42) \cdot 1,34 \cdot (170^\circ - 160,2^\circ) = 37755 \text{ кДж}$$

Общее количество, выделившийся теплоты, рассчитывают по формуле (3.5.4):

$$Q_3 = Q_1 + Q_2 = 325371 + 37755 = 363126 \text{ кДж} \quad (3.5.4)$$

Среднее манометрическое давление пара, рассчитывают по формуле (3.5.5):

$$P_{\text{ср.кон.сд.}} + P_{\text{атм.бар.}} = \frac{7,043 + 5,3}{2} = 6,172 \text{ кг/см}^3 \quad (3.5.5)$$

$$\text{В барах: } 6,172 \cdot 0,980665 = 6,052 \text{ бар.}$$

Среднее абсолютное давление (в барах), рассчитывают по формуле (3.5.6):

$$P_{\text{абс. ср. кон. сд}} = P_{\text{ср. кон. сд}} + P_{\text{атм бар}} \quad (3.5.6)$$

Подставим исходные данные в формулу (3.5.6):

$$P_{\text{абс. ср. кон.сд.}} = 6,052 + 1,0133 = 7,065 \text{ бар}$$

Переведем: $r_{\text{ср. кон. сд.}} = 2065,7 \text{ кДж/кг}$

Количество пара которое выделилось во время конечной сдувки, рассчитывают по формуле (3.5.7):

$$P_3 = \frac{Q_3}{r_{\text{с.кон.сд.}}} \quad (3.5.7)$$

Подставим исходные данные в формулу (3.5.7):

$$P_3 = \frac{363126}{2065,7} = 175,8 \text{ кг}$$

Во время переброса количество раствора, который уходит вместе с парами, рассчитывают по формуле (3.5.8):

$$P_4 = V_4 \cdot 0,02 = 7584,4 \cdot 0,02 = 151,7 \text{ л} \quad (3.5.8)$$

Объем раствора, оставшийся в котле к концу стадии, рассчитывают по формуле (3.5.9):

$$V_{\text{ост}} = V_4 - (P_3 + P_4) \quad (3.5.9)$$

Подставим исходные данные в формулу (3.5.9):

$$V_{\text{ост}} = 7584,4 - (175,8 + 151,7) = 7256,9 \text{ л}$$

Среднее объём раствора в котле, рассчитывают по формуле (3.5.10):

$$V_{\text{ср}} = \frac{V_4 + V_{\text{ост}}}{2} \quad (3.5.10)$$

Подставим исходные данные в формулу (3.5.10):

$$V_{\text{ср}} = \frac{7584,4 + 7256,9}{2} = 7420,7 \text{ л}$$

На данной стадии потери составляют 1,5 % органического вещества древесины, рассчитывают по формуле (3.5.11):

$$S_9 = D \cdot 0,015 = 1864,41 \cdot 0,015 = 27,97 \text{ кг} \quad (3.5.11)$$

Твёрдый остаток в котле рассчитывают по формуле (3.5.12):

$$D_3 = D_2 - S_9 = 907,97 - 27,97 = 880,00 \text{ кг} \quad (3.5.12)$$

Количество органических веществ в чёрном щёлоке, рассчитывают по формуле (3.5.13):

$$S_{10} = S_8 + S_9 = 1294,63 + 27,97 = 1322,60 \text{ кг} \quad (3.5.13)$$

Средний объём органических веществ в чёрном щёлоке, рассчитывают по формуле (3.5.14):

$$S_{11} = \frac{S_8 + S_{10}}{2} \quad (3.5.14)$$

Подставим исходные данные в формулу (3.5.14):

$$S_{11} = \frac{1294,63 + 1322,60}{2} = 1308,62 \text{ кг}$$

Средняя концентрация растворённых органических веществ, рассчитывают по формуле (3.5.15):

$$O_2 = \frac{S_{11}}{V_{cp}} \quad (3.5.15)$$

Подставим исходные данные в формулу (3.5.15):

$$O_2 = \frac{1308,62}{7420,7} = 176,347 \text{ г/л}$$

Переведём в килограммы: $O_2 = 0,176347 \text{ кг/л}$

Количество органических веществ, уходящих из котла с перебросом щёлока, рассчитывают по формуле (3.5.16):

$$S_{12} = O_2 \cdot P_4 = 0,176347 \cdot 151,7 = 26,75 \text{ кг} \quad (3.5.16)$$

Концентрация минеральных веществ в данной стадии, рассчитывается по формуле (3.5.17):

$$C_{\text{мин.2}} = \frac{M_5}{V_{cp}} \quad (3.5.17)$$

Подставим исходные данные в формулу(3.5.17):

$$C_{\text{мин.2}} = \frac{672,42}{7420,7} = 90,614 \text{ г/л}$$

Переведем в килограммы: $C_{\text{мин.2}} = 0,090614 \text{ кг/л}$

Объём минеральных веществ, уходящих из котла во время перебросов щёлока, рассчитывают по формуле (3.5.18):

$$M_6 = C_{\text{мин.2}} \cdot P_4 = 0,090614 \cdot 151,7 = 13,75 \text{ кг} \quad (3.5.18)$$

Остаток органических веществ в щёлоке, рассчитывают по формуле (3.5.19):

$$S_{13} = S_{10} - S_{12} = 1322,60 - 26,75 = 1295,85 \text{ кг} \quad (3.5.19)$$

Остаток минеральных веществ в щёлоке, рассчитывается по формуле (3.5.20):

$$M_7 = M_5 - M_6 = 672,42 - 13,75 = 658,67 \text{ кг} \quad (3.5.20)$$

Таблица 9 – Материальный баланс четвёртой стадии

Вещества	Осталось после «варки»	Конец сдувки				
		Уходит со сдувкой		Переходит в р-р в ч. щ.	Итого потери	Осталось в котле
		Пар	Перебросы			

Продолжение таблицы 9

Вода, л (кг)	7584,4	175,8	151,7	-	327,5	7256,9
Орган в-ва, целлюлоза	907,97	-	-	27,97	-	880
Раствор. в ч. щ.	1294,63	-	26,75	-	26,75	1295,85
Минеральные в-ва	672,42	-	13,75	-	13,75	658,67
ИТОГО:	10459,42	175,8	192,2	27,97	368	10091,42
C Na ₂ O	495,52	-	10,13	-	10,13	485,39

3.6 Выводы по расчёту материального баланса

1. В процессе расчёта материального баланса первой стадии сульфитного процесса, было получено количество поступивших веществ в котёл равное 10 739,6 кг.

2. В процессе расчета второй стадии сульфитного процесса, было получено количество оставшихся веществ в котле равное 10 359,42 кг.

3. В процессе расчёта третьей стадии сульфитного процесса, было получено итоговое количество веществ оставшихся в варочном котле равное 10459,42 кг.

4. После последней стадии процесса, происходит сдувка из варочного котла газов и паров, в итоге в котле остаётся количество веществ равное 10091,42 кг.

4 Расчёт аппаратного оборудования

4.1 Расчет варочного котла периодического действия

Для оптимизации варки сульфитной целлюлозы, выбираем варочный котёл. По расчётным данным материального баланса объём 36 359 тонн. Оборот котла 12 часов, выход целлюлозы с одного м³ котла за варку из древесных отходов - 80 кг, время работы котла 8 280 часов (345×24), отходы сортирования и потери составляют 5,7 %.

Варка осуществляется в котле периодического действия, количество варок в год определяется по формуле (4.1):

$$N = \frac{T}{t} \quad (4.1)$$

где N – количество варок;

T – время работы за год, ч.;

t – оборот котла. ч.

Подставим данные в формулу (4.1):

$$N = \frac{8280}{12} = 690$$

Суммарный объем котлов определяется по формуле (4.2):

$$Q_k = \frac{V}{m \cdot N} \quad (4.2)$$

где m – выход целлюлозы с 1 м³ котла, кг.

Подставим данные в формулу (4.2):

$$Q_k = \frac{36359}{0,08 \cdot 690} = 659 \text{ м}^2$$

Оптимальным выбором является котёл объемом 250 м³.

Количество котлов определяется по формуле (4.3):

$$K = \frac{Q_k}{250} \quad (4.3)$$

где Q_i – объем выбранного котла, м³;

Подставим исходные данные в формулу (4.3):

$$K = \frac{659}{250} = 2,6$$

Отсюда следует, что необходимо установить 3 котла, предельная мощность рассчитывается по формуле (4.4):

$$\text{ПМ} = 0,08 \cdot 250 \cdot 3 = 41400 \text{ т} \quad (4.4)$$

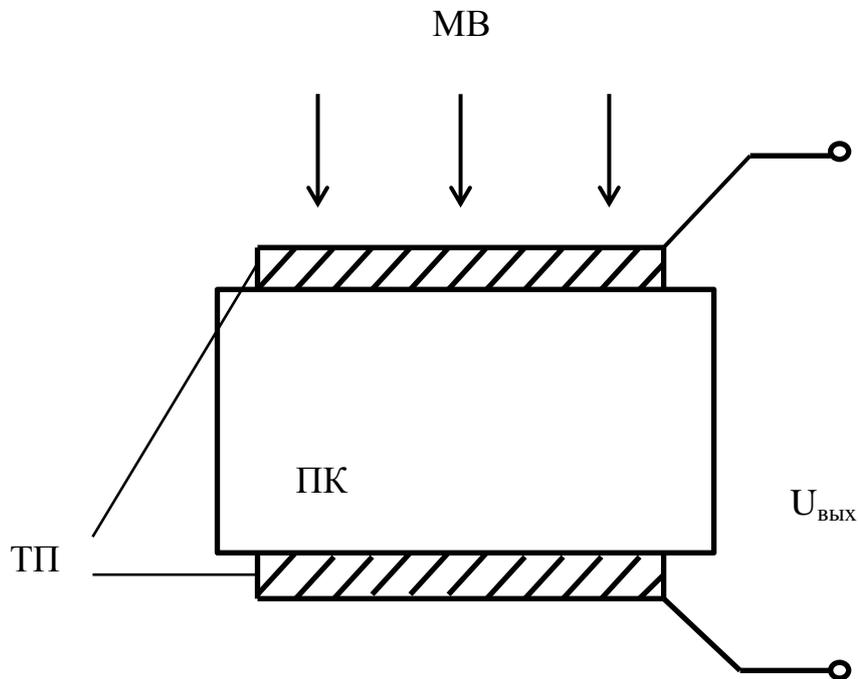
4.2 Расчет пьезоэлектрического преобразователя

Пьезоэлектрические преобразователи имеют немало достоинств, например компактные размеры, простота конструкции, надежность в работе, возможность измерения как быстро протекающих процессов, так и непрерывных. В основном, их рабочий диапазон частот составляет от 0,1 Гц до 20 кГц.

Амплитудная характеристика линейна в динамическом диапазоне до 120 дБ. Он не требуют источника питания, поскольку являются

преобразователями генераторного типа, не имеют подвижных деталей, что гарантирует исключительную долговечность.

Ниже на рисунке 6, представлена схема преобразователя.



МВ – механическое воздействие; ТП – токопроводящие покрытия;
ПК – пьезокристалл.

Рисунок 7 – принцип действия пьезоэлектрического датчика.

Для расчета используем справочные данные.

Материал – Кварц; $\epsilon_r = 4,5 \cdot 10^{-11}$; $K_0 = 2,5 \cdot 10^{-12}$ К/Н; $n = 1$; $D = 1 \text{ см} = 1 \cdot 10^{-2}$ м; $d = 1 \text{ мм} = 1 \cdot 10^{-3}$ м; $F_x = 15 \text{ Н}$; $C_{вх} = 17 \text{ пФ}$

1. Найдем величину заряда по формуле (4.1.1):

$$qx = K_0 \cdot F_x \frac{K}{H} \quad (4.1.1)$$

где K_0 – пьезоэлектрическая постоянная;

F_x – усилие, направленное вдоль электрической оси.

Подставим исходные данные в формулу (4.1.1):

$$q_x = 2,5 \cdot 10^{-12} \cdot 15 = 37,5 \cdot 10^{-12} \text{ (К)};$$

2. Ёмкость одной пластины, определяется по формуле (4.1.2):

$$C_0 = 0,89 \cdot \frac{\varepsilon_r \cdot \pi \cdot a \cdot b}{4 \cdot d} \quad (4.1.2)$$

где C_0 – ёмкость одной пластины,;

ε_r – относительная диэлектрическая проницаемость;

D – диаметр размера пластины;

a и b – стороны пластины;

d – толщина пластины.

Подставим исходные данные в формулу (4.1.2):

$$C_0 = 0,89 \cdot \frac{4,5 \cdot 10^{-11} 3,14 \cdot 10^{-4}}{4 \cdot 10^3} = 3,1$$

3. Напряжение между обкладками определяют по формуле (4.1.3):

$$U = \frac{q_x \cdot 10^{12}}{\frac{C_{BX}}{n} + C_0} \quad (4.1.3)$$

где C_{ex} – ёмкость измеряемой цепи;

n – количество пластин.

Подставим исходные данные в формулу (68):

$$U = \frac{37,5 \cdot 10^{-12} \cdot 10^{12}}{\frac{17}{1} + 3,1} = 1,9 \text{ В}$$

4. Диапазон датчика рассчитывается по формуле (4.1.4):

$$S_d = \frac{U}{F_x} \left(\frac{B}{H} \right) \quad (4.1.4)$$

где S_d – чувствительность датчика.

Подставим исходные данные в формулу (4.1.4)

$$S_d = \frac{1,9}{15} = 0,12 \left(\frac{B}{H} \right)$$

4.3 Выводы по расчёту аппаратного оборудования

1. Рассчитан варочный котёл для сульфитной варки, объем котла равен 250 л., с предельной мощностью 41400 т. в год.

2. Рассчитан пьезоэлектрический преобразователь, с диапазоном чувствительности равным 12 КГц.

Заключение

Актуальной проблемой в наше время остается избыточное накопление отходов, и низкая степень их утилизации. Она требует анализа текущих методов и технологий, а также разработку новых, или модернизацию существующих технологий переработки и уменьшить негативное влияние на окружающую среду.

В ходе выполнения бакалаврской работы были выполнены следующие задачи:

1) Проанализирована существующая технология сульфитной варки целлюлозы.

2) Проанализированы объемы накопления древесных отходов. В РФ ежегодно образуется 68-74 млн. м³ отходов древесины.

3) Проанализированы доступные технологии утилизации и переработки отходов древесины.

4) Проанализированы методы утилизации щелочных стоков, с помощью сульфата алюминия и известкового молока.

5) Предложен вариант оптимизации технологического процесса варки целлюлозы сульфитным методом:

- Замена варочного котла на современный котёл с пьезоэлектрическими преобразователями, для снижения энергопотребления процесса и его экологичности, как в самом продукте на выходе, так и в стоках. В результате эффективность увеличилась в 2,5 раза, и энергопотребление снизилось на 15%. Были рассмотрены преимущества замены аппарата, проведен патентный поиск доступных технологий.

6) Рассчитан материальный баланс оптимизированного сульфитного процесса варки целлюлозы.

Результаты бакалаврской работы были представлены на студенческой научно-практической междисциплинарной конференции «Молодёжь. Наука. Общество».

Список используемых источников

1. Aizyzan, A , Fedyukhin, Alexander , Strogonov, Konstantin , Shaburov, E , Kravchenko, S , Kirillov, N , Nikitkov, N , Pankratov, Yu , Akhmetov, T. Modelling of the developed system for wood waste gasification. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 337. 2019.
2. Kolb M. Entfarbend von Abwasser, das Reaktivfarbstoffe enthält, mit Fe (II)/Ca(OH)₂ // "Korrespond. Abwasser", 2018 г.
3. Mobius C. H. Verfahrens und Anlagentechnik bei der Verringerung der spezifischen Abwassermenge // "Wochenbl. Papierfabr.", 2016 г.
4. Азаров В. И., Буров А. В., Оболенская А. В. «Химия древесины и синтетических полимеров», 2017 г.
5. Аким Э.Л., Коваленко М.В., Мазитов Л.А., Мандре Ю.Г., Сергеев А.Д. Патент РФ № 2 493 308 С1, опубл.20.09.1013 г. [электронный источник] <http://allpatents.ru/patent/2493308.html> (дата обращения: 14.05.2020)
6. Аширбекова Р. О. Исследование и разработка рецептур гелеобразующих составов на основе лигносульфанатов. Вестник КазНТУ.2015.№4. - 169-177 с.
7. Богомолов Б. Д. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков: Учебник для вузов / Б, Д. Богомолов, С. А. Санотницкий, О. М. Соколов и др. - М.: Лесная промышленность, 2017 г.
8. Вовк А. И., Дмитриев А. А., Злотников М. Г., Тузенко Г. Н., Патент РФ № 2 248 948, опубл. 27.03.2018 [электронный источник] https://yandex.ru/patents/doc/RU2248948C2_20050327 (дата обращения 27.04.2020)
9. Воронцов К. Б. Очистка сульфитно-щелковых сред от лигносульфанатов 05.21.03 – «Технологии и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины», 2015 г.

10. Денисенко Г.Д., Бахтиярова А.В., Елкин В.А. Технология переработки сульфитных щелоков, 2016 г.

11. Ефремов И. Б., Кишнякин М. Ю., Кишнякина С. А., Ефремов Б. А., Герасимов М. К., Шарафутдинова А. В. Экологически безопасная ресурсосберегающая технология в производстве дубителя из отходов древесины. 2015 – 2 с.

12. Зиатдинова Д.Ф., Тимербаев Н. Ф., Сафин Р.Р., Сафин Р. Г., Зиатдинов Р. Р., Мазохин М. А., Просвирников Д. Б., Сташкевич А. М., Гайнуллина Д. Ш., Патент РФ № 2 437 972 С1, опубл.27.12.2011 г. [электронный источник] https://yandex.ru/patents/doc/RU2437972C1_20111227 (дата обращения: 15.05.2020)

13. Кошелева М. К., Чабаева Ю. А., Голубев В. Ф., Малышев С. Г., Кереметина А. П., Горнушкина Н. И.. Пат. RU99488U1, МПК D 21 C 07/00, опубл. 20.11.2010, – 11 с.

14. Кислицына С. Н., Шитова И. Ю. Способы переработки отходов деревообрабатывающей промышленности: учебное пособие. Пенза: ПГУАС, 2016 – 140 с.

15. Клинков А. С., Беляев П. С., Однолько В. Г., Соколов М. В., Макеев П. В., Шашков И. В. Утилизация и переработка твёрдых бытовых отходов: учебное пособие. Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2015 – 188 с.

16. Кравченко М. И. Изучение процесса промывки сульфитной целлюлозы в промышленных условиях, Лесной журнал – 2015 г. №6.

17. Кравченко М.И., Тольман Г.Ю., Тимошевский А.Н., Дедик Ю.П.. Пат. RU2138591С1, МПК D 21 C7/00, опубл. 27.09.1999, – 8 с.

18. Лигносульфонат. URL : <https://ru.wikipedia.org/wiki/Лигносульфонат>. (Дата обращения: 19.04.2020 г.)

19. Мохирев А.П., Безруких Ю.А., Медведев С.О. Переработка древесных отходов предприятий лесопромышленного комплекса, как фактор устойчивого природопользования // Электронный научный журнал «Инженерный вестник Дона». 2015. № 2 ч.2. 13 с.

20. Никонова Р. А., Дрягина Д. Р. Технологии утилизации твердых отходов целлюлозно-бумажного производства. 2018 – 2 с.
21. Отчет о технологической практике. URL: https://studbooks.net/2290540/matematika_himiya_fizika/tehnologiya_sulfitnoy_varki (дата обращения: 12.04.2020)
22. Пестова Н.Ф., Комплексная химическая переработка древесины [Электронный ресурс] : учебное пособие. Сыктывкар : СЛИ, 2013, 111 с.
23. Пимштейн П.Г., Швец Ю.И., Кузнецов А.М., Мациевский В.Я.. Пат. RU2221910С1, МПК D 21 C 7/00, опубл. 20.01.2004, – 7 с.
24. Сысоев А. К., Чарухина В. А. Влияние лигносульфоната на основные физико-механические свойства пигментированного гипса. Инженерный вестник Дона, №3 2017 – 13 с.
25. Терентьева Э.П., Удовенко Н.К., Павлова Е.А. Комплексная химическая переработка древесины: учеб. пособие, СПбГУПТД : ВШТЭ; Санкт-Петербург. 2016. 74 с.
26. Тептерева Г. А., Логинова М. Е., Конесев В. Г. Спектрофотометрические характеристики лигносульфонатов различных способов получения. «Нефтегазовое дело». 2018 №6 – 17 с.
27. Федорова В. В., Сычева Л. И. Влияние пластифицирующих добавок на свойства гипсовых вяжущих. Успехи в химии и химической технологии. Т.ХХІХ.2015.№7 – 78 - 80 с.
28. Ференц О. О., Киндрат Р. Я. Влияние деревообрабатывающих предприятий на окружающую среду. 2014 – 4 с.
29. Хазиева Э. Б. Влияние поверхностно-активных веществ на показатели автоклавного выщелачивания цинковых концентратов. Екатеринбург, 2017 – 132 с.
30. Цыгарова М. В., Кочева М. Н. Энерго- и ресурсосберегающая технология на примере деревоперерабатывающего предприятия. 2014 – 4 с.
31. Чижов А. А., Тютиков С. С. Утилизация древесных отходов. Екатеринбург 2014 – 34 с.