

ПЕРСПЕКТИВЫ ОЗОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ДРЕВЕСИНЫ

Боголицын К.Г., Скребец Т.Э.

Архангельский государственный технический университет, г. Архангельск

В докладе показаны перспективы использования озона при химической переработке древесины, определены проблемы использования его при отбелке волокнистых полуфабрикатов, обоснованы причины возрастающего интереса ЦБП к этому экологически чистому окислителю.

Конъюнктура рынка целлюлозы в настоящее время такова, что предложение на нем превышает спрос. Доля целлюлозы российского происхождения на рынках Европы составляет сегодня 1-2%, тарного картона 4-5%, в этих условиях российская ЦБП не может определять ценовую политику и в 2003-2004 г.г. экспортировала целлюлозу в страны Европы по цене 373\$ за тонну, в то время как цена целлюлозы на европейском рынке в прошлом году колебалась в пределах от 450\$ до 650\$.

Российские целлюлозно-бумажные комбинаты из-за высоких производственных затрат вынуждены использовать дешевое сырье. Наиболее качественной лиственной целлюлозой, например, считается целлюлоза из древесины березы; она ценится очень высоко - по 550\$ за тонну. Финляндия закупает в России высококачественную березовую древесину в количестве 15 млн. м³ ежегодно и производит из нее около 5 млн. т целлюлозы (больше, чем все отечественные комбинаты вместе взятые). Отечественные предприятия производят лиственную целлюлозу из осины, доля которой достигает 60%, и низкокачественного березового сырья 2 и 3 сорта.

Еще один пункт, по которому экспортеры вынуждены снижать цены на свою продукцию, - метод отбелки целлюлозы. Важнейшей экологической характеристикой технологического производства беленой целлюлозы является содержание в сточных водах хлорорганических соединений. В последние годы содержание указанных соединений в беленой целлюлозе в значительной степени определяет конкурентоспособность продукции. Отечественные комбинаты до сих пор используют хлор и его соединения для отбелки целлюлозы. Так, крупнейшее предприятие России Архангельский ЦБК в 2004 году произвел 88% беленой целлюлозы с использованием гипохлорита и только 12% по

технологии ECF, то есть без молекулярного хлора и гипохлорита. При этом содержание хлора в целлюлозе снизилось с 700 г/т до 100 г/т.

Для оценки общего количества хлорорганических веществ в водных средах в начале 70-х годов в странах Европы был предложен суммарный параметр, подобный ХПК и БПК — органически связанный галоген (АОГ), первоначально предназначенный для оценки качества питьевой воды. Поскольку в отбельных стоках целлюлозно-бумажного производства содержание других, кроме хлора, галогенов ничтожно, этот показатель является мерой «органически связанного хлора» (АОХ), выделенного адсорбцией на угле.

Впервые, как параметр загрязнения отбельных стоков, АОХ был использован в Дании (1985г.), а затем в Германии, Швеции, Канаде и других странах. После стандартизации в 1989 году в Германии в виде DIN 38409, part 14, затем в Швеции (SCAN – W9:89), США (EPA 1652) методика была стандартизована как стандарт ISO 9562 и ныне официально используется как стандарт ЕС во всех европейских странах. В середине 80-х годов многие страны стали использовать АОХ для контроля сточных вод и регулирования сброса хлорорганических соединений в производстве беленой целлюлозы. До настоящего времени в ведущих странах производителях целлюлозы АОХ является критерием выбора технологий и мерой защиты окружающей среды от загрязнения хлорорганическими соединениями.

Россия — единственная страна с развитой целлюлозно-бумажной промышленностью, не только не имеющая нормативов на сброс АОХ, но и не контролирующая хлорорганику в стоках. Одна из причин — особенность российского природоохранного законодательства, предусматривающего необходимость разработки и утверждения в установленном порядке экологических нормативов для каждого индивидуального химического вещества или для смесей постоянного состава. Поскольку число индивидуальных хлорорганических соединений, образующихся при отбелке, исчисляется сотнями, а состав отбельных фильтратов не является постоянным, то разработка экологического норматива в строгом соответствии с существующими правилами практически невозможна. С другой стороны, действующими нормативными документами предусмотрено, что на вещества, для которых не проведен соответствующий комплекс токсикологических исследований, принимается предельно допустимая концентрация (ПДК), равная 0,00001 мг/л. Столь жесткое значение ПДК предопределяет исключительно высокую плату за сброс хлорорганических соединений со сточными водами.

Химия АОХ сложна и еще недостаточно изучена. Сильным толчком к развитию химии хлорорганических соединений отбелки целлюлозы послужило открытие диоксинов

в 1985 году, когда в ходе выполнения национальной программы изучения диоксинов USEPA, в рыбе, выловленной в реках штата Maine (США) ниже заводов блененой целлюлозы по течению реки, было обнаружено высокое содержание 2,3,7,8-ТХДД в количествах от 5 до 85 нг/кг, а затем и в иловых осадках биологической очистки стоков в концентрациях от < 10 до 414 нг/кг. Исследования, проведенные промышленностью США совместно с EPA в 1986 году на пяти сульфатцеллюлозных заводах, выпускающих блененую целлюлозу, подтвердили предположение, что образование диоксинов имеет место при отбелке целлюлозы.

В конце 80-х годов в большинстве ведущих стран-производителей целлюлозы, в соответствии с долгосрочными программами совместными усилиями природоохранных организаций, ученых и промышленников проводились исследования, направленные на выявление источников и механизма образования хлорорганических соединений, в том числе диоксинов, в процессе отбелки, способов их снижения или предотвращения образования; количественную оценку загрязнения продукции ЦБП, илов и сточных вод; распределение ХОС в окружающей среде (включая компоненты экосистем – донные осадки, биоту); оценку вклада ЦБП в загрязнение водной среды в сравнении с другими источниками; оценку вклада ЦБП разных стран в загрязнение общих водоприемников.

АОХ — сложная смесь хлорированных органических соединений, с молекулярной массой в интервале 40 – 40 000 дальтон. АОХ максимально образуется на стадиях хлорирования и щелочения и линейно снижается с уменьшением содержания лигнина в неблененой целлюлозе и количества атомарного хлора. АОХ в стоках снижается в результате обработки в аэробных и анаэробных условиях. Состав АОХ зависит от многих факторов и отличается для различных предприятий. Варка и отбелка древесины различных пород, использование модификаций процессов, применение различных схем первичной и вторичной обработки стоков отдельными заводами ведет к большому разнообразию химического состава стоков предприятий. Близкие значения АОХ не означают близкий состав стоков, а стоки, содержащие разную долю токсичной, биоаккумулятивной и устойчивой хлорорганики, могут иметь одни и те же значения АОХ.

Начиная с 30 октября 1999г., каждый проект нового или существенно реконструируемого предприятия ЦБП в странах Европейского Союза, независимо от его производительности, должен получить согласование, основанное на недавно изданной *Директиве Интегрированного предупреждения и контроля за загрязнением окружающей среды (Integrated Pollution Prevention and Control directive*, или сокращенно IPPC). Сокращение загрязнения окружающей среды лесоперерабатывающими отраслями промышленности зависит от применения в этих отраслях современных технологий.

Появившийся термин “ВАТ” (Best Available Technology – лучшая из существующих технологий) стал своего рода компромиссом между требованиями промышленности и мнением общественности. Жесткие нормы по охране окружающей среды, особенно в Европе, а также интенсивные разработки поставщиков оборудования позволяют максимально снизить влияние на окружающую среду как новых, так и модифицированных технологических процессов [1,2].

Для российских предприятий в настоящее время является актуальным снижение образования и сброса АОХ, ХПК, чему может способствовать внедрение принципов ВАТ.

В соответствии с программой ВАТ, организация ИПРС установила следующие уровни сбросов со сточными водами для предприятий целлюлозно–бумажной промышленности, табл.1 [1].

Таблица 1. Предельно допустимые уровни сброса загрязняющих веществ со стоками предприятий *, использующих принципы ВАТ (кг/т в.- с. целлюлозы)

Производство	ХПК	БПК	АОХ	Общее содержание взвешенных веществ	Общее содержание соединений азота	Общее содержание соединений фосфора
Завод беленой сульфатной целлюлозы	10-23	0,3-1,5	0,0-0,25	0,6-2,0	0,1-0,25	0,01-0,03
Завод небеленой сульфатной целлюлозы	5-10	0,5-0,7	0,0	0,3-0,1	0,15-0,2	0,01-0,02
Завод механической древесной массы	2-5	0,2-0,7	0,0	0,4-0,1	0,05-0,1	0,005-0,008

* Объем стоков для данного типа предприятий определен в 10-20 м³/в.с.т

Эволюция процесса отбеливания целлюлозы направлена в сторону полного исключения молекулярного хлора и сокращения расхода диоксида хлора с целью максимального снижения хлорорганических соединений как в стоках, так и в готовой продукции.

В настоящее время идеология бесхлорной отбеливания различает два направления — отбеливание без молекулярного хлора (Elemental Chlorine Free — ECF), и отбеливание полностью без применения соединений хлора (Total Chlorine Free – TCF).

В табл.2 представлено развитие типовых схем отбеливания сульфитной и сульфатной целлюлозы за последние сорок лет.

Таблица 2. Базовые схемы отбеливания сульфитной и сульфатной целлюлозы

Период времени	Технология отбеливания	Способы варки целлюлозы	
		сульфитный	сульфатный
60-годы	принятые	X-Щ-Г-Г	X-Щ-Г-Д-Щ-Д
70-годы		X/Д-Щ-Г-Д	X/Д-Щ-Г-Д-Щ-Д
80-годы	ECF	O-Д-П	O-Д-Щ/O-Д-Щ/П-Д
90-годы	ECF	O-Д-П	O-Д-ЩОП-Д-Щ/П-Д
			O-O-Д-Щ-Д
			O-O-Д-Q-ПО
			O-O ₃ -Щ-Д
	TCF	Щ-O/П-П	O-O ₃ -Q-O/П
			O-O/П-Q-П
O-O/П-Q-O ₃ -П			

Однако, как показали результаты последних исследований, с экологической точки зрения производство целлюлозы TCF не имеет существенных преимуществ по сравнению с технологией ECF [3,4].

Это обусловлено тем, что при отбеливании целлюлозы диоксидом хлора образуются в основном хлориды и низкозамещенные малотоксичные хлорфенолы, которые не оказывают отрицательного влияния на окружающую среду. Кроме того, применение локальной очистки фильтратов ступеней отбеливания диоксидом хлора позволяет, как при полностью бесхлорной отбеливании, организовать замкнутый цикл водопотребления. Стоимость создания замкнутого цикла в обоих случаях практически одинакова. Ни одна из технологий не представляет опасности с точки зрения образования диоксинов и обе способны выполнить требования природоохранного законодательства. Сопоставление капитальных затрат показывает, что при строительстве нового целлюлозного завода отбеливание TCF оказывается более экономичной. При модернизации и расширении действующего завода переход к схемам отбеливания ECF требует в 1,5 – 2 раза меньших инвестиций, чем переход на полностью бесхлорную отбеливание [3].

По опыту работы скандинавских предприятий, затраты на производство целлюлозы TCF в целом примерно на 10% выше, чем целлюлозы ECF, причем эти данные касаются целлюлозы TCF с более низкими уровнями белизны и прочностных свойств. По-видимому, это стало причиной снижения интереса к отбеливанию TCF даже в европейских странах и переходу к использованию, в основном, технологии отбеливания ECF с низким

расходом активного хлора, так называемой “мягкой” ECF – схеме. В технологии “мягкой” ECF сокращение расхода диоксида хлора компенсируется включением в схему отбелки ступеней обработки ферментами, кислородом, пероксидом водорода, озоном.

Однако в последнее время озонная отбелка получила такое развитие, что производство беленой целлюлозы по технологии TCF становится экономичным.

В процессе варки целлюлозы применение озона нерационально в силу его нестабильности и уменьшения растворимости в воде при повышенных температурах. Основное распространение получило использование его для отбелки волокнистых целлюлозных полуфабрикатов.

Как правило, методы бесхлорной отбелки осуществляются при обязательном использовании ступени кислородно-щелочной делигнификации (КЩД), причем КЩД реализуется не только в одну ступень, но и в две, что позволяет удалить 60-70% лигнина, не уменьшая показатели прочности волокнистого полуфабриката. Использование эффективной КЩД позволяет применять далее короткие схемы отбелки, при которых достигается белизна 90% (стандарт ISO).

Озон может быть использован на различных стадиях отбелки целлюлозы, однако считается более целесообразным использование озона как делигнифицирующего агента на начальных ступенях отбелки, когда целлюлоза содержит относительно большое количество остаточного лигнина, который защищает от деструкции углеводы. Таким образом, озон может успешно заменить ступень хлорирования (обработки хлором) при отбелке целлюлозы по схеме O₃-Щ-Д-Щ-Д и др. При этом отмечено повышение выхода целлюлозы на 2,3-2,6% при той же конечной белизне и незначительном снижении вязкости. Еще один вариант ECF-отбелки с использованием озона – применение способа Ze Trac, разработанного фирмой Metso Paper, в схеме O₃-Щ-Д-Д, позволившего снизить общие расходы на отбелку на 32% и на 25% уменьшить расход воды и количество сточных вод [5].

Использование озона для отбелки после предварительной окислительной обработки (по схемам П_к-П_с-O₃-П_с и П_к-П_с-O₃-П_с-Д) позволяет уменьшить расход озона на отбелку. Отбелка “мягкой”, т.е. более делигнифицированной при сульфатной варке, целлюлозы приводит к меньшей деструкции полисахаридов. Таким образом, оказывается целесообразным использование озона и для обработки полубеленой целлюлозы. Прочностные показатели при этом не снижаются, а белизна оказывается выше.

Современное оборудование и технологии, предлагаемые фирмами Andritz (Финляндия) и Kvaerner Pulping AB (Швеция), позволяют говорить о промышленном использовании озона как отбеливающего реагента.

Впервые в мире промышленное использование озона для отбеливания древесной массы было осуществлено в 1975 году в г. Хекслунде (Норвегия) на фабрике для производства газетной бумаги производительностью 200 тыс. т в год. В настоящее время в Италии, Австрии, США, Швеции, Финляндии десятки предприятий имеют промышленные установки для отбеливания озонном. Самая крупная из них (производительностью 1450 т/сутки) смонтирована на заводе Мется-Ботния в г. Каскинен (Финляндия). В России опытная установка для обработки целлюлозы озонном была создана на Сясьском ЦБК в конце 70-х г.г., однако до промышленного внедрения разработка не была доведена.

Каковы оптимальные условия проведения процесса в технологической цепочке получения и модификации целлюлозы?

Известно, что гидроксильные ионы катализируют разложение озона в воде, поэтому отбеливание озонном проводят в кислой среде при $pH < 3,0$. Подкисление целлюлозной массы можно осуществлять серной, сернистой, уксусной, муравьиной, щавелевой и др. кислотами. Однако в промышленности применяют только серную и сернистую кислоты из-за высокой стоимости остальных.

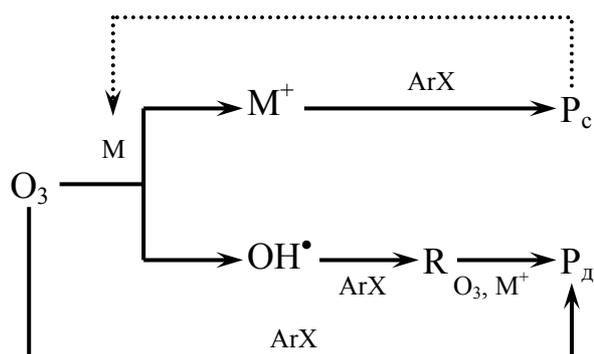
Из-за неустойчивости и плохой растворимости озона в воде озонирование целесообразно проводить при пониженной температуре. Кроме того, при повышении температуры заметно усиливается разрушение углеводов. Однако проведение процесса в диапазоне температур 20 – 50 °С в производственных условиях не снижает эффективность делигнификации и вязкость целлюлозы.

Окислительное действие озона имеет недостаточную селективность: взаимодействуя со структурными единицами лигнина, он оказывает определенное воздействие и на целлюлозу, связанное, первую очередь, с образованием промежуточных радикалов, в особенности гидроксильных HO° и гидропероксильных OOH° радикалов. Первые обладают очень сильным неизбирательным действием и расщепляют полисахариды в любом месте цепи, вторые способны окислять концевые звенья целлюлозы. Взаимодействие озона с целлюлозой носит топологический характер и развивается на более доступной поверхности. Скорость взаимодействия невелика, что объясняется защитным действием кристаллической структуры целлюлозы. Основная реакция - расщепление гликозидных связей, идущее по механизму свободного радикального окисления, инициированного озонном.

В настоящее время для повышения избирательности процесса предлагаются различные методы: изменение условий процесса (pH, температуры и т.д.), проведение промежуточной промывки (для удаления продуктов деструкции лигнина и

полисахаридов), добавка органических растворителей и других соединений – ингибиторов деструкции [6].

Так использование ионов металлов и их комплексов в окислительных превращениях лигнина и его производных в основном направлено на решение проблем делигнификации [7]. Показано, что применение полиоксометаллатов (например, $\text{Na}_5[\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}]$) позволяет проводить селективную делигнификацию древесины. Установлено, что в зависимости от выбранных условий введение ионов металлов переменной валентности позволяет направлять процесс по маршруту либо деструктивного, либо селективного окисления озоном:



- ArX - замещенные ароматические соединения, P_c и P_d – продукты селективного и деструктивного окисления, M и M^+ - восстановленная и окисленная формы катализатора, R - образующиеся в ходе реакции радикалы; пунктиром указан маршрут, по которому происходит восстановление M^+ .

Деструктивное каталитическое окисление озоном протекает по радикальному механизму. Селективное каталитическое окисление происходит при высокой концентрации катализатора, когда радикальные процессы ингибируются, и окисление проходит по схеме окислительно-восстановительного катализа.

На избирательность процесса озонирования и его эффективность положительно влияет удаление ионов переходных металлов, которые катализируют процесс разложения озона. Это осуществляется при промывке массы, а также при добавках в технологический раствор комплексообразователей и эффективных ловителей радикалов. Для промышленного использования доступны полифосфаты (пирофосфат натрия $\text{Na}_2\text{P}_4\text{O}_7$ и триполифосфат натрия $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), аминополикарбоновые кислоты и их соли, этилендиаминтетраацетат натрия (ЭДТА) и диэтилентриаминпентаацетат натрия (ДТПА). Хелатирование позволяет сэкономить до 10% отбеливающих веществ и повысить белизну

целлюлозы. В качестве уловителей радикалов применяют метанол, этанол, этиленгликоль и др.

Отбелка озоном является гетерогенным процессом, и скорость процесса озонирования в целом определяется не скоростью химических реакций, а скоростью диффузии молекул озона к целлюлозным волокнам. Другой лимитирующий фактор – низкая растворимость озона в воде. Ввиду указанных причин концентрация массы является важным фактором озонирования. При низкой концентрации массы (2-3%) необходимо насыщение водной фазы озоном, что может быть достигнуто путем интенсивного перемешивания или проведения процесса при избыточном давлении, за счет чего повышается растворимость озона в воде. При высокой концентрации массы (до 50%) озон из газовой фазы может быть быстро подведен к волокнам целлюлозы, продолжительность озонирования может быть значительно снижена, и процесс осуществляется при атмосферном давлении [8]. Озонирование при низкой концентрации массы – более избирательный процесс: снижение вязкости целлюлозы значительно меньше, особенно при делигнификации до значений Каппа ниже 5 единиц, однако, повышение концентрации целлюлозы от 10 до 30% увеличивает эффективность отбелки. Кроме того, явное увеличение отбеливающего действия происходит при снижении расхода озона, независимо от pH и концентрации массы. Так для отбелки сульфитной целлюлозы расход озона составляет 1,0-1,5% от массы абсолютно сухого волокна.

В недалеком будущем возможно промышленное воплощение озоновой отбелки в газовой фазе, что позволит повысить экономичность этого процесса и снизить расход других отбельных реагентов.

Независимо от того, на какой стадии отбелки происходит процесс озонирования, озон расходуется не менее, чем на 95%, поскольку присутствие его в отходящих газах должно быть исключено полностью. Отходящие газы после отбелки целлюлозы подвергают специальной обработке для разрушения остатков озона до кислорода, который либо используется на отбелку, либо выбрасывается в атмосферу.

Литература

1. Хиннинен П. // European Paper-maker.-2000.-№ 1.-Р. 18-20.
2. Томсон Г. //European Paper-maker.-1999.-№ 6.-Р. 24-26.
3. Steffes F., Germgard U. //Pulp & Paper.-1995.- № 6.- Р. 83-92.
4. Andtbcka S., Ostberg O., Baranovsky A.// 6-th International scientific & technical conference PAP-FOR.-2000.-P.185-194.
5. Nyangiro D., Chirat Ch., Lachenal D. / Proceedings of 7th EWLP, Turku, Finland.- 2002.- P. 353-356.

- 6.Пазухина Г.А., Авакумова А.В. Реагенты для отбели cellulозы. Санкт-Петербург: 2002. – 110 с.
- 7.Nyangiro D., Chirat Ch., Lachenal D. / Proceedings of 7th EWLP, Turku, Finland.- 2002.- P. 353-356.
- 8.Ragnar M. The technology of oxygen delignification and bleaching of chemical pulp.- Karlstadt: Kvaerner Pulping.-2002.-55p.