Китаева Н.Г.

преподаватель высшей категории (СПО)

Волжского филиала федерального государственного бюджетного образовательного учреждения

Высшего профессионального образования

«Поволжский Государственный Технологический Университет».

**Современный способ отбелки целлюлозы. Его преимущества.**

Разработка инновационной технологии комплексной переработки древесины связана и с проблемами бесхлорной отбелки. Из трех потенциальных направлений использования беленой целлюлозы из древесины – целлюлозы для бумаги и картона, целлюлоза для СГИ и целлюлозы для химической переработки (растворимая целлюлоза) переход к бесхлорной отбелке наиболее актуален для первого и второго направлений.

Сульфатная техническая целлюлоза имеет темный, коричневый цвет. Носителем цветности в небеленых целлюлозах является остаточный лигнин, содержащие различные хромофорные группы(главным образом хинонные). Для получения беленной целлюлозы для бумаги и целлюлозы для химической переработки техническую целлюлозы подвергают делигнификации, т.е. отбелке. В промышленности для отбелки целлюлозы применяется окисление лигнина, кроме того разрабатываются промышленные методы окислительной делигнификации древесины и новые методы отбелки с целью создания экологически безопасных и ресурсосберегающих технологий. Главной особенностью отбелки является воздействие на остаточный лигнин, т.е. на лигнин, уже подвергавшийся химической обработке в ходе варки. Остаточный лигнин- это наиболее трудно удаляемый лигнин с измененной под действием варочных реагентов структурой. Поэтому отбеливающий реагент должен вызывать интенсивное разрушение остаточного лигнина, не затрагивая при этом полисахариды, т.е. отличаться высокой избирательностью (селективностью). Продукты окислительной деструкции лигнина хорошо растворяются в разбавленных растворах щелочи. Кроме того, в щелочной среде происходит дополнительное набухание целлюлозы, что облегчает проникновение отбеливающих реагентов и удаление продуктов деструкции лигнина. Поэтому желательно при отбелке чередовать обработку в кислой среде с обработкой в щелочной среде.

Все способы отбелки технической целлюлозы подразделяются на:

* С использованием хлорсодержащих отбеливающих реагентов;
* Без использования молекулярного хлора (ECF);
* Без использования хлорсодержащих соединений (TCF).

К хлорсодержащим окислителям, используемым при отбелке, относятся молекулярный хлор, диоксид хлора, гипохлориты и хлориты. Отбелка с использованием ступени хлорирования является эффективным методом разрушения структуры остаточного лигнина в небеленых целлюлозах, и поэтому раньше часто использовалась, однако этот метод имеет недостатки, самый существенный среди них - это образование большого количества хлорированных органических соединений. Среди этих соединений самыми опасными, токсичными являются диоксины – группа хлорированных производных n –дибензодиоксина и дибензофурана. Так , 2,3,7,8- тетрахлор- n- дибензодиоксин обладает сильным мутагенным действием, по своему физиологическому действию в десятки раз сильнее цианистого калия.

Кроме, того в результате отбелки хлорсодержащими реагентами образуются хлорорганические соединения, которые частично остаются в готовой продукции, а частично переходят в сточные воды.

В какой-то степени из сточных вод они удаляются в системах локальной очистки, и общезаводской очистки стоков, однако часть их всегда оказывается в водоемах.

Из-за чрезвычайной токсичности хлора и содержащих реагентов ужесточаются экологических требований, и поэтому в настоящее время отказываются от их использования при отбелке. В связи с этим в большинстве случаев используют кислородосодержащие отбеливающие реагенты, такие как молекулярный кислород, пероксид водорода, озон и т.д. Важнейшее преимущество отбелки такими кислородосодержащими реагентами с точки зрения охраны окружающей среды состоит в том, что в процессе отбелке не образуются вредные соединения хлора.

Внимание мировых экологических организаций к проблеме перехода к бесхлорной отбелке резко возросло в связи с глобализацией мировых рынков целлюлозно-бумажной продукции, формированием глобальных потоков вторичного волокна. Это обусловлено тем, что при многократной переработке вторичных волокон, хлорорганические соединения, адсорбированные на волокне, попадают в сточные воды и, соответственно, в водоемы, в которых осуществляется переработка вторичного волокна. При объеме мирового производства бумаги и картона в 2011 году около 400 млн. тонн и степени использования вторичного волокна (2009) – 55,6% внимание к данному вопросу вполне оправдано.

Поэтому вывод на мировые рынки новых видов товарной целлюлозы (из древесины) необходимо осуществлять с учетом мировой ситуации по данному вопросу.

Именно способ ECF и TCF признан одним из основных компонентов « наилучших существующих (доступных) технологий» (НСТ или ВАТ). Новые исследования поддерживают совместимость бумаги, полученной с ECF, с устойчивостью экосистемы, и желание производителей бумаги обеспечивать высокое качество выпускаемой продукции с использованием ECF по-прежнему не ослабевает. При таких весомых аргументах, новые производства беленой целлюлозы придут на рынок , используя технологии отбелки на основе ECF и TCF.

В настоящее время хлорирование не используется, так как на целлюлозе остаются диоксины, которые отрицательно влияют на окружающую среду и человека.

В последнее время находит применение кислородно-щелочная обработка целлюлозы в щелочной среде. Она проводится в начале отбелки и частично замещает процесс хлорирования целлюлозы. Отбелка кислородом представляет собой дополнительную стадию делигнификации, начатую в процессе варки. Она позволяет увеличить выход целлюлозы, а также снизить токсичность отбеливающих реагентов, загрязняющих сточные воды. Химизм этой стадии отбелки заключается в окислении небеленной целлюлозы кислородом в присутствии едкого натра и защитного средства. Едкий натр обеспечивает дополнительную делигнификацию и обесцвечивание целлюлозы. В качестве защитного средства обычно применяют соединения на базе магния ( MgO, MgSO4 MgCO3). Защитное средство делает реакцию избирательной по отношению к лигнину и другим примесям и предохраняет целлюлозу от разрушения при воздействии кислородом.

Обработка целлюлозы производится непрерывным способом в реакторе при температуре 90- 1300С, давление 0,8 - 1,2МПА (8 -12 кгс/см2), концентрации массы 14-25% в течении 15-90 мин. Расход едкого натра от 3 до 7%, защитного средства от 0,05 до 0,2%, кислорода 2-3% от массы волокна. Температура 1300С является максимальной, так как при 1400С происходит разрушение целлюлозы.

Основное отличие кислородно-щелочной обработки от других технологических процессов получения целлюлозы- использование в качестве реагентов малорастворимого в водных средах газа.

Процесс кислородно-щелочной обработки характеризуется наличием трехфазной системы с твердой, жидкой и газообразной фазами. Для осуществления процесса должен быть обеспечен массоперенос кислорода из газообразной в жидкую и далее в твердую фазу.

Низкая растворимость кислорода, особенно при повышенных температурах, определяет и специфику аппаратурного оформления процесса. Для повышения растворимости кислорода обработка должна проводиться при избыточном давлении 0,5 - 1,0 МПа.

Смешение целлюлозной массы с кислородом осуществляется с помощью быстроходных динамических смесителей различной конструкции. Рабочие органы смесителей обеспечивают высокий коэффициент сдвига, что разрушает тиксотропную структуру волокнистой суспензии и проводит к резкому падению ее вязкости (вплоть до « ньютоновской » вязкости). Наиболее часто применяют смесители, работающие при средней концентрации массы ( 8-15% ).

Целлюлозная масса с диспергированным в ней кислородом вводится в нижнюю часть реактора и разгружается в верхней его части. «Подъемная сила» газообразных пузырьков кислорода облегчает создание устойчивого и равномерного потока массы. Кроме того, присутствие пузырьков газа снижает коэффициент трения целлюлозной массы и уменьшает энергозатраты на ее перемещение в трубопроводах и аппаратах.

Указанный принцип используется во всех реакторах современных установок кислородно-щелочной обработки целлюлозы – реакторах третьего поколения.

При любой конструкции реактора установка для кислородно-щелочной обработки целлюлозы состоит из следующих основных узлов:

системы подготовки массы, которая включает устройство для сгущения целлюлозной массы;

питающего устройства ( насоса массы средней концентрации или шнек-пресса);

устройства для смешения массы с химикатами (например, смесителя массы средней концентрации) и ее нагрева;

реактора с устройством для распределения массы по сечению реакционной башни, с зоной обработки массы кислородом и устройством для перемещения целлюлозной массы к разгрузочному штуцеру реактора;

системы разгрузки, включающей разгрузочную емкость ( обычно с циклоном в верхней части), устройство для промывки ( отжима) массы и вспомогательные устройства ( насосы, баки, теплообменники);

система КИП и автоматики, обеспечивающей контроль и автоматическое поддержание заданных параметров процесса.

Типовая схема установки кислородно-щелочной обработки приведена на рис.2.

В настоящее время в России эксплуатируются мощные установки кислородно-щелочной обработки (КЩО): на Святогорском ЦБК производительностью 140 тыс.т/год и Усть-Илимском промышленном комплексе 250 тыс.т/год товарной целлюлозы.

Оборудование для КЩО является очень дорогим не только из-за дороговизны реактора, но также вследствие необходимости дополнительных ступеней промывки и установки для окисления белого щелока, а также необходимости кислородной станции. Преимущество кислородной отбелки следующие: увеличение выхода целлюлозы ( при прохождении массы через реактор происходит полное уничтожение непровара); значительное снижение количества темных вкраплений ( частицы коры отбеливаются); содержание в сточных водах отбелки только едкого натра и окисленных фракций лигнина, что представляет возможность регенерировать щелочь и снизить биохимическую потребность в кислороде (БПК5) стоков; уменьшается число последующих ступеней добелки, расход химикатов на добелку и количество веществ, удаляемых из целлюлозы; появляется возможность использования отработанных щелоков кислородно-щелочной ступени при промывке небеленой целлюлозной массы для последующей регенерации химикатов; сокращение расхода свежей воды; сокращается общая продолжительность отбелки; снижаются эксплуатационные затраты и прочее.

А также было установлено, что некоторые вещества, главным образом карбонат магния могут предотвратить деструкцию целлюлозы, происходящую под воздействием кислорода в щелочной среде. Эти вещества известны теперь под названием *ингибиторы*, то есть защитные агенты, останавливающие разрушение. Важным вкладом в технологию КЩО явилось открытие магниевых комплексов, которые значительно усиливают защиту целлюлозы от воздействия кислорода.

Отсутствие соединений хлора и небольшие концентрации органических веществ (кислот и оксикислот) позволяют легко решить вопрос об использовании обработанных растворов кислородно-щелочной ступени.

В сульфатном производстве фильтраты кислородно-щелочной обработки вводятся взамен свежей воды в любой точке технологической схемы варки, промывки и сортирования небеленой целлюлозы, для промывки зеленого шлама и шлама каустизации белого щелока. Наиболее часто фильтрат кислородно-щелочной обработки используют при промывке небеленой целлюлозы с последующим вводом (в составе черного щелока) в систему регенерации варочных химикатов, что одновременно решает и вопрос регенерации неорганических веществ щелока кислородно-щелочной обработки. Органические вещества сгорают в содорегенерационном котле вместе с черным щелоком.

На сульфитных производствах фильтрат кислородно-щелочной обработки может использоваться в качестве основания для приготовления варочной кислоты, в смеси или в составе варочного щелока - при биологической переработки сульфитного щелока на дрожжи. Присутствующие в щелоке соединения являются стимуляторами роста дрожжей, а так же служат дополнительным источником углеродного питания. Прирост выхода биомассы составляет 20-25%, а при переработке щелоков кислородно-щелочного облагораживания- до 30%.

Многочисленные экспериментальные данные, а также опыт работы зарубежных предприятий, использующих кислородно-щелочную обработку, показывают, что этот процесс позволяет значительно улучшить санитарные характеристики отбельных цехов и предприятия в целом. При условии возврата в систему регенерации 80% стока от ступени КЩО (что практически и имеет место на предприятиях) объем стоков уменьшается как минимум в 1,5 раза, ХПК – в 2,2 раза, БПК и цветность – в 2,0 … 2,5 раза по сравнению с предприятиями, использующими традиционную отбелку со ступенью хлорирования.

Газовые выбросы кислородно-щелочной обработки содержит лишь небольшие количества оксида углерода, СО (до 400 мг/т целлюлозы; ПДК СО в воздухе рабочей зоны – 20 мг/м3). Парогазовая смесь, образующая в разгрузочной емкости, выводится через вертикальную вытяжную трубу за пределы цеха и не требует дополнительной очистки.

Россия, наконец, вступила в ВТО. И вопрос о полном отказе от использования элементарного хлора и гипохлорита для отбелки древесной целлюлозы в течение ближайшего времени должен быть полностью решен – от провозглашения экологичности производства ЦБП. Россия будет вынуждена в кратчайший срок перейти к полному отказу от хлорной отбелки, так как это сделал несколько раньше весь мир… . Иначе российская ЦБП станет неконкурентоспособной не только на мировых, но и на внутренних рынках.

Таким образом, для России с вступлением в ВТО возникает необходимость срочной разработки подзаконных актов к новому, принятому несколько лет назад экологическому законодательству и одновременно создания реального графика перевода существующих предприятий на бесхлорную отбелку. Во всем мире именно такой график и был предметом переговоров национальных ассоциаций, законодателей и надзорных органов. При этом, безусловно, должны учитываться и градообразующий характер многих наших предприятий, и необходимость тех или иных видов государственной поддержки в решении этой важнейшей экологической и социальной задачи.

**Список источников:**

1. Аким Э.Л. «Взаимодействие целлюлозы и других полисахаридов с водными системами»,в книге: «Научные основы химической технологии углеводородов», М. Издательство ЛКИ,2008., 265 – 348 с.
2. Аким Г.Л. «Кислородно-щелочная обработка целлюлозы», в книге «Технология целлюлозно-бумажного производства», Справочные материалы. СПб. 2003,том 1, часть 2., 451-470 с.
3. Ковернинский, И.Н. Основы технологии химической переработки древесины [Текст] / И.Н. Ковернинский. – М.: Лесная промышленность, 2000. – 167 с.
4. Лаптев, В.Н., Ванчаков, М.В. Практикум по технологии и оборудованию целлюлозно-бумажного производства [Текст] / В.Н. Лаптев, М.В. Ванчаков. – М.: Экология, 1999. –207 с.
5. Осипов, П.С. Технология целлюлозно-бумажного производства. Том 1 (часть первая, вторая, третья) [Текст] / П.С. Осипов и др. – СПб.: Лесная промышленность, 2002. – 626 с.
6. Целлюлоза, бумага, картон №1. 2012 г.

Студенты: Шарафеева Регина Халимовна

Филюхина Ксения Сергеевна гр. ЦБ-41

\

**Бесхлорная отбелка целлюлозы**

Разработка инновационной технологии комплексной переработки древесины связана и с проблемами бесхлорной отбелки. Из трех потенциальных направлений использования беленой целлюлозы из древесины – целлюлозы для бумаги и картона, целлюлоза для СГИ и целлюлозы для химической переработки (растворимая целлюлоза) переход к бесхлорной отбелке наиболее актуален для первого и второго направлений.

Сульфатная техническая целлюлоза имеет темный, коричневый цвет. Носителем цветности в небеленых целлюлозах является остаточный лигнин, содержащие различные хромофорные группы(главным образом хинонные). Для получения беленной целлюлозы для бумаги и целлюлозы для химической переработки техническую целлюлозы подвергают делигнификации, т.е. отбелке. В промышленности для отбелки целлюлозы применяется окисление лигнина, кроме того разрабатываются промышленные методы окислительной делигнификации древесины и новые методы отбелки с целью создания экологически безопасных и ресурсосберегающих технологий. Главной особенностью отбелки является воздействие на остаточный лигнин, т.е. на лигнин, уже подвергавшийся химической обработке в ходе варки. Остаточный лигнин- это наиболее трудно удаляемый лигнин с измененной под действием варочных реагентов структурой. Поэтому отбеливающий реагент должен вызывать интенсивное разрушение остаточного лигнина, не затрагивая при этом полисахариды, т.е. отличаться высокой избирательностью (селективностью). Продукты окислительной деструкции лигнина хорошо растворяются в разбавленных растворах щелочи. Кроме того, в щелочной среде происходит дополнительное набухание целлюлозы, что облегчает проникновение отбеливающих реагентов и удаление продуктов деструкции лигнина. Поэтому желательно при отбелке чередовать обработку в кислой среде с обработкой в щелочной среде.

Все способы отбелки технической целлюлозы подразделяются на:

* С использованием хлорсодержащих отбеливающих реагентов;
* Без использования молекулярного хлора (ECF);
* Без использования хлорсодержащих соединений (TCF).

К хлорсодержащим окислителям, используемым при отбелке, относятся молекулярный хлор, диоксид хлора, гипохлориты и хлориты. Отбелка с использованием ступени хлорирования является эффективным методом разрушения структуры остаточного лигнина в небеленых целлюлозах, и поэтому раньше часто использовалась, однако этот метод имеет недостатки, самый существенный среди них - это образование большого количества хлорированных органических соединений. Среди этих соединений самыми опасными, токсичными являются диоксины – группа хлорированных производных n –дибензодиоксина и дибензофурана. Так , 2,3,7,8- тетрахлор- n- дибензодиоксин обладает сильным мутагенным действием, по своему физиологическому действию в десятки раз сильнее цианистого калия.

Кроме, того в результате отбелки хлорсодержащими реагентами образуются хлорорганические соединения, которые частично остаются в готовой продукции, а частично переходят в сточные воды.

В какой-то степени из сточных вод они удаляются в системах локальной очистки, и общезаводской очистки стоков, однако часть их всегда оказывается в водоемах.

Из-за чрезвычайной токсичности хлора и содержащих реагентов ужесточаются экологических требований, и поэтому в настоящее время отказываются от их использования при отбелке. В связи с этим в большинстве случаев используют кислородосодержащие отбеливающие реагенты, такие как молекулярный кислород, пероксид водорода, озон и т.д. Важнейшее преимущество отбелки такими кислородосодержащими реагентами с точки зрения охраны окружающей среды состоит в том, что в процессе отбелке не образуются вредные соединения хлора.

Внимание мировых экологических организаций к проблеме перехода к бесхлорной отбелке резко возросло в связи с глобализацией мировых рынков целлюлозно-бумажной продукции, формированием глобальных потоков вторичного волокна. Это обусловлено тем, что при многократной переработке вторичных волокон, хлорорганические соединения, адсорбированные на волокне, попадают в сточные воды и, соответственно, в водоемы, в которых осуществляется переработка вторичного волокна. При объеме мирового производства бумаги и картона в 2011 году около 400 млн. тонн и степени использования вторичного волокна (2009) – 55,6% внимание к данному вопросу вполне оправдано.

Поэтому вывод на мировые рынки новых видов товарной целлюлозы (из древесины) необходимо осуществлять с учетом мировой ситуации по данному вопросу.

Студенты: Шарафеева Регина Халимовна

Филюхина Ксения Сергеевна гр. ЦБ-41