

## Современные способы отбеливания целлюлозы

Вторая половина прошедшего столетия характеризуется интенсивным ростом производства и потребления промышленной продукции, вызывающим повышенную нагрузку на экосистему, а также недостаточным вниманием к вопросам охраны окружающей среды.

К числу лидирующих отраслей, оказывающих негативное влияние на окружающую среду, относится целлюлозно-бумажная промышленность.

В связи с увеличением производства продукции ЦБП и высокой токсичностью промышленных сбросов и выбросов целлюлозно-бумажного производства они вошли в число природоохранных проблем ряда стран и регионов.

Практически всеми специалистами установлено, что наибольший вред окружающей среде в технологиях ЦБП наносят хлорированные органические соединения (ХОС), образующиеся в результате отбеливания целлюлозы с применением молекулярного хлора и его соединений, поэтому переход к бесхлорной отбеливке наиболее актуален на современном этапе.

Сульфатная техническая целлюлоза имеет темный, коричневый цвет. Носителем цветности в небеленых целлюлозах является остаточный лигнин, содержащие различные хромофорные группы (главным образом хинонные). Для получения беленой целлюлозы для бумаги и целлюлозы для химической переработки техническую целлюлозу подвергают делигнификации, т.е. отбеливке.

Разрабатываются новые методы отбеливания с целью создания экологически безопасных и ресурсосберегающих технологий.

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 отбеливке чередовать обработку в кислой среде с обработкой в щелочной среде.

Все способы отбеливания 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, кислород и гипохлориты. Отбелка с использованием ступени хлорирования является эффективным методом разрушения структуры остаточного лигнина в небеленых целлюлозах, и поэтому раньше часто использовалась.

На Марийском ЦБК отсутствует отбельный цех т.к. на данном предприятии использовалась 6 ступенчатая схема отбелки : Х-Щ-Х-Щ-Г.П.-Г.П., однако эта схема имеет недостатки, самый существенный среди них - это образование большого количества хлорированных органических соединений. Среди этих соединений самыми опасными, токсичными являются диоксины .Они обладают сильным мутагенным действием, по своему физиологическому действию в десятки раз сильнее цианистого калия, поэтому беленая целлюлоза Марийского ЦБК не находит рынков сбыта продукции и выпускает только небеленую целлюлозу.

На сегодня открыто более 200 соединений этого вида, 13 из них отнесены к категории особо опасных для здоровья живых организмов, три вида диоксинов из 13 образуются в результате деятельности целлюлозно-бумажного пр-ва.

Отказаться от использования вредоносного химиката-значит снизить негативное влияние на природу и окружающую среду. Кроме того диоксины, которые остаются в готовой продукции вызывают развитие раковых клеток.

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 отбелки не образуется вредных соединений 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 2014 году около 400 млн. тонн и степени использования вторичного волокна– 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.

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 небеленой 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 ( $MgO$ ,  $MgSO_4$ ,  $MgCO_3$ ). 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- 130<sup>0</sup>С, давление 0,8 - 1,2МПА (8 -12 кгс/см<sup>2</sup>), 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 130<sup>0</sup>С является максимальной, так как при 140<sup>0</sup>С происходит разрушение целлюлозы.

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

Целлюлозная масса соединенная с 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.

В настоящее время в России эксплуатируются мощные установки кислородно-щелочной отбелки (КЩО): Архангельский ЦБК, Котласский ЦБК, на Светогорский ЦБК, Сыктывкарский ЦБК, Усть-Илимском промышленном комплексе 300 тыс.т/год товарной целлюлозы.

Оборудование для кислородно-щелочной отбелки 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 (БПК<sub>5</sub>) 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.

В сульфатном производстве фильтраты кислородно-щелочной отбелки 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 отбелки 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 отбелки. Органические вещества сгорают в содорегенерационном котле вместе с черным щелоком.

Многочисленные экспериментальные данные, а также опыт работы зарубежных предприятий, использующих кислородно-щелочную отбелку, показывают рост применения бесхлорной отбелки, именно этот процесс позволяет значительно улучшить санитарные характеристики отбельных цехов и предприятия в целом. При условии возврата в систему регенерации 80% стока от ступени кислородно – щелочной отбелки (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. Существует автоматическая система регулирования процесса отбелки. Испытания отбельных растворов проводились в лаборатории физико-химических испытаний бумаги в Волжском филиале.

Газовые выбросы кислородно-щелочной отбелки содержит лишь небольшие количества оксида углерода, (до 400 мг/т целлюлозы; ПДК оксида углерода в воздухе рабочей зоны – 20 мг/м<sup>3</sup>). Парогазовая смесь, образующая в разгрузочной емкости, выводится через вертикальную вытяжную трубу за пределы цеха и не требует дополнительной очистки.

Россия, наконец, вступила в Всемирную торговую организацию. 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 на современном этапе.