



Таким образом, мембранная технология неэквивалентного переноса растворенных в воде ионов через полупроницаемую мембрану является научно-техническим фундаментом процессов умягчения воды и эффективной очистки газовых выбросов от углекислого газа на предприятиях теплоэнергетического комплекса. Возможно также решение и другой экологической проблемы – улавливания аммиака, образующегося на животноводческих хозяйствах и птицефабриках.

УДК 612.246.03:615.214.24:547.854.5.099.084

А.А. Труберг, О.В. Кабанов, О.В. Кацерева, О.В. Силос, Г.В. Терпугов, Д.Г. Терпугов

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

ПУТИ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

The main environmental problems in the pulp and paper mills are connected with the use of sulphate and sulphite technologies at the stage of cooking, as well as with the use of chlorine and chlorinated compounds in the stage of bleaching. Proposed sodium-oxygen technology for producing pulp free from this disadvantage, since at the stage of cooking is used sodium hydroxide, and the stage of bleaching - the oxygen of air or its mixture with ozone. It is also proposed to replace the traditional sources of raw materials for herbaceous plants, in particular cannabis.

Основные экологические проблемы на целлюлозно-бумажных предприятиях связаны с применением сульфатной и сульфитной технологий на стадии варки, а также с применением хлора и хлористых соединений на стадии отбеливания. Предлагаемая натронно-кислородная технология получения целлюлозы лишена этих недостатков, поскольку на стадии варки используется едкий натр, а на стадии отбеливания – кислород воздуха или его смесь с озоном. Кроме того, предлагается заменить сырьевую базу с традиционной на травянистые растения, в частности коноплю.

Одним из важнейших носителей информации была и остается бумага. Без производства и потребления бумаги не может существовать ни одна из стран мира. В настоящее время в большинстве стран производство бумаги осуществляют из древесных источников, более 90% мирового производства целлюлозной массы составляет древесина.

Потребность в целлюлозе в настоящее время в стране может быть оценена величиной 15-20 млн. т в год. Производство же целлюлозы составляет порядка 7-9 млн. т, причем получают ее по экологически грязным (сульфатной, сульфитной) технологиям.

Основные стадии получения целлюлозы состоят в проведении процесса варки материалов, содержащих целлюлозу и последующую обработку целлюлозной массы при помощи отбелики.

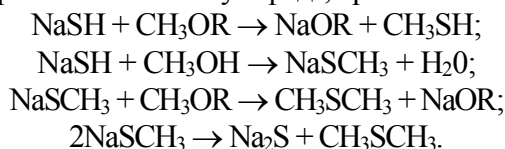
Сущность процесса варки состоит в выделении целлюлозы из природных материалов, основанная на действии реагентов, растворяющих или разрушающих содержащиеся в растительных тканях не целлюлозные компоненты (белки, жиры, вески, смолы), а так же в том, что бы убрать связь между волокнами, которая осуществляется за счет лигнинов. Варка ведется в варочных котлах при повышенных температурах порядка 130-160°C и как правило при



повышенном давлении (до 6 атм.) в течение нескольких часов. За это время растворяется большая часть не целлюлозных веществ и получается продукт - целлюлоза и варочные щелока.

Для улучшения потребительских свойств готовой бумажной продукции ее подвергают отбеливанию. В результате отбеливания из целлюлозы удаляют остатки лигнина, что существенно повышает ее белизну и улучшает физико-химические свойства. Сущность процесса отбеливания заключается в обработке окислителями (например, хлором и его соединениями, такими как гипохлорит натрия NaOCl).

Высокопрочная целлюлоза во всем мире производится сульфатным способом, который используется для всех сортов древесины, в том числе для высокосмолистой древесины хвойных пород. При осуществлении способа сульфатной варки используют водный раствор NaOH и Na₂S. Метоксильные группы лигнина во время сульфатной варки омыляются и кроме метилового спирта, продуктом такого омыления оказываются летучие метилсернистые соединения — главным образом метилмеркаптан CH₃SH и метилсульфид CH₃SCH₃, обладающие резким неприятным запахом. Образование метилмеркаптана и метилсульфида, протекает по следующим схемам:



Часть метилмеркаптана связывается щелочью варочного щелока в виде меркаптида натрия: CH₃SH + NaOH → CH₃SNa + H₂O, часть вместе с метилсульфидом уходит из котла со сдувочными газами. Кроме метилмеркаптана и метилсульфида, при сульфатной варке образуется очень небольшое количество метилдисульфида CH₃SSCH₃ — жидкости, кипящей при значительно более высокой температуре и не имеющей столь неприятного запаха [1].

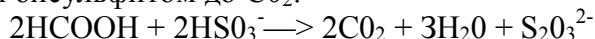
В результате реакции эти соединения переходят в Na₂SO₄, поэтому метод и называется сульфатный. Когда весь Na₂S переходит в Na₂SO₄, все реакции по делигнизации прекращаются. При этом получается прочная, вязкая целлюлоза, которая, однако, плохо отбеливается. Сульфатный процесс применяется там, где нужна прочность продукта, например, для изготовления высококачественной оберточной бумаги и картона. При использовании метода возникает проблема варочных щелоков содержащих ион SO₄²⁻, не подлежащих регенерации и не имеющих путей утилизации, не наносящих при этом вреда окружающей среде.

Сульфит-целлюлозу получают при кипячении измельченной еловой древесины или древесины лиственных пород деревьев. Приготовление бумажной массы путем проведения сульфитного процесса требует обработки древесной щепы в варочной жидкости, содержащей ионы бисульфита (HSO₃²⁻) в комбинации с кальцием и (или) магнием, аммонием или натрием. Комбинация кальций-магний, в качестве основания, применяется по преимуществу на целлюлозных заводах. В условиях сульфитной варки происходит процесс разложения бисульфита (рис.1). С одной стороны, лигнин потребляет значительные количества бисульфита на реакцию сульфонирования и тем самым предохраняет его от разложения. Кроме того, лигнин участвует в реакциях с тиосульфатом, которые приводят к возникновению соединений типа RSSO₃. Присутствие лигнина, таким образом, оказывает положительное влияние, и в целом разложение бисульфита в ус-



ловиях сульфитной варки древесины происходит в значительно меньшей степени, чем при нагревании чистой варочной кислоты. Однако приходится считаться с влиянием других органических веществ, прежде всего углеводов [2].

Присутствие Сахаров, как установлено многочисленными опытами, в сильной степени катализирует разложение варочной кислоты, так как окисление Сахаров в альдоновые кислоты происходит под действием бисульфита, который при этом превращается в тиосульфат. По той же причине усиливает разложение бисульфита появление в щелоче муравьиной кислоты, которая окисляется бисульфитом до CO_2 :



В результате протекающих реакций опять же образуется ион SO_4^{2-} . Получаемая древесная масса легко отбеливается и устойчива к механическому истиранию. Неотбеленная масса используется для картона, из которого изготавливают упаковку, в смеси с механически получаемой массой - для газетной бумаги, а отбеленная - для всех сортов белой бумаги, например для книг, облигаций, бумажных салфеток и высококачественной оберточной бумаги.

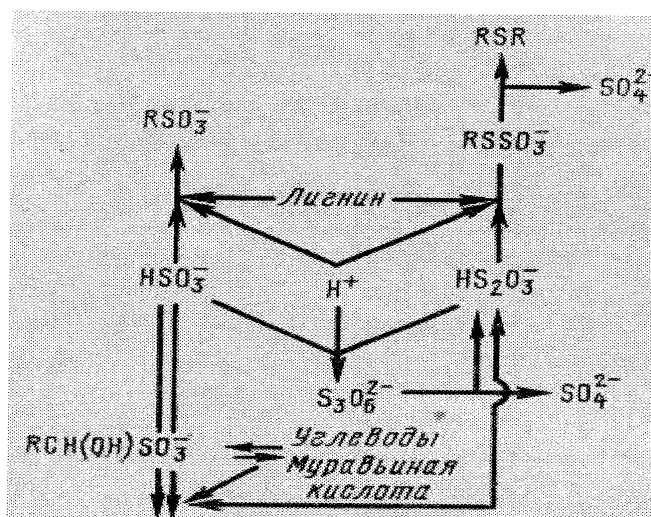


Рис. 1. Схема термического разложения сульфитной варочной кислоты в условиях сульфитной варки [2].

Однако поскольку при осуществлении рассматриваемых способов используется варочный реактив, избирательно реагирующий на полимер лигнина, а не на другие полимерные ингредиенты древесины, варочный раствор представляет собой раствор сильной щелочи или кислоты. А реагенты в результате реакций пропадают, полностью переходя в SO_4^{2-} , и вернуть их не представляется возможным. При использовании обоих методов возникает проблема варочных щелочков содержащих ион SO_4^{2-} .

Кроме того, при этих способах невозможно выделение разновидностей высококачественной волокнистой целлюлозы, поскольку часть разновидностей целлюлозы разлагается при высокой температуре, поддерживаемой в диапазоне примерно $150\text{-}170^\circ\text{C}$ для достижения экономически выгодной скорости выделения лигнина.



Приблизительно 60% заводов работают на сульфатном методе и 40% сульфитном. Из-за того, что фабрики, работающие по сульфитному методу, производят менее прочную целлюлозу. При сравнении бумагообразующих свойств сульфатной и сульфитной видов целлюлозы нужно отметить, что волокна сульфатной целлюлозы (таблица) при всех прочих равных условиях придают бумаге, как правило, более высокие показатели механической прочности по сопротивлению разрыву, излому, продавливанию и надрыву, термостойкость и долговечность, чем волокна сульфитной целлюлозы, особенно полученные в результате варки на кальциевом основании. Поэтому сульфатная целлюлоза успешно используется для изготовления прочных упаковочных видов бумаги, мешочной бумаги, а также бумажной пряжи и шпагата.

Бумага, изготовленная из волокон сульфатной целлюлозы, обладает более высокими показателями диэлектрических свойств, благодаря чему многие виды сульфатной бумаги и применяются в качестве электроизоляционных (кабельная, телефонная, конденсаторная и др.).

Волокна сульфатной целлюлозы более гибкие, на их поверхности меньше микротрещин, они труднее размалываются, меньше укорачиваются при размоле по сравнению с волокнами сульфитной целлюлозы, поэтому расход энергии на размол сульфатной целлюлозы больше. Выход сульфатной целлюлозы на 3 — 4 % ниже, чем сульфитной при равной степени делигнификации. Небеленая сульфатная целлюлоза темнее небеленой сульфитной и труднее отбеливается [3].

Табл. Размеры растительных волокон, применяемых в производстве бумаги [3].

Волокна	Длина волокон, мм			Ширина волокон, мм		
	наибольшая	наименьшая	средняя	наибольшая	наименьшая	средняя
Хвойные породы древесины						
сосны	4,4	2,6	3,5	0,075	0,030	0,050
ели	3,8	2,6	3,2	0,069	0,025	0,047
пихты	3,5	2,6	2,1	0,045	0,024	0,035
Лиственные породы древесины						
осины	1,68	0,78	1,15	0,042	0,020	0,030
березы	1,63	0,78	1,17	0,042	0,014	0,025
бука	1,72	0,70	1,13	0,029	0,015	0,022
вяза	1,98	1,03	1,35	0,021	0,014	0,019
Растительные волокна недревесного происхождения						
льна	66	4	25 – 30	0,037	0,015	0,020 – 0,025
конопли	55	5	15 – 25	0,050	0,016	0,022
хлопка	51	10,3	10 – 40	0,042	0,012	0,019 – 0,038
кукурузы	4	1	–	0,040	0,020	–

Традиционные высокосернистые сульфатные и сульфитные процессы получения целлюлозы - основные в настоящее время (в мире этими способами производится до 90% целлюлозы), позволяют вырабатывать продукт высокого качества, но при этом образуются дурнопахнущие, токсичные и канцерогенные вещества (метилмеркаптаны (ММ), диметилдисульфиды (ДМДС), диоксины, сероводород и др.), представляющие большую опасность для окружающей среды и человека. Уничтожаются эти соединения путем сжигания



сточных вод образующихся при варке (однако таким образом загрязнения переносятся в атмосферу). К тому же процесс сжигания затруднен и не все заводы имеют установки сжигания. Проблемы утилизации серосодержащих выбросов в настоящее время не имеют исчерпывающего решения. В связи с вышеперечисленным, не существует ни одного завода, который бы позволил получить замкнутую систему водопользования. Также важнейшей экологической характеристикой технологического производства беленой целлюлозы является содержание в сточных водах хлорорганических соединений, чрезвычайно вредных для окружающей среды. Задача отрасли – перевод целлюлозно-бумажных предприятий в ранг экологически безопасных за счет исключения сульфидов из варочного раствора, а так же исключение хлора на стадии отбелки.

Основные обвинения, предъявляемые бумажной индустрии:

- вырубка лесов, крупными производителями целлюлозы, необратимо нарушающая экосистему леса;
- загрязнение водного бассейна, средствами необходимыми для отбеливания целлюлозных волокон (такими как хлор и его соединения);
- загрязнение окружающей среды сернистыми выбросами;
- невозможность создания замкнутой системы водопользования (из-за присутствия серы).

Вместе с тем потребность в бумаге кажется бесконечной, а ее потребление растет ежегодно.

Следовательно, нужно найти новую технологию получения целлюлозы.

Такой технологией является натронно-кислородная. В натронно-кислородной технологии на стадии варки используется NaOH, а не сернистые соединения. А на стадии отбеливания, мы видимо сможем использовать кислород воздуха или, в крайнем случае, смесь кислорода воздуха с озоном, который получается тут же из воздуха, что позволит нам уйти от хлора и хлористых соединений.

Загрязненность сточных вод, образующихся в результате нашего производства, по концентрации вредных веществ раза в 3-4 меньше, по сравнению с традиционными способами получения целлюлозы. Содержание лигнина, так же меньше. И мы пытаемся уйти на совершенно другое сырье. На так называемые травянистые растения. И в частности мы предполагаем, использовать коноплю. Так как конопля в отличие от древесины дает прирост, с одного гектара, в десять раз больше волоконной массы, чем древесина. К тому же конопля имеет более длинное волокно. И предположительно качество бумаги будет выше.

Таким образом, изменение сырьевой базы и технологического процесса позволит решить проблему сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности.

Библиографические ссылки

1. Непенин Н.Н. Производство сульфатной целлюлозы /Н.Н.Непенин. М.–Л.: Гослесбумиздат, 1963. 935с.
2. Непенин Н.Н. Производство сульфитной целлюлозы/Н.Н.Непенин.М.: Лесная промышленность, 1976. 624с.
3. Фляте Д.Н. Свойства бумаги/ Д.Н.Фляте. Спб.: Интерлайн, 1999. 384с.