

Najlepsze Dostępne Techniki (BAT)

Branża celulozowo-papiernicza



Narodowy Fundusz
Ochrony Środowiska
i Gospodarki Wodnej

Sfinansowano ze środków Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej pochodzących z opłat rejestracyjnych na zamówienie Ministra Środowiska

Ministerstwo Środowiska
Warszawa, czerwiec 2007 r.

Autorzy:

dr inż. Małgorzata Michniewicz

dr Maria W. Martynelis

mgr inż. Michał Janiga

1. Wprowadzenie

Najbardziej rozpowszechnioną obecnie w świecie technologią wytwarzania chemicznych mas włóknistych (mas celulozowych) jest metoda siarczanowa. Klasyczna metoda siarczanowa (tzw. metoda kraft) jest obciążona wadami, z których najważniejsze to:

- stosunkowo niska wydajność z drewna,
- tworzenie się znacznych ilości związków siarkoorganicznych o bardzo przykrym zapachu, które przedostając się do atmosfery z różnych miejsc procesu siarczanowego stwarzają duże zagrożenie dla czystości powietrza.

Powstające w procesie siarczanowym tzw. gazy złowonne wymagają stosowania specjalnych technologii unieszkodliwiania emisji tych gazów co jest trudne i kosztowne.

Klasyczny proces siarczanowy doczekał się w ciągu ostatnich 20-30 lat wielu modyfikacji w postaci nowych technik dotyczących przygotowania surowca drzewnego, stosowanych chemikaliów i dodatków chemicznych oraz samych warunków roztwarzania. Można tu wymienić:

- ⇒ techniki pogłębionej delignifikacji w warku:
 - proces MCC – modyfikowane ciągle roztwarzanie,
 - proces EMCC – pogłębione modyfikowane roztwarzanie ciągle,
 - proces ITC – roztwarzanie izotermiczne,
 - techniki roztwarzania waporowego (proces okresowy): RDH, SuperBatch i EnerBatch,
- ⇒ technikę delignifikacji tlenowej,
- ⇒ roztwarzanie wielosiarczkowe,
- ⇒ roztwarzanie z dodatkiem substancji stabilizujących polisacharydy na reakcje odszczepiania końcowych odcinków łańcuchów hemiceluloz i celulozy (np. antrachinonu).

Wymienione techniki zostały wdrożone do praktyki przemysłowej.

Zastosowanie antrachinonu w produkcji mas celulozowych z drewna można określić jako technikę będącą modyfikacją klasycznej metody roztwarzania siarczanowego.

2. Podstawowe informacje o antrachinonie

Antrachinon (9,10 – dioksoantracen), oznaczany symbolem AQ jest organicznym związkiem z grupy chinonów, pochodną antracenu zawierającą dwie grupy karbonylowe w położeniu 9 i 10, o wzorze sumarycznym $C_{14}H_8O_2$.

Właściwości [1, 2]:

- masa cząsteczkowa – 208,3 g/mol
- temperatura topnienia (sublimacji) – 286 °C
- temperatura wrzenia: 379,8°C
- rozpuszczalność: nierozpuszczalny w wodzie i alkoholu, rozpuszczalny w nitrobenzenie anilinie i stężonym kwasie siarkowym,

- krystalizuje w postaci słupków (lub igieł barwy żółtej lub szaro-zielonej,
- stabilność: całkowicie stabilny w warunkach normalnych.

Występowanie w środowisku

Antrachinon występuje naturalnie w niektórych roślinach naczyniowych, grzybach, porostach i owadach jako składnik ich pigmentów.

Zastosowanie

Antrachinon jest wykorzystywany w produkcji przemysłowej do wytwarzania barwników oraz w przemyśle celulozowo–papierniczym. Pochodne antrachinonu są stosowane w przemyśle farmaceutycznym. Ponadto w rolnictwie antrachinon jest używany jako repelent (odstraszacz) ptaków [1].

3. Przegląd literatury dotyczącej badań nad zastosowaniem AQ

Badania wpływu antrachinonu na roztwarzanie drewna prowadzono dla wymienionych niżej metod wytwarzania mas celulozowych:

- metoda siarczanowa +AQ
- proces wielosiarczkowy + AQ
- metoda obojętnosiarczynowa + AQ
- metoda alkalicznosiarczynowa z dodatkiem AQ i metanolu
- proces beziarkowy sodowo–antrachinonowy.

Poniżej przedstawiono krótkie omówienie wyników tych badań dla wybranych metod roztwarzania.

3.1. Metoda siarczanowa

W siarczanowej metodzie wytwarzania masy celulozowej chemikaliami aktywnymi w procesie warzenia są wodorotlenek i siarczki sodu. Zawartość siarczku sodu w roztworze warzelnym (ługu białym), charakteryzowana za pomocą tzw. siarczkowości ługu białego, jest bardzo ważnym parametrem procesu roztwarzania. Selektywna delignifikacja drewna w klasycznym procesie siarczanowym wymaga odpowiednio wysokiej siarczkowości ługu (co najmniej 30-35%) w celu ochrony włókien celulozowych przed degradacją. Ma to szczególne znaczenie w przypadku produkcji mas przeznaczonych do bielienia czyli odpowiednio głęboko zdelignifikowanych (np. LK<25). Z kolei wysoka siarczkowość ługu warzelnego powoduje powstawanie znacznych ilości złoonych związków siarkoorganicznych, jak merkaptany, siarczki i disiarczki dimetylu, które uwalniają się do atmosfery z różnych miejsc procesu,

powodując zanieczyszczenie atmosfery i stwarzając znaczną uciążliwość dla otoczenia celulozowni (charakterystyczny zapach celulozowni siarczanowej).

Antrachinon (AQ) dodawany w niewielkich ilościach do siarczanowego ługu warzelnego wykazuje właściwości katalizatora utleniająco – redukującego. Działanie antrachinonu polega na utlenieniu końcowych grup redukujących w łańcuchach polisacharydów, co zabezpiecza je przed odszczepieniem, jednocześnie AQ przechodzi w postać zredukowaną - antrahydrochinon (AHQ). AHQ redukuje ligninę poprawiając delignifikację roztwarzanego drewna poprzez zwiększenie przechodzenia ligniny do roztworu warzelnego.

Wprowadzenie antrachinonu do warnika w dawkach 0,05 – 0,10% b.s. drewna przyspiesza cykl warzenia, poprawia wydajność masy o 1-2 % oraz pozwala na obniżenie siarczkowości bez istotnego pogorszenia własności produktu – masy celulozowej. Ponadto uzyskuje się efekt zmniejszenia zużycia aktywnych alkaliów do warzenia [3, 4, 5,6, 7].

3.2. Metoda wielosiarczkowa

Metoda wielosiarczkowa jest zmodyfikowaną metodą klasycznego roztwarzania siarczanowego. Ług warzelny zawiera obok lub zamiast siarczku sodowego, wielosiarczki Na_2S_x , gdzie $x=2-5$. Stwierdzono, że wpływ antrachinonu i wielosiarczków na polisacharydy w trakcie warzenia alkalicznego jest podobny i polega na utlenieniu redukujących grup w końcowych jednostkach łańcuchów węglowodanowych. Działanie wielosiarczków i antrachinonu uzupełnia się w zabezpieczaniu węglowodanów przed depolimeryzacją. Antrachinon ponadto jest trwalszy od wielosiarczków i działa w temperaturach, w których wielosiarczki ulegają rozkładowi. Stosowanie łączne antrachinonu i wielosiarczków (metoda WS-AQ) sprzyja pogłębieniu delignifikacji bez strat wydajności masy celulozowej [7, 8, 9].

3.3. Metoda obojętno–siarczynowa

Zbadano zastosowanie procesu obojętno-siarczynowo-antrachinonowego (NS-AQ) do roztwarzania drewna sosny pospolitej, które jest w warunkach polskich najważniejszym surowcem do produkcji mas celulozowych [3]. Dzięki zastosowaniu wstępnej impregnacji drewna roztworem antrachinonu oraz dodatkowi glikolu podczas roztwarzania uzyskano skrócenie czasu roztwarzania, korzystne zmiany selektywności delignifikacji a tym samym poprawę wydajności warzenia. Uzyskana masa wykazywała dobrą podatność na bielenie nadtlaniem wodoru [10, 11].

Metodę wielosiarczkowo-antrachinonową (WS-AQ) i proces obojętno–siarczynowy z dodatkiem antrachinonu (NS-AQ) zastosowano w badaniach nad przerobem makulatury mocnej, pochodzącej ze zużytych opakowań z tektury falistej (tzw. makulatura OCC), na masę celulozową bieloną. W tym przypadku korzystniejsze efekty pogłębienia delignifikacji i stabilizacji węglowodanów uzyskano katalizując warzenie w słabo alkalicznym roztworze obojętnego siarczynu sodowego małymi ilościami antrachinonu w ilości 0,1-0,2% b.sm. surowca [14].

4. Korzyści wynikające z zastosowania antrachinonu do wytwarzania masy celulozowej

Korzyści te dotyczą przede wszystkim poprawy selektywności delignifikacji, oszczędności surowca drzewnego oraz aspektów ekologicznych. Można wymienić następujące zalety stosowania dodatku antrachinonu w procesie wytwarzania masy celulozowej:

- poprawa selektywności delignifikacji,
- poprawa wydajności masy celulozowej o określonym stopniu rozтворzenia,
- uzyskanie oszczędności surowca,
- skrócenie cyklu warzenia, co wpływa na zwiększenie produkcji,
- zmniejszenie zużycia aktywnych alkaliów i tym samym zmniejszenie obciążenia układu regeneracji chemikaliów warzelnych,
- zmniejszenie ładunku zanieczyszczeń w ściekach z bielarni (w przypadku mas przeznaczonych do bielenia),
- zmniejszenie powstawania i emisji gazów złoŃonnych.

W tabeli 1 zestawiono najważniejsze dane charakteryzujące klasyczną metodę siarczanową (kraft) oraz trzy modyfikacje tej metody z zastosowaniem antrachinonu [12, 13].

5. Wykaz opracowań patentowych

dotyczących stosowania antrachinonu do produkcji mas celulozowych.

- * Metoda siarczanowa (Polska) [15]
- * Metoda wielosiarczkowa (USA) [16]
- * Metoda sodowa (USA) [17]
- * Metoda siarczynowa z dodatkiem aluminianu sodu i AQ(USA) [18].

6. Przykłady zastosowania antrachinonu w przemyśle celulozowo-papierniczym

W światowym przemyśle celulozowo-papierniczym funkcjonują liczne przykłady stosowania techniki dodatku antrachinonu w procesie wytwarzania chemicznych mas celulozowych. Najlepszym tego przykładem jest Japonia, gdzie wiele celulozowni siarczanowych stosuje antrachinon, a właściwie rozpuszczalną w ługu białym jego postać – tetrahydroantrachinon (THAQ), przede wszystkim w celu zwiększenia wydajności procesu i zmniejszenia przez to zużycia wyjątkowo kosztownego w tym kraju importowanego surowca drzewnego [3].

Łączne użycie wielosiarczków i antrachinonu znalazło zastosowanie w produkcji bardzo miękkich mas łatwobielnych z drewna iglastego [8] oraz twardych mas niebielonych – np. w celulozowni siarczanowej w Moss, Norwegia [9].

Technika jest interesująca szczególnie dla starszych celulozowni siarczanowych, produkujących masę celulozową klasyczną metodą kraft przy stosunkowo wysokiej

siarczkowości łągu warzelnego, które borykają się z problemem wysokiej emisji gazowych związków siarki.

Tabela 1. Modyfikacje procesów roztwarzania drewna z udziałem antrachinonu (AQ) [12]

	Metoda roztwarzania			
	Klasyczna siarczanowa kraft	Wielosiarczkowo-antrachinonowa WS-AQ	Minisiarczkowo-siarczynowa MSS-AQ	Alkaliczna siarczynowo-antrachinonowa AS-AQ
Stosowalność	Drewno iglaste lub liściaste; masy bielone i niebielone	Odmiana roztwarzania kraft. Taka same jak w metodzie kraft	Ograniczone do mas niebielonych (liczba Kappa ≥ 50)	Drewno iglaste lub liściaste; masy bielone i niebielone
Chemikalia warzelne	NaOH + Na ₂ S	NaOH + Na ₂ S + AQ	Na ₂ SO ₃ + Na ₂ S + AQ	NaOH + Na ₂ S + AQ
Szybkość procesu	Największa kinetyka delignifikacja	Podobna lub nieco niższa niż kraft (spowodowana niższą siarczynowością)	Niższa niż kraft, lecz wyższa niż AS-AQ. Różnice są zminimalizowane przy wysokiej LK	Nieco niższa niż MSS-AQ, wymaga dłuższego czasu i wyższej temperatury niż kraft
Wydajność masy	Najniższa wydajność: ok.56% przy kappa 100 i ok.45% przy kappa 30.	2-4% wyższa niż w metodzie kraft	8-10 % wyższa niż kraft przy wysokich wartościach l. kappa. Niższa wydajność przy niskich kappa.	3 – 7% wyższa niż dla kraft, zależnie od wartości liczby kappa.
Białość masy	Niska białość	Taka sama jak w metodzie siarczanowej	10 – 20% wyższa niż dla kraft	10 – 20% wyższa niż dla kraft
Własności wytrzymałościowe masy	Najwyższa wytrzymałość na przedarcie	Nieco niższa wytrzymałość na przedarcie niż masy kraft. Inne własności masy podobne	Podatność na mielenie o 25-30% lepsza niż dla kraft. Wytrzymałość podobna lub nieco wyższa niż kraft, z wyjątkiem wytrzymałości na przedarcie	Podatność na mielenie lepsza niż dla kraft, wytrzymałość podobna lub nieco wyższa niż kraft, z wyjątkiem niższej wytrzymałości na przedarcie
Zapotrzebowanie na siarkę procesie roztwarzania	100% potrzebnej do procesu siarki jako Na ₂ S	60% potrzebnej siarki jako siarka elementarna oraz 40% jako Na ₂ S w celu utworzenia wielosiarczków	10-15% siarki jako Na ₂ S i 85-90% jako Na ₂ SO ₃ . Na ₂ SO ₃ może być wytwarzany z H ₂ S. ¹⁾	100% potrzebnej siarki jako Na ₂ SO ₃ który może być wytworzony z H ₂ S.
Najlepszy system regeneracji alkaliów	Wg metody Tomlisona	Zgazowanie ługu czarnego w wysokich temperaturach proces HTBLG	Zgazowanie ługu czarnego w niskich temperaturach LTLBG	Zgazowanie ługu czarnego w niskich temperaturach LTLBG
Wymagania dotyczące kaustyzacji (proces BLG)	Niewielki wzrost przy HTBLG. Duży wzrost przy LTBLG	Niewielki wzrost	Wyeliminowanie procesu kaustyzacji	Wzrost

AQ – antrachinon

¹⁾ – H₂S → SO₂ → Na₂SO₃

7. Literatura

1. Anthraquinone – <http://en.wikipedia.org/wiki/>
2. Poradnik fizykochemiczny. NT, D-77, Warszawa 1974
3. Wandelt P.: Wpływ antrachinonu na roztwarzanie drewna sosnowego metodą siarczanową, *Przegląd Papierniczy*, 44,7,247-252, 1989
4. Perlińska-Sipa K., Rutkowski J.: Wpływ warunków siarczanowego roztwarzania na strukturę przeprowadzonej do roztworu ligniny, *Przegląd Papierniczy*, 59,5,281-285, 2003
5. Rutkowski J., Perlińska-Sipa K.: Wpływ antrachinonu na roztwarzanie drewna w obniżonej temperaturze na siarczanowe masy celulozowe o pogłębionej delignifikacji, *Przegląd Papierniczy*, 56,11,281-285, 2000
6. Wandelt P.: *Technologia celulozy i papieru, Technologia mas włóknistych*, WSiP Warszawa 1996
7. Z.Li, H.Ma, G.J.Kubes, J.Li.: Synergistic Effect of Kraft Pulping with Polysulfide nad Anthrachinone on Pulp-Yield Improvement, *Journal of Pulp and Paper Science*, 24, 8, 237-214, 1998
8. Wandelt P.: Wpływ antrachinonu na roztwarzanie drewna sosnowego metodą wielosiarczki, *Przegląd Papierniczy*, 44,6,207-211, 1989
9. Kleppe P.J.: Doświadczenia fabryki w Moss w podwyższaniu wydajności mas celulozowych z drewna iglastego, *Przegląd Papierniczy*, 44 (4), 153-156, 1988.
10. Wandelt P.: Wpływ antrachinonu na roztwarzanie drewna sosnowego metodą obojętnosiarczynową, *Przegląd Papierniczy*, 44,8,283- 287, 1989
11. Wandelt P., Pietrzak R.: Pogłębione roztwarzanie drewna iglastego zmodyfikowaną metodą obojętnego siarczynu, *Materiały Konferencji INPAP Sulejów 1995*
12. Larson E.D., Consonni S., Katofsky R.E., et al.: *Preliminary Biorefinery Analysis with Low-Temperature Black Liquor Gasification, Final Report DE-EFC-26-O4444NT42260*, Princeton University, USA, 2006
13. *Integration of the Mini-Sulfide Anthraquinone Pulping Process and Black Liquor Gasification in a Pulp-Mill, Industrial Technologies Program U.S.Department of Energy*, www1.eere.energy.gov/industry/forest
14. Wandelt P.: *Badania nad przerobem makulatury ze zużytych opakowań z tektury falistej na bieloną masę celulozową*. *Przegląd Papierniczy*, 55,2,97-101, 1999
15. Rutkowski J., Perlińska-Sipa K.: *Sposób okresowy siarczanowego roztwarzania drewna sosny*, *Biuletyn Urzędu Patentowego*, 19(671) 1999
16. Unites States Patent 7056418: *Cooking metod for pulp*. <http://freepatentsonline.com>
17. Unites States Patent 5595628: *Production of pulp by the soda-anthraquinone process (SAP) with recowery of the cooking materials*. <http://freepatentsonline.com>
18. Unites States Patent 4384921: *Alkaline sulfite pulping process with sodium aluminate and anthraquinone*, <http://freepatentsonline.com>