



Применение озона в ЦБП

ТЕХНОЛОГИЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ И ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ
БЕЗОПАСНОСТИ ОТБЕЛКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

WEDECO
a xylem brand

Применение озона в ЦБП - один из способов увеличить производительность, эффективность и экологичность процесса отбелки

Опыт действующих сегодня более, чем 20 ЦБК во всем мире показал, что технология применения озона в качестве отбеливающего реагента является «наилучшей существующей технологией» (Best Available Technology) для того, чтобы соответствовать требованиям рынка целлюлозно-бумажной продукции.

- » Высокое качество целлюлозы;
- » Белизна до 90% ISO и выше;
- » Высокая стабильность белизны;
- » Снижение производственных затрат;
- » Быстрая окупаемость капитальных затрат;
- » Высокие экологичность и надежность;
- » Легкость и безопасность эксплуатации;
- » Высокая экологичность процесса отбелки;

Применение озона в качестве отбеливающего реагента рассматривалось в течение многих лет. Промышленное применение началось почти 15 лет назад, и развитие этой технологии повторило путь кислородной делигнификации 70-х гг. (рис. 1).

Внедрение озоновой ступени является новым этапом в развитии методов отбелки целлюлозы. Эта технология позволяет достичь высокой степени белизны и прочности при снижении производственных затрат.

Причины, по которым использование озона нашло столь широкое применение, это – надежность, гарантированное получение озона каждый день, высокая работоспособность и простота эксплуатации.

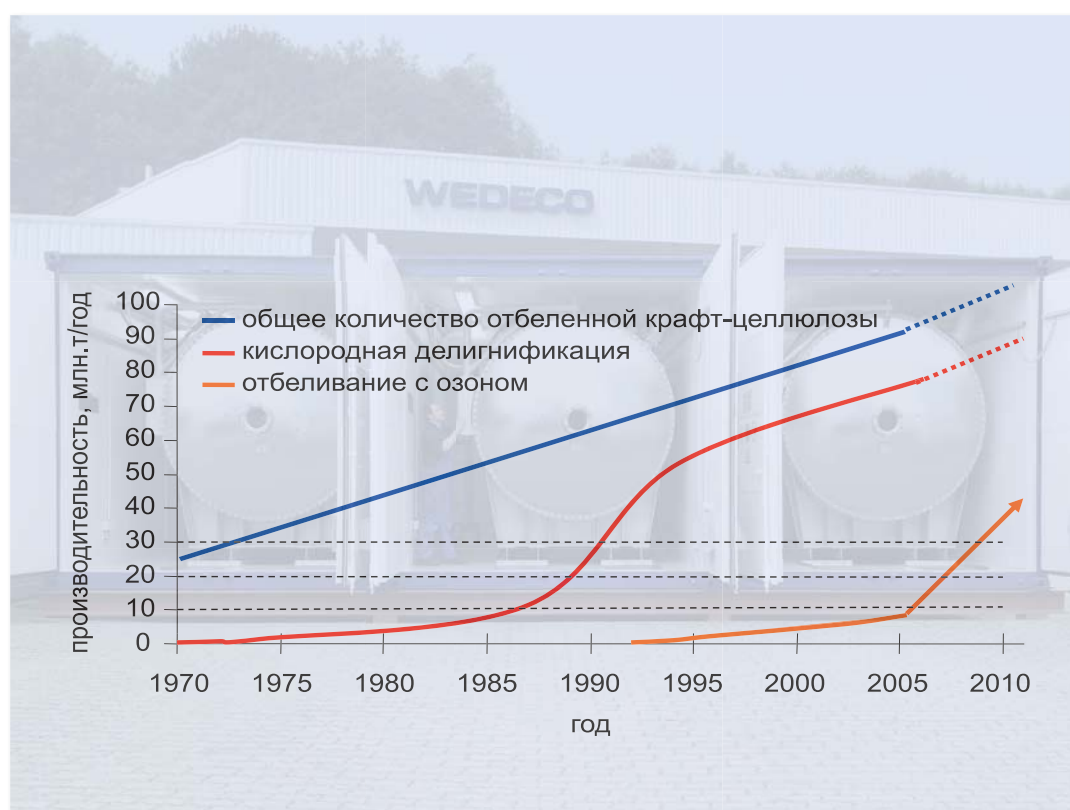
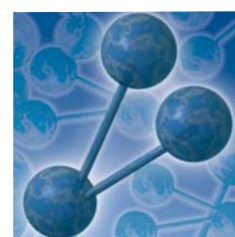


Рис. 1: Развитие кислородной делигнификации и озоновой отбелки по сравнению с общим количеством отбеленной целлюлозы

Рис. 2: Молекула озона



Почему именно озон?

Озон – молекула, состоящая из 3-х атомов кислорода, получаемая из воздуха или кислорода. После фтора, это самый сильный окислитель (таблица 2). Это свойство озона обуславливает быстрое протекание реакций (секунды или минуты) и снижает потребность в крупногабаритных установках с большим временем пребывания.

В сравнении с другими отбеливающими реагентами, озон используется в процессе отбели с целью обеспечения высокой степени белизны конечного продукта и снижения затрат на химические реагенты. Применение озона в технологии отбели позволяет свести к минимуму содержание хлорорганических соединений, образующихся в общепринятых схемах.

Таблица 1: Свойства озона

Молекулярная масса:	48 г/моль
Плотность при 1013 мбар, 0°C:	2,14 кг/м ³
Макс. концентрация в атмосферном воздухе:	0,1 ppm
Порог восприятия запаха:	0,01 ppm
Окислительный потенциал:	2,07 В

Таблица 2: Сравнение окислителей

Фтор	2,87 В
ОЗОН	2,07 В
Гипохлорит	1,49 В
Хлор	1,36 В
Диоксид хлора	1,27 В
Кислород (мол.)	1,23 В

Технология отбели

Озон применяется в качестве отбеливающего реагента для целлюлозы, полученной как из хвойных, так и лиственных пород древесины. Высокая степень белизны на современных ЦБК достигается путем сочетания отбели озонем со ступенями отбели с диоксидом хлора и /или пероксидом водорода при варировании расхода этих реагентов и режима отбели.

Стадия, в которой в качестве отбеливающего реагента используется озон, называется «Z-стадия». Озон может использоваться как самостоятельно, так и в комплексе с диоксидом хлора. Высокая реакционная способность озона упрощает его включение в существующую технологическую схему. В зависимости от требований производства и технологии отбели, при условии оптимизации системы перемешивания озон может подаваться непосредственно в целлюлозную массу.

При равных белизне и эффективности делигнификации, применение озона более экономически выгодно по сравнению с хлорсодержащими реагентами: 1 кг озона заменяет при отбелке около 2 – 3 кг диоксида хлора или 5 – 7 кг пероксида водорода. При этом масса после «Z-стадии» и последующей нейтрализации может непосредственно передаваться на щелочную обработку для растворения окисленного лигнина.



Рис. 3: Целлюлоза до и после отбели

Таблица 3: Кислород и хлор в процессах отбели с учетом их воздействия на лигнин

I	II	III
вступать в реакцию на любые фенольные группы и C=C	вступать в реакцию на свободные фенольные группы и некоторые C=C	вступать в реакцию на C=O
Cl ₂	ClO ₂	HOCl
O ₃	O ₂	H ₂ O ₂

Отбелка целлюлозы при высокой концентрации массы

Z-стадия в процессе отбелки целлюлозы при высокой концентрации массы включает следующие этапы: подкисление целлюлозной массы (H_2SO_4), сгущение до 38-40% концентрации и смешивание с озоном (рис.5)

Озон добавляется непосредственно в целлюлозную массу; обработка проводится при атмосферном давлении или под небольшим разряжением. Далее отбеленная целлюлоза направляется на промывку или на следующую стадию отбелки. Щелочная промывная вода может быть возвращена в процесс на стадию перед обработкой целлюлозы озоном.

Технологическая схема отбелки целлюлозы при высокой концентрации массы, которая включает Z-стадию, применена на ЦБК компании Fibria в г. Жакарей в Бразилии (рис.7)

Производительность потока 2500 т/сут белой эвкалиптовой целлюлозы. Технологическая схема отбелки включает стадии (Ze)DP. Расход озона 5 кг/т. Озон производится на самой крупной озонаторной установке (4 системы Z-Compact) общей производительностью 1 тонО₃/ч (рис.6)

Z-ступень характеризуется высокой эффективностью по показателю $\Delta\text{Каппа}/\text{кг O}_3$, который составляет 1,2. Число Каппа на выходе - 5,5. В сравнении с общепринятой схемой отбелки «без применения молекулярного хлора» (ECF), количество сбросов и водопотребление снижаются на 30%, а значение ХПК – на 40%.

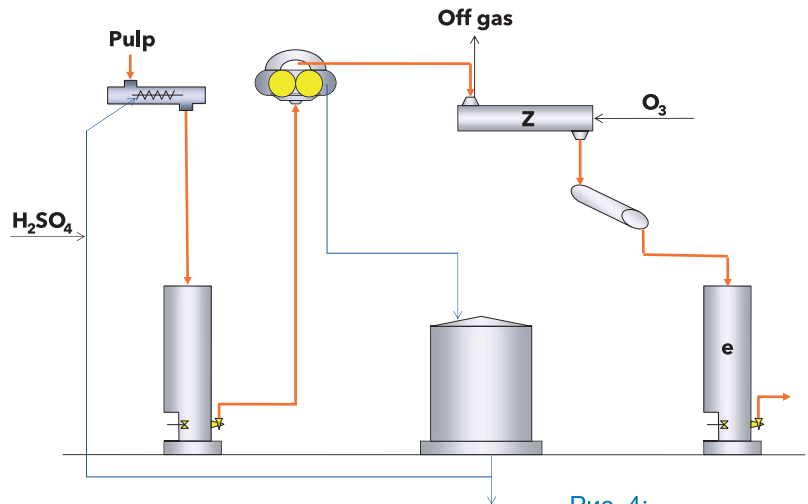


Рис. 4: Ступень-Z при высокой концентрации массы



Рис. 5: Система ZeTracTM



Рис. 6: Самая крупная в мире озонаторная установка

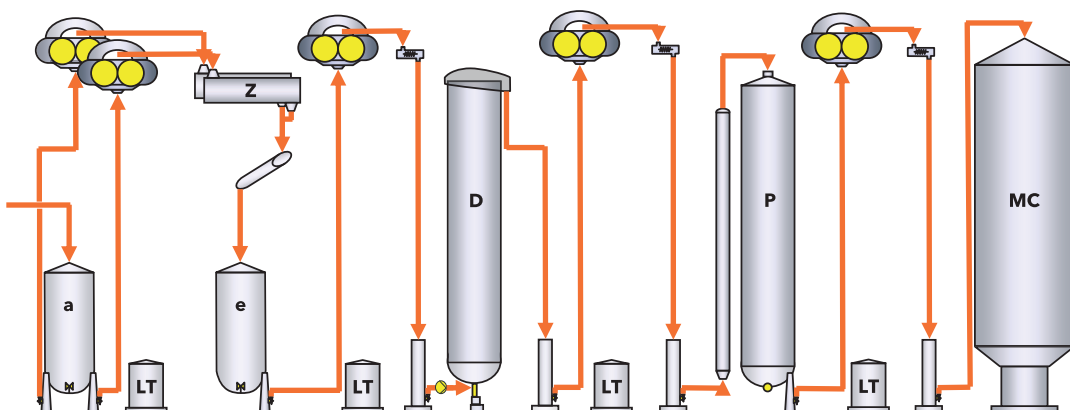


Рис. 7: Отбелка на комбинате фирмы Fibria в г. Жакарей, Бразилия

Отбелка целлюлозы при средней концентрации массы

Z-стадия для отбелки целлюлозы при средней концентрации массы (10 – 14%) включает насос для перекачивания целлюлозы, один или два смесителя массы с озоновокислородной смесью, вертикальный трубчатый реактор и выдувной резервуар (рис.8)

Подкисленная целлюлозная масса смешивается с озоном под давлением 8 – 12 ат. После отбелки в выдувном резервуаре давление снижают до атмосферного, а остаточный газ удаляется.

Компактная конструкция позволяет без труда включить стадию отбелки озоном в технологическую схему без каких-либо дополнительных преобразований.

В качестве примера можно отметить, что на многих ЦБК после кислородной делигнификации процессы отбелки сочетаются с кислотной обработкой при высоких температурах (A) (процесс AZeEopD) Капитальные затраты окупаются в самые короткие сроки за счет экономии на химических реагентах, при этом качество конечной продукции остается неизменным. Более того, значительно снижается сорность, смолистость, повышается белизна и ее стабильность.

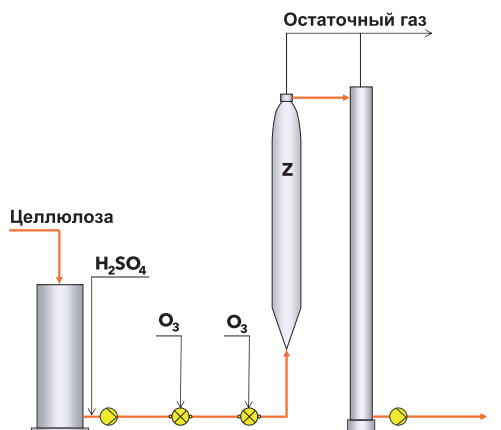


Рис. 8: Ступень-Z при средней концентрации массы

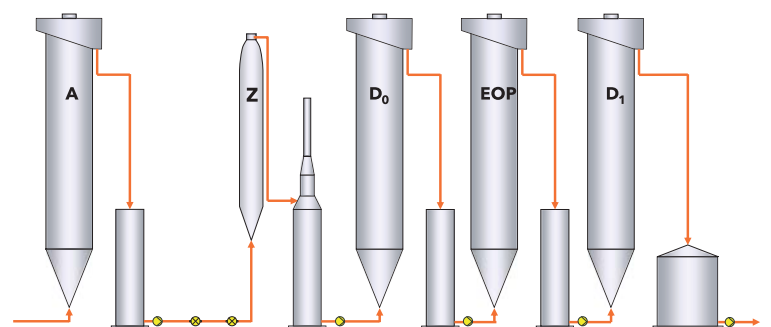


Рис. 9: Схема отбелки целлюлозы при средней концентрации массы, включающая Z-стадию

Схема Z-стадии

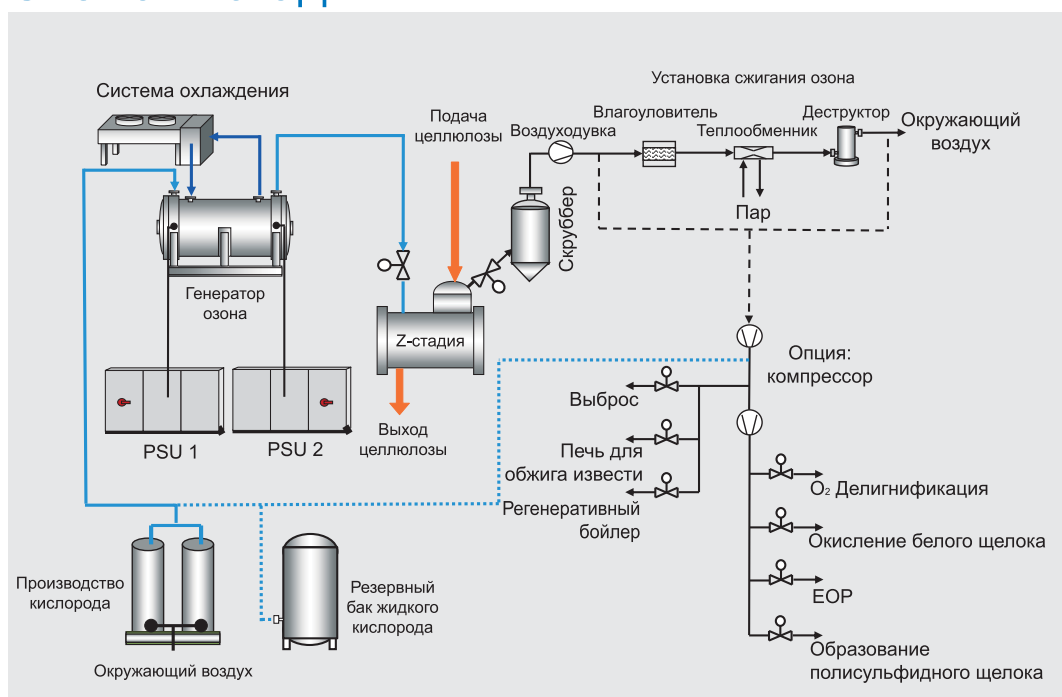


Рис. 10: Цикл кислорода

Стоимость и качество целлюлозы

Для производства озона требуются электроэнергия и кислород, который получают, как правило, на месте. В отличие от других химических реагентов, озон производится непосредственно на территории ЦБК, что исключает затраты на транспортировку и хранение. Таким образом, производители перестают зависеть от рынка химической промышленности, где увеличение стоимости реагентов и наличие их на складах – явления трудно предсказуемые.

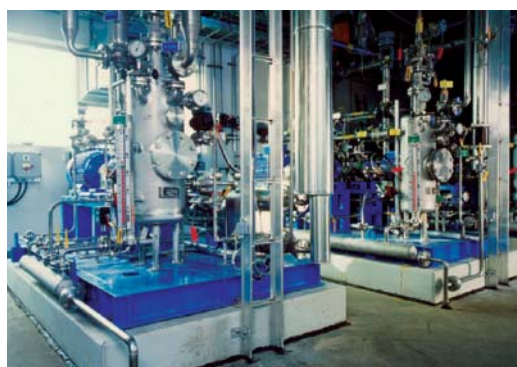
Применение озона исключает скрытые и непредвиденные расходы!

Затраты на химические реагенты различны для каждого ЦБК и зависят от принятой технологической схемы, исходного сырья, требуемого качества конечной продукции и местных условий. В табл.4 приведено сравнение процессов отбеливания целлюлозы без применения молекулярного хлора (ECF), включающих Z-стадию, и не включающих ее.

Обеспечивается общее повышение качества целлюлозы, включая оптические свойства, прочность и чистоту. Во многих случаях размягчающее действие озона на древесные волокна позволяет сократить энергопотребление на этапе очистки отбеленной целлюлозы.

Преимущества

- » Минимальные капиталовложения
- » Снижение затрат на реагенты
- » Улучшение оптических свойств
- » Замедление пожелтения
- » Снижение показателей АОХ и ХПК на выходе
- » Снижение потребления воды



Древесная порода	Эвкалипт		Сосна лучистая	
	DED	ZDED	DEpDD	(ZD) EpDD
O ₃ , кг/всц	0	4	0	3
ClO ₂ , кг/всц	24	10	20,4	11,7
NaOH, кг/всц	16,5	16,5	11	11
H ₂ O ₂ , кг/всц	0	0	3,1	3,1
Проп. замещ. ClO ₂ /O ₃	-	3,5	-	2,9
Относительная стоимость реагентов, %	100	70	100	82
Белизна ISO, %	90,3	90,9	90,3	90,8
Разрывная длина, км (40°ШР)	8,4	8	9,9	9,8
Индекс раздираия, МН.м ² .г-1 (40°ШР)	9,3	9,1	10,1	11,5

Табл.4: Сравнение отбеливания эвкалиптовой и хвойной целлюлозы после кислородной делигнификации

Повторное использование остаточного кислорода

После Z-стадии, чистота кислорода достаточно велика, чтобы использовать его повторно. В зависимости от технологической схемы процесса отбеливания, требований предприятия повторное использование остаточного кислорода возможно в следующих процессах.

Области применения	Примеры
Кислородная делигнификация	11
Щелочная обработка с применением кислорода (EO, EOP, PO)	10
Очистка сточных вод	5
Окисление белого щелока	5
Усиление мощности печи для обжига извести	в разработке
Образование полисульфидного щелока	в разработке
Обогащение кислородом регенеративных бойлеров	в разработке

Таблица 5: Области использования остаточного газа

Рис. 11: Компрессор остаточного кислорода

Научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы – направленность на будущее

Учитывая уникальные особенности каждого проекта, компания Xylem ставит перед собой цель предоставлять технические решения, обеспечивающие повышение уровня конкурентоспособности наших заказчиков.

Обладая обширным опытом и налаженными связями, компания Xylem сотрудничает со многими предприятиями целлюлозно-бумажной промышленности, а также с поставщиками реагентов и оборудования. Среди самых новых разработок, часть которых переходит в финальную фазу промышленного внедрения, можно отметить следующие.

Оптимизация процесса делигнификации

Оптимизация технологии применения кислорода и озона для масс с высокими числами Каппа после варки сульфит и крафт-целлюлозы позволяет увеличить общую производительность ЦБК и улучшить качество конечной продукции. Компания ИТТ искренне верит, что дальнейшее развитие в области технологии отбелики движется именно в этом направлении.

Применение озона на завершающих стадиях процесса отбелики

Другое интересное решение касается применения озона на завершающих стадиях отбеливания. Высокая отбеливающая способность озона хорошо дополняет традиционный процесс отбеливания, по большей части основанный на использовании пероксида или диоксида хлора.

Минимизация капиталовложений

Для этой области используется оборудование отбелики целлюлозы средней плотности (МС). Учитывая, что до взаимодействия с озоном регулировка pH не требуется, и промывка между стадиями с использованием озона и диоксида хлора не используется, система получается очень простой.

Снижение эксплуатационных затрат

Использование 1 кг озона на завершающих стадиях отбелики заменяет 3-4 кг диоксида хлора.



Рис. 12:
Пилотная озонаторная установка

Улучшение качества целлюлозы

Достигается необычайно высокая белизна, а также повышается чистота и прочность.

Улучшение процессов механической обработки целлюлозы

С целью обеспечения бесперебойных поставок сырья и снижения энергопотребления на процессы механической обработки целлюлозы, компанией Xylem разработаны и запатентованы различные установки, использующие озон для процессов термомеханической, химико-термомеханической обработки, прессования древесной массы:

- » Сокращение содержания смол;
- » Снижение требуемой энергии;
- » Улучшение прочностных свойств.

В 2008 г. при сотрудничестве с одной из ведущих компаний на рынке целлюлозно-бумажной промышленности была введена в эксплуатацию первая промышленная установка.



Рис. 13:
Испытания с целлюлозой в нашей лаборатории

Применение озона на предприятиях ЦБП для очистки оборотных и сточных вод

Озон снижает концентрацию загрязняющих веществ, а также красителей и микроорганизмов до уровней, находящихся значительно ниже законодательно установленных пороговых значений. Компания Xylem может помочь в создании максимально оптимизированного решения для следующих областей применения:

- » Снижение ХПК в соответствии с ограничениями на сброс сточных вод*;
- » Повышение способности к биологическому разложению (крекинг) в сочетании с непрерывной биологической очисткой;
- » Удаление таких веществ, как фенолы, нитриты, хлорорганические соединения, токсины и т. д.);
- » Последний этап доочистки для удаления запаха/цвета или обеззараживания*;
- » Замена биоцидов (например, для очистки оборотной охлаждающей воды);
- » Улучшение индекса объема ила (SVI);
- » Снижение объема ила.

* продемонстрировано и снова подтверждено в ходе контрольных испытаний в рамках проекта AquaFit4Use, проводимого EU-ENV.2007.3.1.1.1.



Рис. 14: Снижение цветности при применении озона

Например, на ЦБК Lang GmbH (Этринген, Германия) озон используется на этапе, предшествующем биологической очистке (крекинг), в качестве окислителя нерастворимых органических веществ в органические. Это удобный и недорогой способ снизить нагрузку на COD.

Применение озона также снижает водопотребление за счет обработки технологической воды. На ЦБК Gmund (Германия), сточная вода, поступающая от бумагоделательной машины, проходит обезцвечивание и используется в качестве технологической для производственных нужд предприятия. Водопотребление при такой схеме снижается на 50%.

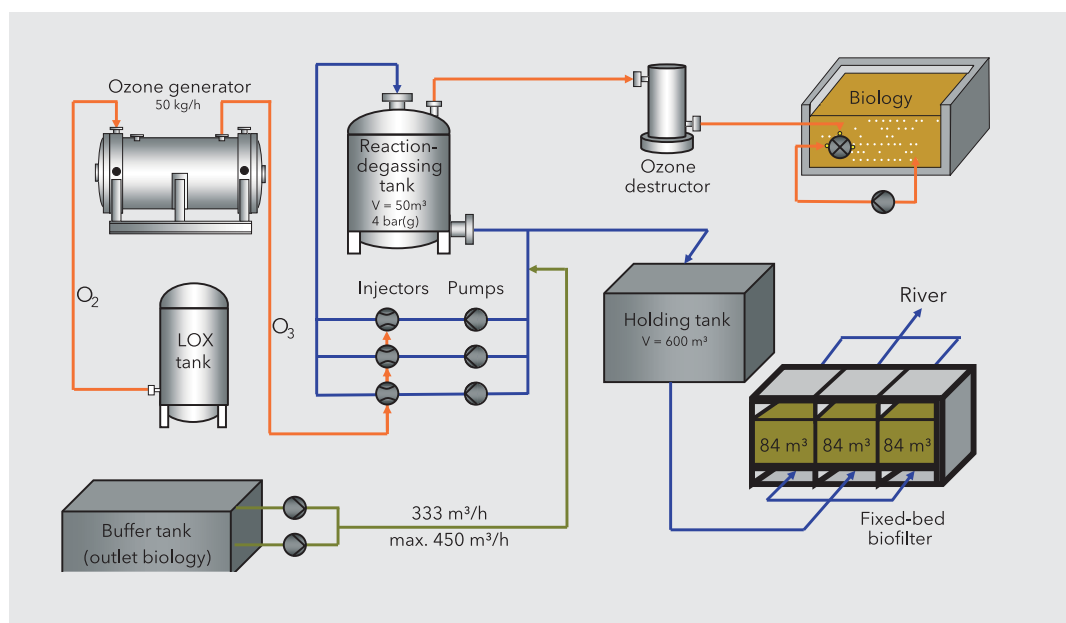


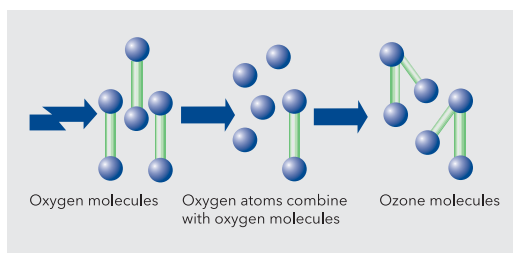
Рис. 15: ЦБК Lang GmbH – схема очистки сточных вод

Как получают озон?

Озон получают из воздуха или кислорода. Однако в целлюлозно-бумажной промышленности требуется содержание озона на уровне 10-14% по весу. Это возможно только при использовании кислорода, который также служит в качестве газа-носителя.

Генераторы озона WEDECO являются безусловным лидером среди проектировщиков и конечных потребителей по всему миру благодаря своей надежности и эффективному производству больших объемов озона. Что касается целлюлозно-бумажной промышленности, системы Z-Contrast идеально соответствуют имеющимся требованиям, обеспечивая производство озона на уровне 15-250 кг/ч на одну установку.

Рис. 16:
Образование озона
под действием
электрического
разряда



Уникальная конструкция

Существует две основные особенности, которые отличают генераторы озона WEDECO от других: эксклюзивное использование технологий электрод/диэлектрик WEDECO Effizon®evo и частотного регулирования. В совокупности эти отличительные особенности обеспечивают непревзойденную надежность, эксплуатационную гибкость и низкое удельное энергопотребление.

Технология WEDECO EFFIZON®

Внутри генератора озона между двумя пластинами закреплено определенное количество трубочек, которые выполняют роль заземленных электродов. Электроды Effizon®evo, каждый из которых состоит из высоковольтного электрода, решетки из нержавеющей стали и стеклянной трубки, используемой в качестве диэлектрика, размещены в заземленных трубках. Озон образуется в зазорах между заземленным электродом, диэлектриком и высоковольтным электродом. Компания Хулет предоставляет 10-летнюю гарантию на электроды WEDECO Effizon®evo.

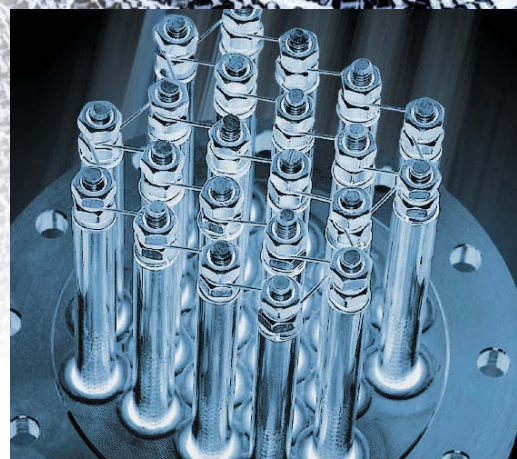


Рис. 17: Необслуживаемые озоновые электроды Effizon®evo

Эффективность любого генератора озона зависит не только от конструкции, но также от оптимального питания. Блоки питания WEDECO (PSU) оборудованы частотным приводом для точного управления концентрацией и общей производительностью, что обеспечивает точную и линейную подачу озона и широкий диапазон регулирования (до 100:1). В отличие от PSU переменного напряжения, здесь напряжение всегда остается неизменным. Как следствие, наши блоки питания поддерживают очень высокий коэффициент мощности (>0,98) на всем рабочем диапазоне.

В зависимости от требуемого количества охлаждающей воды, применение технологии получения озона WEDECO позволяет достичь затрат энергии в диапазоне от 8,5 до 11 кВтч/кг озона.

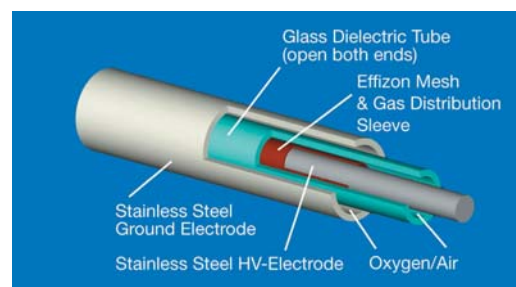


Рис. 18: Технология WEDECO EFFIZON®

Система WEDECO Z-Compact: озонаторная установка для ЦБП

Преимущества

- » Компактность (3,5 x 15 м)
- » Низкое удельное энергопотребление
- » Высокая надежность при эксплуатации
- » Система «Plug and play» (чрезвычайно быстрое подключение)
- » Легкость и безопасность эксплуатации
- » Прочная конструкция для эксплуатации в неблагоприятных климатических условиях
- » Предварительные официальные испытания на заводе-изготовителе
- » Эффективное снижение шума

Специально для предприятий целлюлозно-бумажной промышленности компанией Xylem разработана система Z-Compact, которая в первую очередь найдет свое применение на ЦБК с ограниченной производственной площадью, а также функционирующих в неблагоприятных климатических условиях.

Z-Compact представляет собой компактную систему, которая включает генератор озона, блоки питания и систему контроля. Оборудование размещается в контейнере, оснащенном системами звукоизоляции, освещения, отопления и аварийной вентиляции для работы в условиях жаркого климата.

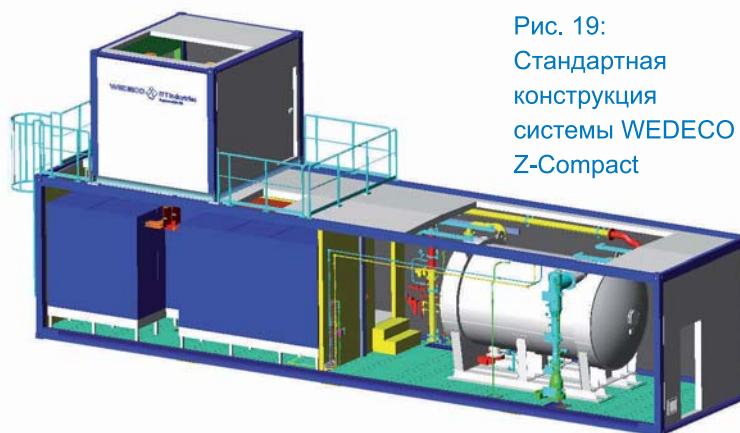


Рис. 19:
Стандартная конструкция системы WEDECO Z-Compact



Рис. 20: Установка сжигания неотреботанного озона (COD)

Помимо системы Z-Compact, компания Xylem также предлагает следующие комплексные готовые решения:

- » Система охлаждения воды;
- » Система сжатия газа;
- » Решение повторного использования остаточного газа;
- » Установка утилизации озона (COD);
- » Системы введения и реагирования;
- » Системы мониторинга и контроля;
- » Система распределения энергии;
- » Услуги по эксплуатации и сервисному обслуживанию.

Также приветствуется участие заказчиков в испытаниях с целью ознакомления и получения начальных навыков работы с оборудованием.

Примеры (избранные)

Celtejo, Португалия



- » 1 система Z-compact
- » Производительность: 180 кг озона/ч
- » Ввод в эксплуатацию: 2008
- » Лиственная и хвойная крафт-целлюлозаы
- » Схема отбелки: (OO)(Ze)DD
- » Производительность ЦБК: 720 тв.с.ц./сут

ITC, Индия



- » 1 система Z-compact
- » Производительность: 200 кг озона/ч
- » Ввод в эксплуатацию: 2007
- » Лиственная крафт-целлюлоза
- » Схема отбелки: (OO)(Ze)(DP) и (OO)(Ze)DEopD
- » Производительность ЦБК: 400 тв.с.ц./сут и 300 тв.с.ц./сут

Sniaсе, Испания



- » 1 система Z-compact
- » Производительность: 60 кг озона/ч
- » Ввод в эксплуатацию: 2007
- » Лиственная сульфитная целлюлоза
- » Схема отбелки: OZEP
- » Производительность ЦБК: 240 тв.с.ц./сут

Mondi, Словакия



- » 3 системы Z-compact
- » Производительность: 340 кг озона/ч
- » Ввод в эксплуатацию: 2004
- » Лиственная и хвойная крафт-целлюлозаы
- » Схема отбелки: (OO)ZEO(DnD)
- » Производительность ЦБК: 1300 тв.с.ц./сут

Xylem |'zīlēm|

- 1) Ткань растения, передающая воду от корней вверх по растению
- 2) Ведущая мировая компания в области технологий обработки воды

Нас 12000 человек, объединенных общей целью: разработкой творческих инновационных решений, позволяющих удовлетворить потребности людей в воде. Центральным в нашей работе является разработка новых технологий, совершенствующих способы использования, хранения и повторного использования воды в будущем. Мы перекачиваем, обрабатываем, анализируем и возвращаем воду в окружающую среду, помогаем людям эффективно ее использовать дома, в зданиях, на предприятиях и фермах. Мы установили прочные отношения с клиентами из более чем 150 стран, которые знают наши преимущества: мощное сочетание продуктов ведущих марок и опыт в разработке различных систем, основанный на постоянном инновационном подходе.

Более подробные сведения о том, как компания Xylem может Вам помочь, приведены на сайте: xylem.ru.



WEDECO



godwin 



xylem
Let's Solve Water

ООО "КСИЛЕМ РУС"

115280, г. Москва, ул. Ленинская Слобода, д.19
Бизнес центр "Омега Плаза", 5 этаж, офис 21 Б1
Тел.: +7 495 223-08-53
Факс: +7 495 223-08-51

© 2016 Xylem, Inc.

E-mail: Xylem.Russia@XylemInc.com

www.xylem.ru