

ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Полимеры • Волокна • Текстиль • Композиты

KHIMICHESKIE VOLOKNA

POLYMERS • FIBRES • TEXTILES • COMPOSITS

УДК 677.1/.3

ВОЛОКНИСТО-МИНЕРАЛЬНЫЕ ОТХОДЫ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА КАК СОРБЕНТЫ ДЛЯ РАЗЛИТЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ

А.Н. Гребенкин*, Э.Л. Аким*, А.А. Гребенкин**, А.А. Пекарец***, А.В. Демидов*

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна;

ООО «Естественные технологии», Санкт-Петербург; *ООО Лесная

Технологическая компания, Иркутск

Проанализирована проблема утилизации и переработки целлюлозно-минеральных волокнистых отходов, содержащихся в осадке механической очистки сточных вод производства бумаги и картона из вторичного сырья. Предложена технология получения из указанных отходов целлюлозно-минерального сорбента для ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов. Доступный и быстродействующий сорбент удобен для применения, с достаточной сорбционной емкостью и способностью к удерживанию нефтепродуктов. Загрязненный материал может быть безопасно и экономично регенерирован или уничтожен после использования. Рассмотрены механизмы активации сорбционных свойств, состав, свойства и варианты практического применения сорбента.

Целлюлозно-бумажная промышленность мира является первой отраслью, полностью вписывающейся в концепцию циркулярной экономики. Производство бумаги и картона в мире непрерывно увеличивается и в настоящее время, по данным ФАО ООН [1, 2], превышает 400 млн т в год (табл. 1).

Одновременно непрерывно возрастает использование вторичного волокна и его мировые потоки. Так, если с 1980 по 2017 г. производство бумаги и картона изменилось примерно в 1.5 раза,

а их экспорт — в 2.25 раза, то использование вторичного волокна выросло почти в 4 раза, а экспорт вторичного волокна — более чем в 9 раз! В мире сформировались глобальные потоки вторичного волокна, а кратность его использования достигает 7-8 раз. В России производство бумаги и картона в 2019 г. превысило 9 млн т в год [3] при одновременном росте использования вторичного волокна (табл. 2).

Однако одновременно с производством миллионов тонн бумаги образуется огромное коли-

Таблица 1. Изменение глобального производства и торговли целлюлозно-бумажной продукцией в 1980-2017 гг. (по данным ФАО ООН)

Продукция целлюлозно-бумажного производства	Производство продукции				Экспорт			
	объем в 2017 г., млн т	относительное изменение, %, по сравнению			объем в 2017 г., млн т	относительное изменение, %, по сравнению		
		с 2016 г.	с 2000 г.	с 1980 г.		с 2016 г.	с 2000 г.	с 1980 г.
Древесная целлюлоза	184	1	7	46	64	3	68	203
Вторичное волокно	225	2	64	366	57	- 2	131	932
Бумага и картон	413	1	27	144	117	3	19	224

Таблица 2. Производство целлюлозно-бумажной продукции в Российской Федерации в 2017-2019 гг. по данным РАО «Бумпром»

Продукция	Производство продукции, тыс. т		
	2019 г.	2018 г.	2017 г.
Всего товарной целлюлозы, бумаги и картона	11872*	11872*	11232*
Товарная целлюлоза	2741*	2815*	2733*
Бумага и картон	9131	9058	8569

*Экспертная оценка.

чество крупнотоннажных твердых отходов (их объемы могут достигать 10-20 % от массы исходного сырья), переработка и утилизация которых представляет сложную техническую и экономическую задачу. По этому вопросу имеется большое количество научных публикаций [4-6]. Однако продукты, получаемые при переработке такого сырья, хуже по качеству, дороже имеющихся аналогов и более токсичны, чем перерабатываемые. И проблема только усугубляется.

Попытки решить эту проблему все чаще приводят к пониманию того, что необходимо учиться у природы вовлекать образующиеся отходы в оборот вещества и энергии. В последние 20 лет сформировалось динамично развивающееся новое направление – производство твердого биотоплива второго поколения в виде древесных пеллет и брикетов, которые представляют собой целлюлозные композиционные материалы энергетического назначения [7-9]. Как правило, сырьем для получения пеллет и брикетов являются древесные опилки, образующиеся при производстве пиломатериалов в количестве 10-15%. В 2019 г. мировое производство пеллет превысило 36 млн т и продолжает стремительно увеличиваться [1]. Одной из отличительных особенностей пеллет является низкая влажность, равная 6-8%, в то время как влажность исходной древесины составляет 30-50% [9]. Вторая особенность заключается в двухстадийном сжигании пеллет, при котором на первой стадии происходит газификация в условиях контролируемого недостатка кислорода, а на второй – вихревое сжигание газообразных продуктов в смеси со вторичным воздухом. Производство пеллет позволяет во многом решить проблему древесных отходов в виде опилок от переработки древесины.

Переработка твердых отходов, образующихся при производстве бумаги и целлюлозы, является более сложной задачей. Главная проблема на пути утилизации таких отходов состоит в том, что они содержат хлорорганические соединения. Такие отходы образуются, например, при старых технологиях хлорной отбели в производстве белимой целлюлозы, еще имеющей место на ряде предприятий отрасли. Указанные твердые отходы так и не нашли применения: они складировались и складываются в шламовых хранилищах, приводя к отчуждению земель, их химическому загрязнению и загрязнению окружающей среды. Создалась парадоксальная ситуация: сотни тысяч тонн ценного целлюлозосодержащего потенциального сырья не только не используются, но и являются источником дополнительного загрязнения окружающей среды.

Появление технологий бесхлорной отбели целлюлозы [9-11] автоматически перевело многие твердые отходы бумажного производства в разряд перспективного сырья для использования в дорожной [12] и строительной отраслях промышленности [13, 14], для ландшафтных работ [15], в качестве биотоплива [16-18] и т. д.

В последние годы появилось большое количество научных работ и патентов, предлагающих использовать твердые отходы целлюлозно-бумажного производства, образующиеся при механической очистке сточных вод (скоп), для производства сорбентов. Такие сорбенты используют для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов на грунте и поверхности воды [19- 21]. Однако анализ отечественных и зарубежных публикаций и патентов показал, что для получения сорбентов из твердых волокнистых отходов (скопа) целлюлозно-бумажного производства авторы использовали материал, содержащий не более 5% минеральных составляющих, в первую очередь каолина. Это резко сужает сырьевую базу в виде целлюлозосодержащих отходов, так как на практике в подавляющем большинстве таких отходов доля минеральной составляющей может составлять 40% и более. Видимо, в результате этого крупнотоннажного промышленного производства сорбентов (по предлагаемым в литературе технологиям) из указанных отходов на сегодняшний день нет. Каждый год в мире появляются миллионы тонн подобных отходов, их утилизация и хранение требуют очень больших затрат. Решение задачи переработки таких отходов позволяет решить две проблемы: уменьшить нагрузку на экологию и предложить крупнотоннажный продукт для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов – одной из самых распространенных причин загрязнения наземных и водных систем.

В настоящей статье рассматривается получение нового сорбента путем переработки одного из видов крупнотоннажных отходов целлюлозно-бумажной промышленности, минеральная составляющая которого превышает 30%. Доступный и быстродействующий новый сорбент удобен для применения, обладает большой сорбционной емкостью, способностью к удерживанию нефтепродуктов и других углеводородов до удаления загрязненных материалов, может быть безопасно и экономично регенерирован или уничтожен после использования, экологически безопасен, надежен и биологически разлагаем. Мы обратили внимание на твердые отходы в виде ультракоротких целлюлозных волокон в смеси с минеральными компонентами. Они содержатся

в осадке после механической очистки сточных вод при производстве бумаги из макулатуры.

В монографии Клесова [5, 6] указывается, что типичный завод в США перерабатывает 600 т макулатуры в день, производя 450 т волокнистых полуфабрикатов и образуя 150 т отходов бумажного производства. В настоящее время 228 заводов, работающих в Северной Америке, производят 9 млн т отходов, приблизительно 5 млн т из которых составляет целлюлозный компонент; 154 европейских предприятия производят приблизительно 8 млн т отходов, из которых примерно 4 млн составляет целлюлозный компонент. Превращение последнего из многотоннажного отхода в прибыльный продукт является очень важной задачей. Один такой продукт, разработанный компанией “Кадант” в штате Висконсин (США) и получившей из целлюлозно-бумажных отходов беспыльные гранулы контролируемого размера с фирменным названием “Biodac” [5, 6].

Нам предстояло решить две сложные задачи: во-первых, в зависимости от вида выпускаемой бумаги содержание целлюлозы и минеральных компонентов в ней (соответственно и в отходах) может изменяться в пределах 86–43%, содержание минеральных веществ 14–57% [12]; во-вторых, было неясно, как отразится на сорбционных свойствах произведенного сорбента наличие в нем значительного количества минеральных веществ. Еще одна проблема при разработке любых методов использования твердых отходов — их трансформация (управление отходами регулируется как на национальном, так и на международном уровне) в товарный продукт, производящийся на предприятии по определенным нормативным документам.

В 2007 г кафедрой технологии целлюлозы и композиционных материалов Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД под руководством проф. Акима Э.Л. были разработаны и внедрены на филиале компании ООО “Эс Си Эй Хайджин Продактс Раша” в г. Светогорске (далее — завод SCA) технические условия на производство данного вида отходов и соответствующий стандарт предприятия. Данная работа являлась частью комплексных исследований кафедры по поэтапной эколого-технологической реконструкции интегрированного предприятия целлюлозно-бумажной промышленности [22], ход и результаты которых нашли отражение в ряде статей журнала «Целлюлоза. Бумага. Картон».

Что касается проблемы высокого разнообразия состава такого рода отходов при производстве разных видов бумаги, то при анализе рабо-

ты бумажных предприятий установлено: несмотря на возможность выпуска широкого ассортимента бумаги фактически образуется узкий ассортимент отходов. Поэтому соотношение целлюлозы и минеральных компонентов в бумаге (и соответственно в отходах) для данного конкретного предприятия оказывается постоянным. Основную массу минеральной составляющей целлюлозно-минеральной смеси, которую представляют собой отходы, составляют глины — каолин либо карбонат кальция. Вопрос о составе минерального наполнителя заслуживает отдельного рассмотрения, так как при переработке вторичного волокна состав минеральных компонентов определяется природой наполнителей, применяемых в промышленности при производстве массовых видов бумаги и картона. Основными видами наполнителей являются различные виды карбоната кальция (карбонат кальция — мел, природный GCC и переосажденный PCC) и каолин, однако их соотношение за последние десятилетия изменилось. Так, по данным Европейской конфедерации производителей бумаги CЕPI [20], если в 1991 г. в Европейской ЦБП было использовано 3.842 млн т каолина и 4.349 млн т карбоната кальция, то в 2019 г. — 2.484 млн т каолина и 7.698 млн т карбоната кальция. Таким образом, доля карбоната кальция за эти десятилетия увеличилась с 53 до 77%, и в последние годы все большее количество бумаги производят с его применением.

Механизм сорбции на глинах изучен недостаточно. Известно, что он включает Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия углеродных цепочек с развитой поверхностью микрокристаллов силикатов. В зависимости от вида минерала их кристаллическая решетка имеет различную структуру и соответственно различные размеры микропор. Кристаллическая решетка глин электрически не уравновешена, поэтому почти всегда создается избыток отрицательного заряда, что способствует аккумуляции ионов, несущих положительный заряд. Механизм сорбции биополимеров, в частности целлюлозой, иной. В основном он определяется соотношением полярности полимера и жидкости. Полярные жидкости хорошо сорбируются полярными полимерами и наоборот, неполярные жидкости плохо сорбируются полярными полимерами. Полярность полимеров можно изменять термообработкой, подбирая ее таким образом, чтобы сорбция данной жидкости была максимальной, добиваясь необходимой гибкости цепей и плотности их упаковки. Что касается минеральной составляющей, то здесь механизм один — изменение пористости мине-

ралов подбором необходимых химических добавок. Такой добавкой может являться щелочь. При щелочной активации глин происходят фазовые превращения, сопровождающиеся полным разрушением кристаллической структуры природного алюмосиликата и образованием новой твердой фазы со структурой цеолитового типа. Обычно такой способ применяют для получения цеолита типа А [24, 25].

Мы исследовали целлюлозно-минеральные смеси в виде флотошлам, полученные при улавливании и сгущении волокнисто-минеральных твердых отходов методом флотации в филиале компании ООО “ЭС-СИ-ЭЙ Хайджин Продактс Раша” г. Светогорск. Их количество составляет 10 000 т в год и до настоящего времени они, будучи нетоксичными, в значительной степени вывозятся на ближайшие мусорные полигоны.

Для исследования компонентного состава отходов использовали ИК- и атомно-эмиссионную спектроскопию. Производство включает следующие технологические потоки: накопление флотошлама в бассейне; его перекачка на установки для повышения интенсивности обезвоживания; обработка флотошлама реагентами; сгущение флотошлама на гравитационных столах и дисковом сгустителе; подача в разгрузочный желоб; обезвоживание в шнековом прессе; транспортировка в бункер-накопитель.

Полученный по такой технологии материал являлся объектом для получения целлюлозно-минерального сорбента. Следует заметить, что это композиционный материал, содержащий экологически безопасные компоненты сырьевой смеси для изготовления бумаги. В его состав входят вода, структурообразующий элемент целлюлоза, минеральный наполнитель и различные добавки. В качестве минерального наполнителя используется CaCO_3 . В зависимости от необходимых для потребителя свойств бумаги в ее состав вводят крахмальный клейстер, гуаран или карубин [9], в следовых количествах могут присутствовать остатки органических и минеральных красителей – оксидов металлов с добавками сернокислого глинозема или акриламидной смолы [11]. Таким образом, исходное сырье представляет собой композицию, по компонентному составу аналогичную массе для формирования бумажного полотна, экологически безопасную.

Для производства бумаги применяется целлюлоза с короткими волокнами (<3 мм) фибриллярной капиллярно-пористой структуры, присутствующими и в целлюлозно-минеральной смеси. По внешнему виду смесь представляет собой

Таблица 3. Компонентный состав смеси (флотошлама) после обработки

Компоненты смеси	Содержание, % (масс.)
Целлюлоза	33.4 ± 0.01
Карбонат кальция	14.7 ± 0.01
Оксид алюминия	0.6 ± 0.01
Оксид натрия	0.04 ± 0.001
Оксид калия	0.01 ± 0.001
Оксид магния	0.05 ± 0.001
Оксид стронция	0.08 ± 0.001
Оксид железа	0.009 ± 0.001
Оксид марганца	0.002 ± 0.001
Оксид фосфора	0.01 ± 0.001
Вода	51 ± 0.1

небольшие однородные комки серого цвета, ее влажность 45–55 % (ГОСТ 13525.19), зольность (ГОСТ 7629) около 50%, pH водной вытяжки (ГОСТ 12523–77) 7–9. По данным анализов ИК-спектроскопии и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП), смесь имеет компонентный состав, представленный в табл. 3.

В соответствии с экспертным заключением Федерального государственного бюджетного учреждения здравоохранения «Центр гигиены и эпидемиологии № 122 Федерального медико-биологического агентства» России данная смесь относится к 4-му классу опасности и соответствует Единым санитарно-эпидемиологическим требованиям к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю) № 299 от 28.05.2012 г., глава II, раздел 19.

Для получения сорбента полученная в соответствии с техническими условиями целлюлозно-минеральная масса перемешивалась с гашеной доломитовой известью, количество которой определялось по эмпирической формуле, полученной исходя из расчета, чтобы при любом процентном содержании карбоната кальция в смеси доля добавленной извести не превышала нескольких процентов по отношению к содержанию карбоната кальция:

$$C_{\text{Ca(OH)}_2}^2 = B(1.5C_{\text{карб}}^2 - C_{\text{карб}}^3 - 0.1C_{\text{карб}}),$$

где $C_{\text{Ca(OH)}_2}$ – массовая доля извести в смеси; B – влажность целлюлозно-минерального материала, масс. доли; $C_{\text{карб}}$ – массовая доля карбоната кальция в целлюлозно-минеральном материале.

Полученная смесь сушилась в массе на воздухе при температуре 120 °С до влажности 6–8%. В процессе такой сушки из целлюлозно-минеральной смеси удаляется вся капиллярная влага [25]. В результате получается гранулирован-

Таблица 4. Сорбционная емкость сорбента для различных видов нефтепродуктов

Нефтепродукт	Сорбционная емкость, г/г
Бензин	5.1 ± 0.1
Дизельное топливо	5.3 ± 0.1
Масло моторное отработанное	6.7 ± 0.1
Масло трансмиссионное отработанное	7.7 ± 0.1
Нефть из аварийного амбара НПЗ	9.3 ± 0.1
Нефть из кислых прудов НПЗ	10.4 ± 0.1

Таблица 5. Технические характеристики сорбента и сорбционная емкость по бензолу

Показатели	Значения показателей
Внешний вид	Гранулы светло- серого цвета
Насыпная плотность, кг/м ³	340-400
Влажность, %, не более	< 8
Растворимость	Нерастворим в воде и органических растворителях
Средний размер гранул, мм	1-5
Концентрация водных ионов	6.7-8.2
Термостойкость при 220 °С, потеря массы, %	7-9
Сорбционная емкость по бензолу, мг/г	93
Время защитного действия по бензолу, мин	22-25

ная смесь светло-серого цвета с размерами гранул от 0.1 до 5 мм, обладающая высокой сорбционной емкостью к углеводородам. В табл. 4 представлены данные по сорбционной емкости сорбента для различных видов нефтепродуктов, в табл. 5 – технические характеристики полученного сорбента.

На производственном оборудовании компании ООО «Естественные технологии» была наработана промышленная партия целлюлозно-минерального сорбента по описанной технологии и проведены предварительные испытания на станциях технического обслуживания, в морском порту Санкт-Петербурга, на Киришском нефтеперерабатывающем заводе и ряде нефтебаз. Сорбент равномерно рассыпали на поверхности пятен нефтяных продуктов на твердом полу, грунте, на поверхности воды. В течение 30-60 с сорбент впитывал все нефтепродукты и прочно удерживал их до полного сбора с места разлива. Процесс утилизации сорбента, загрязненного нефтепродуктами, не исследовался. Но ввиду его биоразлагаемости и горючести, возможными направлениями его утилизации могут быть биоразложение или использование как биотоплива путем формирования топливных брикетов. Однако, учитывая повышенную зольность сорбента, существуют специфические области использования такого комбинированного биотоплива, рассмотрение которых выходит за рамки данной статьи.

Библиографический список

1. Forest Products Annual Market Review 2019-2020. UN. ISBN 978-92-1-117257-7; ISSN 1020-2269, 2020, 96 p.
2. The Global Forest Sector: Changes, Practices, and Prospects. Ed. E. Hansen, R. Panwar, R. Vlosky. – NY: Taylor & Francis Group. 2014. – 462 p. ISBN: 978-1-4398-7927-6.
3. The Russian Federation Forest Sector Outlook Study to 2030. Food and Agriculture Organization UN, Rome, 2012. – 84 p.
4. Гребенкин А.А., Гребенкин А.Н., Демидов А. В. Переработка и утилизация крупнотоннажных твердых целлюлозосодержащих отходов. Сер. Научная мысль. Монография. Под ред. В.Е. Романова. – М.: ИНФРА-М, 2016. – 128 с.
5. Клесов А. Древесно-полимерные композиты. – СПб: Изд-во НОТ, 2010. – 736 с. ISBN: 978-5 -91703-017-3.
6. Klyosov A.A. Wood-Plastic Composites Wiley-Interscience, 2007. – 732 p. ISBN: 978-0-470-14891-4
7. Аким Э.Л., Пекарец А.А. и др. //Все материалы. Энциклопедич. справочник. 2020. № 9. – С. 3-8.
8. Pekaretz A., Mandre Y. e. a. Biorefining of larch sawdust producing wood and woodcharcoal briquettes: scientific and technological aspects. /Proceedings 27th European Biomass Conference and Exhibition, 27-30 May 2019. Lisbon. Portugal. – P. 1887-1889.
9. Аким Г. Л. Кислородно-щелочная обработка целлюлозы. В кн.: Технология целлюлозно-бумажного производства. В 3 т. – СПб.: Политехника. Т. 1.: Дре-

- весное сырье и производство полуфабрикатов. Ч. 2: Производство полуфабрикатов. 2003. — С. 451-470.
10. Аким Э.Л. //Сборник трудов межд. науч.-практич. конф. "Химия в ЦБП". — СПб. 21-22 дек. 2009. — ВШТЭ, 2009. — С. 3-4.
11. Аким Г.Л. //Целлюлоза. Бумага. Картон. 1993. № № 10-12. — С. 29-30.
12. Баталии Б. Козлов И. //Строительные материалы. 2004. № 1. — С. 42-43.
13. Гребенкин А. Н., Бармин М.И. и др. Пат. RU № 2287504. Сырьевая смесь для изготовления керамического кирпича. — С04В 38/06. Оpubл. 20.11.06. Бюл. № 32.
14. Козлов И.А. // Инженерный вестник Дона. 2015. № 2. Ч.2. — С.17-26.
15. Дурова А.С., Гребенкин А.А. и др. Вестник СПбГУТД. Сер. 1. Естественные и технические науки. 2020. № 3. — С. 107-112.
16. Аким Э.Л. Актуальные научные проблемы производства и использования биотоплива в мире. //Материалы научно-практич. конф. : «Внедрение новых видов биотоплива как фактор устойчивого развития лесного комплекса и рационального использования лесных ресурсов». СПб ГТУРП. — С.-Петербург. 2009. 23-25 марта. Стр.29-32.
17. Федорова О.В., Аким Э.Л. //Леса России: Политика, промышленность, наука, образование. Материалы четвертой междунар. научно-технич. конф.. — СПб. 2019. — С. 325-327.
18. Пекарец А.А. Пат. RU № 2653513. Высококалорийные топливные брикеты из композиционного материала на основе древесных отходов. Оpubл. 10.05.2018. Бюл. № 13
19. Курбаков А.Р., Савушкина М.Ю., Цуцаева В.В. Пат. RU 2091539С1. Способ очистки поверхности воды и почвы от загрязнений нефтью и нефтепродуктами / Уфимский гос. нефтяной технич. ун-т. Оpubл. 1997.09.27.
20. Гомеля Н.Д., Превьер А.В. и др. //Экотехнологии и ресурсосбережение. 1999. № 5. — С. 47-50.
21. Горелов В.В., Басов В.Н. и др. Пат. 2279309. Способ получения сорбента для очистки поверхности воды или грунта от нефти и нефтепродуктов. Оpubл. 10.07.2006. Бюл. № 19.
22. Рыбников О.В., Бондаренко Н.П. и др. //Целлюлоза. Бумага. Картон. 2013. № 5 — С. 62-68.
23. Смирнов М.Н., Аким Э.Л. и др. //Целлюлоза. Бумага. Картон. 2009. № 3. — С. 53-58.
24. Белова О.Н., Копейн О.Р. и др. Пат. RU 2141451С. Способ получения цеолита типа А. Оpubл. 1999.11.20.
25. Грунин Ю.Б., Грунин Л.Ю., Смотрина Т.В. Сорбционные процессы в биополимерах и спектроскопические методы их исследования: Монография. — Йошкар-Ола: Марийский гос. технич. ун-т. 2010. — 212 с.