



СЕВЕРНЫЙ (АРКТИЧЕСКИЙ)
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА

Опыт перехода на новые способы получения диоксида хлора

Докладчик:

Ивахнов Артем Дмитриевич

Содокладчики:

Севастьянова Юлия Вениаминовна

Поташев Александр Викторович





ClO₂ - особенности и методы получения

Предел взрываемости около 10-15-20 (20-30) %v (300 (190-230) mmHg)

Chemical Formula ClO₂
Molecular Weight: 67.45

Gas Properties:

- Green, like chlorine, but darker at the same concentrations
- Pungent, irritating odor
- Density 2.4 times that of air
- Soluble in water, typically in a 10 g/L (1%) solution
- Decomposes to chlorine and oxygen with noise, heat, flame, and a minor pressure wave at low concentrations (puff)
- Decomposes explosively at ≥ 300 mm Hg partial pressure

Health Hazards:

- 0.1 ppm permissible for 8-h exposure
- 17* ppm definitely detectable. 45 ppm irritates eyes and nose. Wear a mouth/nose respirator.
- Effects are non-cumulative

На российских сульфат-целлюлозных заводах наиболее широко используемыми химикатами для отбеливания целлюлозы являются хлор, **диоксид хлора**, кислород, пероксид водорода, гипохлорит натрия.

Диоксид хлора, гипохлорит натрия, кислород **производятся на промышленной площадке предприятия.**

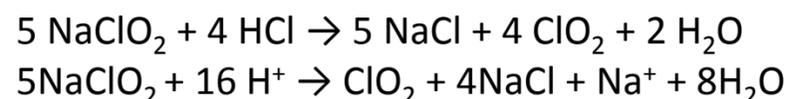
Пероксид водорода, хлор и гидроксид натрия в основном доставляются на завод от производителей.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Без выделения из раствора

Окисление NaClO₂

Малая водоподготовка



хлорат + кислота + восстановитель → диоксид хлора + побочные продукты

С выделением из раствора

Восстановление NaClO₃

ЦБП 95% от мирового производства





ClO₂ – ХИМИЗМ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ

хлорат + кислота + восстановитель → диоксид хлора + побочные продукты

Восстановитель		Технология		Побочные продукты	Примеси Cl ₂	Химия
Тип	Вещество	Атмосферная	Вакуумная			
S ⁺⁴	SO ₂	Мэтисон	-	NaHSO ₄ / Na ₂ SO ₄	±	2NaClO ₃ + SO ₂ + H ₂ SO ₄ = 2 ClO ₂ + 2NaHSO ₄
Cl ⁻	NaCl HCl (+H ₂ SO ₄) HCl	R3 R3H R5	R6, SVP-Total HCl, Lurgi, Chemetics	NaHSO ₄ / Na ₂ SO ₄ NaCl Cl ₂	+++	2NaClO ₃ + H ₂ SO ₄ + 2 HCl = 2 ClO ₂ + Cl ₂ + Na ₂ SO ₄ + 2 H ₂ O 2NaClO ₃ + 4HCl = 2 ClO ₂ + Cl ₂ + 2NaCl + 2H ₂ O
O ⁻	H ₂ O ₂	HP-A	SVP-HP, SVP Pure, R11	NaHSO ₄ / Na ₂ SO ₄ O ₂	+	2NaClO ₃ + H ₂ O ₂ + 2H ₂ SO ₄ = 2ClO ₂ + O ₂ + 2NaHSO ₄ + 2H ₂ O 6NaClO ₃ + 3H ₂ O ₂ + 4H ₂ SO ₄ = 6ClO ₂ + 3 O ₂ + 2Na ₃ H(SO ₄) ₂ + 6H ₂ O 2NaClO ₃ + H ₂ O ₂ + H ₂ SO ₄ = 2ClO ₂ + O ₂ + Na ₂ SO ₄ + 2H ₂ O
CH ₃ OH	CH ₃ OH	R8	SVP-LITE, SVP- SCW, R8, R10	NaHSO ₄ / Na ₂ SO ₄ Муравьиная кислота	+	4NaClO ₃ + CH ₃ OH + 2H ₂ SO ₄ = 4ClO ₂ + 2Na ₂ SO ₄ + 3H ₂ O + HCOOH

Увеличение доли свободного хлора: Метисон , HP-A или SVP, R8, R10, R11, а более высокое R3 , R3H , R5

Best Available Techniques Reference Document for the Production of Pulp, Paper and Board Industrial Emissions Directive 2010/75/EU 2015



Переход от «Мэтисона». Химическая сторона.

Полностью от хлора НЕ уйти



Доступность химикатов

HP-A

Проблем нет

R3

Использование/Утилизация раствора гипохлорита

R3H

CH₃OH R8

Коррозионная стойкость оборудования

Мэтисон

- Химикаты: серная кислота (H₂SO₄), хлорат натрия (NaClO₃)
- Восстанавливающий агент: двуокись серы (SO₂) – по методу Мэтисона, перекись водорода (H₂O₂) – по методу HP-A
- Технический воздух

Вода

Генерация
двуокиси
хлора (ClO₂)

Получение
водного
раствора
двуокиси хлора
(ClO₂)

- Раствор
двуокиси хлора (ClO₂)
на отбелку

- В атмосферу: очищенный воздух, хлор (Cl₂), двуокись хлора (ClO₂)
- Побочные продукты: гипохлорит натрия (NaClO), отработанный раствор серной кислоты (H₂SO₄) и сульфата натрия (Na₂SO₄)

Гипохлорит

Отбелка?

Продажа?

Утилизация

КРО

- Химическая деструкция
- Термическая деструкция
- Термокаталитическая деструкция**



Переход от «Мэтисона». Технологические аспекты

Мэтисон
R7

НР-А

R3H, R5
R3 (NaCl)

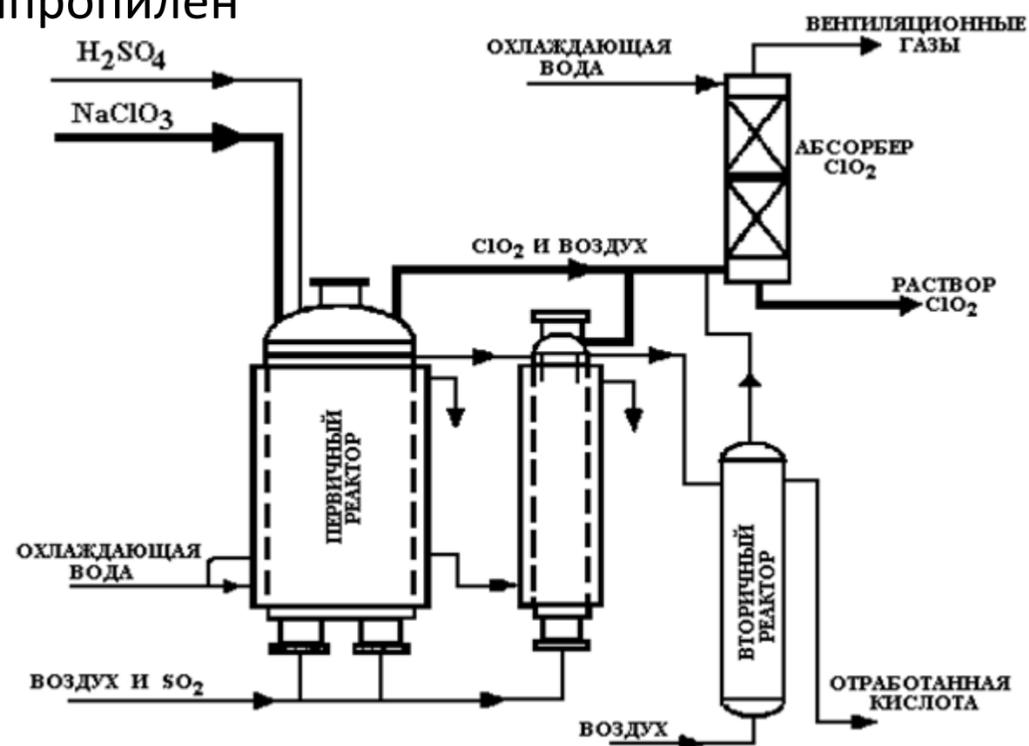
Метанол R8

Как подать дополнительные жидкие химикаты?

Температурный режим

Коррозия. Титан и полипропилен

Вакуум??



Нормы расхода реагентов



Химикат	Мэтисон	R7 (Мэтисон+NaCl)	R3-SVP (NaCl)	R3H (HCl+H2SO4)	R5 (HCl)*	HP-A	R8-SVP (CH ₃ OH)
NaClO ₃	1,75 1,8	1,68 1,72	1,68 1,78	1,68 1,67 – 1,95	1,75 2,50	1,65 1,70 - 1,91	1,68 1,5 – 1,6
H ₂ SO ₄	1,30 1,3 – 1,6	1,40 1,44	1,73 1,72	0,80 2,8 – 3,1 (3,4)		2,10 2,50 - 2,90	1,20 1,0 – 1,1
SO ₂	0,65 0,8 – 0,6	0,40 0,49					
NaCl		0,35 0,25-0,30	1,15 1,02				0,025 ~0,1
HCl				0,70 0,66 – 0,74 0,74 – 0,85	1,40 2,17		
H ₂ O ₂						0,29 0,21 - 0,47	
CH ₃ OH							0,14 0,20 – 0,22
Побочные продукты т/т							
Cl ₂	- 0,06 (0,3?)	0,25 0,06	0,70 д.о.	0,70 0,4 – 0,7	0,85 0,65	- 0,1	0,04 <0,05



Трудности и дефициты

ХЛОРАТ –свой или ...

SO₂ свой или отсутствует или ...?

NaCl

Что дешевле?

HCl

Гипохлорит?

H₂O₂

МЕТАНОЛ ?

КРО?



ИТОГИ

Пять крупнейших предприятий ЦБП освоили альтернативные способы получения диоксида хлора

Мэтисон - R3H - HP-A

Мэтисон (R7) - R5 - R3H

Мэтисон - HP-A

R3-SVP - R8-SVP

Мэтисон (R7) + R3H + HP-A

«Экономика»

Мэтисон < HP-A < R3H

Решены вопросы, связанные с использованием КРО

Решаются вопросы обращения с гипохлоритом натрия