



**Перспективы развития техники и технологий в целлюлозно-бумажной и лесоперерабатывающей промышленности
22—23 апреля**

Применение гидроксида магния в щелочной отбелке целлюлозы пероксидом водорода и перспективы использования гидроксида магния в очистке сточных вод ЦБ предприятий

Гусев Сергей Анатольевич (ООО «РГХО»); Дивольт Татьяна Юрьевна, Дедик Юрий Прокопьевич (ООО «ЦБК «Кама»); Кротова Евгения Валерьевна, Марина Николаевна Чикалева (ООО «Сухонский КБК») Пермь 2019



RMCC



RMCC

ОГЛАВЛЕНИЕ

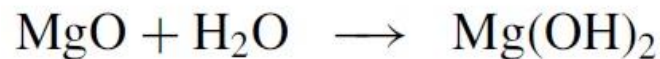
1. Природный гидроксид магния - брусит
2. Отечественный поставщик природного гидроксида магния
3. БличМаг – природный гидроксид магния как добавка при пероксидной отбелке целлюлозы
4. МагТрит – природный гидроксид магния для обработки сточных вод
5. Преимущества гидроксида магния при применении на ЦБП

Что такое брусит?

Брусит - природный минерал гидроокиси магния, слагающий основной объем бруситовых руд. Он был открыт в 1824 году и назван в честь американского минералога А. Бруса (1777-1818). В ряду промышленных магнезиальных минералов брусит занимает ведущее место по содержанию Mg. Брусит образуется путем термического разложения доломита:



Он также может быть образован путем термического разложения магнезита, формирующего периклаз (MgO), который впоследствии гидратируется и образуется гидроксид:



Типы бруситов и месторождений



Светло-серый



Серый



Голубой/Зеленый



Желтый



Розовый

В мире существуют 3 месторождения:

Габбс, Невада, США

2,7 млн. тонн



Лиаонинг, Китай

?? млн. тонн

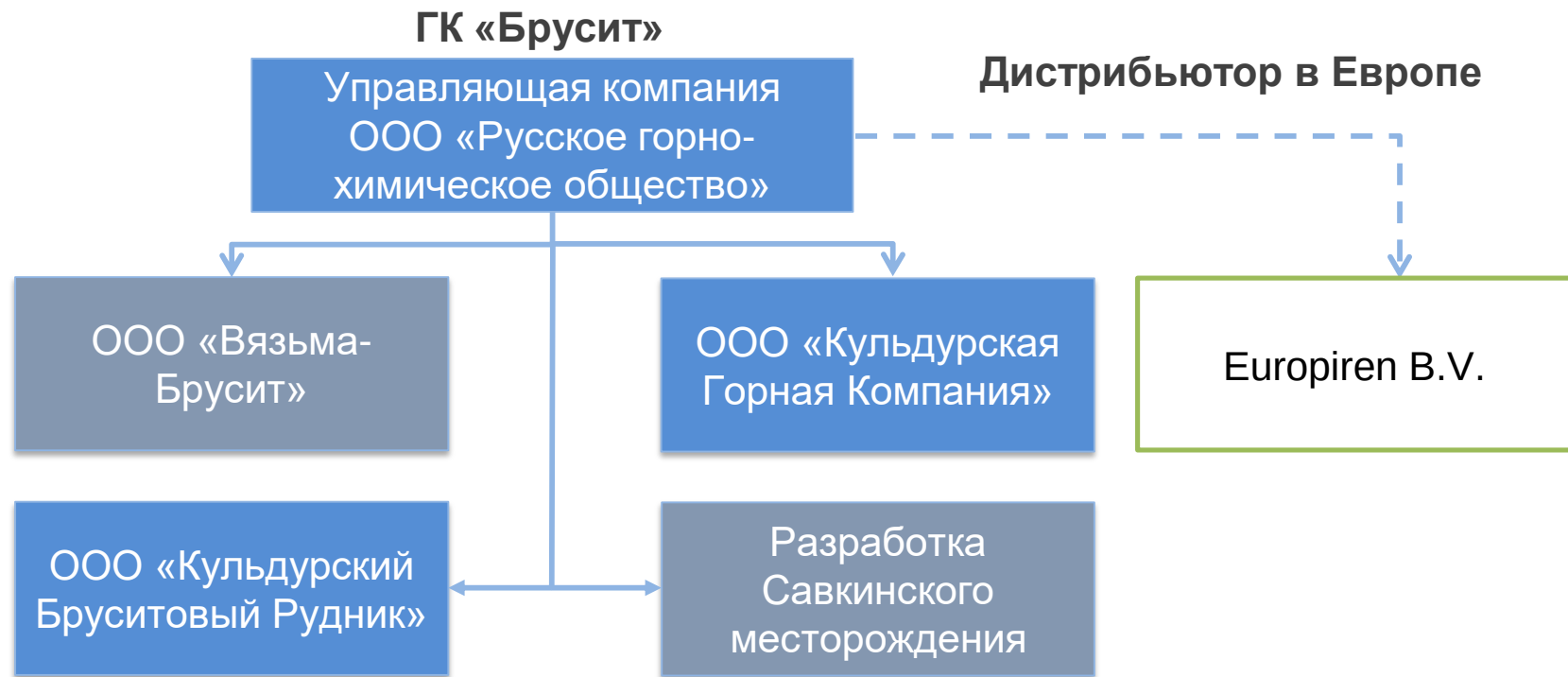


Кульдур, Россия

Более 10 млн. тонн подтверждено



РГХО – отечественный поставщик брусита



РГХО – отечественный поставщик брусита

Кульдурский Бруситовый Рудник

- Сырьевая база Группы компаний
- Крупнейший в мире источник брусита
- Подтвержденные запасы более 10 млн.тонн
- Текущая добыча около 300.000 тонн/год

Савкинское месторождение

Разведанные запасы более 22 млн.тонн



РГХО – отечественный поставщик брусита



РГХО – отечественный поставщик брусита



РГХО – отечественный поставщик брусита

Продукт	Форма	Область применения
ЭкоПирен	Порошок белого цвета	Антипирен для полимерных материалов
АгроМаг	Порошок белого цвета	Антислеживатель для удобрений, магнизальное удобрение, подкормка для КРС и поросят
БличМаг	Суспензия/порошок белого цвета	Реагент для отбелики бумаги
ФлюМаг	Белые куски	Флюс для металлургии
МагТрит	Суспензия/порошок белого цвета	Добавка для водо- и газоочистки
МагПро	Порошок белого цвета	Высокореакционный MgO в производстве синтетической резины



Природный гидроксид магния
как добавка при пероксидной
отбелке целлюлозы

БличМаг®



БличМаг®: Характеристики



БличМаг® - это высококонцентрированная водная суспензия на основе природного гидроксида магния для щелочной отбелики целлюлозы пероксидом водорода.

Свойства БличМаг®	
Содержание тв.веществ, %, мин.	58
Плотность, кг/м³, мин.	1500
Вязкость, (Брукфильд, 100 об.), сПз, макс.	650
Вид продукта	Белая, гомогенная, стабилизированная суспензия
MgO/Mg(OH) ₂ , %*, мин.	64,0/92,8
CaO, %*, макс.	2,5
SiO ₂ , %*, макс.	1,5
Fe ₂ O ₃ , %*, макс.	0,13
Удельная площадь поверхности, м²/г	9-11
Средний размер частиц, мкм: D ₅₀	5,5
*на сухое вещество	



БличМаг®

Основные свойства

- **БличМаг®** – природный гидроксид магния высокой чистоты
- Поставляется в виде порошка или стабильной суспензии
- Содержит большее количество щелочных групп на тонну в сравнении с гидроксидом натрия
- Обладает буферным эффектом, что дает более легкий контроль над pH процесс
- Жесткий контроль качества каждой партии продукта обеспечивает высокую стабильность материала по химсоставу
- Содержит очень низкое количество железа – мене 0.13% Fe_2O_3 , на уровне синтетических аналогов
- Безопасен, в отличие от каустика

БличМаг®

Основные свойства

- Выполняет функцию щелочного агента и стабилизатора в процессе механической отбели
- Высокая белизна целлюлозы из-за высокой площади поверхности материала (9-11 м²/г)
- Снижает потребность в силикате натрия за счет стабилизирующего эффекта Mg²⁺ ионов
- Снижает уровень ХПК
- БличМаг® может снизить потребление NaOH до 50%. Свойства целлюлозы сохраняются
- Подтверждено на практике, что БличМаг® является отличной заменой NaOH в процессе отбели МДМ
- Работает с твердой и мягкой древесиной с различными вариантами обработки (ММ, ТММ и БХТММ)
- При применении позволяет достичь ряда преимуществ: снижения хелатов, силикатов, шламов и ХПК
- Значительное снижение затрат на очистку сточных вод (снижение ХПК на 30-50%)

БличМаг®

Основные свойства

Лабораторные испытания ТММ

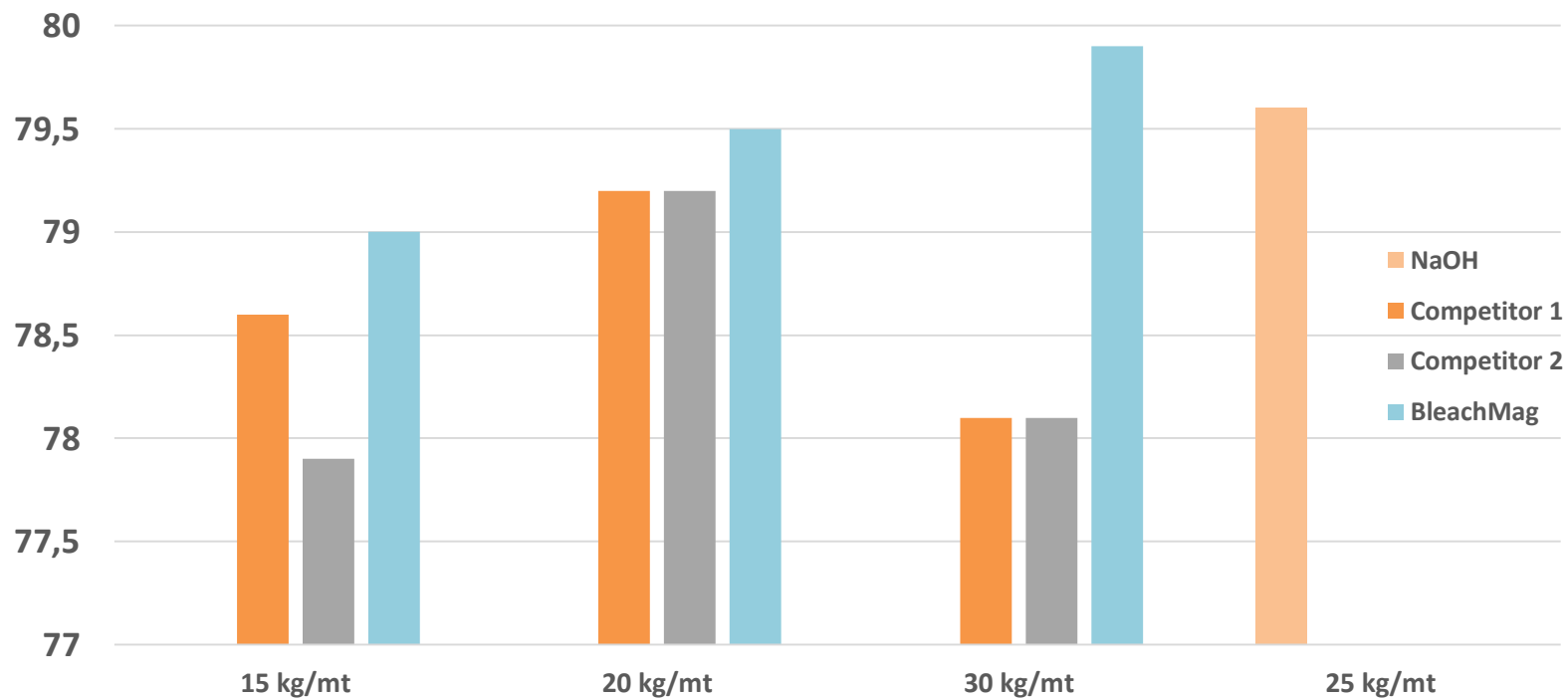
Начальная белизна 66.5 ± 0.08 %-ISO;

Образец	Конечный pH	Остаточный пероксид %	Конечная белизна (%-ISO)	ХПК(кг/т)
NaOH: 25 кг/т	8,5	1,0	79,6	46
конкурент 1, 15 кг/т	7,2	1,3	78,6	32
конкурент 1, 20 кг/т	7,2	1,3	77,9	40
конкурент 1, 30 кг/т	7,4	1,3	78,1	38
конкурент 2, 15 кг/т	7,3	1,4	79,2	35
конкурент 2, 20 кг/т	7,7	1,3	79,2	43
конкурент 2, 30 кг/т	8,2	1,0	78,1	38
БличМаг, 15 кг/т	7,9	1,1	79	31
БличМаг, 20 кг/т	7,9	0,8	79,5	32
БличМаг, 30 кг/т	7,6	0,8	79,9	41

БличМаг®

Основные свойства

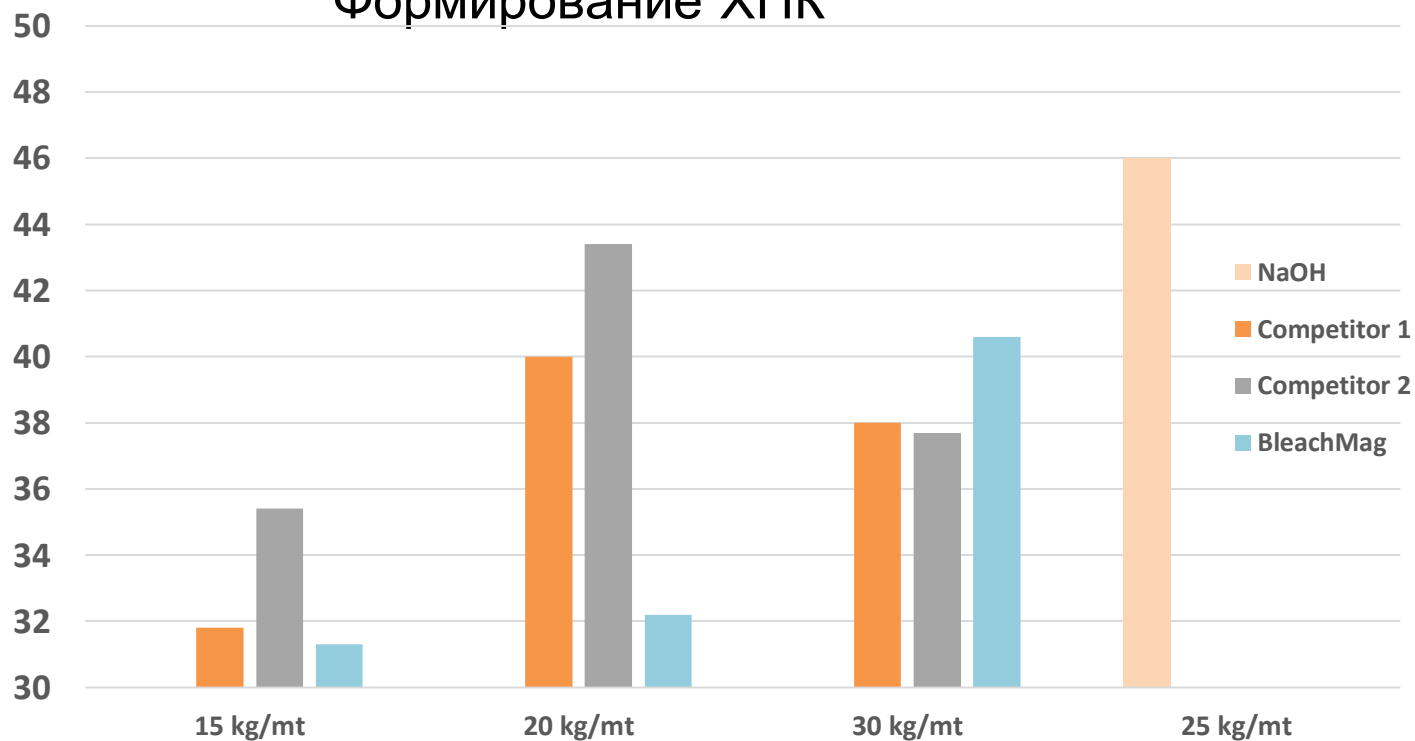
Влияние на белизну



БличМаг®

Основные свойства

Формирование ХПК

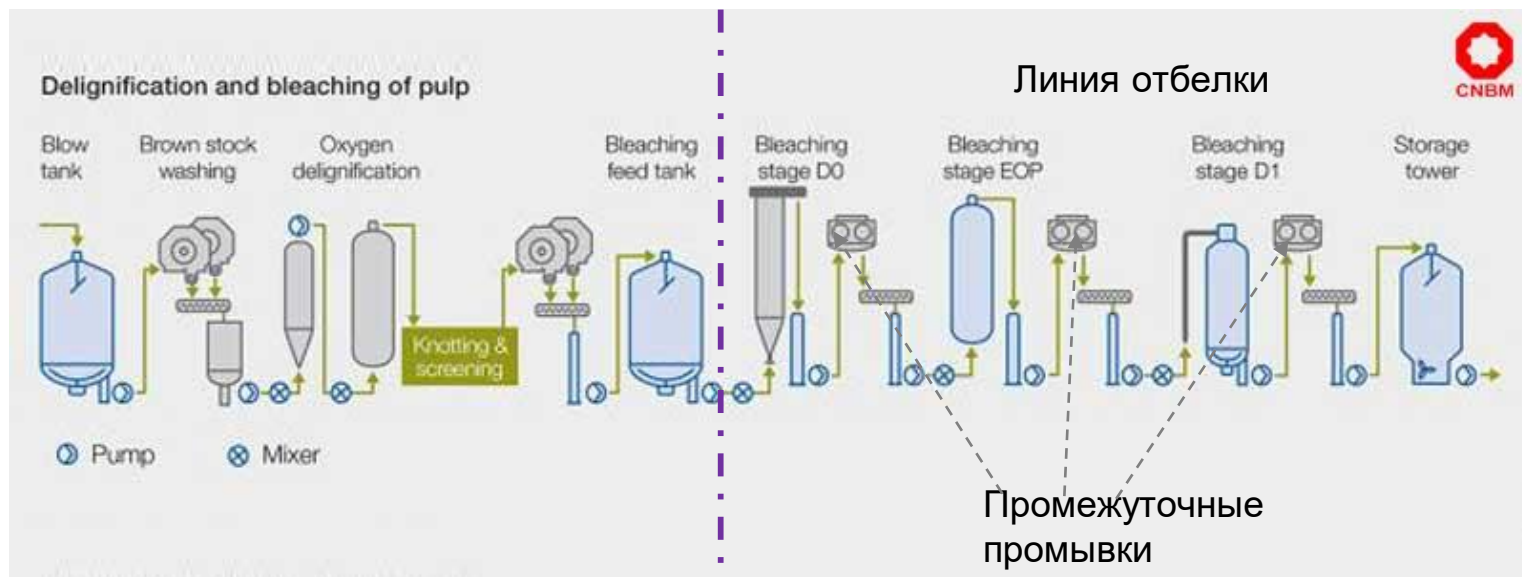


БличМаг®

Основные свойства

Суспензия гидроксида магния может быть использована для частичной замены NaOH на химических целлюлозных заводах различного назначения. Для мельниц на беленой хвойной крафт-целлюлозе (NBSK) БличМаг может быть использован как на стадии кислородной делигнификации, так и для отбелки

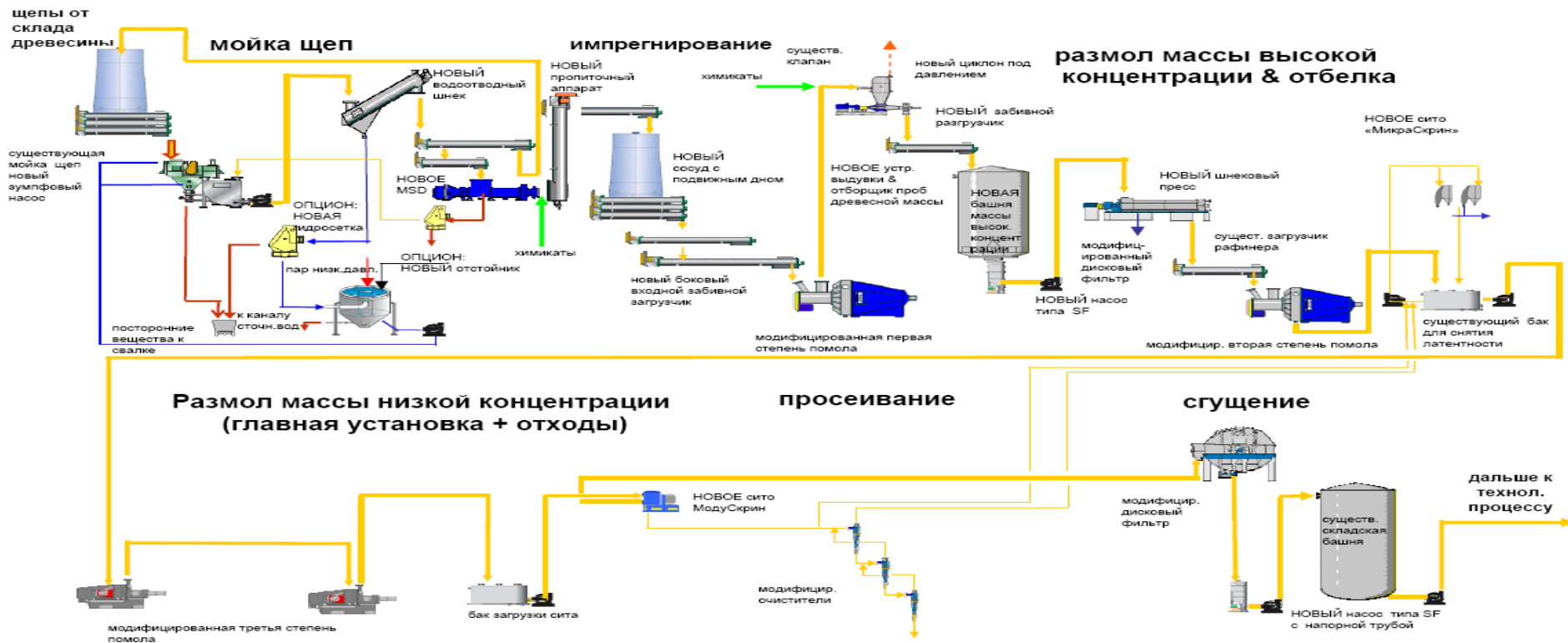
Для 1) крафт целлюлозы из твердых пород и для 2) растворимой целлюлозы гидроксид магния может быть использован только на стадии отбелки



БличМаг® Применение в России



ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫЙ
КОМБИНАТ
Кама

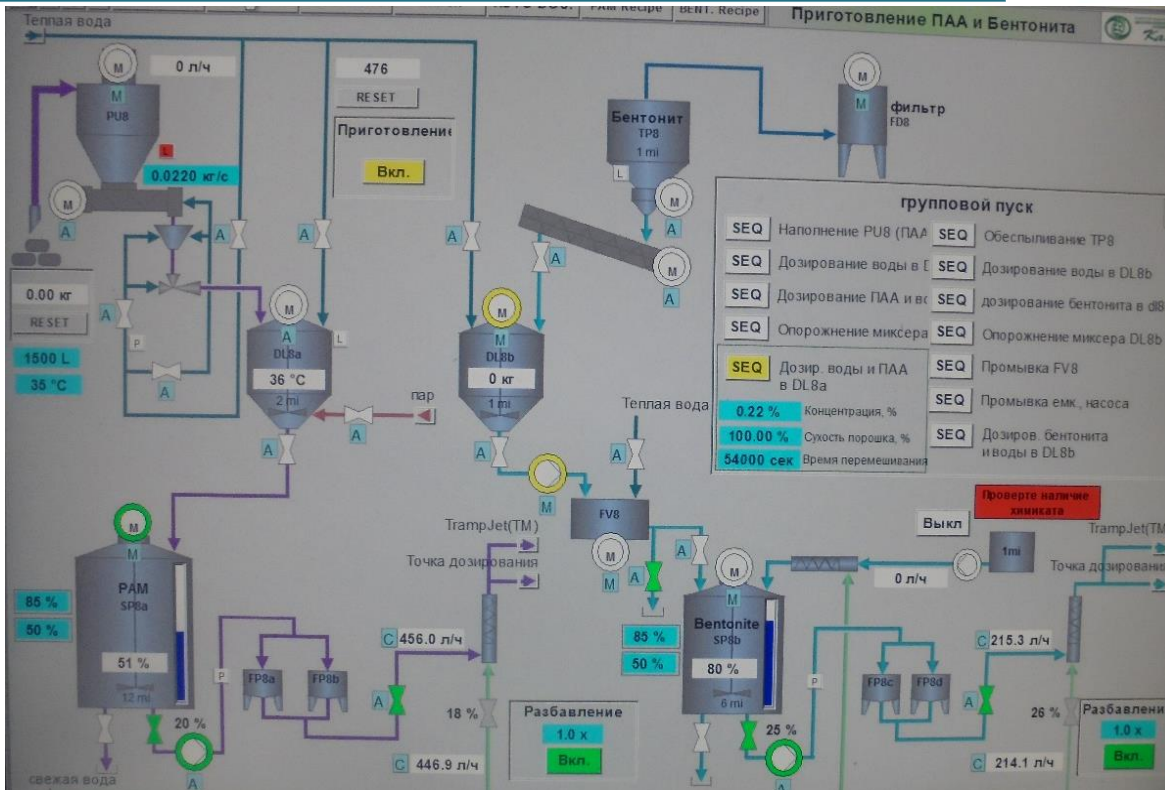


БличМаг®

Схема приготовления



ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫЙ
КОМБИНАТ
Кама



FD – пылевой фильтр;

TP8 – бункер;

DL 8 b – диспергатор;

FV8 – вибросортировка;

SP8b – емкость хранения 6 м³ с мешалкой;

Fp8c (d) – сетчатые фильтры (сетки съемные).

Суспензия после вибросортировки FV8 направляется в емкость хранения сульфата магния (10 м³), а далее в дозировочную емкость. В емкости накопления суспензии был встроен барботер для поддержания суспензии во взвешенном состоянии. Суспензию готовили 350 г/л.

БличМаг®

Схема приготовления



ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫЙ
КОМБИНАТ
Кама



БличМаг®

Этапы внедрения



ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫЙ
КОМБИНАТ
Кама

1)Лабораторные исследования. В исследовательской лаборатории ЦБК КАМА были смоделированы лабораторные отбелки массы как на первой, так и на второй ступенях отбелки с образцами суспензии и порошка БличМаг

2)Полупромышленные испытания. Партия 60%-й суспензии «БличМаг-С» - 6 тонн. Испытания показали возможность замещения каустика. Поставлять жидкий продукт оказалось нерентабельно.

3)Промышленные испытания. Партия 60 тонн порошка «БличМаг-П» $d_{50}=5.5$ мкм. Самостоятельное приготовление 35% суспензии на комбинате.

- тестирование различных дозировок гидроксида магния на протяжении 9 месяцев (проведено 2 ОПВ)
- текущая дозировка замещения каустика – 2.5 кг/т (14%), что позволяет вырабатывать беленую химико-термомеханическую массу в заданных пределах:
- степень помола, * Ш-Р – 60 +- 2;
- разрывная длина, м, не менее 5000;
- Белизна массы,% Бе, не менее 80.

БличМаг®

Этапы внедрения



ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫЙ
КОМБИНАТ
Кама

4)Текущее положение дел. Испытания продолжаются с продуктом БличМаг с $d_{50}=3.5$ мкм, закуплена партия 20 тонн.

БличМаг-П $d_{50}=5.5$ мкм дал положительный экономический эффект. Однако, в связи с отложениями частиц на сите шнек пресса и в подводящих патрубках к распределителю химикатов, было решено не модернизировать узел дозирования, а испытать продукт с меньшим размером частиц $d_{50}= 3,5$ мкм, и разводить суспензию до концентрации 100 – 150 г/л.

Предварительные результаты с продуктом БличМаг $d_{50}=3.5$ мкм лучше, чем с продуктом БличМаг-П ($d_{50}=5.5$ мкм)

- замещение гидроксида натрия достигло 30%
- общая щелочность снижена на 8%
- силикатный клей снижен на 30%

БличМаг®

Программа и результаты испытаний



ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫЙ
КОМБИНАТ
Кама

№ п/п	Период ОПВ	Щепа			Параметры массы БХТММ по процессу								Удельный расход химикатов на процесс, кг/т							
		Гниль, %	Влажность, %	кора, %	Белизна, % I ступени размола	Белизна, % II ступени размола	Белизна, % готовой массы	Разрывная длина, м	Степень помола		Сорность, кол. Соринок	Пухлость, см³/г	Перекись водорода		Сода каустическая		Силикатный клей		Блич Маг П	
									°Ш.Р.	мл. CSF			на пропитку	на отбелку	на пропитку	на отбелку	на пропитку	на отбелку	на пропитку	на отбелку
1.	До опытный, теплый период (без Блич - мага). с 17 по 21.08.18г.	0,25	43	0,24	66,6	81,2	80,13	5691	59,43	147,32	111,4	1,8	30,03	30,03	31,23	20	18	34		0
2.	Пуск и опытный с дозировкой Блич - Мага 5,18 кг/т. с 22 по 24.08.18г.	0,29	40,5	0,23	65,5	79,58	79,53	4884	56,15	169,62	135	1,9	30	30	32,47	12,49	18,37	24		5,18
3.	Ремонт насоса подачи Блич-мага 22.08 по 24.08.18г.	0,13	43	0,24	71,5	76,74	78,23	5696	76	144,58	132,83	1,78	28,33	29,67	32,17	19	19	24		0
4.	Опытный период с дозировкой Блич Мага 2,5 кг/т. Теплый период. 22.08 по 25.10.18г.	0,24	44,4	0,3	70,9	77,06	79,82	5634	60,09	142,88	110	1,86	24,7	32,07	33,2	15,5	23	24		2,5
5.	Опытный период с дозировкой Блич Мага 2,5 кг/т. Холодный период. с 25.10. по 11.12.18г.	0,24	46,32	0,91	64,7	75,37	79,86	5942,58	60,16	142,76	107,93	1,89	19,19	23,4	30,84	16,73	23	24		2,5
6.	После опытный - холодный период (без Блич - мага). с 12.12 по 19.12.18г.	0,3	49	1,6	67	80,5	79,6	5647,0	60,0	146,0	112	1,88	23,6	24,4	31,7	19,5	23	24,1		0

БличМаг®

Результат применения



ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫЙ
КОМБИНАТ
Кама

- Возможно замещение каустика гидроокисью магния без снижения качества массы по белизне и механических показателей в цехе БХТММ
- Частичное замещение можно проводить только на второй ступени дозирования – в шнек отбельной башни
- В процессе замещения каустика на гидроокись магния несколько повысилась белизна, и за счет этого произошло снижение перекиси и силикатного клея
- Замещение составило 14% (2,5 кг/т массы), что обеспечивает снижение себестоимости массы на 250 рублей или около 2% с месячной экономией 1.125.000 руб.
- Уровень снижения химикатов и окончательный уровень качества будет установлен по завершению испытаний



Природный гидроксид магния для
обработки сточных вод

МагТрит®



МагТрит®: Характеристики

МагТрит® - это высококонцентрированная водная суспензия на основе природного гидроксида магния для очистки воды и газов от вредных примесей



Свойства МагТрит®	
Содержание тв.веществ, %, мин.	58
Плотность, кг/м³, мин.	1500
Вязкость, (Брукфильд, 100 об.), сПз, макс.	650
Вид продукта	Белая, гомогенная, стабилизированная суспензия
MgO/Mg(OH) ₂ , %*, мин.	64,0/92,8
CaO, %*, макс.	2,5
SiO ₂ , %*, макс.	2,0
Fe ₂ O ₃ , %*, макс.	0,2
Удельная площадь поверхности, м²/г	9-11
Средний размер частиц, мкм: D ₅₀	5,5
*на сухое вещество	



МагТрит®

Основные свойства



Двухвалентные
катионы Mg^{2+}

- Свойства коагулятора
- Гидроксид дает больше OH^- ионов на тонну продукта
- Увеличивают плотность осадка

Мягкое основание

- Высокая буферная способность
- pH ограничен 9.0-9.5 в системе

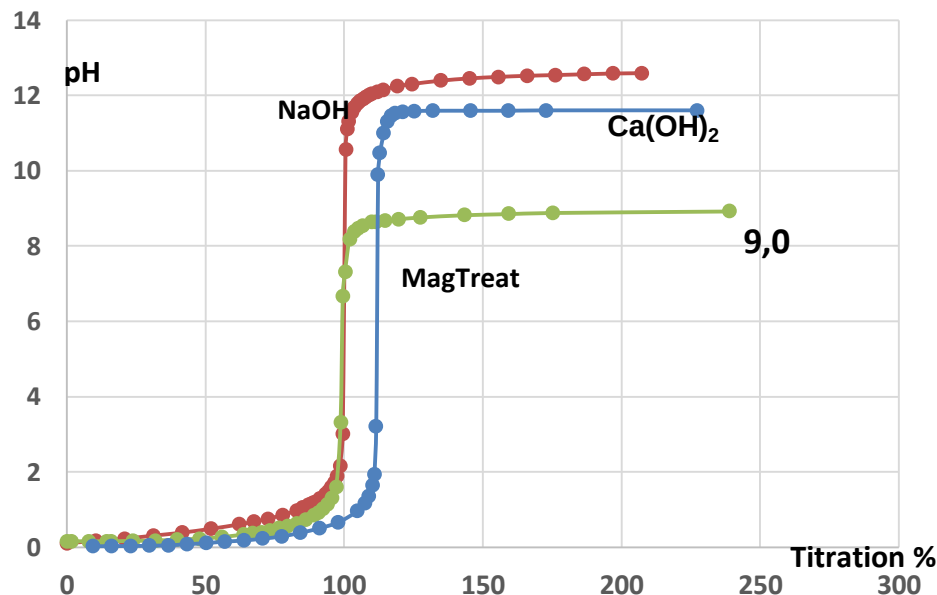
Природный реагент

- Безопасность для персонала
- Безопасность для окружающей среды

МагТрит®

Основные свойства

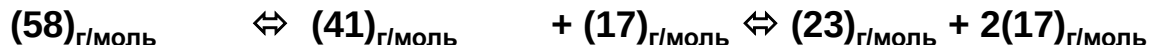
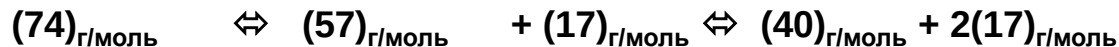
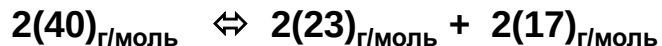
Процесс очистки сточных вод требует контроля уровня pH, особенно на стадиях анаэробного сбраживания/биологической очистки. МагТрит® образует щелочной буфер при pH около 9-9.5, его невозможно передозировать и превысить критический уровень pH. Тогда как с каустической содой или гашеной известью легко достичь pH 12 или 13. При таких уровнях биомасса получит серьезные повреждения.



Данные лаборатории ООО «Вязьма-Брусит»

МагТрит®

Основные свойства



Расчет на твердые вещества

NaOH (каустическая сода)	= 1.0 т эквивалентна 0.73 т Mg(OH) ₂
Ca(OH) ₂ (гашеная известь)	= 1.0 т эквивалентна 0.79 т Mg(OH) ₂

МагТрит®

Основные свойства

**1 т МагТрит® = 1.6 т каустика
= 2.4 т гашеной извести**

ИЛИ

**1 м³ МагТрит® = 1.6 м³
каустика = 2.9 м³ гашеной
извести**



1 еврокуб МагТрит®
60% суспензия



2.9 еврокуба Ca(OH)_2
30% суспензия



1 еврокуб МагТрит®
60% суспензия



1.6 еврокуба Na(OH)
50% раствор

МагТрит® Применение в России



СКБК
Сухонский
картонно-бумажный
комбинат

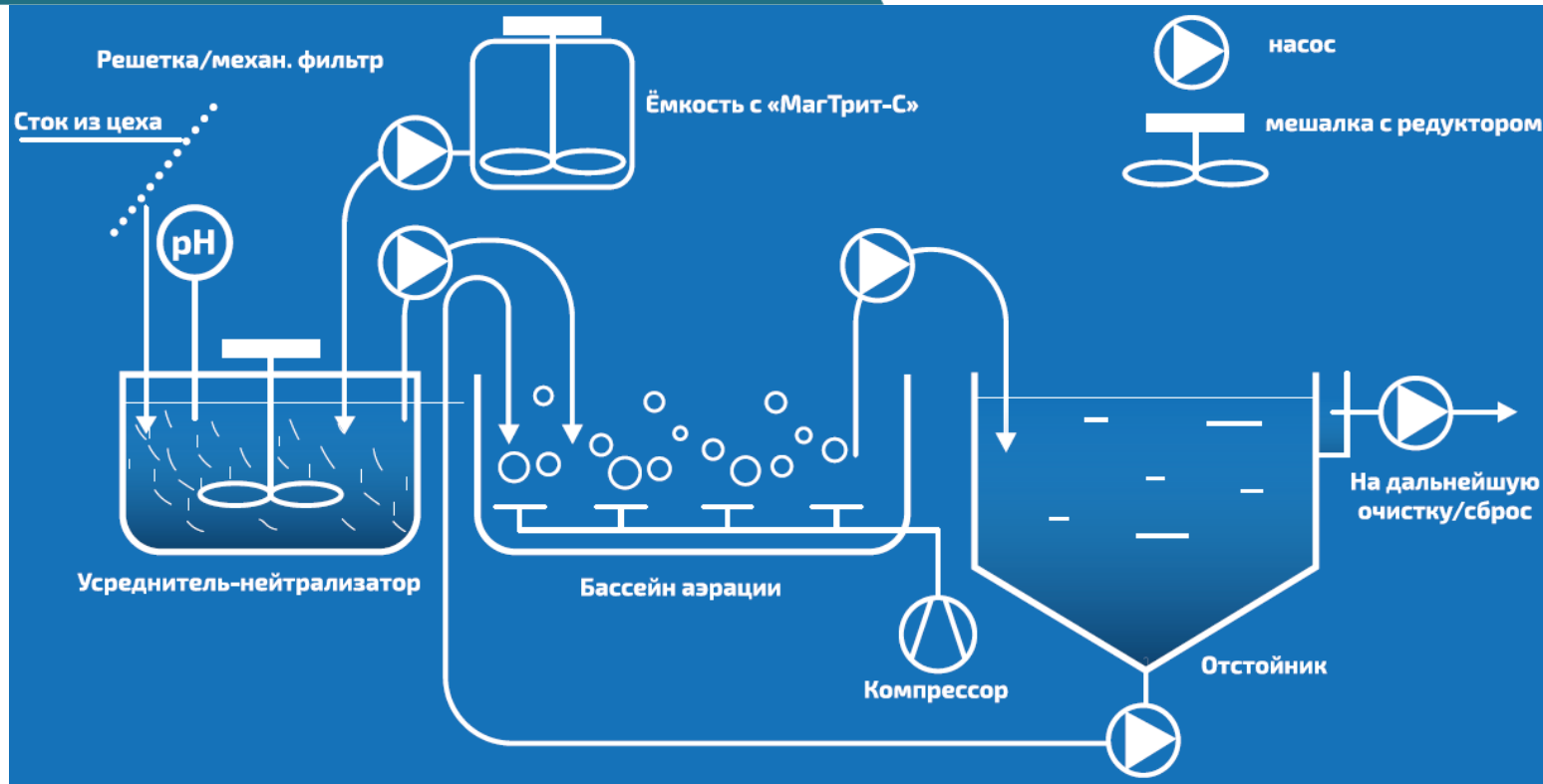


МагТрит®

Применение в России



СКБК
Сухонский
картонно-бумажный
комбинат



МагТрит®

Применение в России



СКБК

Сухонский
картонно-бумажный
комбинат

ООО «Сухонский КБК». Сточные воды отличаются высоким ХПК, содержанием взвешенных веществ, насыщенным цветом и кислым pH.

Период испытаний: декабрь 2017 - январь 2018, 3 стадии, отработано 11 м³ суспензии

Статус: отгрузки «МагТрит-С» на постоянной основе с января 2019

Установленная дозировка 60%-й суспензии: 120-180 г/м³

Ключевые преимущества для предприятия:

- Снижение ХПК до 45% при применении аэрации и реагента, до 30% за счет добавления реагента
- Уменьшение класса опасности осадка на 1 пункт
- Буферизация уровня pH

МагТрит®

Применение в России



СКБК
Сухонский
картонно-бумажный
комбинат

Блок-схема обвязки флотатора

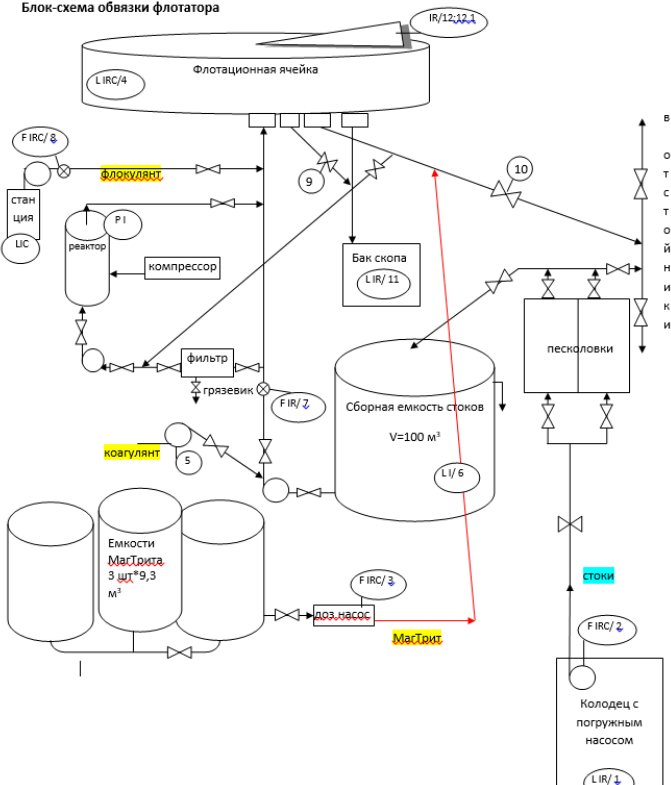


Схема очистных сооружений на участке СУВ

Примечание:

П.1 уровень в колодце;

П.2 погружной насос - объем стоков на СУВ, регулирует оператор с монитора;

П.3 дозировочный насос - расход МагТрита в зависимости от объема п.2;

П.4 уровень в ячейке.

П.5 дозировочный насос - расход коагулянта в зависимости от расхода п.7;

П.6 уровень в сборной емкости стоков;

П.7 расходомер - расход стоков на флотатор;

П.8 магнитный расходомер - расход флокулянта в зависимости от расхода п.7;

П.9 пневмо-клапан, (разгрузка осадка/шлама) работает по времени, которое устанавливает оператор;

П.10 пневмо-клапан, в зависимости от п.13 (регулировка уровня во флотационной ячейке, до установленного оператором значения, min – max);

П.11 уровень в баке скопа;

П.12 скорость передвижения фермы, устанавливает оператор;

П.12.1. кол-во поворотов фермы, устанавливает оператор.

МагТрит®

Применение в России



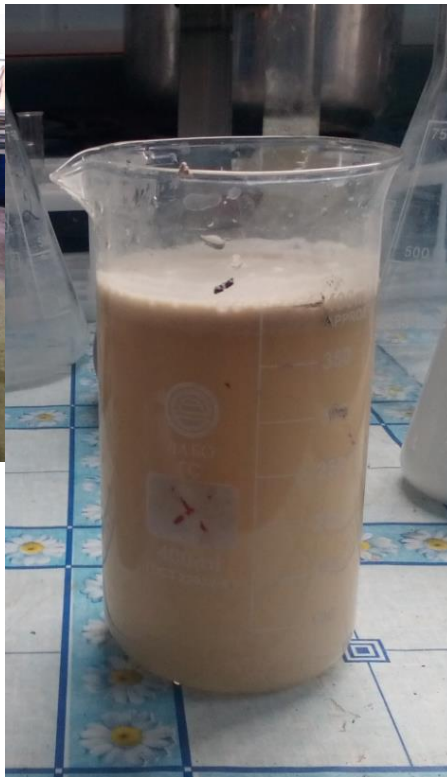
СКБК
Сухонский
картонно-бумажный
комбинат

- 1) Подача «МагТрит-С» в сток СУВ (объединенный сток ЦПБ, хозбыт и ТДВП)
 - 112 кг/ч, объем стоков непостоянен
 - достигнут pH 6.2 на очистных города (8 км от предприятия)
 - переход осадка из 4 в 5 класс опасности
 - неприятный запах на СУВ пропал через 2-3 суток непрерывного использования
 - дальнейшие эксперименты временно прекращены из-за большого количества талых вод
- 2) Подача «МагТрит-С» непосредственно в сток ТДВП (локальная очистка)
 - 92.5 кг/ч, 2.5 кг/м³ (сток 37 м³/ч)
 - Увеличение pH с 4.2 до 7.0
 - Стабилизация уровня ХПК
 - Переход фенолов из жидкого (растворенного) в газообразное состояние
 - В настоящий момент оценивается влияние МагТрит на ХПК и другие показатели стока



МагТрит®

Другие области применения



Преимущества брусита



- Эффективный контроль уровня pH, повышение щелочности (буферный эффект)
- Предотвращает коррозию железо-бетонных конструкций
- Уменьшает неприятный запах (контроль образования H_2S)
- Улучшает уплотнение осадка очистных, его обезвоживание
- Способствует удалению из воды тяжелых металлов



- Высокая белизна целлюлозы из-за высокой площади поверхности материала ($9-11 \text{ м}^2/\text{г}$)
 - Снижает потребность в силикате натрия за счет стабилизирующего эффекта Mg^{2+} ионов
 - БличМаг® может снизить потребление NaOH до 50%. Свойства целлюлозы сохраняются
 - Работает с твердой и мягкой древесиной с различными вариантами обработки (ММ, ТММ и БХТММ)
 - При применении позволяет достичь ряда преимуществ: снижения хелатов, силикатов, шламов и ХПК
-
- Не токсичен, безопасен для окружающей среды и людей
 - Снижает ХПК сточных вод
 - Высокая производительность по гидроксид-ионам

Спасибо за внимание !

Если Вас заинтересовал продукт, Вы можете связаться с нами
напрямую для получения образцов БличМаг® и МагТрит®

 **115093 Москва, ул. Павловская, д. 7, стр. 1**

 **+7(495) 789-65-30 доб.115**

 **www.magminerals.ru**

 **gusev@magminerals.ru**

