

Kloor- ja klooridioksiidpleegituses AOX-i ja dioksiini moodustumise põhiaspektid

21.02.2023, Folke Österberg ja Per Engstrand

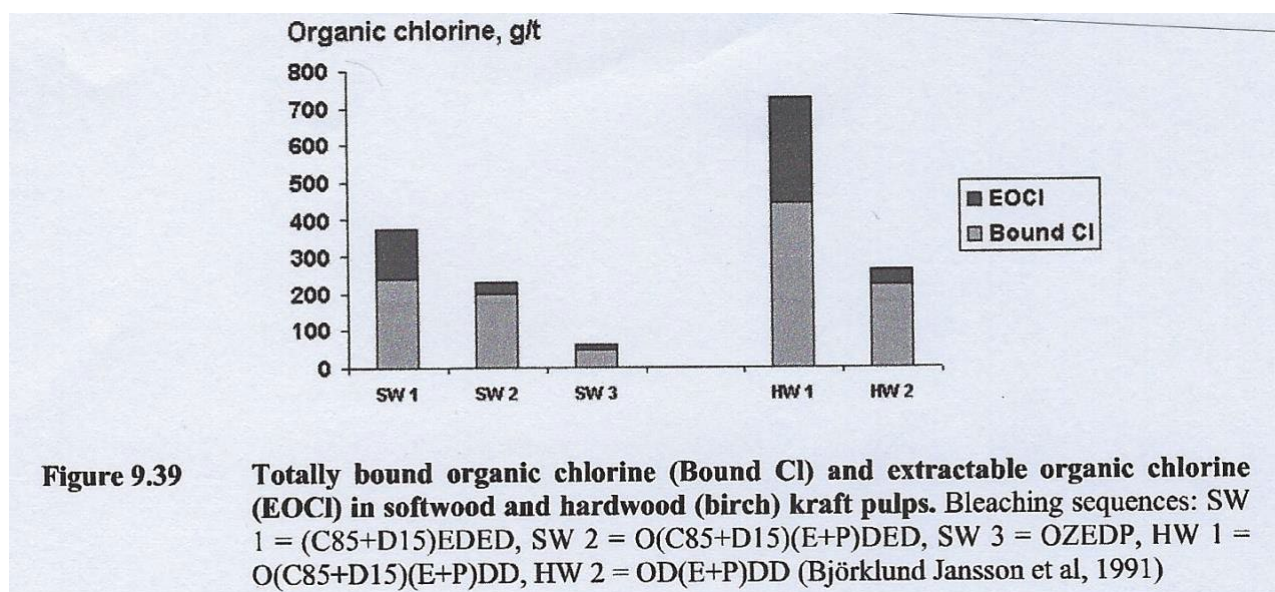
Pleegitusprotsessi reovees sisalduv orgaaniliste ühenditega seotud kloor (testitud AOX hulgas, adsorbeeritav halogeenorgaaniline ühend) oli 1980ndatel keskkonnaliikumiste metsatööstuse ja eelkõige pleegitatud tselluloosi tootmise vastastes rünnakutes üks põhiargument. Selle AOX-ile keskendunud lähenemise üks põhjuseid oli see, et usuti, et see materjal on pärit üksnes inimtegevusest. Samas aga on tõestatud, et märkimisväärne kogu orgaaniliste ühenditega seotud kloori on tekkinud looduslikult (1 ja selles toodud viited). Ilmselgelt peaks loodus olema kohanenud paljude klooriühenditega, nii looduslikult tekkivatega kui ka sama või sarnast liiki inimtekkelistega.

Üha suurem arv tselluloositehaste reoveeuuringuid näitavad, et bioloogiline mõju ei ole korrelatsioonid AOX-iga (2-8). See on ootuspärane, kuna AOX hõlmab kõrge ja madala molekulaarmassiga ainet, millest enamik on kõrge molekulaarmassiga.

Kõrge molekulaarmassiga $M > 1000$ aine ei suuda hõlpsalt tungida läbi rakumembraanide ja ei ole selle kogunemine elusorganismidesse võimalik.

Lisaks on madala molekulaarmassiga materjalis lipofiilne (rasva ligitõmbav) osa (määratavad orgaaniliste lahustitega eraldamisel, EOCl) nii kloor- kui ka klooridioksiidpleegituses väike (9-11) ja väheneb AOX-i vähenemisega kiiresti, vt joonis 1 (12, 13).

Okaspuutselluloosi puhul muutub EOCl väga madalaks AOX-i tasemel umbes 1 kg tonni tselluloosi kohta; klooridioksiidi kasutamine kahandab EOCl-i väärtuse väga madalaks.



Joonis 1. EOCl ja AOX reovees eri pleegitusastmetel (viited 12,13).

1996. aastal kinnitas AET (14), et puhtas olekus kloori täielikul asendamisel klooridioksiidiga enamik levinud dioksiide (2,3,7,8-tetraklorodibenso-p-dioksiin (TCDD))

tehniliselt kõrvaldatakse ning et 2,3,7,8-tetraklorodibensofuraani (TCDF) ei ole võimalik tuvastada, kui dibensofuraani tase tselluloosis ei ületa 10 ppb. 2005. aastal tõstatas Rootsi Keskkonnakaitseamet (Naturvårdsverket) küsimuse dioksiinidest Botnia lahe rannaveekalades ning arutati puhta kloori vaba (*elemental chlorine free*, ECF) valgendamist (15).

Innventia teostas labori-sõeluuringu, et selgitada välja, kas kaasaegne klooridioksiidpleegitamine võib aidata kaasa klooritud dioksiinide ja furaanide moodustumisele.

Kaasaegses tselluloosi valgendamises on klooridioksiidiga ECF-valgendamisel koos hapnikupõhise delignifikatsiooni ja Q(PO)-pleegitatud tselluloosi puhul PCDD-d/F-d samas suurusjärgus fooniproovidega. Dioksiinivaba pleegitamise eeltingimuseks on aga klooridioksiidilahuse puhtus (16-17). Kui kloori sisaldus klooridioksiidilahuses tõusis üle 5% (aktiivkloor), või täheldada PCDD-de/F-de sisaldust. Viieprotsendiline kloori ebapuhtuse tase on kaugelt suurem tänapäevaste klooridioksiidi valmistamise seadmete omast, st võimalik on saavutada sisaldust alla 0,8%.

Nende uuringute üldine järeldus on, et kaasaegses ECF-pleegituse tehnoloogias ei moodustu tööstuslikult toodetavate sulfaattsellulooside pleegitamisel dioksiine.

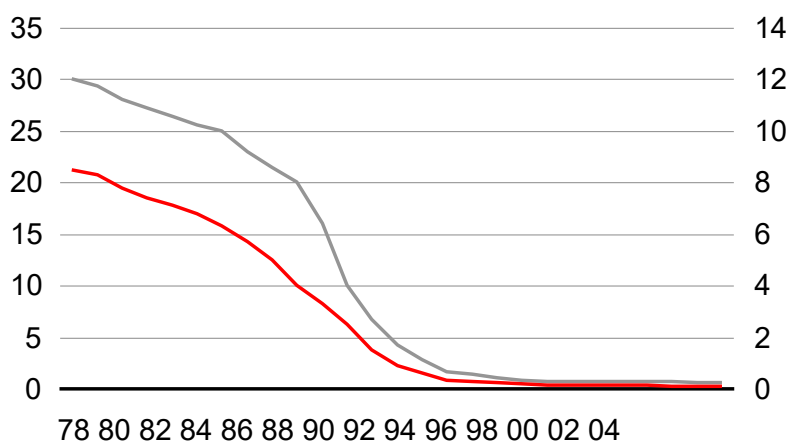
Kuna sulfaattselluloosi pleegitamise tootmisliinidel lõpetati 1980ndatel puhta kloori kasutamine ja töötati välja ligniini lahustuvad pleegitustehnoloogiad, mis kasutavad hapnikku, osooni, klooridioksiidi ja peroksiidi, on AOX-i tase langenud 8 kilogrammilt tonni kohta mõne grammini tonni kohta (18). Kuna ECF-pleegitamine annab mõnevõrra suurema saagise ja mõnevõrra paremad lõpptoote omadused kui täielikult kloorivaba (*totally chlorine-free*, TCF) pleegitamine, käivad endiselt uuringud AOX-i minimeerimiseks, vaatamata asjaolule, et see AOX ei sisalda ohtlikke klooriühendeid (19).



Kloororgaanilised ained (AOX) Rootsi tselluloosi- ja paberitehastes

1000 tonni AOX

AOX kg/tonni pleegitatud keemilise tselluloosi kohta



Joonis 2. AOX-i vähendamine Rootsi tselluloosi- ja paberitehastes 1980ndatel.

Hiljuti ehitatud pleegitatud sulfaattselluloosi tootmisliinidel ja hiljuti tootmisvõimuse suurendamise loa saanud tootmisliinidel Rootsis on Keskkonnakaitseamet andnud loa AOX-i tasemeks 0,15 kg/tonn Rootsis Vänerni järve ääres asuvas tehases, mille tootmiskaht on 250,000 tonni aastas (20). Seda tänu sellele, et – nagu eespool kirjeldatud – on välja selgitatud, et selline AOX-i tase ei põhjusta mereelustikule mingeid ohte. Tasub mainida, et ei toimu mitte mingit tahtlikku suublasse juhitava reovee lahjendamist, sest see, kui palju vett suublasse läheb, on eeskirjadega reguleeritud.

Kokkuvõtavad märkused

On fakt, et ECF-pleegitamisel moodustuvad AOX-id (adsorbeeritavad halogeenorgaanilised ühendid) ei avalda mitte mingisugust mõju mereelustikule, kuna mingit dioksiinide teket ei toimu. Looduslikult esineva AOX-i foontase Läänemeres on väga tõenäoliselt tasemel, kus aastas 500,000 tonni pleegitatud sulfaattselluloosi tootva tehase reovee lisamisel on võimatu näha mingit mõõdetavat erinevust. Lisaks on looduslikel adsorbeeritavatel halogeenorgaanilistel ühenditel seentes ja taimedes olulised teadaolevad ja teadmata funktsioonid.

References

1. Holm, G., Wennberg, L., & Enell, M. (1990). *Naturlig produktion av halogenerade organiska föreningar. En litteratursammanställning*. IVL Svenska Miljöinstitutet. (<https://www.ivl.se/english/ivl.html>) *Natural production of halogenated organic compounds. A literature review* <https://www.ivl.se/publikationer/publikationer/naturlig-produktion-av-halogenerade-organiska-foreningar.-en-litteratursammanstallning..html>)
2. Strömberg LM, Lehtinen K-J and Annergren G.E, 24 th EUCEPAconference Stockholm , May 8-11 1990
3. Axegård, P., Dahlman, O., Haglund, I., Jacobson, B., Morck, R., & Stromberg, L. (1993). Pulp bleaching and the environment-the situation 1993. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 8(4), 365-378.
4. Lehtinen, K. J., Axelsson, B., Kringstad, K., & Stromberg, L. (1991). Characterization of pulp mill effluents by the model ecosystem technique. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 6(2), 81-88.
5. NCASI Spec report No 90-11 September 1990 A Review of Recent Scandinavian Research on the Aquatic Effects of Bleached Pulp Mill Effluents. <https://www.ncasi.org/resource/special-report-no-90-11-a-review-of-recent-scandinavian-research-on-the-aquatic-effects-of-bleached-pulp-mill-effluents/>

6. First progress report NCASI Spec report no 90-07 July 1990. An Examination of the Relationship between the Adsorbable Organic Halide Content of Paper Industry Wastewaters and Potential Aquatic Biological Effects.

<https://www.ncasi.org/resource/special-report-no-90-07-an-examination-of-the-relationship-between-the-adsorbable-organic-halide-content-of-paper-industry-wastewaters-and-potential-aquatic-biological-effects/>

7. Craig, G. R., Orr, P. L., Robertson, J. L., & Vrooman, W. M. (1990). Toxicity and bioaccumulation of AOX and EOX. *Pulp & Paper Canada*. 91 (1990) : 9, 39

8. Earl P. F. And Reeve D. W Chlorinated organic matter in bleached chemical pulp production: The effect of chlorination-stage variables on chlorinated organic matter in effluent, TAPPI JOURNAL October 1989 Tappi J. 72 (1989): 10,183

9. Österberg F. Klororganiskt material i blekeriavlopp (short summary of doctoral thesis) *Nordic Cellulosa* 1985: 3, 65

10. Lindström K. And Österberg F. *Holzforschung*: 38(1984) 201

Lindström, K., & Österberg, F. (1984). Characterization of the High Molecular Mass Chlorinated Matter in Spent Bleach Liquors (SBL)-Part 1. Alkaline SBL *Holzforschung*: 38(1984) 201.

11. Österberg F. And Lindström K *Holzforschung*: 39 (1985) 149

Osterberg, F., & Lindstrom, K. (1985 Characterization of the High Molecular Mass Chlorinated Matter in Spent Bleach Liquors (SBL). 2. Acidic SBL. *Holzforschung*, 39(3), 149-158.

12. Gellerstedt, G. Environmental Effects on Bleaching with Chlorine, and Chlorine Dioxide in chapter 9.5.7 in Ljungberg textbook 2006

13. Björklund Jansson, M., Dahlman, O., Månsson, K., Rutquist, A., & Wickholm, J. (1991). On the nature of chlorinated organic matter in bleached kraft pulp. In *International Pulp Bleaching Conference, Stockholm. Proceedings* (Vol. 1, pp. 123-136).

14. Neeta P. Thacker*, Vaishali C. Nitnaware, Swapnesh K. Das and Sukumar Devotta *Environmental Science and Pollution Research* 14(4):225-6

Thacker, N. P., Nitnaware, V. C., Das, S. K., & Devotta, S. (2007). Dioxin formation in pulp and paper mills of India. *Environmental Science and Pollution Research-International*, 14(4), 225-226.

15. Stephen E. Swanson, Christoffer Rappe, Jan Malmström, Knut P. Kringstad Emissions of PCDDs and PCDFs from the pulp industry

Chemosphere Volume 17, Issue 4, 1988, Pages 681-691

16. Environmental performance of modern ECF bleaching Axegård P and Bergnor E
International pulp bleaching conference 2011 p 119-149
Axegård, P., & Bergnor, E. (2011). Environmental performance of modern ECF bleaching.
In *Proceedings Tappi International Pulp Bleaching Conference 2011* (pp. 119-127).
17. Axegård P. Chemosphere 236 (2019) 124386
Axegård, P. (2019). The effect of the transition from elemental chlorine bleaching to
chlorine dioxide bleaching in the pulp industry on the formation of
PCDD/Fs. *Chemosphere*, 236, 124386.
18. Almgren, R. and Jansson, B., Best Available Techniques (BAT) in the Pulp & Paper
sector for the continual environmental improvement – Lessons learnt in Sweden
Naturvårdsverket | Swedish Environmental Protection Agency 2018-06-06
http://burondt.ru/docs/conference/dayone/en/10-final_jansson_almgren_bat_eng.pdf
19. Starrsjö, S. (2021). *On the Process Development of an ECF Light Bleaching Sequence for the
Production of High Quality Softwood Kraft Pulp and Low AOX Formation* (Doctoral
dissertation, Mid Sweden University).
20. <https://www.naturvardsverket.se/contentassets/e5e688398ba64c0fbc1b65b4a8d709be/2018-10-15-mmd-vanersborg.pdf>