

Формальдегид (от лат. formica «муравей») — бесцветный газ с резким запахом, хорошо растворимый в воде, спиртах и полярных растворителях. Ирритант, токсичен. По некоторым данным - канцероген, хотя прямой безусловной корреляции не выявлено. Формальдегид — первый член гомологического ряда алифатических альдегидов, альдегид муравьиной кислоты...

ТЕХНОЛОГИИ ФОРМАЛИНА. ПРОБЛЕМА ВЫБОРА



Леонид Грауман, коммерческий директор
ЗАО «Безопасные технологии»

ВЫБОР НАИБОЛЕЕ ПОДХОДЯЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ ОПРЕДЕЛЯЕТ БУДУЩЕЕ ПРЕДПРИЯТИЯ НА ГОДЫ. РЕЧЬ ОБ ЭТОМ И ДРУГОМ НЕ МЕНЕЕ ВАЖНОМ В ПУБЛИКУЕМОЙ СТАТЬЕ ИДЁТ НА ОСНОВЕ ОБЗОРА СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА ФОРМАЛИНА И КФК В АСПЕКТЕ ПОЛУЧЕНИЯ СМОЛ С НИЗКИМ КЛАССОМ ЭМИССИИ

Перспективы и особенности развития рынка связующих для деревообрабатывающей промышленности уже давно не определяются, или определяются далеко не в первую очередь, требованиями прочности древесной плиты или экономической эффективностью применения того или другого вида связующего.

Главным стимулом к развитию этой отрасли химической и деревообрабатывающей промышленности в последние десятилетия являются экологические нормативы эмиссии формальдегида из древесной плиты, регулярно ужесточаемые как за рубежом, так и в нашей стране. Существующие противоречия между стандартами и близость допустимых показателей эмиссии к технологическому пределу распространенных в

промышленности процессов изготовления связующих и плитной продукции вносят острую ноту диссонанса в нормальное функционирование деревообрабатывающих предприятий и заставляют их активно искать выход из ситуаций, которые часто выглядят как безвыходные.

Долгосрочные стратегические задачи перед лесной промышленностью ставит подраздел Государственной программы «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности», которая вступила в силу с 2012 года. В этом документе четко определен рост объемов продукции наряду с повышением доли продуктов с высокой добавленной стоимостью, в частности древесной плиты. В то же время обострилась проблема обеспечения экологической безопасности.

Госсанэпиднадзор инициировал принятие норматива эмиссии формальдегида 0,01 мг/м³ для мебели. Этот же норматив был принят комиссией Таможенного союза от 28.05.2010 №229 для мебели и древесноплитных материалов. Для мебели введен технический регламент Таможенного союза «О безопасности мебельной продукции» с 1 июля 2014 г., где те же требования узаконены.

Аналогичный зарубежный норматив — почти в десять раз более мягкий (0,124 мг/м³ для Европы и 0,11 мг/м³ для Северной Америки). Значительную проблему создает и корреляция результатов перфораторного метода определения эмиссии, используемого в России, и камерного метода, используемого на Западе. Результаты этих двух методов очень трудно соотнести, что вносит в

сложную и без того ситуацию дополнительный раскол, вплоть до появления совершенно новых методов, основанных на газовой хроматографии, — более точных, хотя вряд ли применимых в условиях современного плитного производства (Хабаров В.Б. «Определение формальдегида, метанола и метилала в фанере, шпоне и карбамидоформальдегидной смоле методом газовой хроматографии с помощью нового устройства для парофазного анализа». Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. №2).

Производство плитной продукции на основе изоцианатных связующих хотя и решает проблему с эмиссией формальдегида, но создает ряд новых, начиная со значительного удорожания плиты и заканчивая целым рядом опасных загрязнителей, выделяющихся из такой плиты в случае пожара.

Для получения карбамидоформальдегидных связующих, способных обеспечить такую низкую эмиссию из плиты, необходимы смолы с мольным соотношением не выше 1:1, модифицированные меламином. Кроме того, возникает необходимость применять разные связующие для разных слоев плиты. КФ смолы с таким низким мольным соотношением отличаются малыми сроками хранения. Пропиточные меламиноформальдегидные смолы, используемые для импрегнации пленок для отделки плиты, также отличаются малым сроком хранения (обычно до 6 суток), и лишь недавно производителями смолы были предложены модификации с более длительным сроком хранения (до 30 суток).

Осложняющим обстановку моментом является и тот факт, что по причине значительных, иногда просто непреодолимых сложностей с переходом на новый стандарт предприятия часто просто не готовятся к при-

нятию этого регламента в надежде, что ситуация в силу своей спорности каким-либо образом «сама рассосется». Но не рассосалось, календарная дата вступления новых нормативов в силу неумолимо наступила, так и не вызвав ничего, кроме продолжения ожесточенных дискуссий.

Однако все же неразумно не предпринимать никаких шагов, поэтому все вышперечисленное уже давно подвело крупные и средние деревообрабатывающие предприятия к необходимости разворачивания собственного производства смол и формалина/КФК как сырья для их изготовления на своей производственной площадке.

Несмотря на то, что это решение напрашивается само собой при достижении определенных объемов плитной продукции (по мнению к.т.н. В.Г. Шарыкина, крупного специалиста в области формалина и формальдегидосодержащих смол, — от 300 000 м³ в год), тут существуют свои сложности и подводные камни.

Качественные, способные обеспечить соответствие требованиям по эмиссии формальдегида из плиты,

смолы могут быть изготовлены только из качественного сырья (формалина или КФК).

Понятно, что покупной товарный формалин, содержащий до 8% стабилизирующего метанола, не подходит для изготовления качественных связующих с жестко регламентированной эмиссией загрязняющих веществ. Кроме того, образующиеся в большом количестве надсмольные воды также являются уже проблемой вчерашнего дня, не столь требовательного к вопросам экологии, и сегодня просто недопустимы.

Для производства качественных связующих необходим либо безметанольный концентрированный формалин, либо низкобуферный КФК, не содержащий примесей, способных понизить качество связующего. Безметанольный формалин невозможно транспортировать, так как он хранится лишь в течение нескольких дней при температуре не ниже 50°C, даже при незначительных отклонениях от режима хранения образуется параформ. КФК является значительно более стабильным соединением, однако и его не удастся без потери ка-



Парк емкостей установки производства формалина 30 000 т/г производства ПГ «Безопасные Технологии», ФКП «Завод им. Свердлова»

чества транспортировать на дальние расстояния, не говоря о том, что присутствующий на российском рынке КФК обычно имеет высокую буферную емкость, что понижает качество конечного продукта — смолы.

Эти проблемы решаются установкой собственного малотоннажного производства формалина/КФК непосредственно на промышленной площадке предприятия.

Нежелательность и невозможность транспортировки продуктов формальдегида на дальние расстояния подтверждаются и мнениями ведущих мировых производителей формальдегида:

« — по мнению компании «Персторп» (Швеция), растворы формальдегида не должны перевозиться далее 300 км от места производства, тогда как фирма «Алдер» (Италия) считает, что это расстояние можно увеличить и до 400 км;

— обе эти компании при этом считают, что формальдегидные растворы должны перерабатываться только в месте их производства при соблюдении набора правил, которые предотвращают полимеризацию формальдегида в растворе» (материал взят из статьи В.Г. Шарыкина «Формальдегид и его товарные формы»).

Формалин традиционно производится с помощью абсорбции деминерализованной водой газообразного формальдегида, получаемого в контактном аппарате при окислении метанола на катализаторе. В случае КФК вместо воды используют раствор карбамида.

В зависимости от типа реакции и типа катализатора различаются две принципиально разные технологические схемы: получение формальдегида на серебряном катализаторе при температуре около 650°C и на металлоксидном катализаторе при температуре около 300°C. Остальные два

способа — дегидрирование метанола на цинк-медном катализаторе и окисление непосредственно метана — не получили промышленного распространения.

В данной статье предлагается рассмотреть преимущества и недостатки различных промышленных методов получения формальдегида, исходя из качества продукта, соотношения капитальных и эксплуатационных затрат и требований промышленной безопасности применительно к малотоннажному производству форма-

лина на предприятиях деревообрабатывающей промышленности.

Первый способ — каталитическое окисление метанола на металлических катализаторах.

В таком случае катализатором чаще всего является серебро, нанесенное на инертный носитель (пемза). Сущность метода состоит в парофазном окислении метанола кислородом воздуха в адиабатическом реакторе с последующим поглощением продуктов реакции водой. Температура процесса — порядка 600°C. В процесс по-



Двухреакторная установка формалина/КФК 80 000 т/год производства ПГ «Безопасные Технологии», ОАО «Щекиноазот»

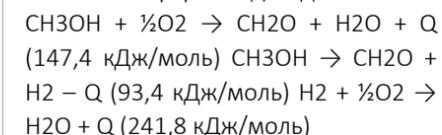
Некоторые сравнительные характеристики производства формалина на серебряном и металлоксидном катализаторе

Параметр	Технология на серебряном катализаторе	Технология на металлоксидном катализаторе
Вид исходного сырья	Смесь метанол-вода	Метанол
Срок службы катализатора	До 6 месяцев	До 3 лет*
Температура реакции	~ 650°C	~ 340°C
Товарный выход формалина из тонны метанола, т	1,84	2,35*
Максимальная концентрация продукта	37%, ГОСТ 1625	До 55%*
Содержание метанола в продукте	4...8%	Не более 0,1%**
Способ обезвреживания газовых выбросов	Сжигание в факеле природного газа	Каталитическая конверсия

* (данные приведены для установок ЗАО «Безопасные Технологии»)

** для КФК 85

дается спирто-вода-воздушная смесь состава выше верхнего предела взрываемости (36,4% объемные доли) по химическому уравнению окисления метанола в формальдегид:



Протекающие параллельно побочные реакции снижают выход формальдегида, повышая расход метанола. В среднем выход формальдегида достигает 80–85%, при степени конверсии метанола 85–90%.

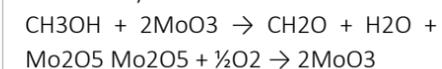
Преимущества:

- а) отсутствие ограничений по единичной мощности установки;
- б) простота конструкции реактора;
- в) относительно низкая металлоемкость оборудования.

Недостатки:

- а) высокий расходный коэффициент по сырью;
- б) дорогостоящий катализатор;
- в) наличие в формалине метанола до 5–10%;
- г) наличие в процессе свободного водорода, что предъявляет дополнительные требования к безопасности процесса;
- д) относительно низкий показатель конверсии.

Во втором способе катализатором является смесь оксидов железа и молибдена. Окисление метанола на окислительно-восстановительному механизму:



Процесс осуществляется при температуре 350–430°C. Реакция протекает при соотношении метанола и воздуха ниже предела взрываемости (7–8% — объемные доли).

Процесс отличается высокой степенью конверсии метанола — до 99% (в промышленной практике до 95%).

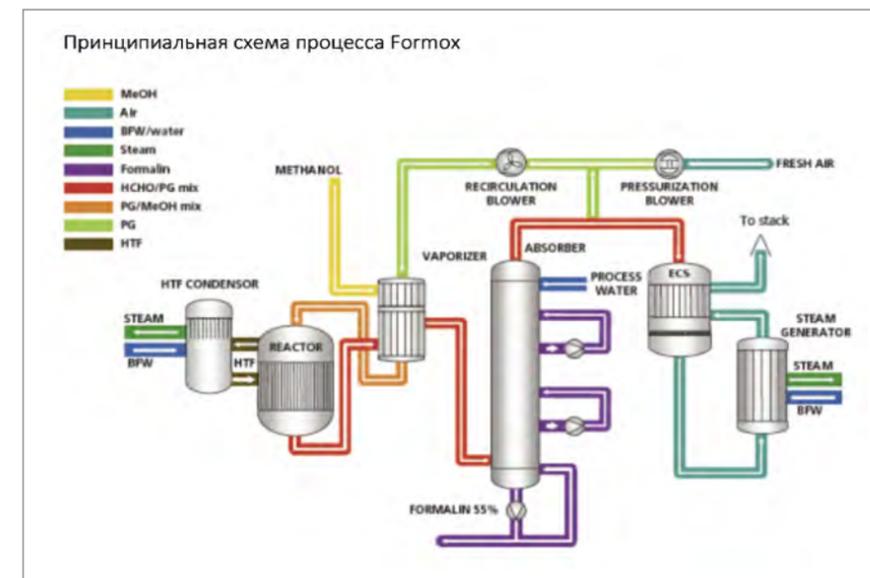
Реакция выражено экзотермическая, требует отвода тепла. Этот способ позволяет получать товарный формалин — 37% с содержанием метанола не выше 0,3%.

Процесс получения формальдегида на металлоксидном катализаторе появился позже и считается более перспективным по причине более высокой конверсии метанола в формальдегид и меньшего количества продуктов побочных реакций. Его главными преимуществами являются:

- а) низкий расходный коэффициент по сырью;
- б) наличие метанола в формалине не более 0,6–1,0% и наличие HCOOH не более 0,02%. Таким образом, можно разграничить сферы возможного применения этих двух процессов: технология на серебряном катализаторе предпочтительна для промышленного получения формалина, так как позволяет строить установки большой производительности, а высокое содержание метанола в продукте не имеет значения для производства товарного формалина. Технология на металлоксидном катализаторе предпочтительна именно для малотоннажного производства формалина в

качестве сырья для связующих, так как позволяет получить чистый, качественный продукт, который в свою очередь обеспечит возможность гибко подстраивать характеристики связующих для конкретного производства плиты. В то же время, как будет сказано ниже, установки большой производительности на металлоксидном процессе также существуют. Процесс получения формальдегида на металлоксидном катализаторе имеет несколько вариантов технологического воплощения. Две главные стадии процесса — окисление метанола до формальдегида и абсорбция формальдегида. Технология абсорбции сходна для всех вариантов (хотя различна по исполнению и, как следствие, по эффективности), поэтому главное различие между процессами лежит в принципах работы и устройстве реакторов формальдегида.

В России представлены несколько таких технологий. Одной из них является хорошо и давно известный в мире (с 1954 г.) процесс, запатентованный компанией Alder. Контактный аппарат процесса представляет собой реактор, в котором отвод тепла от реакционных трубок осуществляется расплавом солей, перемешиваемым



специальной мешалкой. Эта технология, пришедшая на смену историческому процессу Montecatini, долгое время продавалась третьему миру и наконец достигла нашей страны.

Недостатки такого реактора очевидны:

— металлоемкость;

— сложность и дороговизна конструкции (для обеспечения доступа некоторые модификации таких реакторов оборудованы съемной крышкой на фланце);

— трудное и дорогостоящее обслуживание;

— неэффективный отвод тепла от реакционных трубок, приводящий к постепенной потере производительности: мешалка не способна обеспечить равномерного отвода тепла со всех трубок, соответственно, температура в некоторых из них достигает критических для катализатора значений, что приводит к его спеканию. Такая трубка становится непроходимой, нагрузка на остальные увеличивается, что приводит к ухудшению показателей конверсии метанола в формальдегид, увеличению доли побочных продуктов и падению производительности реактора.

Кроме того, при остановке реактора на профилактическое обслуживание или ремонт расплав солей застывает, что приводит к дополнительной нагрузке на металл реактора. Для разогрева требуются ТЭНы значительной электрической мощности.

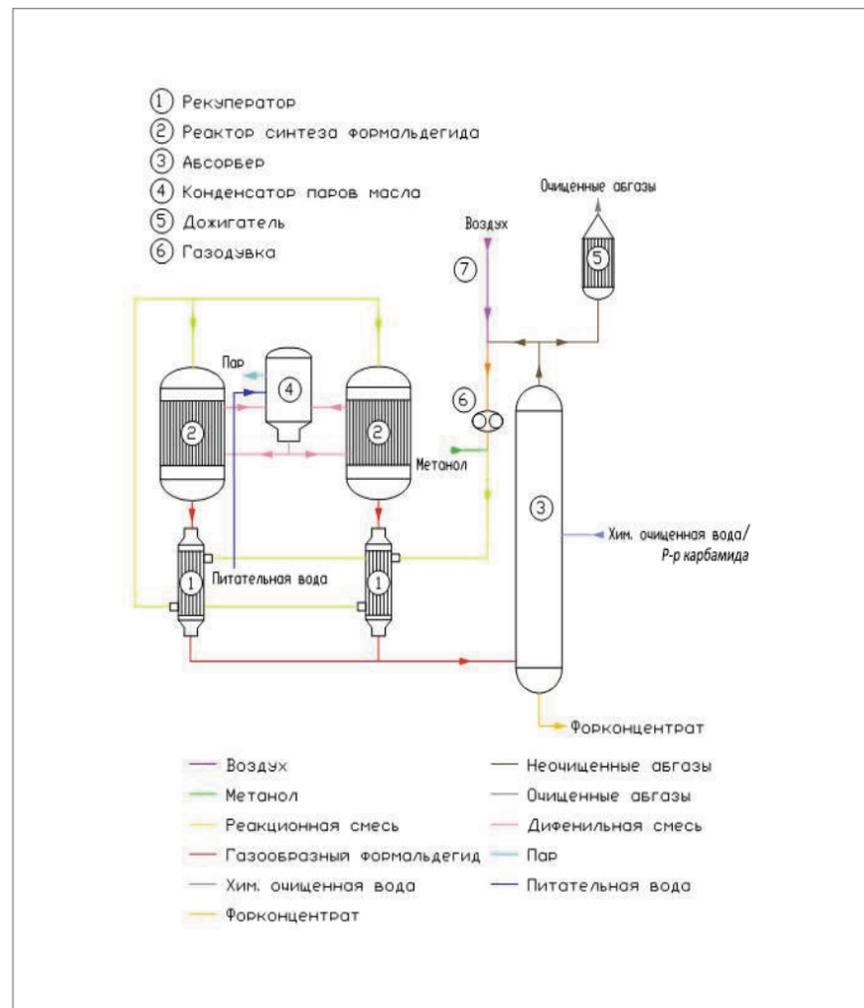
Удивительно, но несмотря на очевидные недостатки данной технологии, она до сих пор существует на рынке. Кажущаяся дешевизна капитальных затрат вследствие выгодных условий приобретения лицензии часто оборачивается головной болью при эксплуатации.

Всех этих проблем лишены более современные по конструкции реакторы, использующие в качестве тепло-

носителя термомасло (дифенильную смесь). Доказано, что наиболее эффективный теплообмен происходит в случае кипения теплоносителя (в точке фазового перехода), что и происходит в данном типе реакторов. Заявленные на сайте производителя характеристики говорят о высокой конверсии (92,6-93,7%), низком со-

установками на серебряном катализаторе.

Ещё одно простое и эффективное технологическое решение, по которому температура кипения регулируется давлением паров теплоносителя, есть и в России. Оно используется в технологии российской компании ЗАО «Безопасные Технологии».



держании метанола в продукте, производстве пара для нужд предприятия. Недостатком такого процесса можно считать относительно невысокий срок службы катализатора. Нижний предел производительности установок Formox — 70 000 тонн в год. По верхнему пределу они успешно конкурируют с промышленными

Это процесс, изначально разработанный в 50-х годах XX века в США фирмой Reichhold Chemicals и продолживший свое развитие в установках компании Cal Polymers, а затем и в установках ПГ «Безопасные Технологии». В отличие от Formox, установки ПГ «Безопасные Технологии» щадяще относятся к катализатору, срок

службы которого может превышать 3 года (1,5 года — гарантированно) при максимально возможных для процесса показателях конверсии. Кардинальные усовершенствования коснулись и абсорбции — в области значительного изменения внутренней структуры абсорбера. Абсорбция формальдегида — процесс, тонко реагирующий на изменения температур и концентраций в абсорбере. ПГ «Безопасные Технологии» сумела преодолеть эти сложности, создав абсорбер, диапазон рабочих условий которого необычайно широк без потери эффективности абсорбции. Также этот абсорбер компенсирует некоторые вольности в обращении с технологическими режимами, что облегчает его эксплуатацию.

Многие установки синтеза формальдегида позволяют переключение между режимами производства формалина и производства КФК. Однако отличительной особенностью установок ПГ «Безопасные Технологии» является возможность практически моментального переключения между этими режимами. Достаточно простой команды оператора с пульта управления, чтобы через 40 минут установка перешла полностью с производства формалина на производство КФК 85, отвечающего стандарту. Металлоксидный процесс позволяет получать формалин концентрацией до 57%, а при использовании в качестве абсорбента раствора карбамида получается форконцентрат, содержащий 60% формальдегида и 25% карбамида (данные взяты из статьи Стомпель С.И., Щедро Д.А. «Модульные установки синтеза формалинового концентрата для деревообрабатывающих производств»). Наука и техника).

Принципиальная схема производства КФК 85 на металлоксидном катализаторе на установках ПГ «Безопасные

Технологии» (на схеме изображена двухреакторная установка производительностью до 120 000 тонн в год). Схема одной из таких технологий приведена ниже. Это процесс фирмы Formox АВ, которой до недавнего времени обладала известная европейская компания Perstorp. В 2013 г. компания Formox была куплена фирмой Johnson Matthey. Буферная емкость получаемого на установке КФК лежит в пределах 7-9 (для сравнения: буферная емкость товарного КФК достигает 11-16 единиц). Содержание уроновых соединений не превышает 1%. КФК 85 такого качества позволяет очень тонко управлять процессом смолварения, создавая смолы наивысшего класса по эмиссии формальдегида с сохранением клеящих свойств.

Процесс, предлагаемый ЗАО «Безопасные Технологии», допускает очень большой диапазон производительности — от модульных мини-установок производительностью 3000 тонн в год до больших с производительностью 120 000 тонн в год. По нижнему пределу производительности они не имеют аналогов в мире. Как и установки Formox, они также допускают возможность использования двух реакторов при одном абсорбере формальдегида. Они оборудованы современной системой контроля, обеспечивающей тонкую настройку процесса, в котором критическую роль играет баланс температур-давлений. Основное технологическое оборудование для установок формалина/КФК ПГ «Безопасные Технологии» изготавливается на собственных производственных мощностях, что обеспечивает его качество и сжатые сроки выполнения контрактных обязательств. Такие установки оптимальны для крупных деревообрабатывающих предприятий, перед которыми встает задача усовершенствования



Установка производства формалина 30 000 т/г производства ПГ «Безопасные Технологии», ФКП «Завод им. Свердлова»

связующих для повышения класса древесных плит по параметру эмиссии формальдегида.

Подводя итог, можно утверждать следующее:

1. Технология на железо-молибденовом (металлоксидном) катализаторе без дополнительных операций дает продукт более высокого качества по сравнению с процессом на серебряном катализаторе.
2. Несмотря на то, что технологические ограничения по производительности установок на металлоксидном катализаторе преодолены (аппараты Formox имеют производительность до 840 000 тонн в год, данные взяты на официальном сайте компании), металлоксидный процесс более гибко настраивается для малотоннажного производства.
3. В России существует технология малотоннажного производства формалина/КФК, родственная одной из наиболее распространенных в мире, но превосходящая мировые аналоги в отношении малотоннажного производства по диапазону производительности и качеству продукта. ■