

TECHNOLOGICZNE UWARUNKOWANIA OGRANICZANIA
ZUŻYCIA WODY W PAPIERNIACH

Andrzej Kowalczyk

Instytut Celulozowo-Papierniczy, Łódź

Ograniczenie jednostkowego zużycia wody na maszynie papierniczej (MP), a tym bardziej pełne zamknięcie jej obiegu wodnego wpływa w sposób zasadniczy na warunki technologiczne prowadzenia procesu wytwarzania papieru i prowadzi zwykle do wystąpienia specyficznych problemów produkcyjnych. Jak dotąd, zagadnienia związane z technologicznymi aspektami zamykania obiegów wodnych w papierniach są mało znane, a naukowe opracowanie tematu zostało ledwo zapoczątkowane.

Z doświadczeń fabryk pracujących w systemie ograniczonego zużycia wody świeżej bądź w systemie obiegu całkowicie zamkniętego wynika, że podstawowymi źródłami trudności prowadzenia procesu technologicznego w tych warunkach są: wzrost zawartości nierozpuszczonych substancji w wodach obiegowych maszyny papierniczej oraz wzrost temperatury wody obiegowej.

Wzrost zawartości zawiesiny w wodzie obiegowej następuje w wyniku zmian stopnia retencji włókien i wypełniaczy na sicie MP. Retencja przy jednorazowym przejściu przez sito spada w wyniku zamknięcia obiegu wodnego MP o 2-3% [1]. Jednocześnie, w przypadku obiegu zamkniętego, całkowita retencja poszczególnych składników masy papierniczej, którą można by określić jako retencję przymusową, wzrasta i w przypadku maszyny papierniczej o całkowicie zamkniętym obiegu wodnym powinna być bliska 100% (jeśli nie liczyć odrzutów z poszczególnych stopni sortowania masy, strat wynikających z przecieków i przelewów w układzie wody obiegowej oraz strat występujących w czasie okresowego mycia MP). Wynikający z wymienionych wyżej zmian wzrost zawartości zawiesiny w wodzie obiegowej nie jest zbyt duży. Badania Aldricha [1] wykazały, że w przypadku wzrostu stopnia zamknięcia obiegu wodnego MP z 72 do 92% (z ok. 50-60 m³ wody świeżej/t do ok. 5 m³/t papieru) zawartość

zawiesiny w wodzie obiegowej zwiększyła się o ok. 9,5%. Zwiększenie zawartości zawiesiny w wodzie obiegowej MP o ograniczonym zużyciu wody świeżej sprawia, że zastosowanie środków wspomagających retencję na MP pracujących w tym systemie jest szczególnie celowe.

Wzrostowi zawartości zawiesiny w wodzie obiegowej MP o ograniczonym zużyciu wody świeżej towarzyszy wzrost zawartości frakcji drobnej. Badania Franzena i współpracowników wykazały [12], że zmniejszenie jednostkowego zużycia wody świeżej z 30 do 10 m³/t papieru prowadzi do wzrostu zawartości frakcji drobnej (szczególnie wypełniaczy) w wodzie obiegowej MP o ok. 4% oraz sprawia, że ilość tej frakcji odprowadzana do ścieków zmniejsza się o ok. 30%. Okazuje się [1], że retencja kaolinu przy jednorazowym przejściu przez sito zmniejsza się o ok. 8% w wyniku zmiany stopnia zamknięcia obiegu z 72 na 92%. Jednocześnie ta sama zmiana w stopniu zamknięcia obiegu wywołuje wzrost wskaźnika całkowitej retencji wypełniacza z 72 do 95%. Wzrost zawartości frakcji drobnej w wodzie obiegowej MP pogarsza nie tylko odwadnialność wstęgi papieru na sicie, lecz także zmienia skład produkowanego papieru. Konieczne są odpowiednie korekty zarówno w technologii mielenia masy włóknistej jak i zmniejszenia ilości dodawanego wypełniacza tak, aby utrzymać założone własności papieru. Wzrost zawartości frakcji drobnej w wodach obiegowych MP wywołuje także określone trudności z należyтым sklarowaniem wód obiegowych.

Efekt zmniejszenia odwadnialności wstęgi papieru wskutek wzrostu zawartości frakcji drobnej w wodzie obiegowej jest z nawiązką kompensowany przez wzrost temperatury wody obiegowej. Wzrost temperatury spowodowany zamknięciem obiegu jest znaczny, dochodzący do 20 i więcej °C. Najczęściej temperatura wody obiegowej na MP pracującej w systemie obiegu zamkniętego sięga 45-50°C [5], choć w skrajnych przypadkach przekracza i 75°C (ma to miejsce w przypadkach zbyt małej pojemności zbiorników magazynowych) [13]. Pozytywny wpływ wzrostu temperatury na odwadnialność wstęgi papieru jest na tyle duży, że żaden z zakładów opisanych w literaturze nie był zmuszony do zmniejszenia szybkości MP po zamknięciu jej obiegu wodnego, a w niektórych przypadkach zanotowano nawet niewielki wzrost wydajności maszyny [5].

Wzrost stężenia substancji rozpuszczonych w wodzie obiegowej jest nieuchronną konsekwencją zamknięcia obiegu wody MP. Substancje rozpuszczalne wprowadzane z surowcami do obiegu MP usuwane są

z układu w przypadku otwartego obiegu wody wraz z nadmierną ilością wody obiegowej. Natomiast w przypadku obiegu zamkniętego będą się one kumulowały w układzie. Teoretycznie wzrost stężenia powinien być proporcjonalny do zmniejszenia poboru wody świeżej. Praktyka nie potwierdza jednak tych przypuszczeń. Stężenie substancji rozpuszczonych w obiegach zamkniętych rośnie, jednakże w stopniu mniejszym niż wynika to z teoretycznych wyliczeń. Aldrich [1] podaje, że wzrost stopnia zamknięcia obiegu wód z 72 do 92% spowodował wzrost stężenia substancji rozpuszczonych z 0,06 do 0,19%, tj. o ponad 200%. Osiągany poziom równowagowego stężenia substancji rozpuszczonych w wodzie obiegowej MP, pracujących przy całkowicie zamkniętym obiegu wody, jest bardzo różny. Waha się on od 1,3 g/l [10] do 70,0 g/l [3], przy czym najbardziej typowym zakresem jest przedział 3,5-5,0 g/l. Stężenia poszczególnych jonów mogą dochodzić do 3,2 g/l w przypadku chlorków [6], 3,1 g/l siarczanów i 1,2 g/l wapnia. Zawartość siarczanów w ogólnej ilości substancji rozpuszczonych sięga zwykle 30-60%, chlorków 20-40%, wapnia 20-25% [3]. Największe zagrożenie dla obiegu wodnego MP stanowią jony metali mogących tworzyć nierozpuszczalne sole. Najczęściej spotykane kłopoty na MP powodowane są przez jony wapniowe, glinowe, żelazowe i manganowe [14]. Jony wapnia mogą wytrącać się w formie węglanu lub siarczanu. Jony żelaza i manganu, obok zdolności do tworzenia osadów chemicznych (nierozpuszczalne tlenki), nasilają trudności z występowaniem śluzu na MP w wyniku wzrostu bakterii żelazowych i manganowych [14]. Nadmiar jonów glinu w obiegu wodnym MP może prowadzić do wytrącania się $Al(OH)_3$ (nazywanego często śluzem chemicznym), którego występowanie stwarza identyczne kłopoty co występowanie śluzu biologicznego [14].

Spośród anionów występujących w wodach obiegowych w większych ilościach najgroźniejsze okazały się siarczany i chlorki, przyspieszające w sposób wyraźny korozję części metalowych (siarczany powyżej 400 mg/l także elementów betonowych) w zamkniętych układach wody obiegowej MP [7]. Szczególnie groźna okazała się zawartość jonów siarczanowych w połączeniu z beztlenowym stanem wody obiegowej. Wskutek mikrobiologicznego (bakterie siarkowe) rozkładu substancji zawierających siarkę (szczególnie siarczanów) tworzy się siarkowodór i siarczki, które wywierają działanie silnie korodujące [15]. Tworzenie się siarkowodoru i siarczków koncentruje się zwłaszcza po spodniej stronie warstwy osadu, jaki osadza się w miejscach wolnego przepływu wody w zamkniętym obiegu. Stam-

tań siarkowodór dyfunduje do wody, a z nią przedostaje się do całej instalacji [7]. Dlatego tak ważne jest prawidłowe zaprojektowanie obiegu wodnego MP, eliminujące w maksymalnym stopniu możliwość powstawania „martwych przestrzeni” w obiegu wodno-masowym MP. W miejscach, gdzie zapewnienie dostatecznej prędkości przepływu wody nie jest możliwe (zbiorniki, klarowniki), należy zapewnić możliwość łatwego oczyszczania mechanicznego. Jest to bowiem najprostszy, najtańszy i najbardziej pewny sposób zapobiegania tworzeniu się agresywnych siarczków.

Skutki przyspieszonej korozji elementów MP pracujących w obiegu zamkniętym są częstokroć bardzo przykre. Brecht [6] podaje, że w instalacjach MP o całkowicie zamkniętych obiegach wodnych należało stopniowo zastąpić wszystkie części wykonane ze zwykłej stali, częściami ze stali odpornej na korozję. Niektóre stalowe przewody rurowe wymieniono na rurociągi z twardego PCV. Również elementy wykonane z metali kolorowych i żeliwa szarego nie oparły się korozji. Rury ocynkowane nie pracowały dłużej niż 4 tygodnie, miedziane tylko kilka dni dłużej [6]. Zaszła także konieczność wymiany wirników pomp i tulei ochronnych wykonanych z miedzi i żeliwa na wykonane ze stali kwasoodpornej lub też pokrycie ich materiałami odpornymi, np. teflonem [6]. Stwierdzono także występowanie silnej korozji łożysk tocznych, skrobaków, deflektorów [13] sit fosforobrazowych (w skrajnych przypadkach czas pracy zmniejszony do dwu dni). Na szczęście tylko w nielicznych przypadkach korozja występuje w formie aż tak drastycznej.

Znaczne zasolenie wód obiegowych MP, obok wymienionych już negatywnych zjawisk, wywołuje i inne niekorzystne procesy. Stwierdzono [15], że wysoka zawartość substancji rozpuszczonych, a zwłaszcza kationów wielowartościowych (Ca^{2+} , Al^{3+}) w połączeniu z podwyższoną temperaturą wody obiegowej ma swoje następstwa w postaci zmniejszonej zdolności włókien celulozowych do pęcznienia, co oznacza wzrost zapotrzebowania na energię w procesie mielenia włókien oraz prowadzi do spadku własności wytrzymałościowych wstęgi papieru. Badania Aldricha i Janesa [1] wykazały, że zwiększenie stopnia zamknięcia obiegu wodnego MP z 72 do 92% pociągnęło za sobą obniżenie wskaźników wytrzymałościowych produkowanego papieru (papier offsetowy) w granicach 2-8%. Samozerwalność papieru obniżyła się o 2,1% (kierunek wzdłużny) i 6,8% (kierunek poprzeczny), wskaźnik przedarcia o ok. 2,5%, przepuklenia o 8%, a odpor-

ność na podwójne zginanie nawet o 25%. Warto jednak wspomnieć, że zaobserwowane zmiany przynajmniej częściowo mogły być spowodowane faktem 14% wzrostu ilości wypełniacza w papierze (mimo zmniejszenia udziału wypełniacza we wsadzie surowcowym z 15,0 do 12,3% w stosunku do masy celulozowej).

Wysokie stężenia wielowartościowych kationów (obok podwyższonej temperatury wód obiegowych, zwiększonego udziału drobnych cząstek włókien kilkakrotnie poddawanych procesom mielenia oraz wcześniejszego dodawania kationowych środków wspomagających retencję stosowanego bardzo często w praktyce) obniża wartość potencjału elektrokinetycznego zawiesiny włóknistej w ujemnym zakresie [15]. Konsekwencją tego faktu jest lepsza odwadnialność i „grubsza flokulacja” zawiesiny włóknistej z jednej strony oraz gorsze warunki formowania papieru (chmurkowane przezrocze) z drugiej strony. Nie stwierdzono natomiast negatywnego wpływu zamknięcia obiegu wodnego MP na własności optyczne produkowanego papieru (białość, nieprzezroczystość, odporność na starzenie) [8, 9], a także takie własności papieru, jak dwustronność (aparatury Beloit) i drukowność (prasa drukarska Heidelberg) [1]. Również i proces barwienia papieru nie przysparza większych kłopotów na MP o zamkniętym obiegu, mimo znacznego stopnia zasolenia wód obiegowych [6, 9]. Co więcej, częste zmiany barwy nie powodują nawet konieczności wymiany wody w obiegu MP. Wystarcza intensywne odbarwianie wody obiegowej związkami chloru w środowisku kwasowym. Duża zawartość substancji rozpuszczonych bywa natomiast często przyczyną znacznego pogorszenia stopnia zaklejenia produkowanego papieru po zamknięciu obiegu wodnego MP. Aldrich i Janes [1] ustalili, że główną przyczyną trudności w uzyskaniu wymaganego stopnia zaklejenia papieru w tych przypadkach jest zbyt długi czas zatrzymania żywicy zaklejającej w obiegu wodnym MP (2-3 godz). Zmniejszenie tego czasu do ok. 1 min w wyniku dozowania żywicy do kadzi mieszalnej bezpośrednio przed pompą mieszalną zamiast do holendrów wywołuje znaczną poprawę stopnia zaklejenia papieru. W badaniach wspomnianych autorów ten prosty zabieg technologiczny pozwolił poprawić stopień zaklejenia papieru mierzony na aparacie Herculesa z 5 do 520 s, mimo wzrostu temperatury wody obiegowej w tym okresie do 50°C i mimo ograniczenia ilości dozowanej żywicy o 20%, a siarczanu glinu o 50%.

Lewis i Bowman [11] przypisują pogarszanie się stopnia zaklejenia papieru, wraz z zamknięciem obiegu wodnego MP, wzrostowi stężenia wolnych kwasów oraz jonów glinowych w wodzie obiegowej. Aby przeciwdziałać stałemu pogarszaniu się stopnia zaklejenia papieru offsetowego zastosowali oni specjalny środek tzw. Pigment S (w miejsce połowy dozowanego TiO_2). Dodatek ten spowodował ustalenie się poziomu stężenia wolnych kwasów oraz jonów glinowych na poziomie znacznie niższym niż przed dodatkiem Pigmentu S. Ponieważ fakty te zbiegły się ze znaczną poprawą stopnia zaklejenia papieru a Pigment S nie spowodował zmian w kształtowaniu się stężeń innych związków i jonów obecnych w wodzie obiegowej, autorzy sądzą, że właśnie poziomy stężenie wolnych kwasów i jonów glinowych w wodzie obiegowej oraz ich zmiany wywierają decydujący wpływ na stopień zaklejenia papieru. W tym kontekście warto zauważyć, że wpływ stężenia jonów glinowych na stopień zaklejenia papieru wyeliminować można nie tylko dodatkiem specjalnych środków w rodzaju Pigment S, ale także poprzez zastosowanie procesu zaklejenia papieru w środowisku obojętnym [10].

Wysokiej zawartości substancji rozpuszczonych pochodzenia nieorganicznego w wodach obiegowych MP o zamkniętym obiegu wód towarzyszy również wysoka zawartość substancji rozpuszczonych pochodzenia organicznego. Na niektórych maszynach papierniczych pracujących w tym systemie obserwuje się nawet stężenia substancji podatnych na utlenienie na poziomie odpowiadającym 12 000 mg O_2/l (ChZT) i 8000 mg O_2/l (BZT₅) [6]. W obiegach otwartych zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie obiegowej nie przekracza zwykle 0,2% [15]. W obiegach zamkniętych obserwuje się zawartość tlenu na poziomie ok. 5%, tj. 25-krotnie wyższym, a mimo to deficyt tlenu w obiegu zamkniętym jest znacznie wyższy. Przyczyna tego stanu rzeczy jest bardzo prosta. Wartość wskaźnika BZT₅ dla wód obiegowych MP pracujących w obiegu zamkniętym jest blisko 50-krotnie wyższa niż dla obiegu otwartego. Skutkiem tego jest przyspieszony proces formowania się siarkowodoru i siarczków, co w konsekwencji prowadzi do przyspieszenia procesów korozyjnych na MP, a także stwarza problemy z wydzieleniem się nieprzyjemnych zapachów przechodzących niejednokrotnie do gotowego produktu papierniczego [7].

Wysoka zawartość substancji rozpuszczonych pochodzenia organicznego to także czynnik bardzo sprzyjający dla rozwoju śluzu biologicznego na MP. Na blisko 100 ankietowanych północnoamerykańskich MP pracujących przy ograniczonym zużyciu wody w 63 przy-

padkach ograniczenie zużycia wody spowodowało nasilenie się kłopotów związanych z występowaniem śluzu biologicznego [2]. Znanych jest jednak sporo przypadków (np. wszystkie MP o zamkniętym obiegu wód opisane przez Brechta), że zamknięcie obiegu wód MP likwiduje całkowicie problem występowania śluzu na MP. Ma to miejsce zwłaszcza w tych przypadkach, gdy temperatura wody obiegowej MP zawiera się w granicach 40-50°C [6].

Na te i inne jeszcze problemy technologiczne natrafiono w realizacji programów ograniczania zużycia wody świeżej czy zamykania obiegów wodnych w papierniach. Oczywiście występowanie czy stopień intensywności występowania wymienionych trudności jest różny w poszczególnych przypadkach. Doświadczenia uzyskiwane przez różnych wytwórców papieru, stosujących całkowite lub częściowe zamknięcie obiegu wód, są często nawet zupełnie przeciwstawne i dlatego nie pozwalają na sformułowanie ogólnej teorii zamykania obiegu wód w papierniach. W chwili obecnej podejmowane są dopiero prace zmierzające do naukowego wyjaśnienia zjawisk występujących przy wytwarzaniu papieru w warunkach zamkniętego obiegu wód, a także nad znalezieniem praktycznych rozwiązań technologiczno-technicznych w tym zakresie.

LITERATURA

1. Aldrich L., Janes R.: TAPPI 56, 3, 1973, 92.
2. Aldrich L.: TAPPI 56, 12, 1973, 177.
3. Bowers D.: TAPPI 60, 10, 1977, 57.
4. Boyce G.: Pulp a Paper Mag. Can. 69, 4, 1968, 55.
5. Brecht W., Dalpke H.: Wbl. Papierfabr. 101, 8, 1973, 235.
6. Brecht W., Dalpke H., Börner F.: Wbl. Papierfabr. 102, 7, 1974, 223.
7. Dalpke H.: Papier 29, 6, 1975, 236.
8. Dobbins R., Alexander S.: TAPPI 60, 12, 1977, 121.
9. Göttsching L., Dalpke H.: Szanse i ryzyko przy zamykaniu obiegu wód w fabryce papieru - referat wygłoszony na VI Międzynarodowej Konferencji Papierników, Toruń 1975.
10. Isabell R.: Paper Technology 10, 6, 1969, 427.
11. Lewis J., Bowman R.: TAPPI 53, 11, 1970, 2112.
12. Martin-Löf S., Franzen T., Heinegard C., Söremark C., Wahren D.: TAPPI 56, 12, 1973, 121.
13. Morris D., J. Wat. Poll. Control Fed., 45, 1, 1973, 25.
14. Morgan F., May O.: TAPPI 53, 11, 1970, 2096.
15. Varka J.: Papier 30, 3, 1976, 89.

А. Ковальчик

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ СНИЖЕНИЯ РАСХОДА
СВЕЖЕЙ ВОДЫ НА БУМАЖНЫХ ЗАВОДАХ

Р е з ю м е

На основании литературных данных представлено опыт бумажных заводов, работающих в системе пониженного расхода свежей воды или в замкнутом водообороте. Установлено, что основными затруднениями технологического процесса в этих условиях являются: увеличение содержания растворимых и нерастворимых веществ в оборотной воде и повышение ее температуры. Обсуждено осложнения в водно-массном обороте и в ходе технологического процесса, изменения свойств вырабатываемой бумаги и некоторые производственные затруднения вызванные замкнутым водооборотом на бумагоделательной машине. Представлено способы устранения или уменьшения затруднений.

A. Kowalczyk

TECHNOLOGICAL CONDITIONS OF FRESH WATER RESTRICTION
IN PAPER MILLS

S u m m a r y

Based on literature information experiences of paper mills working with fresh water consumption restricted or with water system completely closed were presented. It was stated that main reasons of difficulties arising in the technological process under these conditions were: increased content of soluble and insoluble substances in paper machine circulation water and increase of its temperature. Different problems occurring in water - pulp system and during technological process, changes of paper properties and some process difficulties caused by water system closure in a paper machine were described. Methods of their elimination or at least significant decreasing were presented.