

PROBLEM ZASOLENIA WODY W ZAMKNIĘTYM OBIEGU

Zofia Wawrzyńkiewicz

Instytut Technologii Drewna, Poznań

Wobec trudności w oczyszczaniu ścieków z przemysłu płyt pilśniowych zaistniała konieczność całkowitej ich likwidacji poprzez zamykanie obiegów wodnych. Tendencja ta jest obecnie dominująca w gospodarce wodno-ściekowej zakładów płytowych. Oprócz niezaprzeczalnych korzyści dla środowiska zaobserwowano jednak przy realizacji tego rozwiązania, określone, ujemne skutki technologiczne. Jednym z najdotkliwszych są trudności przy zaklejaniu masy włóknistej, co w konsekwencji powoduje pogorszenie właściwości produkowanych płyt. Trudności te polegają na tym, że kleje wzmacniające i środki hydrofobizujące wytrącają się natychmiast po ich dodaniu do masy, a więc zanim ulegną równomiernemu z nią wymieszaniu.

W wyniku zamykania obiegów wodnych wzrasta znacznie stężenie wody obiegowej, przy czym zawartość suchej pozostałości kształtuje się różnie, w zależności od zastosowanego rozwiązania, osiągając maksymalnie wartość ok. 55 g/l. W wodzie obiegowej obserwuje się wzrost stężenia substancji organicznych i mineralnych przy jednoczesnym wzroście kwasowości.

Za przyczynę przedwczesnego wytrącania się klejów uważano dotychczas powszechnie niskie pH stężonej wody obiegowej. Wiadomo, że przy pH mniejszym od 5,0 następuje wytrącanie środków zaklejających przed ich wymieszaniem z masą.

W ramach niniejszej pracy sprawdzone w warunkach laboratoryjnych zachowanie się kleju fenolowego Rezokol i emulsji kalafonowo-parafinowej w wodzie obiegowej z ZPPIW w Rucianem Nidzie, alkalizowanej alternatywnie: amoniakiem, szkłem wodnym i wodorotlenkiem wapnia do pH 5,0; 6,0; 6,5; 7,0; 8,0; 9,0. W przypadku alkalizacji środowiska zaklejania amoniakiem i szkłem wodnym wyraźne wytrącanie klejów przestawało zachodzić dopiero przy pH 8,0, przy czym im wyższe było pH, tym „subtelniejsza” była postać kłaczków,

które coraz łatwiej można było rozmieszać. W przypadku alkalizacji wodorotlenkiem wapnia wytrącanie klejów obserwowano nawet przy pH 8,0 i 9,0. Tak więc przyczyna przedwczesnego wytrącania klejów nie leży tylko w samym pH.

W dalszej części badań wytworzono laboratoryjnie serię płyt pilśniowych twardych, przy czym masę włóknistą rozcieńczano wodą obiegową, a następnie alkalizowano ją amoniakiem bądź wodorotlenkiem wapnia. Do masy tej dodawano 0,5% emulsji kalafoniowo-parafinowej, 1,0% kleju fenolowego i 0,7% $Al_2(SO_4)_3$ w stosunku do suchej masy włókien. Właściwości otrzymanych płyt przedstawiono w tabeli 1.

T a b e l a 1

Właściwości płyt pilśniowych twardych, wytwarzanych przy alkalizacji wody obiegowej

Środek alkalizujący		pH masy po alkalizacji	Właściwości płyt		
NH_3	$Ca(OH)_2$		ścężnienie	nasiąkliwość po 24 h, %	wytrzymałość na zginanie statyczne, MPa
-	-	4,00	18,71	28,60	38,83
x	-	4,70	21,65	30,09	33,24
x	-	5,45	31,90	57,05	26,05
x	-	5,95	30,38	58,55	23,73
x	-	6,70	35,59	56,11	21,28
-	x	5,10	26,09	50,63	29,22
-	x	5,55	31,66	59,91	25,60

Jak to jest widoczne z danych tabeli, im wyższe było pH masy po alkalizacji, tym gorszymi właściwościami charakteryzowały się płyty. Prawdopodobnie, przy wzroście pH mają miejsce nieodwracalne zmiany w układzie koloidowym, rzutujące negatywnie na właściwości płyt. Zmiany te nie cofają się, pomimo zakwaszenia masy do pH = 4,5 przez dodanie $Al_2(SO_4)_3$ w końcowej fazie zaklejania.

Istotne znaczenie w procesie wytrącania klejów mają substancje koloidalne i rozpuszczone. Substancje koloidalne mogą oddziaływać na dyspersję środków zaklejających:

a) jako koloidy ochronne, utrudniające wytrącanie klejów,

b) jako koagulanty w przypadku przeciwnego ładunku elektrostatycznego.

W związku z powyższym przeprowadzono badania elektroforetyczne właściwości wody obiegowej i środków zaklejających metodą ruchomej granicy w przyrządzie Tiseliusa do swobodnej elektroforezy (Elektrophoresegerät 35 firmy Carl Zeiss, Jena). Pomiarów dokonano stosując bufor fosforanowy o pH 6,98. Przy takim pH koloidy zawarte w wodzie obiegowej niosą ładunki ujemne. Ładunki cząstek żywicy fenolowej Rezokol były przy tym pH również ujemne. Nie zauważono natomiast w stosowanej aparaturze przesunięć cząstek parafiny pod wpływem przyłożonego napięcia. O ile nawet cząstki te zawierały jakiś ładunek, to był on za mały w stosunku do ich wielkości, aby wywołać zjawisko elektroforezy.

Z opisanych badań wynika, że zarówno obciążniki wody obiegowej jak i cząstki dodawanych klejów mają ładunek ujemny lub nie wykazują żadnych dostrzegalnych ładunków. Wymienione cząstki nie powinny zatem wpływać na siebie destabilizująco. Można natomiast podejrzewać działanie stabilizująco-ochronne. Przyczyn wytrącania się klejów należało więc szukać w oddziaływaniu elektrolitów zawartych w wodzie obiegowej. Woda obiegowa posiada stosunkowo duże stężenie soli mineralnych (zawartość popiołu w wodzie obiegowej z ZPPIW w Rucianem Nidzie była równa ok. 3,85 g/l). Zawartość składników mineralnych w popiele, podaną przez W. Oniśkę [2], przedstawiono w tabeli 2.

T a b e l a 2

Zawartość składników mineralnych w wodzie obiegowej o suchej pozostałości 50 kg/m³
(wg W. Oniśki)

Składnik	Zawartość w kg/m ³
Na	0,47
Ca	0,35
K	0,25
Mg	0,12
Mn	0,05
Al	0,028
Fe	0,027

(cd.) T a b e l a 2

Składnik	Zawartość w kg/m^3
Zn	0,007
Cu	0,002
Cr	0,001
N	0,57
P	1,4
C org.	18,3

Twardość ogólna badanej wody obiegowej wynosiła ok. 70°n . Odpowiada to w przybliżeniu łącznej zawartości Ca^{+2} i Mg^{+2} w przeliczeniu na Ca^{+2} - 50 mg/l.

Chcąc określić wpływ różnych kationów i anionów na wytrącanie klejów, przebadano zachowanie się kleju fenolowego Rezokol i emulsji kalafoniowo-parafinowej w roztworach o różnym stężeniu poszczególnych kationów i anionów i przy różnym pH. Roztwory przygotowano na wodzie destylowanej, bez udziału wody obiegowej. Wyniki oznaczeń przedstawiono w tabeli 3 i 4.

Jak widać, na wytrącanie klejów w zdecydowany sposób wpływają kationy wielowartościowe (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+2} , Al^{+3}), nawet przy wysokim pH, nie wpływają natomiast kationy jednowartościowe i aniony przy odpowiednio wysokim pH. Ważnym czynnikiem wpływającym na stabilność emulsji jest tolerancja wapniowa emulgatora [1]. Wycofanie emulgatora ze środowiska w postaci soli Ca, Mg, Fe lub Al powoduje natychmiastowe wytrącenie zemulgowanej substancji.

Wytrącanie kleju w roztworach odpowiednich soli w wodzie destylowanej następuje przy znacznie mniejszych stężeniach niż w wodzie obiegowej. Badania wykazały, że koloidy ochronne zawarte w stężonej wodzie obiegowej nieznacznie tylko przesuwają w górę dopuszczalne stężenie kationów wielowartościowych. Dla pełniejszego wyjaśnienia wpływu jonów wielowartościowych przeprowadzono próby zachowania się środków zaklejających w wodzie obiegowej, uprzednio prawie całkowicie pozbawionej jonów Ca^{+2} i Mg^{+2} . W tym celu przepuszczono wodę obiegową przez złożę jonitowe (kationit Wofatit - produkcji NRD). Po przejściu wody obiegowej przez świeży jonit zawartość suchej pozostałości nie uległa zmianie, nie następowała więc w początkowym okresie adsorpcja koloidów na jonicie. Twardość

Zachowanie się kleju fenolowego Rezokol wobec różnych kationów i anionów

Roztwór	Stężenie kationu mg/cm ³	Stężenie anionu mg/cm ³	pH	Obserwacje po dodaniu 1 cm ³ 10% Rezokolu do 100 cm ³ roztworu
Woda destylowana + HCl	-	(Cl ⁻) 35,45	5,80	roztwór klarowny
	-	70,90	5,50	"
	-	106,35	4,90	roztwór początkowo klarowny, po 15 min mętnieje
	-	141,80	3,20	roztwór mętny
Woda destylowana + H ₂ SO ₄	-	(SO ₄ ⁼) 48,03	5,90	roztwór klarowny
	-	96,06	5,40	"
	-	144,09	4,90	" , po ok. 40 min mętnieje
	-	192,12	3,20	roztwór mętny
Woda destylowana + Al ₂ (SO ₄) ₃ + H ₂ SO ₄ do korekty pH	8	(SO ₄ ⁼) 115,29	5,45	roztwór klarowny
	16	134,51	5,42	"
	24	129,72	5,45	roztwór lekko mętny
	-	-	-	-
Woda destylowana + Ca(OH) ₂ + H ₂ SO ₄ do korekty pH	54	(SO ₄ ⁼) 144,09	5,80	roztwór klarowny
	108	192,12	5,60	" , po ok. 1 godz. lekko mętny
	162	235,35	5,50	" , po ok. 30 min wyraźnie mętny
	-	-	-	-
Woda destylowana + FeSO ₄ + H ₂ SO ₄ do korekty pH	20	(SO ₄ ⁼) 154,66	5,55	roztwór klarowny
	40	165,22	5,60	"
	60	199,80	5,50	roztwór silnie mętny
Woda destylowana + CaCl ₂	72,23	(Cl ⁻) 127,77	7,30	roztwór klarowny
	108,35	191,66	7,40	"
	144,46	255,54	7,45	"
	180,58	319,43	7,55	roztwór lekko mętny
	216,69	383,31	7,65	roztwór mętny
Woda destylowana	654,73	(Cl ⁻) 424,79	7,00	roztwór klarowny
	9348,90	6068,40	7,00	"

Zachowanie się emulsji kalafoniowo-gaczowej wobec różnych kationów i anionów

Roztwór	Stężenie kationu mg/dm ³	Stężenie anionu mg/dm ³	pH	Obserwacje po dodaniu 1 cm ³ 5% emulsji kalafoniowo-gaczowej
Woda destylo- wana + CaCl ₂	(Ca ⁺²) 36,12	(Cl ⁻) 63,89	5,80	nie widać wytrącania
	72,23	127,77	5,90	" "
	108,35	191,66	6,00	nieznaczne wytrącenie emulsji
	144,46	255,54	6,10	natychmiastowe wyraźne wytrącenie
Woda destylo- wana + Al ₂ (SO ₄) ₃ + H ₂ SO ₄ do korekty pH	(Al ⁺³) 2	(SO ₄ ⁻²) 28,75	5,60	nie widać wytrącania
	4	57,65	5,50	" "
	8	115,29	5,50	nieznaczne wytrącenie emulsji
	16	134,51	5,50	wytrącenie emulsji
	24	129,72	5,40	natychmiastowe wytrącenie emulsji
Woda destylo- wana + NaCl	(Na ⁺) 654,73	(Cl ⁻) 424,79	7,00	nie widać wytrącania
	9348,90	6068,40	7,00	" "

odcieku wynosiła 3,93⁰n, co odpowiada zawartości Ca⁺² i Mg⁺² 28,09 mg/dm³ w przeliczeniu na Ca⁺². Po częściowym zubożeniu odmineralizowanej wody obiegowej za pomocą NaOH do pH 5,5 i po dodaniu środków zaklejających nie widać było ich wytrącania. Zakwaszenie tak przygotowanego układu do pH poniżej 5,0 powodowało bardzo wyraźne wytrącenie klejów. Pozbawienie wody obiegowej jonów wapniowych i magnezowych wpłynęło więc w zasadniczy sposób na warunki wytrącania klejów.

Źródłem soli nieorganicznych w wodzie obiegowej jest:

a) woda świeża używana do sporządzania emulsji klejowych i roztworów siarczanu glinu,

b) woda świeża uszczelniająca dławice termorozwłókniaerek itp. przedostająca się do masy,

c) woda zawarta w surowcu drzewnym.

Usuwanie soli nieorganicznych wprowadzanych z wodą świeżą przy zaklejaniu sprowadzałoby się do stosowania wody odmineralizowanej. Znacznie trudniejsza byłaby sytuacja, gdyby okazało się, że sole nieorganiczne wprowadzane z surowcem drzewnym dają przy zamykaniu obiegu tak wysokie stężenie, że uniemożliwia ono prawidłowe wytrącanie się klejów w masie.

Dla sprawdzenia stopnia zateżenia się soli nieorganicznych w ekstraktach z drewna przygotowano laboratoryjnie stężony hydrolizat poprzez wielokrotną ekstrakcję zrębków sosnowych i masy włóknistej gorącą wodą destylowaną. Ekstrahowano stale nowe porcje masy włóknistej i startych zrębków tym samym ekstraktem, aż do otrzymania hydrolizatu o zawartości suchej pozostałości $17,3 \text{ g/dm}^3$. Tak przygotowany hydrolizat zateżono do stężenia $34,6 \text{ g/dm}^3$ (rzęd wielkości zbliżony do stężenia wody obiegowej), pH hydrolizatu było równe 4,2, zawartość popiołu wynosiła $1,76 \text{ g/dm}^3$.

T a b e l a 5

Zawartość popiołu i skład popiołu niektórych gatunków drewna (wg S. Prosińskiego)

Rodzaj drewna	Procent popiołu	Skład popiołu						
		K_2O	Na_2O	MgO	CaO	P_2O_5	SO_3	SiO_2
Buk	0,55	0,09	0,02	0,06	0,31	0,03	0,01	0,03
Brzoza	0,26	0,03	0,02	0,02	0,15	0,02	0,01	0,01
Modrzew	0,27	0,04	0,02	0,07	0,07	0,03	0,01	0,01
Dąb	0,51	0,05	0,02	0,02	0,37	0,03	0,01	0,01
Sosna	0,26	0,04	0,01	0,03	0,14	0,02	0,01	0,04

Kleje dodawane do hydrolizatu wytrącały się natychmiast. Po podwyższeniu pH hydrolizatu za pomocą NaOH do wartości = 6,0 obserwowano również natychmiastowe wytrącanie się klejów. Dopiero przy rozcieńczeniu hydrolizatu wodą destylowaną w stosunku 1:2 (sucha pozostałość spadła wówczas do $11,53 \text{ g/dm}^3$, popiół - do $0,59 \text{ g/dm}^3$, pH - 4,3) kleje nie wytrącały się, pomimo niskiego pH. Dodatek $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ do takiego układu powodował wyraźne wytrącenie klejów.

Zawartość popiołu i skład popiołu niektórych gatunków drewna, podane przez Prosińskiego [3], przedstawiono w tabeli 5.

W popiele drewna dominują sole wapniowe, które są wmywane w procesie technologicznym i przechodzą do wody obiegowej. Wprowadzenie wody odmineralizowanej do procesu produkcyjnego nie rozwiąże więc problemu, gdyż zawartość soli pochodzących z drewna może kumulować się do niebezpiecznych granic. Wobec takiej sytuacji odmineralizowaniu należałoby poddawać przynajmniej część wody obiegowej.

PODSUMOWANIE

Głównym rezultatem pracy było wyświetlenie roli stężenia wielowartościowych kationów w zjawisku przedwczesnego żelowania klejów w stężonej wodzie obiegowej. Ograniczoną tolerancję wapniową obserwuje się nawet w wodzie obiegowej o bardzo dużej zawartości koloidów. Warunkiem dobrego rozmieszczenia klejów bez objawów żelowania jest nie tylko podwyższenie pH środowiska, ale również zmniejszenie ilości soli wapnia, żelaza, magnezu i glinu. Sole te gromadzą się w wodzie obiegowej, głównie w wyniku wielokrotnego ługowania włókien drzewnych, jak również odparowania wody w procesie technologicznym oraz dodawania siarczanu glinu przy zaklejananiu. Niezbędne są wysiłki zmierzające do wyprowadzenia ze środowiska większości tych soli.

Prowadzone badania wymagają jeszcze uzupełnienia, zarówno jeśli chodzi o charakterystykę koloidów, jak i o wyjaśnienie zjawisk elektrycznych zachodzących na powierzchniach międzyfazowych, co przede wszystkim dotyczy potencjału elektrokinetycznego.

LITERATURA

1. Gilewicz J.: Emulsje, PWN, Warszawa 1957.
2. Onisko W.: Racjonalny sposób rolniczego wykorzystania stężonych ścieków technologicznych otrzymywanych przy produkcji płyt pilśniowych. Referat wygłoszony na konferencji naukowej w Przemysłu. XI 1977.
3. Prosiński S.: Chemia drewna, PWRiL, Warszawa 1969 r.

З. Вавжинкевич

ЗАСОЛЕНИЕ ВОДЫ В ЗАМКНУТОМ ВОДООБОРОТЕ

Р е з ю м е

Проведено анализ вредности засоления воды являющейся следствием замкнутого водооборота фабрик волокнистых плит. Установлено, что многовалентные катионы находящиеся в концентрированной оборотной воде вызывают преждевременную желатинизацию клеев и по этому является необходимым удаление большей части находящихся в воде содей кальция, железа, магния и алюминия.

Z. Wawrzynkiewicz

SALINITY PROBLEMS IN CLOSED WATER SYSTEM

S u m m a r y

The detail analysis of detrimental effect of saline water caused by closing of water system in fibre-board mills was carried out. It was found that multivalent cations present in circulating water of high content of solids cause premature size gelation and, therefore, it is necessary to eliminate from the white water system the majority of calcium, iron, magnesium and aluminium salts.