

WODOOSZCZĘDNE TECHNOLOGIE BIELENIA
MAS CELULOZOWYCH

Krystyna Bączyńska, Irena Łapińska

Instytut Celulozowo-Papierniczy, Łódź

Bielenie mas celulozowych w przemyśle przeprowadza się za pomocą środków utleniających, najczęściej chloru i jego związków, takich jak podchloryny i dwutlenek chloru, rzadziej stosuje się nadtlenki. Wszystkie operacje technologiczne, to jest traktowanie środkami bielącymi i usuwanie produktów reakcji, odbywają się w środowisku wodnym, przy czym stosunek masa celulozowa i ciecz waha się w granicach 1:8 do 1:100. Ze względu na to, że w procesie bielenia rozpuszcza się od 5 do 10% produktu niebielonego, odcieki z bielarni charakteryzują się dużym ładunkiem zanieczyszczeń, stanowiąc największe źródło tych zanieczyszczeń odprowadzanych z celulozowni i tym samym potencjalne zagrożenie dla zbiorników wodnych, do których jeszcze obecnie często bezpośrednio są kierowane.

Na podkreślenie zasługuje podział ogólnego ładunku między poszczególne stopnie bielenia, a mianowicie, na stopnie chlorowania i alkalizacji przypada od 80 do 90% całkowitego ładunku BZT₅ oraz od 95 do 100% całkowitego ładunku barwy. Dlatego też zagospodarowanie tych odcieków nasuwa najwięcej trudności.

W konwencjonalnym procesie bielenia, to jest przy zastosowaniu chlorowych środków bielących, prowadzonym w wieżach w połączeniu z międzystopniowym myciem na filtrach bębnowych, zużycie wody początkowo było bardzo duże i jeszcze w latach pięćdziesiątych przekraczało 500 m³/t masy celulozowej. Pogłębiający się niedobór wody, zwłaszcza w krajach wysokouprzemysłowionych, konieczność obniżenia kosztów bielenia i nakładów inwestycyjnych, a także względy ochrony środowiska, stały się podstawą do usprawnienia istniejących i opracowania nowych rozwiązań, które zapewniłyby oszczędną gospodarkę wodą w bielarni i zmniejszyły szkodliwość ścieków odprowadzanych z tego oddziału.

W dążeniu do ograniczenia zużycia wody świeżej w bielarni za najłatwiejszy sposób uznano zamknięcie obiegu wody i wykorzystanie filtratów z poszczególnych stopni do mycia w przeciwnym kierunku. Zagospodarowanie filtratów prowadzone jest według 3 podstawowych sposobów.

1. O rozdzielonym strumieniu, to jest oddzielnym wykorzystaniu filtratów ze stopni kwaśnych i alkalicznych, polegającym na ich kierowaniu do stopnia o zbliżonym pH.

2. Wykorzystanie filtratów ściśle w przeciwnym kierunku, to jest kierowanie filtratów z kolejnych stopni bielenia do stopni poprzedzających.

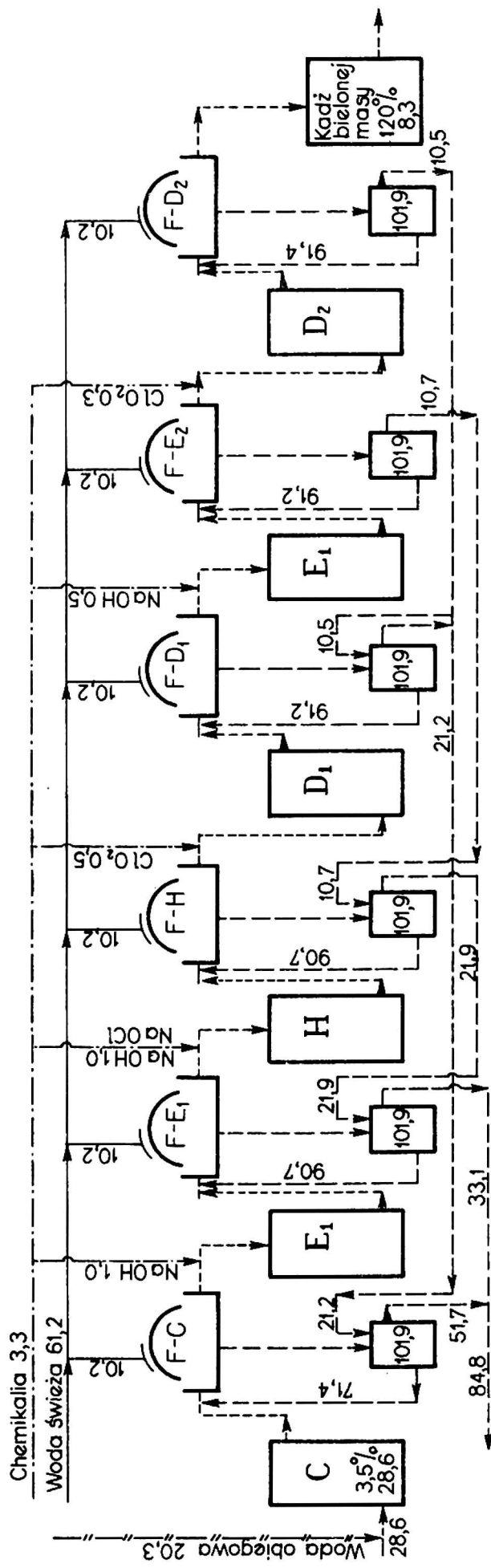
3. Sposób kombinowany, polegający na wykorzystaniu filtratów częściowo w przeciwnym kierunku, a częściowo o rozdzielonym strumieniu.

W tym ostatnim sposobie przyjmuje się zasadę: do początkowych natrysków na filtrach kieruje się ścieki o zbliżonym pH do zawiesiny masy wchodzącej na filtr, do końcowych natrysków ścieki o pH zbliżonym do utrzymywanego w następnym stopniu.

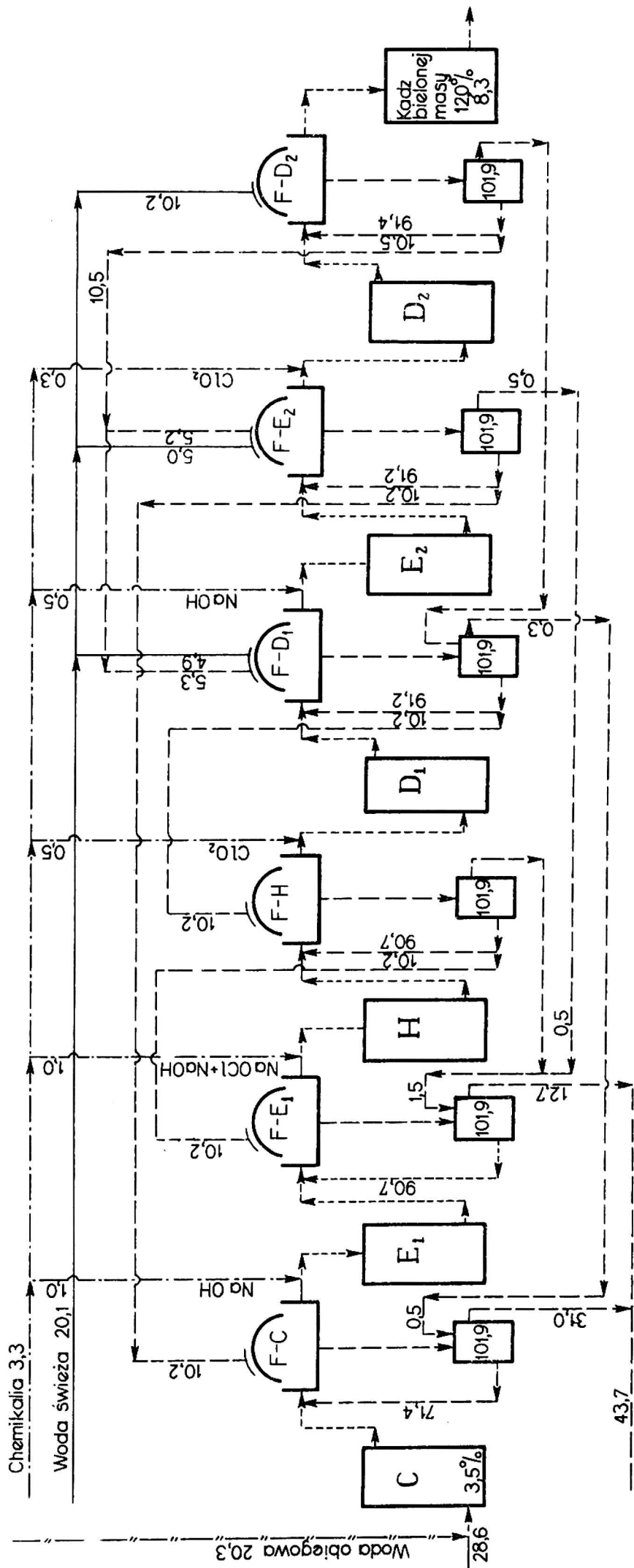
Obniżenie wskaźnika zużycia wody świeżej, uzyskane dzięki wykorzystaniu filtratów, zależy od zakresu i sposobu ich zagospodarowania. Na rysunku 1, 2, 3 przedstawiono przykładowo obiegi wody w 6-stopniowej bielarni masy celulozowej siarczanowej. Bielarnia pracuje metodą konwencjonalną według następującej kolejności stopni: chlorowanie (C)-alkalizacja I (E_1)-traktowanie podchlorynem (H)-traktowanie dwutlenkiem chloru I (D_1)-alkalizacja II (E_2)-traktowanie dwutlenkiem chloru II (D_2).

Na rysunku 1 podano schemat bielarni z całkowicie otwartym obiegiem wody. Woda świeża kierowana tu jest do rozcieńczania masy przed filtrami i do wszystkich natrysków na filtrach. Wskaźniki zużycia wody świeżej i ilości odprowadzonych ścieków są tu bardzo wysokie i wynoszą ponad $600 \text{ m}^3/\text{t}$ masy celulozowej.

Rysunek 2 ilustruje wykorzystanie filtratów do rozcieńczania zawiesiny masy przed filtrami. Woda świeża jest tu doprowadzana do natrysków, do rozcieńczania przed wieżą chlorową, a następnie w postaci roztworów chemikaliów. Filtraty stosowane są w obiegach krótkich lub do uzupełnienia odcieków ze stopni poprzedzających. Aby uniknąć zbyt wysokiego stężenia substancji rozpuszczonych w odciekach po chlorowaniu i pierwszej ekstrakcji alkalicznej, część tych filtratów kieruje się do ścieków. Wskaźnik zużycia wody świeżej dla tego rodzaju zagospodarowania filtratów wynosi $85 \text{ m}^3/\text{t}$ masy celulozowej, a więc spada siedmiokrotnie w porównaniu z obiegiem otwartym.



Rys. 2. Schemat 6-stopniowej bielarni masy celulozowej siarczanowej z częściowo zamkniętym obiegiem wodnym - wykorzystanie filtratów do rozcieńczenia masy



Rys. 3. Schemat 6-stopniowej bielarni masy celulozowej siarczanowej z częściowo zamkniętym obiegiem wodnym - wykorzystanie filtratów do rozcieńczenia i mycia masy

Na rysunku 3 pokazano wykorzystanie filtratów do rozcieńczenia przed filtrami i do natrysków na filtrach, z zastosowaniem sposobu kombinowanego. Wodę świeżą doprowadza się w postaci chemikaliów do wszystkich natrysków po ostatnim stopniu bielenia oraz częściowo do natrysków po pierwszym stopniu dwutlenku chloru i drugiej ekstrakcji alkalicznej. Ocieki odprowadzane są podobnie, jak na poprzednim schemacie, tylko w mniejszej ilości po stopniu chlorowania i po pierwszej alkalizacji. Wskaźnik zużycia wody świeżej wynosi w tych warunkach $44 \text{ m}^3/\text{t}$ masy celulozowej. Wskaźnik ten w warunkach przemysłowych może ulec dalszemu i znacznemu obniżeniu dzięki zagospodarowaniu wody obiegowej z innych oddziałów produkcyjnych, względnie oczyszczeniu odcieków z pierwszych dwóch stopni bielenia, to jest stopnia chlorowania i pierwszej alkalizacji za pomocą np. żywicy jonowymiennych i zwracaniu oczyszczonych ścieków do obiegu. W Stanach Zjednoczonych AP, Kanadzie, a także w Szwecji pracują już bielarnie z konwencjonalną metodą bielenia, w których ilość odprowadzanych ścieków utrzymuje się w granicach $30\text{-}40 \text{ m}^3/\text{t}$.

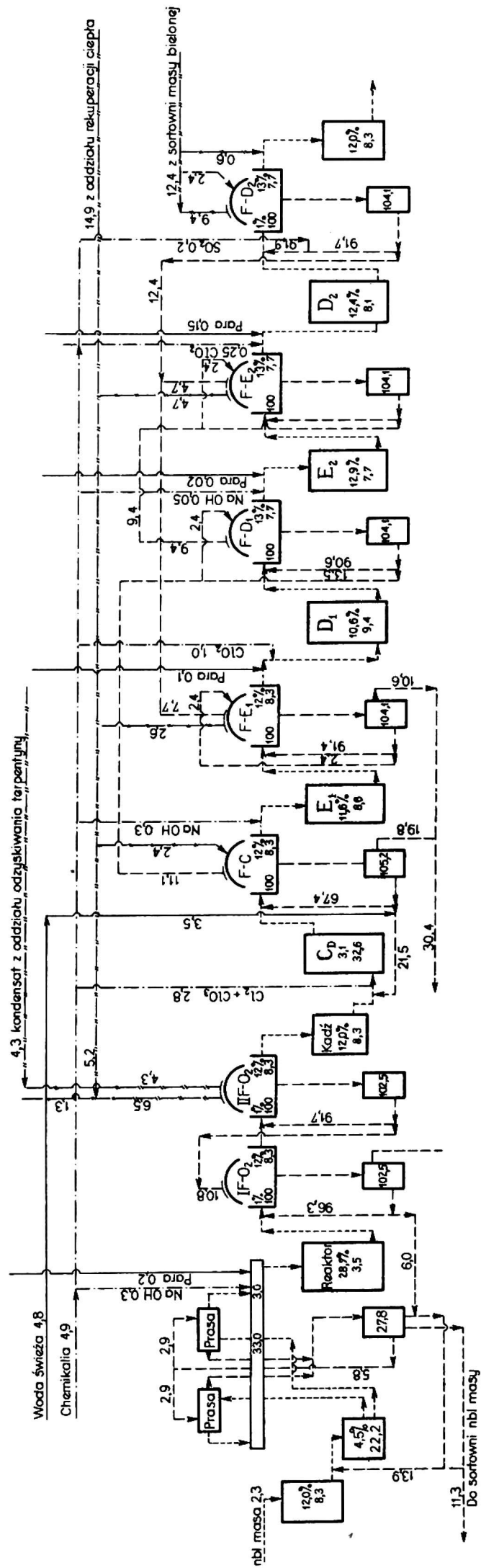
W 6-stopniowej bielarni w Skoghall w Szwecji wodę świeżą doprowadza się tylko do natrysków ostatniego filtra myjącego. Mycie masy do stopnia pierwszej alkalizacji wykonywane jest przeciwpądowo. Ociek z tego stopnia częściowo zwraca się w obiegu krótkim, a częściowo kieruje się do kolumny z żywicą adsorpcyjną, skąd po odbarwieniu podawany jest na filtr myjący po stopniu chlorowym. Ociek po stopniu chlorowym może być użyty do rozcieńczenia zawiesiny masy po zagęszczarce przed wieżą chlorową oraz do rozcieńczenia przed pierwszym filtrem myjącym, nadmiar kierowany jest poprzez kolumnę z żywicą adsorpcyjną do oczyszczalni biologicznej. Zakładano, że ilość ścieków z bielarni pracującej z obiegiem wody według proponowanej metody wyniesie $20\text{-}30 \text{ m}^3/\text{t}$ masy celulozowej.

Koszty inwestycyjne instalacji do oczyszczania ścieków w bielarni o zdolności produkcyjnej $500 \text{ t}/\text{dobę}$, o zamkniętym obiegu wodnym w wyżej podany sposób, kształtowały się w 1977 r. na poziomie ok. 7 mln dolarów. Koszty eksploatacyjne oceniono na 1 dol/t masy celulozowej, co dla warunków szwedzkich oceniono jako niższe od kosztów innych metod oczyszczania.

Zmodyfikowanie technologii bielenia przez zastąpienie w wysokim stopniu chloru (w pierwszym stopniu procesu) dwutlenkiem chloru, w połączeniu z wykorzystaniem filtratów z dwóch pierwszych

stopni bielenia w oddziale odzyskiwania chemikaliów i pośrednim wydzieleniem z obiegu chlorku sodowego, stanowiło podstawę koncepcji bielarni bezściekowej, opracowanej już w 1967 r. przez Rapsona w Kanadzie. Koncepcję tę zrealizowało, również w Kanadzie, przedsiębiorstwo Great Lakes Company, które uruchomiło w 1977 r. wytwórnię masy celulozowej siarczanowej z bielarnią bezściekową o zdolności produkcyjnej 250 tys. t/rok. Bielarnia (rys. 4) pracuje 5-stopniowo, według następującej kolejności stopni: dwutlenek chloru z dodatkiem ok. 10% chloru-alkalizacja-dwutlenek chloru-alkalizacja-dwutlenek chloru. Wodę świeżą doprowadza się tylko w postaci roztworów chemikaliów. Do mycia na ostatnim filtrze stosuje się wodę obiegową z maszyny odwadniającej. Mycie masy w całym obiegu bielenia prowadzone jest w przeciwprądzie z dodatkiem niewielkiej ilości kondensatów z innych oddziałów. Odcieki z pierwszego stopnia bielenia wykorzystuje się częściowo do mycia masy niebielonej, częściowo kieruje do płuczki przy piecu do wypalania szlamu. Odcieki po pierwszej alkalizacji, zawierające chlorek sodowy, podawane są do stacji specjalnych wyparek, gdzie następuje wydzielenie szczególnie niepożądanego w obiegu chlorku sodowego, a także i innych soli. Chlorek sodowy może znaleźć zastosowanie do produkcji chemikaliów bielących. Sita na filtrach oczyszczane są za pomocą przedmuchiwania powietrzem. Ogólne zużycie świeżej wody 1978 r. w tej bielarni wynosiło ok. $14 \text{ m}^3/\text{t}$ masy celulozowej.

Inna modyfikacja procesu bielenia, polegająca na wprowadzeniu stopnia tlenowego, umożliwia także znaczne obniżenie zużycia wody świeżej i częściowe wykorzystanie w obiegu filtratów po stopniu chlorowania i pierwszej alkalizacji. Schemat 6-stopniowy bielarni ze stopniem tlenowym przedstawiono na rysunku 5. Bielarnia pracuje według następującej kolejności stopni: O-C/D-E₁, D₁-E₂-D₂. Wodę świeżą doprowadza się tu jako ciecz uzupełniającą do mycia na natryski drugiego filtra po stopniu tlenowym i jako ciecz uzupełniająca do rozcieńczania przed stopniem chlorowym oraz w postaci roztworów chemikaliów - w ogólnej ilości $10 \text{ m}^3/\text{t}$ masy celulozowej. Do filtra po ostatnim stopniu bielenia kierowana jest woda z sortowni masy bielonej. Filtraty wykorzystywane są w obiegach krótkich, a po stopniach z dwutlenkiem chloru i po drugiej alkalizacji także i do mycia na filtrach. Na zewnątrz odprowadza się tylko część odcieków po stopniu chlorowym i pierwszej alkalizacji w ogólnej ilości $30 \text{ m}^3/\text{t}$ masy celulozowej.



Rys. 5. Schemat bielarni ze stopniem tlenowym

Wieloletnie już doświadczenia fabryczne wykazały że zamykanie obiegów wodnych w bielarni nie wpływa na jakość produkowanej masy celulozowej i nawet bielarnia bezściekowa zapewnia własności masy zgodnie z ogólnie przyjętym standardem.

Zużycie chemikaliów utrzymuje się na zbliżonym poziomie do procesu prowadzonego z obiegiem otwartym. Wykorzystanie filtratów w bielarni poza zmniejszeniem zużycia wody zapewnia także dodatkowe korzyści, a mianowicie, obniżenie zużycia pary ze względu na podwyższenie temperatury masy dopływającej do wież. W niektórych celulozowniach zaobserwowano zwiększenie zdolności produkcyjnej oraz obniżenie zużycia wodorotlenku sodu, zwłaszcza tam gdzie filtrat po pierwszym bieleniu dwutlenku chloru zastosowano do natrysków filtru po chlorowaniu. Wystąpiły jednakże także i trudności, które przedstawiają się następująco:

- Filtraty po ekstrakcji alkalicznej mają tendencję do pienienia. Do zbiornika filtratów, zwłaszcza po pierwszej alkalizacji, pożądane jest stosowanie środków przeciwpiennych.

- Zaobserwowano zatykanie się rur natryskowych na filtrach. Przeciwdziałano temu przez doprowadzenie wody świeżej, a także przez zmianę kąta rozwiercenia otworów w rurach natryskowych.

- Zwiększyła się korozja rurociągów i bębnow na filtrach. Mycie w przeciuprądzie w bielarni, która stosuje dwutlenek chloru, wymaga - ze względu na jego obecność - użycia do budowy urządzeń z wysokogatunkowej stali 317. Jednakże w kanadyjskiej bielarni bezściekowej po przeszło półtorarocznej pracy nawet na filtrach wykonanych ze stali 317 SS po drugim stopniu dwutlenku chloru stwierdzono poważne nadżery korozyjne. Zaobserwowano tam także uszkodzenie powierzchni rur przegrzewacza w kotle sodowym, co spowodowane zostało wzrostem zawartości chlorku sodowego w ługu czarnym.

Wybór zatem sposobu zamknięcia obiegu wodnego w bielarni wymaga w każdym zakładzie starannego przeanalizowania procesu, tak z punktu widzenia prawidłowości gospodarki wodno-ściekowej w całym zakładzie, jak i dostosowania urządzeń do bardziej agresywnego środowiska.

Nowe techniki bielenia, opracowane w latach sześćdziesiątych oparte na odmiennych zasadach w porównaniu z dotychczas prowadzonym procesem zapewniają, poza szeregiem korzyści ekonomicznych, niską wodochłonność. Spośród nowych metod bielenia z punktu widze-

nia zmniejszenia zużycia wody dwie zasługują na szczególną uwagę, a mianowicie:

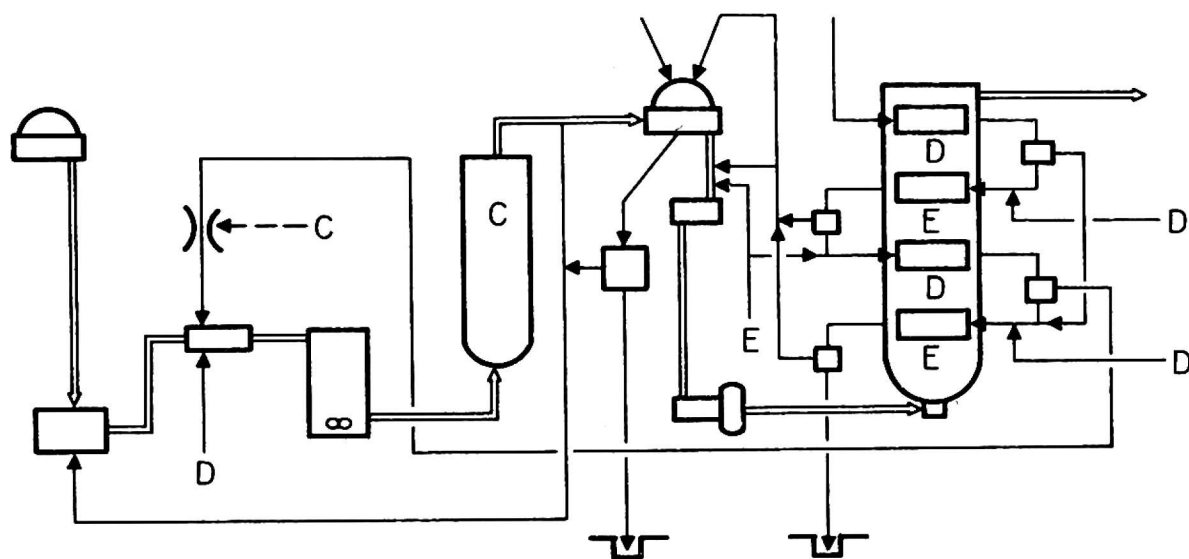
- 1) bielenie wysokostężniowe,
- 2) bielenie dynamiczne.

Bielenie mas celulozowych w warunkach utrzymywania wysokiego stężenia umożliwiło zastosowanie w postaci gazowej niektórych środków bielących, takich jak chlor i dwutlenek chloru, co z kolei pozwoliło na bardzo znaczne skrócenie procesu bielenia, to jest do około 1 godziny, zamiast - jak to dotychczas miało miejsce - 10-14 godzin. Aby zapewnić prawidłowe warunki reakcji, masa celulozowa wymaga rozdrobnienia do postaci puchu. Proces został opracowany i opatentowany przez Kanadyjski Instytut Celulozowo-Papierniczy pod nazwą Papribleach i sprawdzony w skali aparatury doświadczalnej o zdolności produkcyjnej 24 t/dobę. Bielenie masy o stężeniu około 30% prowadzone jest w specjalnie skonstruowanych reaktorach, a mycie przeciwprądowo także za pomocą specjalnych dwurolkowych pras, zapewniających osiągnięcie wymaganego stężenia. Całkowite zużycie wody świeżej dla 5-stopniowego bielenia według schematu CEDED wynosiło w urządzeniu doświadczalnym około $10 \text{ m}^3/\text{t}$ masy celulozowej. Na podstawie uzyskanych doświadczeń w 1976 r. uruchomiono stację doświadczalną, przystosowaną do bielenia wysokostężeniowego, o zdolności produkcyjnej 500 t/dobę. Dotychczas jednak żaden zakład przemysłowy nie zastosował tej metody bielenia.

Bielenie dynamiczne, zwane także pulsacyjnym lub waporowym, zostało opracowane w Kanadzie i przystosowane następnie do wykorzystania w przemyśle przez Skandynawskie ośrodki naukowo-badawcze. Zasada procesu polega na wymuszonym przepływie cieczy bielącej przez warstwę masy celulozowej. Zwiększono w ten sposób szybkość bielenia przez stałe wypieranie powstających produktów wokół włókien masy celulozowej za pomocą świeżego roztworu cieczy bielącej. Pozwoliło to na skrócenie czasu poszczególnych operacji do kilku minut i przeprowadzenie tych operacji w jednym urządzeniu. Zalety metody stanowią: krótki czas trwania procesu, małe zużycie chemikaliów, wyeliminowanie międzystopniowego mycia oraz zredukowanie ilości wody do poziomu równego wprowadzonemu z chemikaliami. Jako urządzenie przemysłowe do bielenia dynamicznego zaproponowano dyfuzor ciągłego działania Kamyra, w którym można przeprowadzić wszystkie stopnie bielenia, z wyjątkiem chlorowania. Obserwacje uzyskane na podstawie wyników pracy urządzenia doświadczalnego

go o zdolności produkcyjnej 120 t/dobę potwierdziły zalety opracowanej metody i już obecnie w 4 zakładach pracują bielarnie według tej metody, a mianowicie: 2 w Stanach Zjednoczonych AP o zdolności produkcyjnej 500 t/dobę, 1 w Finlandii o zdolności produkcyjnej 170 t/dobę, 1 w Japonii o zdolności produkcyjnej 500 t/dobę.

Zużycie wody w m^3/t masy celulozowej wynosi 10-15 m^3/t , zależnie od warunków procesu chlorowania (przy niskim lub wysokim stężeniu). Schemat obiegu wodnego w procesie bielenia, prowadzony według metody pulsacyjnej, przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 6. Schemat bielarni, pracującej metodą pulsacyjną

Interesującą propozycję nowej metody bielenia, zapewniającą także znaczną oszczędność wody, przedstawił Ukraiński Instytut Naukowo-Badawczy. Metoda polega na wprowadzeniu następujących po sobie cykli prasowania i rozprężania masy celulozowej w kontakcie z roztworem środka bielącego. Zmiany stężenia masy zawarte są w granicach 25-55%. Filtryaty zawraca się zgodnie z zasadą przeciwpływu. Podobnie jak w bieleniu pulsacyjnym, zostanie wyeliminowane międzystopniowe mycie. Autorzy metody sugerują, że objętość ścieków może być trzykrotnie zmniejszona w porównaniu z bieleniem pulsacyjnym, oznacza to że ilość ich szacuje się na około 5 m^3/t masy celulozowej. Dotychczas jednakże brak jest informacji o technicznym rozwiązaniu proponowanej metody.

Przegląd wodoszczędnych technologii bielenia wskazuje na duże możliwości zmniejszenia zużycia wody w tym procesie tak w konwencjonalnej metodzie, jak również dzięki zastosowaniu nowych metod, które charakteryzują szereg dodatkowych korzyści techniczno-ekonomicznych. Można się zatem spodziewać, że w najbliższym cza-

sie w bielarniach przemysłowych, także i krajowych, nastąpi znaczne obniżenie wskaźnika zużycia tak obecnie deficytowego surowca, jakim jest woda.

К. Бончиньска, И. Лапиньска

ВОДОЭКОНОМНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОТБЕЛКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Р е з ю м е

Обсуждено возможность уменьшения расхода свежей воды в процессе отбелики целлюлозы обычными и новыми способами. В обычном методе отбелики расход свежей воды можно уменьшить до 40-16 м³/т путем замкнутого водооборота. Применение кислородной ступени в обычной отбелике позволяет уменьшить расход свежей воды до 5 м³/т. Новые способы отбелики - при высокой концентрации и динамическая отбелика - позволяют уменьшить расход воды до 12-15 м³/т целлюлозы.

К. Bączyńska, I. Łapińska

WATER - SAVING TECHNOLOGIES IN PULP BLEACHING

S u m m a r y

The possibilities to reduce fresh water consumption in pulp bleaching by conventional methods and by new bleaching technologies were discussed. It was found that water consumption in conventional bleaching method can be reduced to 40-16 m³/t pulp by closing water system. Oxygen stage in combination with conventional bleaching enables to reduce fresh water consumption to 5 m³/t pulp. New bleaching technologies high - consistency bleaching and dynamic bleaching enable to reduce fresh water consumption to 12-15 m³/t pulp.