

Magdalena Graczyk

OBECNY STAN TECHNIKI PRODUKCJI CELULOZY — ZAGADNIENIE GOSPODARKI WODNO-ŚCIEKOWEJ PRZEMYSŁU CELULOZOWNICZEGO

Streszczenie

Omówiono roztwarzanie drewna metodą siarczynową i siarczanową, scharakteryzowano powstające ścieki i obecnie stosowane sposoby ich oczyszczania. Przedstawiono również nowoczesne metody produkcji celulozy z całkowicie zamkniętym obiegiem wód.

Summary

The sulphite and sulphate pulp production is discussed as well as the characteristic of chemical pulp factory wastes and their purification methods. Some up-to-date methods of cellulose production with full wastewater recycling are also presented.

Wstęp

W obliczu pogłębiającego się na całym świecie kryzysu wodnego, niedoceniane jeszcze do niedawna zagadnienia oszczędzania wody i oczyszczania ścieków, stają się czynnikami coraz wyraźniej wpływającymi na tempo produkcji. W związku z powyższym, właściwa gospodarka wodna jest coraz częściej warunkiem egzystencji i rozwoju przemysłu, w tym także przemysłu celulozowniczego. Przemysł celulozowo-papierniczy zalicza się do przemysłów wodochłonnych. Zużycie wody przez ten przemysł w Polsce, przekracza 800.000 m³ na dobę [1].

W wytwórniach celulozy i papieru woda stanowi środowisko w którym zachodzą procesy: warzenia, rozwłókniania i sortowania surowca. Woda ponadto jest środkiem transportu masy celulozowej i miazgi drzewnej, a także służy do ługowania różnych substancji w zależności od składu chemicznego przerabianego drewna oraz używanych chemikaliów. Orientacyjne zużycie wody w poszczególnych produkcjach podano w tabeli nr 1.

Tabela nr 1

**ZUŻYCIE WODY W WYTWÓRNIACH PRZEMYSŁU
CELULOZOWO-PAPIERNICZEGO [1]**

Wytwarzane produkty	Zużycie wody w m ³ na tonę produktu	
	bez obiegu wody	z obiegiem wody
1	2	3
Celuloza siarczynowa		
bielona	350—400	
nie bielona	250—300	
Celuloza siarczanowa		
bielona	370—700	
nie bielona	60—400	
Ścier drzewny bielony	—	90—100
Ścier brunatny	400—450	180—200
Tektura	400—600	200—300
Papier gazetowy	—	180—200
Papier pakowy	—	100—150

Znacznemu poborowi wody przy wytwarzaniu masy celulozowej towarzyszą nieodłącznie ścieki. Ilość ścieków zależy od typu produkowanej celulozy; można przyjąć bez większego błędu, że ilość ścieków jest równa ilości zużywanego świeżej wody.

1. Charakterystyka ścieków

1.1. Ścieki posiarzynowe

Przy wytwarzaniu celulozy siarczynowej zasadniczo wszystkie oddziały produkcyjne tj. przygotowania „kwasu warzelnego”, roztwarzania drewna, mycia i sortowania masy, bielenia oraz ewentualnie zagęszczania lub przerobu ługów powarzelnych, odprowadzają ścieki.

Ścieki z przygotowania kwasu warzelnego — pochodzą głównie z płuczek gdzie oczyszcza się SO₂ otrzymywany najczęściej z pirytu. Zawierają one, obok pyłu pirytowego i drobnych cząsteczek wypalek, kwas siarkowy i siarkawy, sole żelaza i ołowiu oraz niewielkie ilości związków arsenu. Ilość tych ścieków nie przekracza zwykle 3 m³/t wyprodukowanego SO₂ (0,25 m³/t celulozy).

Ługi powarzelne — nazywane również ługami posiarzynowymi — należą do najbardziej zanieczyszczonych ścieków przemysłowych. Ilość związków niecelulozowych, które przechodzą do kwasu warzelnego wynosi, licząc na wagę drewna, ponad 50%. Na 1 tonę wyprodukowanej celulozy przypada 8÷10 m³ ługów posiarzynowych z suchą pozostałością

wynoszącą łącznie 1,2 tony. W suchej pozostałości ługu, zawartość związków organicznych wynosi ok. 85% [1, 2, 3, 4]. Przy wydajności 45% absolutnie suchej celulozy, ługi posiarczynowe zawierają na 1 tonę produktu 644 kg ligniny pod postacią kwasów ligninosulfonowych, 311 kg węglowodanów zhydrolizowanych do cukrów prostych, 15,5 kg białek, 3 kg substancji żywcowatych, 235 kg wasu siarkowego związanego z ligniną i około 3 kg soli potasowych a więc łącznie około 1280 kg zanieczyszczeń. Podstawowe wskaźniki jakości tych ścieków przedstawiają się następująco: pH ok. 3,2 ÷ 3,4, utleniałość 65 ÷ 95 g O₂/dm³, BZT₅ 11 ÷ 12,5 g O₂/dm³, sucha pozostałość 12,9 ÷ 13,5 g/dm³ [2].

Ścieki z płukania — powstają w ilości 100—120 m³/t celulozy. Skład chemiczny i właściwości tych ścieków są takie same jak ługów posiarczynowych z tym, że stężenie zanieczyszczeń jest niższe.

Ścieki z bielenia celulozy — w ilości 150—250 m³/t celulozy, zawierają, obok produktów chlorowania niebielonej masy celulozowej, rozłożonych na cukry proste hemiceluloz, wyemulgowanych z włókna żywicy i innych substancji, pewne ilości wolnego chloru lub jego związków. Chlor i jego związki dostają się do ścieków ogólnych i reagują z zawartymi w nich związkami organicznymi.

Ścieki z przemywania celulozy — są to wody nieznacznie zanieczyszczone, ilość ich wynosi 40 ÷ 130 m³/t produktu. Ścieki ze wszystkich tych oddziałów zawierają pewne ilości włókna celulozowego. Straty włókna, wg danych radzieckich, zawarte są w granicach 4,5—17% [2] masy celulozowej, a wg nieopublikowanych danych w polskich celulozowniach zawarte są w granicach 0,8 ÷ 2%.

1.2. Ścieki posiarczanowe

Przy produkcji celulozy metodą siarczanową, ługi powarzelne (posiarczanowe) zawierają — zależnie od gatunku przerabianego drewna — 800 ÷ 1250 kg rozpuszczonych związków organicznych na 1 tonę produktu (suchej celulozy). Do zateżenia w wyparkach kieruje się jedynie ługi czarne, które z kolei spala się w piecu odzyskując alkalia. Przy prawidłowo prowadzonym procesie regeneruje się około 90% użytych alkaliów, spalając jednocześnie około 90% związków organicznych. Reszta substancji organicznych tj. około 10% dostaje się do ścieków z wodami z dalszego przerobu masy celulozowej, głównie z płukania. Niekiedy stopień regeneracji alkaliów jest niższy np. ze względu na niewłaściwe urządzenie myjące, za małą wydajność wyparek itp. i wynosi około 70%. W takich przypadkach wzrasta oczywiście stężenie ścieków, gdyż przy około 90% regeneracji alkaliów, do wód odpływowych dostaje się 80 ÷ 125 kg zwią-

ków organicznych, a przy około 70% odzysku, aż 240÷375 kg na 1 tonę wyprodukowanej celulozy [5].

Źródła powstawania ścieków przy produkcji celulozy metodą siarczanową, są następujące:

Ścieki z warzelni — są nimi skropliny oparów z wurników po oddzieleniu od nich terpentyny. Skropliny te zawierają lotne, trujące i cuchnące związki jak: siarkowodór, merkaptan metylowy, dwumetylo-siarczki, resztki terpentyny i inne.

Ścieki z dyfuzorowni — przy wydmuchu masy z wurnika powstają również skropliny zawierające siarkowodór i siarczki organiczne oraz niewielkie ilości terpentyny. Oprócz tego do ścieków z dyfuzorowni należą popłuczyny z końcowego mycia celulozy w dyfuzorach. Popłuczyn tych nie można dołączyć do ługu czarnego idącego na wyparki, ze względu na zbyt duże ich rozcieńczenie. Zawierają one alkaliligninę, tioligninę, sole sodowe różnych kwasów organicznych oraz mydła żywiczne. Skład tych popłuczyn wg Bołdyriewa, podany jest w tabeli nr 2.

Tabela nr 2

SKŁAD POPLUCZYN Z DYFUZORÓW W KG/T
TWARDEJ CELULOZY SIARCZANOWEJ*)

Wyszczególnienie	Dane liczbowe
Wodorotlenek sodowy	0,85
Siarczek sodowy	1,77
Węglan sodowy	3,77
Siarczyn sodowy	3,94
Siarczan sodowy	8,72
Chlorek sodowy	0,52
Tiosiarczan sodowy	2,36
Metakrzemian sodowy	0,90
Substancje tłuszczowe i żywiczne	4,14
Lignina	29,20
Oksykwasy i cukry	21,70

*) Bołdyriew — Proizwodstwiennyje stocznyje wody (cyt. wg J. Zielińskiego — Przegl. Pap. nr 4 1954 r.).

Ścieki z wyparek — skropliny z drugiego i dalszych stopni wyparki, są zanieczyszczone porwanym ługiem czarnym oraz lotnymi związkami siarki a zwłaszcza siarkowodoru. Te same związki znajdują się w wodzie odpływającej ze skraplacza natryskowego.

Ścieki z kaustyzacji — osad pokaustyzacyjny w postaci zawiesiny węglanu wapniowego zanieczyszczonego ługiem sodowym jest

przeważnie odprowadzany oddzielnie od reszty ścieków i kierowany na hałdy. Wody z przemywania osadu węglanu wapniowego, powstające w ilości 5 do 8 m³/t celulozy, posiadają silnie alkaliczny odczyn i są wysoko obciążone (sucha pozostałość 10 g/dm³, BZT₅ 0,6 g O₂/dm³, utlenialność 1,1 g O₂/dm³).

Ścieki z bielenia i przemywania celulozy — ich ilość i charakterystyka jest podobna jak przy otrzymywaniu celulozy metodą siarczynową.

Ogólnie biorąc, ilości ścieków z produkcji celulozy siarczanowej są zbliżone do ilości otrzymywanych z produkcji celulozy siarczynowej. Stężenia tych ścieków mogą się różnić w różnych zakładach ze względu na otrzymywanie różnych mas celulozowych (różnej wydajności, różnej białości itp.) z różnych gatunków drewna oraz przy różnym stopniu wykorzystania wód obiegowych (por. tabelę nr 3).

Tabela nr 3

SKŁAD ŚCIEKÓW Z PRODUKCJI CELULOZY SIARCZANOWEJ [2]

Oznaczenia	Jednostki	Wahania
Barwa Pt	mg/dcm ³	200 do silnie brunatnej
Odczyn	pH	7,7—9,5
Zawiesiny sucha pozostałość	mg/dcm ³	225—1169
Ilość ogólna	mg/dcm ³	355—2764
Części lotne	mg/dcm ³	231—1842
Części stałe	mg/dcm ³	114—922
Utlenialność (O ₂) ścieków niesączonych	mg/dcm ³	152—631
ścieków sączonych	mg/dcm ³	143—511
Chlorki (Cl)	mg/dcm ³	56,8—121,6
Siarczany (SO ₄)	mg/dcm ³	96,6—31,4

2. Wpływ ścieków na odbiorniki

Odprowadzanie nieoczyszczonych lub oczyszczonych w niedostatecznym stopniu ścieków z zakładów celulozowo-papierniczych do odbiorników, powoduje ich bardzo silne zanieczyszczenie, rozprzestrzeniające się na długie odcinki, sięgające nieraz dziesiątki kilometrów. Niekiedy wzdłuż długich odcinków woda unosi bardzo drobne włókna, które powodują zatykanie urządzeń na ujęciach wody oraz przyborów służących do rybołówstwa. W miejscach w których prąd wody słabnie, tworzą się złogi osa-

dów składające się z włókien celulozowych. Powolny rozkład tych włókien powoduje całkowite nieraz zużywanie tlenu rozpuszczonego w wodzie, co jest przyczyną niszczenia biocenozy.

Ługi posiarczynowe działają toksycznie na florę i faunę odbiornika, przede wszystkim, na skutek zawartości wolnego, łatwo ulegającego odczepieniu kwasu siarkowego. Rozkład ługów posiarczynowych przebiega w wodzie odbiornika w dwóch etapach. W pierwszym etapie ulegają działaniu mikroorganizmów węglowodany i kwasy ligninosulfonowe, natomiast sole wapniowe i inne pochodne ligniny rozkładają się w drugim etapie, który nawet przy odpowiednich warunkach natlenienia i rozcieńczenia ścieków, przebiega bardzo wolno. Węglowodany są łatwo rozkładalne przez mikroorganizmy, co powoduje intensywny ich rozwój, szczególnie jednego z gatunków bakterii *Sphaerotilus Natans*. Zoogleidy te (niewłaściwie nazywane „grzybami ściekowymi”*) zawierają około 60% materii organicznej, po obumarciu ulegają gniciu, co powoduje zużycie dalszych dużych ilości tlenu z wody odbiornika. W warunkach bez-tlenowych ze związków ligninosulfonowych może wydzielić się siarkowódór działający toksycznie na florę i faunę wód.

Ścieki posiarczynowe nadają wodzie ciemne zabarwienie, przykry smak i zapach. Przy ewentualnym uzdatnianiu zanieczyszczonej wody natrafia się na duże trudności, gdyż kwasy ligninosulfonowe odgrywają rolę koloidów ochronnych.

Podobnie ścieki z celulozowni siarczanowych odprowadzane do odbiorników, wywołują w nich silne zabarwienie wody i powodują bardzo nieprzyjemny intensywny zapach, ze względu na obecne w nich merkaptany. Zawarte w ściekach kwasy żywiczne powodują zmniejszenie napięcia powierzchniowego, co z kolei pociąga za sobą występowanie obfitej piany; piana ta zmniejsza dopływ tlenu z powietrza do wody. Żywice, merkaptany, siarczki zawarte w ściekach powodują, że ich toksyczne działanie na ryby jest większe aniżeli ścieków posiarczynowych.

3. Obecnie stosowane metody unieszkodliwiania ścieków

3.1. W fabrykach celulozy siarczanowej unieszkodliwianie ścieków przez zagęszczenie i wykorzystywanie ługów powarzelnych do wytwarzania pary oraz przez regenerację chemikaliów służących do roztwarzania drewna jest w zasadzie rozwiązane. Odzysk chemikalii zawartych w ługach powarzelnych powoduje zmniejszenie stężenia ogólnych ścieków zakładu. Czarne ługi powarzelne zagęszcza się od 17÷18% do 55% suchej

*) Jest to niewątpliwie germanizm, gdyż w podręcznikach niemieckich często spotyka się nazwę „Abwasserpilz”.

pozostałości w wyparkach próżniowych wielostopniowych, a następnie zateża się je do 65% w wyparce kaskadowej i spala w „kotle sodowym” przy zastosowaniu palników do paliwa ciekłego. Otrzymywany w „kotle” popiół zawiera głównie węglan sodowy tzw. surowy stop sodowy — ług zielony, z którego w środowisku wodnym przez kaustyfikację wapnem gaszonym otrzymuje się wodorotlenek sodowy. W ten sposób jego odzysk wynosi 95—98%.

3.2. Ścieżki z produkcji celulozy siarczanowej są trudniejsze do unieszkodliwienia a zarazem stwarzają większe zagrożenie dla środowiska naturalnego. Częściowo unieszkodliwia się je poprzez wykorzystanie składników ługów posiarczynowych.

Wykorzystaniem substancji organicznych zawartych w ługu powarzelnym siarczynowym jest przeróbka metodami biologicznymi znajdujących się w nim cukrów na spirytus (alkohol etylowy) i drożdże. Ługi z fabryk, które przerabiają drewno świerkowe zawierają duże ilości heksoz i dlatego są odpowiednim surowcem dla fermentacji alkoholowej (z 1 m³ ługu otrzymuje się 9,2 dm³ spirytusu), ługi z fabryk przerabiających drewno bukowe zawierają pentozy, które są wykorzystywane do produkcji drożdży paszowych *Torula utilis* lub *Oidium lactis* [1].

Ługi powarzelne stanowią również surowiec wyjściowy do fermentacji mlekowej. Na 1 t wyprodukowanej celulozy otrzymuje się około 125 kg kwasu mlekowego o czystości 90% oraz 30 kg kwasu octowego. Bakterie butylowe fermentują zawarte w ługu posiarczynowym heksozy i pentozy oraz kwas octowy do butanolu i innych alkoholi stanowiących rozpuszczalniki. W Szwecji 3,4% całkowitej ilości ługów posiarczynowych wykorzystanych jest jako środki klejące, środki pyłochłonne do ulic, plastyfikatory do garbników, lepiszcze do brykietowni węgla (pak celulozowy), do piasku formierskiego w odlewniach, i wreszcie do uzyskiwania ligninosulfonianu wapniowego metodą Howarda [2]. Ta ostatnia metoda polega na frakcjonowanym stężaniu ługu posiarczynowego wapnem, przy czym jako produkt stężania powstaje siarczek wapnia (wykorzystywany do sporządzania świeżego ługu roztwarzającego) oraz wspomniany już związek ligniny. Z tego związku otrzymuje się handlową domieszkę do cementu portlandzkiego zwiększającą jego plastyczność.

Ług wykorzystywany może być również do otrzymywania waniliny i środków dyspergujących w przemyśle gumowym i ceramicznym, jak również do produkcji środków owadobójczych. Obiecujące są też możliwości wykorzystywania ługu posiarczynowego do produkcji furfurołu oraz jego zastosowanie w budownictwie drogowym. Grupa chemików kanadyjskich opracowała metodę otrzymywania z ługów posiarczynowych kwasu octowego, propionowego i witaminy B₁₂ [6]. Można je unieszkodo-

dliwić przez zagęszczenie do 50÷55% s.m. i spalanie. Wartość opałowa ługów powarzelnych wynosi 3600÷4500 kcal/kg w zależności od przerabianego drewna, sposobu warzenia i zawartości wody w drewnie.

Trudności występujące przy odparowaniu (tworzenie się twardych inkrustacji w wyparkach) można wyeliminować przez przemienność przewodów wg Rosenbloda: przewody w wyparkach wykorzystuje się tu na przemian dla pary i ługu powarzelnego. Na podobnej zasadzie opiera się metoda odparowania firmy Lurgi.

Mokre spalanie, w którym substancje ograniczne ścieków utlenia się tlenem z powietrza w temp. 225 ÷ 374°C i przy ciśnieniu 100 atm z wykorzystaniem ciepła spalania do celów przemysłowych nie zdało egzaminu.

4. Metody oczyszczania ścieków

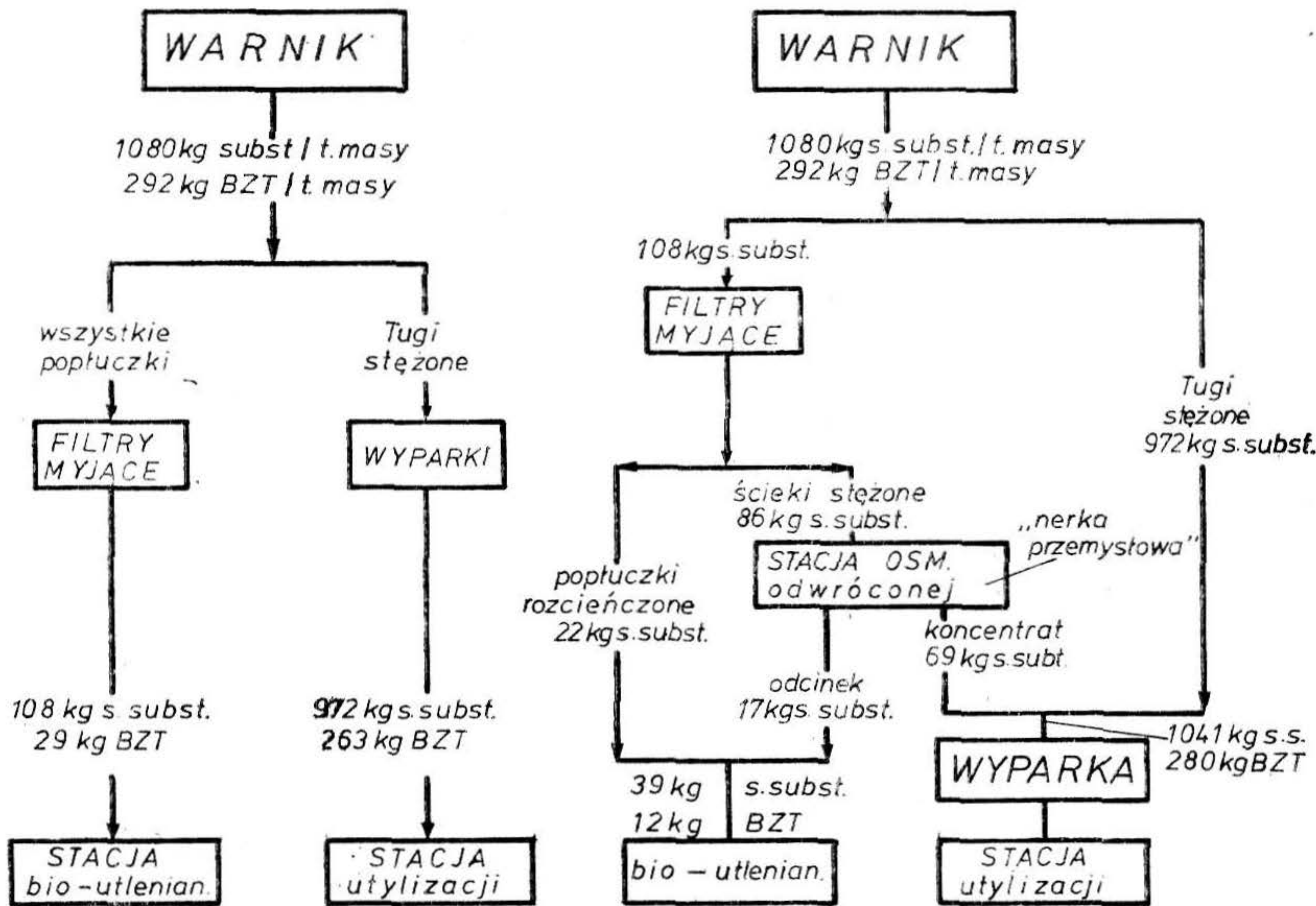
Właściwe oczyszczanie ścieków z fabryk celulozy obejmuje metody mechaniczne, fizykochemiczne i biochemiczne (biologiczne).

4.1. Metody mechaniczne

Metody te polegają na usuwaniu z wód odpływowych włókien celulozy i zawracaniu ich do produkcji. Włókna można oddzielać mechanicznie przez cedzenie lub filtrację, przez sedymentację z ewentualnym dodatkiem flokulantów. Sita i filtry nie zawsze spełniają wymagania stawiane mechanicznemu oczyszczaniu ścieków. Bardzo rozpowszechnione są wylawiacze włókien np. wylawiacze flotacyjne (typ Wolf, Adka, Sawalla) w których powietrze wtłaczane do ścieków, powoduje wypływanie cząstek włóknistych na ich powierzchnię. W celu polepszenia flotacji dodaje się do ścieków środki spieniające i koagulanty jak np. roztwory żywicy i siarczan glinowy. Zawartość włókien w odpływających ściekach obniża się nawet do 10 mg/l. Jako stopień końcowy oczyszczania mechanicznego większość fabryk celulozy stosuje osadniki lub stawy osadowe. Dla uzyskania dobrego efektu oczyszczania, czas sedymentacji musi wynosić co najmniej 2 godz. a dla przyspieszenia tego procesu wskazane jest koagulowanie ścieków z produkcji celulozy siarczanowej siarczanem glinowym i kwasem siarkowym. Sole żelaza do tego celu są nieodpowiednie ponieważ tworzą z garbnikami taniniany żelaza o intensywnym czarnym zabarwieniu.

4.2. Metody fizykochemiczne

Jedną z nowocześniejszych metod, rokującą duże nadzieje jest osmoza odwrócona („nerka przemysłowa”). Badania przeprowadzone w USA



Rys. 1. Układy unieszkodliwiania ścieków posiarczynowych z zastosowaniem lub bez zastosowania procesu osmozy odwróconej

wykazały, że ścieki zawierające związki rozpuszczane w ilości 5000 mg/dm³ można stężyć za pomocą osmozy odwróconej do stężenia 8÷10% substancji rozpuszczonych stosując ciśnienie 42 kg/cm². Otrzymany koncentrat zawiera 90—95% początkowego BZT lub ChZT ścieków, a odzyskana „czysta” woda jest praktycznie bezbarwna, bezwonna, nie powoduje pienienia. W wodzie odzyskanej głównymi składnikami substancji rozpuszczonej są jony sodowe, wapniowe, siarczanowe, węglanowe, octanowe. Zależnie od warunków próby, uzyskiwano szybkości filtracji przez błonę rzędu 0,2÷0,6 m³ wody odzyskanej/m² powierzchni błony w ciągu doby [2]. Rys. 1.

4.3. Metody biochemiczne

4.3.1. Oczyszczanie ścieków siarczanowych

Na podstawie wieloletnich badań w skali półtechnicznej [8] w stacjach doświadczalnych w Kluczach i Krapkowicach, zaprojektowano i wybudowano oczyszczalnię w fabryce celulozy siarczanowej w Ostrołęce. Odbiornikiem ścieków tej fabryki jest rzeka Narew, jedna z nielicznych niezanieczyszczonych rzek Polski, zamknięta w swoim dolnym biegu Zalewem Zegrzyńskim.

W celu właściwego zabezpieczenia rzeki Narwi i Zalewu Zegrzyńskiego przed zanieczyszczeniem przewidziano trójstopniową oczyszczalnię ścieków tzn. stopień mechaniczny, chemiczny i biochemiczny. Oczyszczalnię obliczono na 17.800 m³ ścieków na dobę. W dwa lata po jej uruchomieniu przyjmowała w ciągu doby 9.000÷12.000 m³ ścieków przemysłowych oraz 1.000÷2.000 m³ ścieków komunalnych z sąsiedniej miejskiej

Tabela nr 4

WYNIKI DZIAŁANIA BIOCHEMICZNEJ OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW
Z PRODUKCJI CELULOZY SIARCZANOWEJ [9]

Oznaczenie	Ścieki			
	przed oczyszczeniem		po oczyszczeniu	
	średnie	mediany	średnie	mediany
BZT ₅ mg O ₂ /dcm ³	399	410	38	33
ChZT mg O ₂ /dcm ³	367	340	291	275
Zawiesiny [w dopływie] mg/dcm ³	—	—	29	27
Barwa Pt mg/dcm ³	1900	1600	1200	1100
odczyn pH	9,7	9,7	8,2	8,0
zasadowość p. mwał/dcm ³	3,4	2,9	0,0	0,0
zasadowość m. mwał/dcm ³	10,2	10,2	8,4	8,2

oczyszczalni mechanicznej. Ścieki spływają przez zbiornik wyrównawczy o poj. 14.000 m³, a następnie mieszane są ze ściekami komunalnymi i po zasileniu pożywkami w stosunku BZT₅ : N : P = 100 : 4 : 0,7 kierowane są do komór napowietrzania. Łączna pojemność tych komór wynosi 4.020 m³. Osad czynny jest zawracany z osadników promienistych typu Dorra, Ø 20 m i pojemności 1.600 m³.

Wyniki działania oczyszczalni w ciągu dłuższego okresu w ciepłej porze roku opracowano statystycznie. Zawiera je tabela nr 4. W tabeli nr 5 zebrano parametry procesu osadu czynnego.

Tabela nr 5

**PARAMETRY PROCESU OSADU CZYNNEGO W OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW
Z PRODUKCJI CELULOZY SIARCZANOWEJ [9]**

Parametry	Średnie dane liczbowe
Obciążenie komór napowietrzane g BZT ₅ /m ³ · d	1430
Obciążenie osadu czynnego — g BZT ₅ /g sm · d	0,42
Obciążenie hydrauliczne komór, bez osadu zawracanego m ³ /m ³ · d	3,58
Czas zatrzymania ścieków (bez osadu zawracanego/h	6,8
Wiek osadu d	10,4
Zmniejszenie BZT ₅ ‰	90,5
Zmniejszenie ChZT (metodą uproszczoną) ‰	66,5
Stałe szybkości usuwania BZT	3·10 ⁻⁴
Stałe szybkości usuwania ChZT	8,7·10 ⁻⁵

4.3.2. Oczyszczanie ścieków posiarczynowych

Na podstawie przeprowadzonych badań na doświadczalnej stacji modelowej w Kluczach zaprojektowano oczyszczalnię dla jednego z zakładów celulozy siarczynowej [9]. Oczyszczalnia ta składa się ze zbiorników wyrównawczych z mieszadłami, komór napowietrzania oraz osadników wtórnych. Ścieki dopływające do zbiorników wyrównawczych zawierają wolny chlor oraz podchloryn wapniowy, który rozkłada się bardzo wolno z wydzieleniem wolnego chloru. Pierwszym etapem usuwania chloru ze ścieków, jest przedmuchiwanie ich powietrzem, co powoduje zmniejszenie jego stężenia o ok. 60%. Następnie wolny chlor wiąże się za pomocą kwasu warzelnego (Ca/HSO₃/₂).

Odczyn ścieków wynosi na tym etapie oczyszczania 3÷4. Po zneutralizowaniu ścieków mlekiem wapiennym, dodaje się do nich pożywki w stosunku BZT₅ : N jak 17 : 1 i BZT₅ : P jak 90 : 1. Jako pożywka słu-

ży amoniak techniczny oraz fosforan trójsodowy. Przewidywana skuteczność oczyszczania wyraża się zmniejszeniem BZT₅ ścieków o 80÷90%, ChZT (oznaczonego metodą jodanową) o 20÷60% wobec prawie żadnego obniżenia barwy.

Niekorzystny wpływ na proces osadu czynnego mogą wywoływać siarczyny zawarte w ściekach celulozowych. Zawartość ich wyosi 5÷60 mg S/dm³, przeciętnie 15 mg S/dm³. Badania nad wpływem siarczynu sodowego na warunki tlenowe w komorze napowietrzania oraz na niekorzystne zwiększenie wartości pH ścieków surowych wykazały, że przy stężeniach siarczynu wynoszących 50 i 100 mg S/dm³, uzyskiwano prawidłowe wyniki oczyszczania, przy zawartości natomiast 1000 mg S/dm³, stężenie zanieczyszczeń zmniejszało się bardzo nieznacznie. Znaczne ilości dodawanych ścieków przechodziły do odpływu a kłaczkosy osadu czynnego rozpadały się i ginęły. Szkodliwy wpływ siarczynów można osłabić za pomocą korekty pH do wartości fizjologicznie korzystnych dla organizmów osadu czynnego [12].

5. Modyfikacje technologii procesów produkcyjnych

Opisane powyżej metody otrzymywania celulozy i oczyszczania powstających ścieków są złożone. Niszczenie 50% masy drzewnej, kosztowna regeneracja zużytych chemikalii i oczyszczanie nie nadających się do regeneracji rozcieńczonych ługów powarzelnych i wód z mycia celulozy nie stanowią rozwiązania technicznie idealnego zwłaszcza, że budowa i eksploatacja oczyszczalni ścieków pochłania ogromne kwoty.

Dla przykładu można podać, że koszt budowy oczyszczalni dla fabryki celulozy O., która produkuje 70.000 t/a celulozy, wyniósł 60 mln zł, dla fabryki S. produkującej 300.000 t/a koszt ten wyniósł 350 mln zł. Ogólnie można przyjąć wg profesora Czesława Pustelnika, że inwestycje wodno-ściekowe w fabrykach celulozy wynoszą około 10% całego kosztu inwestycji i tak np. nowobudowana celulozownia K. kosztować będzie 5—7 mld zł, a w tym koszt urządzeń do unieszkodliwiania ścieków 500—700 mln zł.

Widać stąd, że skuteczne oczyszczanie ścieków kosztuje dużo i dlatego trzeba sięgnąć do źródła tych kosztów by móc ich uniknąć lub co najmniej zredukować je do minimum. Źródłem ścieków a więc i kosztów ich unieszkodliwiania jest proces produkcji celulozy i dlatego rozwiązywanie problemu zanieczyszczenia wód i ochrony środowiska trzeba zaczynać od wprowadzania nowych, nowoczesnych metod produkcji. Nowoczesnych to znaczy ekologicznych, „przyjaznych naturze” [13]. Dla niektórych gałęzi przemysłu takie metody już opracowano [14], obecnie zarysowują się podobne możliwości dla przemysłu celulozowego.

Metoda siarczanowa uchodzi obecnie za lepszą od siarczynowej, gdyż wskutek zastosowania „pieca sodowego” i regeneracji lugu sodowego poważnie obniżono ładunek zanieczyszczeń w ściekach a zarazem koszt chemikalii, lecz w ostatnim czasie wzrosło również zainteresowanie zmodyfikowanymi metodami siarczynowymi, polegającymi na stosowaniu do roztwarzania drewna wodorosiarczynu sodowego, magnezowego i amonowego szczególnie z uwagi na coraz większą troskę o ochronę naturalnego środowiska.

Roztwarzanie drewna metodą siarczynową z zasadą magnezową było jedną z najstarszych metod siarczynowych. Już w 1874 r. w Bergwik w Szwecji produkowano masę celulozową z użyciem kwasu warzelnego na zasadzie magnezowej, jednak z powodu wysokich kosztów tlenku magnezu wprowadzono zmianę zasady na wapniową. Obecnie koszta i troska o środowisko stanowią zasadniczy powód przestawienia produkcji w kierunku odwrotnym, a mianowicie z zasady wapniowej na magnezową. Zasada magnezowa stała się w metodzie siarczynowej atrakcyjna przede wszystkim dlatego, że odzyskiwanie chemikaliów umożliwiło wprowadzenie ich zamkniętego obiegu w procesie produkcyjnym. Teoretyczne podstawy tego były znane już od dłuższego czasu, bowiem w roku 1881 Precht dowiódł, że siarczan magnezu w obecności węgla rozpada się na MgO , SO_2 , CO_2 . Jednak ta podstawowa reakcja decydująca o uzyskaniu wyjściowych surowców do produkcji kwasu warzelnego, została wykorzystana na skalę przemysłową dopiero w roku 1947 w Longoriew w Stanach Zjednoczonych, gdzie uruchomiono pierwszą przemysłową instalację.

Po przeprowadzeniu doświadczeń na skalę techniczną wybudowano w krajach skandynawskich, USA i Kanadzie fabryki pracujące tymi metodami. Oprócz istniejących fabryk buduje się nowe [15].

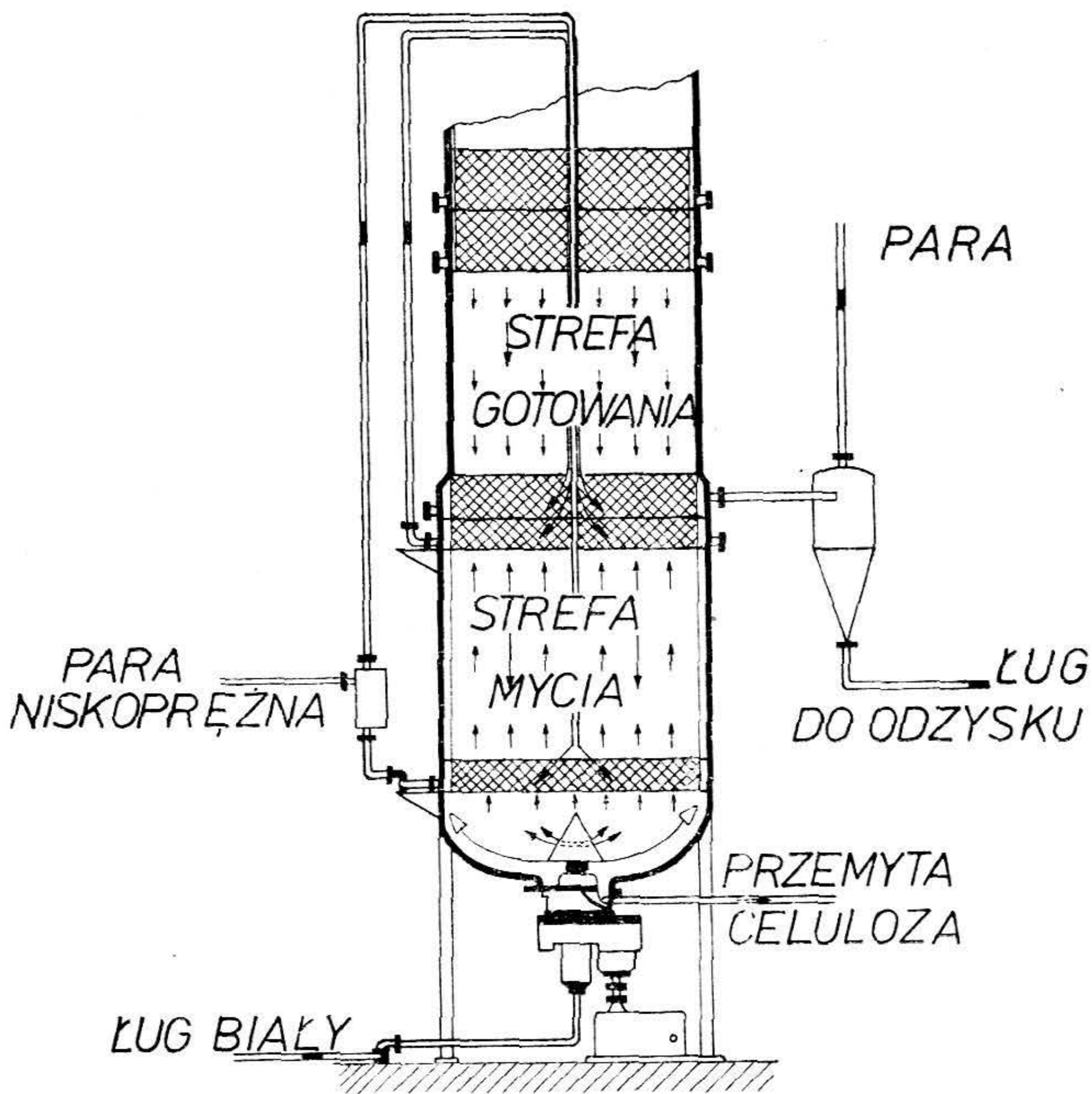
Korzyści płynące z wprowadzenia tych metod, można sformułować następująco:

- zwiększenie produkcji celulozowni siarczynowych,
- podwyższenie wydajności mas celulozowych z drewna,
- umożliwienie przerobu wszystkich rodzajów drewna, zarówno liściastych jak i iglastych,
- zapewnienie większej jednorodności i wyższych wskaźników wytrzymałościowych mas celulozowych,
- zmniejszenie zużycia siarki i obniżenie kosztów surowców dzięki regeneracji chemikaliów,
- wyeliminowanie inkrustacji warników, przewodów i urządzeń ogrzewczych,
- zmniejszenie szkodliwości ścieków kierowanych do zbiorników wodnych,
- zmniejszenie zanieczyszczenia powietrza.

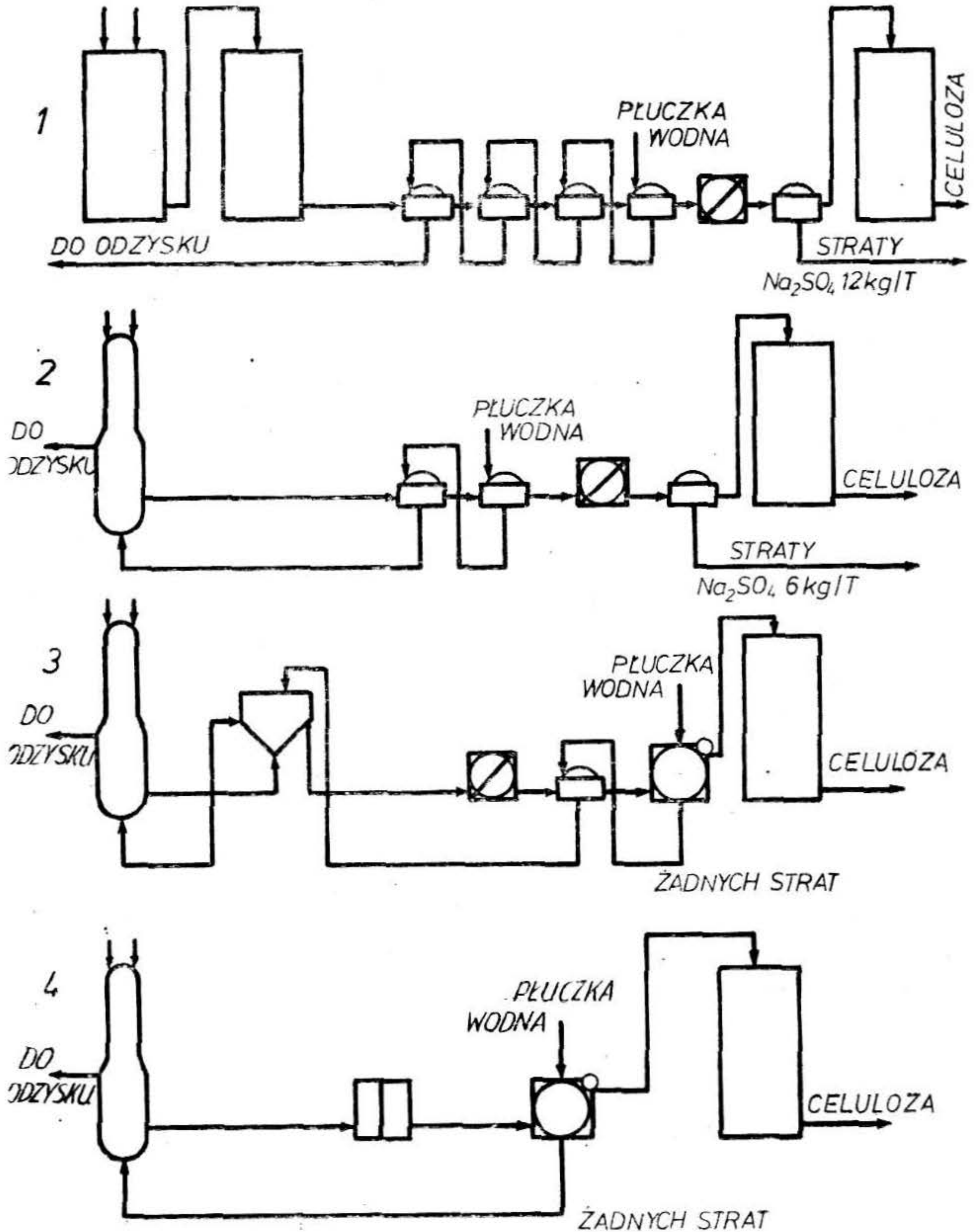
6. Zamknięty obieg wód w zakładzie celulozy siarczynowej niebielonej

Optymalnym rozwiązaniem zarówno dla ochrony środowiska jak i dla zakładu, jest taka zmiana procesu technologicznego, aby możliwe było zamknięcie obiegu wód wewnątrz zakładu.

Na V Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej zorganizowanej w Krakowie w dniu 20—22.IX.1972 na temat postępu w przemyśle celulozowo-papierniczym został wygłoszony przez przedstawiciela szwedzkiej fabryki G. Ranhagena, referat pt. „Czy całkowicie bezściekowa fabryka celulozy to utopia — czy realistyczne podejście do rozwiązania problemu” [16]. Autor podał przykład ciągu technologicznego składającego się z dostępnych obecnie na rynku światowym urządzeń a miano-

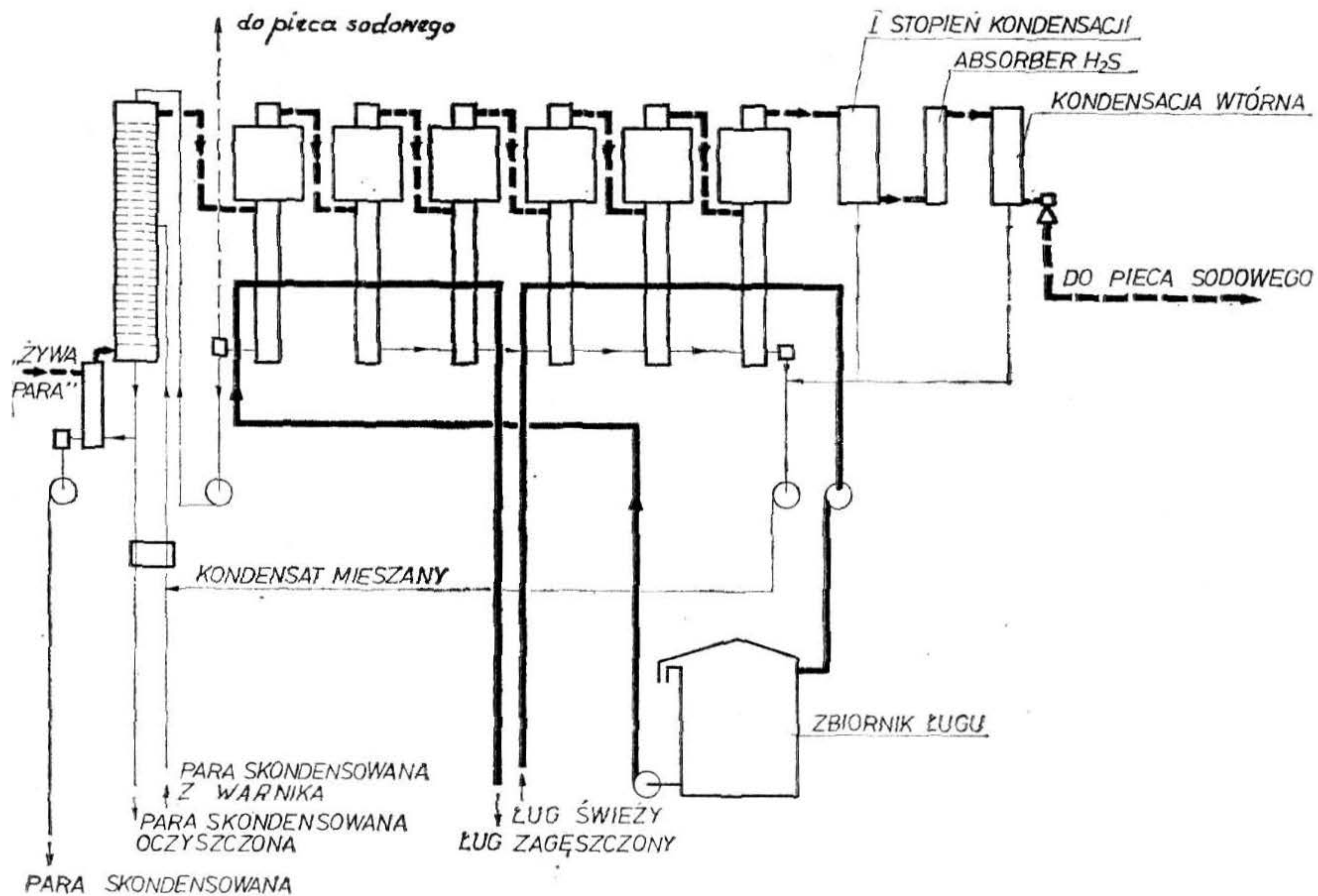


Rys. 2. Płuczka warkowa o działaniu ciągłym



Rys. 3. Schemat trzech systemów sortowania celulozy siarczanowej i celulozy specjalnej (np. NSSC)

- 1) periodyczny proces roztwarzania z IV-stopniową płuczką filtracyjną i otwartym sortowaniem
- 2) ciągły proces roztwarzania z II-stopniową płuczką filtracyjną i otwartym sortowaniem
- 3) ciągły proces roztwarzania z I-stopniowym dyfuzorem, zamkniętym sortowaniem i płuczką prasową
- 4) ciągły proces roztwarzania z rafinatorem i płuczką prasową dla celulozy specjalnej (np. NSSC)



Rys. 4. Oczyszczanie zanieczyszczonych par i kondensatów

wicie: warnika o ruchu ciągłym typu „Kamyr”, wyposażonego w dolnej części w komorę mycia (rys. 2), płuczki warzelniczej, płuczki radialnej, systemu końcowego sortowania, płuczki filtrowej i płuczki prasowej.

Przy zastosowaniu tego systemu warzenie i mycie zmniejsza się do minimum ilość ługu czarnego przechodzącego do ścieków. Dobry efekt mycia uzyskuje się dzięki zastosowaniu płuczki warnikowej, w której wysoki ciężar słupa zrębków powoduje wyciskanie ługu czarnego z włókien. W układach z obiegiem zamkniętym wód, sortowanie stosuje się jako dalszy etap procesu mycia i dlatego celowe jest zawracanie wód w obiegu sortowania co wyjaśnia załączony rys. nr 3.

W omawianej metodzie ług czarny jest unieszkodliwiany, przez zagęszczenie i spalanie w piecu sodowym wg sposobu ogólnie przyjętego w fabrykach celulozy siarczanowej. Nowością tej metody jest sposób wydzielania z ługu czarnego H_2S , merkaptanów i odzysk metanolu, terpenów itd., które to związki stanowią główną część ładunku BZT_5 . Wg patentu Resonbloda opary z kolumny destylacyjnej zostają skierowane do ogrzewania I stopnia wyparki wielodziałowej i tam zostają skroplone w wyniku czego, odzyskuje się 98% metanolu (rys. nr 4).

Na każdą tonę celulozy odprowadza się $3,7 m^3$ wody, 2 kg BZT_5 i 75 g S, tzn., że ładunek BZT_5 został obniżony blisko o 70%, a zawartość związków siarki o 85%. Przy zastosowaniu opisanego wyżej systemu, w normalnych warunkach produkcji nie powinno być żadnych odpływów ścieków do odbiornika. W przypadku awarii — ścieki odprowadza się do zapasowych zbiorników awaryjnych, które nie mają żadnego połączenia z odbiornikiem — rzeką. Ścieki te zostają przepompowane do takiego punktu cyklu produkcyjnego, w którym mogą być najwłaściwiej wykorzystane. Dla podniesienia efektów ekonomicznych produkcji bezściekowej celowym jest, połączenie w jednym układzie dwóch fabryk np. produkcji celulozy siarczanowej i produkcji ścieru drzewnego. Woda zawracana z produkcji ścieru drzewnego jest używana jako woda płuczna w drugiej płuczce radialnej celulozy siarczanowej. Odzysk jest ilościowy i odpowiada $7 m^3$ wody i 7 kg BZT_5 na tonę ścieru drzewnego.

7. Podsumowanie

Jak z powyższych wywodów wynika, można otrzymać celulozę siarczanową metodą bezściekową; mając na uwadze ochronę środowiska — jest to rozwiązanie optymalne.

Metoda siarczynowa otrzymywania celulozy przy użyciu zasady wapniowej coraz częściej jest modyfikowana przez stosowanie innych zasad (amonowa, magnezowa, sodowa). Podyktowane jest to między innymi,

troską o ochronę środowiska, gdyż użycie tzw. zasad rozpuszczalnych, pozwala na pełny odzysk chemikalii, a co za tym idzie, zmniejsza się stężenie odprowadzonych ścieków a tym samym, ich ujemny wpływ na odbiornik. W przyszłości być może stosować się będzie jeszcze inne, metody bezściekowe roztwarzania drewna np. za pomocą enzymów.

SPIS LITERATURY

- [1]. Grabowski J., Niwiński T. — *Produkcja celulozy z drewna*, 1957.
- [2]. Koziorowski B. — *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*, 1975.
- [3]. Meinck F., Stoff H., Kohlschütter H. — *Ścieki przemysłowe*, 1975.
- [4]. Niepienin N. N. — *Proizvodstvo celulozy*, Moskwa 1950.
- [5]. Leszczyński C., Skwara Z. — *Wielkości wskaźników zanieczyszczeń niektórych ścieków pocelulozowych*, *Przegl. Pap.* 27, 251 (1971).
- [6]. Anons *Przegl. Pap.* 26, 400 (1970).
- [7]. Leszczyński C., Zieliński J. — *Osmoza odwrócona w zastosowaniu do oczyszczania ścieków z przemysłu celulozowo-papierniczego*, *Przegl. Pap.* 26, 385 (1970).
- [8]. Gańczarczyk J., Duda K. — *Statystyczna ocena działania biologicznej oczyszczalni ścieków celulozowni siarczanowej w Ostrołęce*, *Przegl. Pap.* 25, 20 (1969).
- [9]. Kułakowski A., Zieliński J. — *Metoda osadu czynnego z regeneracją w zastosowaniu do oczyszczania ścieków pocelulozowych*, *Przegl. Pap.* 25, 330 (1969).
- [10]. Gańczarczyk J. — *Stacja doświadczalna dla biologicznego oczyszczania ścieków z produkcji celulozy*, *Przegl. Pap.* 16, 206 (1960).
- [11]. Leszczyński C. — *Praktyka usuwania barwy ścieków posiarczynowych*, *Przegl. Pap.* 28, 88 (1972).
- [12]. Lelonkiewicz K. — *Wpływ siarczku i siarczynu sodowego na oczyszczanie ścieków celulozowych metodą osadu czynnego*, *Przegl. Pap.* 16, 272 (1960).
- [13]. Kołaczkowski S. T. — *Zadania inżynierii środowiska*, Zeszyt WSInż. nr 51, Zielona Góra 1978.
- [14]. Kołaczkowski S. T. — *Techniczne podstawy ekonomicznej ochrony wód przed zanieczyszczeniem*, *Biuletyn ZG LOP* 1967.
- [15]. Błasińska J. — *Porównanie jednostopniowych metod roztwarzania siarczynowego z użyciem zasady magnezowej*, *Przegl. Pap.* 27, 291 (1971).
- [16]. Ranhagen G. — *Eine Zellstoff und Papierfabrik mit vollständig geschlossenem Kreislauf eine Utopie oder eine realistische Möglichkeit*. *Zellstoff und Papier* 6, (1972).