



INSTYTUT BIOPOLIMERÓW I WŁÓKIEN CHEMICZNYCH

INSTITUTE OF BIOPOLYMERS AND CHEMICAL FIBRES



ul. Skłodowskiej-Curie 19/27, 90-570 Łódź, e-mail: ibwch@ibwch.lodz.pl, <http://www.ibwch.lodz.pl>,
tel sekret. +42 6376744, fax sekret. +42 6376214 tel centr. +42 6376510, fax centr. +42 6376501

Laboratorium Ochrony Środowiska

tel. 042 6380351, e-mail: michniewicz@ibwch.lodz.pl, nls@ibwch.lodz.pl

Umowa/Zlecenie Nr:

3/BAT/2010 z dnia 02.02.2010r.

Zlecniodawca:

Ministerstwo Środowiska
ul. Wawelska 52/54
00-922 Warszawa

Kierownik tematu:

dr inż. Małgorzata Michniewicz

SPRAWOZDANIE

z pracy: „Analiza stanu techniki w zakresie
Najlepszych Dostępnych Technik dla branży celulozowo-papierniczej”

Etap: I/2010

**Technika autokaustyzacji węgla sodu do wodorotlenku sodu
za pomocą metaboranu sodu**



Narodowy Fundusz
Ochrony Środowiska
i Gospodarki Wodnej

**Sfinansowano ze środków Narodowego Funduszu Ochrony
Środowiska i Gospodarki Wodnej, pochodzących z opłat
rejestracyjnych, na zlecenie Ministra Środowiska**



MINISTERSTWO
ŚRODOWISKA

dr inż. Danuta Ciechańska
Dyrektor

Autorzy pracy:

dr inż. Małgorzata Michniewicz

mgr inż. Michał Janiga

Spis treści

	Strona
1. Wprowadzenie	2
2. Podstawy teoretyczne procesu autokaustyzacji.	3
3. Informacje na temat wdrożenia techniki, wyniki prób w skali przemysłowej	6
4. Wpływ na środowisko	8
5. Korzyści z wdrożenia techniki autokaustyzacji ługu	8
6. Wniosek końcowy	9
7. Wykorzystane źródła informacji	9

Praca pt.: *Analiza stanu techniki w zakresie Najlepszych Dostępnych Techniek dla branży celulozowo-papierniczej*, realizowana na zlecenie Skarbu Państwa – Ministra Środowiska, stosownie do umowy nr 3/BAT/2010, jest kontynuacją pracy na ten sam temat wykonywanej w latach 2006, 2007, 2008 i 2009 w związku z obowiązkiem krajów członkowskich UE systematycznego śledzenia kierunków rozwoju technik i technologii w poszczególnych sektorach przemysłu. Obowiązek taki wynika z §16 dyrektywy Rady 96/61/WE o zintegrowanym zapobieganiu i ograniczaniu zanieczyszczeń (IPPC).

1. Wprowadzenie

Istotną zaletą metody siarczanowej wytwarzania chemicznej masy celulozowej jest możliwość praktycznie całkowitej regeneracji chemikaliów warzelnych do następnego cyklu roztwarzania a także odzysku energii zawartej w rozpuszczonych, nie celulozowych składnikach surowca drzewnego Ług powarzelny, odprowadzany z instalacji mycia niebielonej masy celulozowej, zawiera rozpuszczone substancje organiczne i mineralne w przybliżonej proporcji wagowej 1:1. Ze względu na swój skład posiada dość znaczną wartość opałową, która jest wykorzystywana do produkcji energii cieplnej w kotle sodowym. Składniki mineralne ługu to przereagowane chemikalia warzelne – głównie sole sodowe. Ponadto ług powarzelny zawiera znaczne ilości sodu, związanego organicznie, w postaci alkaliligniny. Składniki mineralne ługu powarzelnego (czarnego) po odpowiedniej obróbce, przebiegającej w kilku etapach, nadają się do produkcji ługu warzelnego o składzie odpowiednim dla procesu roztwarzania drewna metodą siarczanową.

W konwencjonalnej technologii regeneracji siarczanowych chemikaliów warzelnych obróbka ta polega na kolejnym przebiegu następujących procesów:

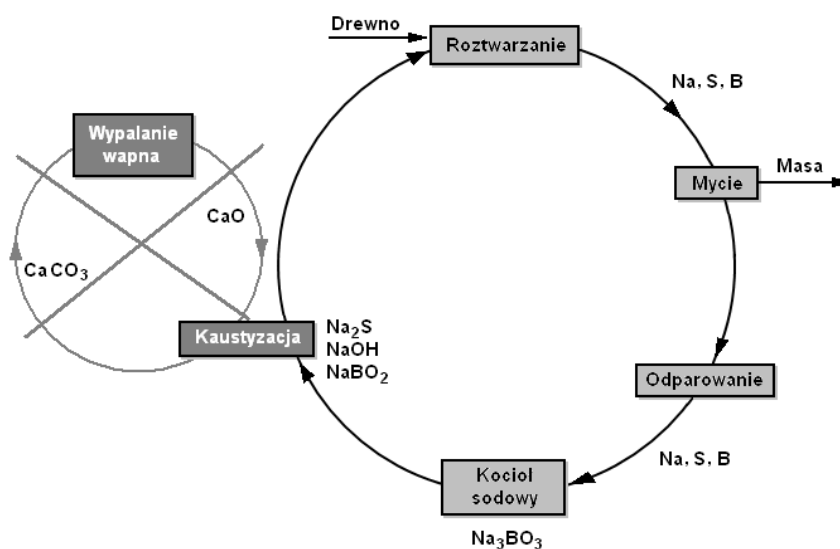
1. Zagęszczanie ługu do zawartości suchej substancji 65-80%
2. Spalanie zagęszczonego ługu w kotle sodowym (regeneracyjnym),
3. Rozpuszczanie pozostałych składników mineralnych (stopu sodowego) w rozcieńczonym roztworze alkaliów (tzw. ługu białym słabym); otrzymuje się tzw. ług zielony, którego głównym składnikiem jest węglan sodu,
4. Kaustyzacja ługu zielonego (węglanu sodu) do wodorotlenku sodu za pomocą wapna palonego.
W wyniku reakcji kaustyzacji powstaje wodorotlenek sodu spełniający wiodącą rolę w procesie roztwarzania drewna oraz osad węglanu wapnia. Po sklarowaniu i rozdzieleniu roztworu i osadu otrzymuje się tzw. ług biały czyli ług warzelny oraz osad składający się głównie z węglanu wapnia, tzw. szlam pokaustyzacyjny.
5. Usuwanie alkaliów ze szlamu pokaustyzacyjnego za pomocą mycia w zbiorniko-klarownikach sedymentacyjnych.
Szlam pokaustyzacyjny z dna zbiorniko–klarowników ługu białego kierowany jest do dwóch zbiorniko–klarowników mycia szlamu pokaustyzacyjnego. W urządzeniach tych następuje wypieranie alkaliów zawartych w szlamie za pomocą gorącej wody w wyniku czego powstaje ług biały słaby, który kierowany jest do rozpuszczalnika stopu (Etap 3 obróbki ługów). Pozbawiony głównej części alkaliów szlam z dna zbiorniko–klarowników odprowadzany jest do zbiorników magazynowych, a następnie kierowany do filtrów próżniowych, gdzie poddawany jest operacji mycia i zagęszczania do stężenia około 75% suchej substancji.
6. Wypalanie szlamu w piecu obrotowym w celu odzyskania wapna palonego do procesu kaustyzacji ługu.
Szlam opuszczający filtry kierowany jest do pieca obrotowego, w którym poddany jest procesowi wypalania w temperaturze 1050-1100°C. W wyniku tego procesu ponownie powstaje wapno palone niezbędne do produkcji ługu białego. Piec obrotowy opalany jest olejem opałowym lub gazem.

Procesy kaustyzacji, mycia szlamu pokaustyzacyjnego oraz wypalania szlamu w piecu obrotowym są źródłem emisji zanieczyszczeń do środowiska. Gazy spalinowe z pieca obrotowego zawierają dość znaczne ilości pyłów oraz pewne ilości siarkowodoru, merkaptanu metylu, dwutlenku siarki, tlenków azotu i węgla. Operacje między-procesowe z ługami są źródłem przelewów i przecieków mediów do kanalizacji ściekowej a także zbiornikoklarowniki ługów są źródłami emisji niezorganizowanej siarkowodoru i merkaptanu metylu. W procesach tych powstają znaczne ilości odpadów stałych: odrzuty z gaśnika wapna, szlam z ługu zielonego, odpadowy szlam pokaustyzacyjny. Ponadto przebieg tych procesów wymaga zużycia energii na pracę pomp i silników a w szczególności na wytworzenie wysokiej temperatury kalcynacji wapna w piecu obrotowym.

Nowoczesna technika autokaustyzacji węglanu sodu do wodorotlenku eliminuje lub ogranicza przedstawione wyżej trzy końcowe etapy technologii regeneracji chemikaliów w metodzie siarczanowej. Pełna autokaustyzacja nie została na razie wdrożona na skalę przemysłową i wyrażane są wątpliwości czy jest to możliwe przy wykorzystaniu standardowej instalacji kotła regeneracyjnego, w szczególności bez wyraźnego wzrostu zawartości substancji mineralnych w obiegu ługowym celulozowni. Natomiast zastosowanie częściowej autokaustyzacji jest w pełni możliwe i zostało wdrożone w pewnej liczbie celulozowni na świecie. Technika ta daje bardzo wymierne korzyści środowiskowe, pozwala na zmniejszenie kosztów produkcji ługu warzelnego a także możliwe jest jej wdrożenie w instalacjach konwencjonalnych bez ponoszenia dużych kosztów inwestycyjnych.

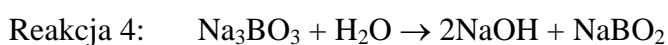
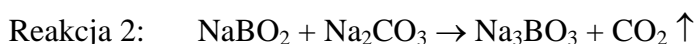
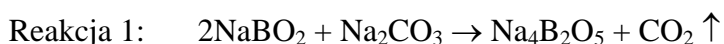
2. Podstawy teoretyczne procesu autokaustyzacji

Zastosowanie boranów sodu do bezpośredniej kaustyzacji stopu sodowego było po raz pierwszy sugerowane przez Jansona już w roku 1977 [1-4]. Koncepcję tą rozwinął Tran i współpracownicy pod koniec lat 1990 [1, 5-7]. Technika jest bardzo atrakcyjna gdyż pozwala wytwarzać wodorotlenek sodu bezpośrednio w ługu zielonym, eliminując lub ograniczając potrzebę eksploatacji gaśników wapna, kaustyzatorów, odstojników i filtrów szlamu oraz pieca do wypalania wapna. Schemat ideowy procesu siarczanowego z regeneracją chemikaliów, wykorzystującą proces autokaustyzacji przedstawiono na rysunku 1 [8].



Rys 1. Schematyczne przedstawienie obiegu chemikaliów w procesie siarczanowym przy pełnej autokaustykacji boranowej

Zasada procesu autokaustykacji polega na wypieraniu dwutlenku węgla z węglanu sodu przez anion boranowy i może być opisana za pomocą reakcji pomiędzy metaboranem sodu (NaBO_2) i węglanem sodu (Na_2CO_3), zachodzących w kotle sodowym i rozpuszczalniku stopu. W pierwszym etapie związki te, zawarte w stopie sodowym, reagują z utworzeniem boranu disodowego: $2\text{Na}_2\text{O} \times \text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$) i/lub boranu trisodowego $3\text{Na}_2\text{O} \times \text{B}_2\text{O}_3$ (Na_3BO_3) i uwolnieniem dwutlenku węgla – reakcje 1 i 2. Powstałe borany reagują z wodą w rozpuszczalniku stopu, w wyniku czego powstaje wodorotlenek sodowy (NaOH) oraz odtwarza się metaboran sodu – reakcje 3 i 4.



Janson uważał, że proces autokaustykacji przebiega wg mechanizmu zilustrowanego reakcjami 1 i 3, to znaczy do otrzymania 1 mola NaOH potrzebny jest 1 mol NaBO_2 [1-4]. W dodatku sądził, że niezbędna jest wysoka zawartość boranu w ługu. Stężenie boranu określał za pomocą stosunku molowego Na/B i uważał, że przy stosunku molowym $\text{Na/B} = 1,5$ przebieg reakcji 1 jest poważnie utrudniony, a przy $\text{Na/B}=3$ proces autokaustykacji nie zachodzi [3]. Tak wysokie zapotrzebowanie na boran, zwiększałoby w wysokim stopniu obciążenie kotła sodowego substancją mineralną a także praktycznie eliminowało możliwość częściowej autokaustykacji.

Badania i próby przemysłowe zastosowania autokaustykacji przy niższym od 3 stosunku Na/B wykazały [1-3,], że wysokie stężenie boranów w ługu czarnym obniża wartość opałową ługu czarnego oraz zwiększa jego lepkość, co pogarsza warunki manipulowania ługiem czarnym

oraz wpływa niekorzystnie na przebieg procesu w kotle sodowym. Stwierdzono również, że wysoka zawartość boranu w ługu warzelnym może w niewielkim stopniu obniżać szybkość delignifikacji przy roztwarzaniu sosny [3]. Próby w skali fabrycznej procesu autokaustyzacji wg mechanizmu Jansona (reakcje 1 i 2), przeprowadzone w 1982 r w celulozowni Stora Enso Kotka w Finlandii zakończyły się niepowodzeniem i zrezygnowano wówczas ze stosowania tej techniki.

Temat autokaustyzacji powrócił w latach 90-tych wraz z badaniami Trana i współpracowników oraz Camerona, Bujanovic i Yusufa. Istotnym bodźcem było odkrycie, że do przebiegu reakcji nie jest konieczna tak wysoka zawartość boru jak sugerował Janson [3]. Badania w skali laboratoryjnej, prowadzone przez Trana i współpracowników [1, 5, 6] wykazały, że w wysokich temperaturach jakie panują w palenisku kotła sodowego i w atmosferze powietrza, borany (NaBO_2 i $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) reagują szybko ze stopionym węglanem sodu przy dowolnym stosunku Na:B. Kinetyka reakcji zależy w znacznym stopniu od rozmiaru próbki, temperatury oraz stężenia CO_2 w fazie gazowej. Gdy stosunek Na/B w ługu czarnym jest wyższy od 3, proces autokaustyzacji może być opisany reakcjami 2 i 4. Głównym produktem reakcji jest wówczas boran trisodowy Na_3BO_3 . Tworzenie się Na_3BO_3 (a nie $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$) oznacza, że do wytworzenia 1 mola NaOH potrzeba tylko 0,5 mola NaBO_2 a nie jak wcześniej sądzono - 1 mol NaBO_2 . To 50%-owe obniżenie zapotrzebowania na boran w sposób zasadniczy redukuje niedogodności związane z zastosowaniem tej techniki a tym samym zmienia sytuację w zakresie możliwości i korzyści związanych z jej wdrożeniem.

Badania efektywności reakcji autokaustyzacji prowadzono z wykorzystaniem specjalnego reaktora przepływowego, w którym spalano cząstki wysuszonego ługu czarnego z dodatkiem różnych ilości metaboranu sodu [6]. Następnie analizowano skład otrzymanego popiołu. Wyniki wskazują, że tworzenie się Na_3BO_3 jest w decydującym stopniu zależne od temperatury i zawartości boranu w spalonym ługu czarnym. Już przy zawartości boranu, odpowiadającej stosunkowi B/Na od 0,04 wzwyż ($\text{Na/B} = 25$) reakcje przebiegają do końca w ciągu zaledwie kilku sekund. Przy danej zawartości boranu skuteczność procesu autokaustyzacji wzrasta ze wzrostem temperatury i rozmiaru cząstek ługu czarnego. Dodatek siarczanu sodu w niewielkim stopniu obniża efektywność procesu.

Cameron i Yusuf [7] przeprowadzili badania przebiegu reakcji dekarbonizacji węglanu sodu za pomocą metaboranu sodu w warunkach laboratoryjnych, z wykorzystaniem pieca elektrycznego. Monitorowano ilość uwalnianego dwutlenku węgla. Stwierdzono, że reakcja dekarbonizacji zaczyna się w fazie stałej przy temperaturach od 600°C do 850°C i przebiega wg mechanizmu Jansona tzn. dwa mole metaboranu są potrzebne do uwolnienia 1 mola CO_2 . Po przekroczeniu temperatury topnienia soli reakcja przebiega bardzo szybko i zmienia się jej mechanizm – jeden mol metaboranu reaguje z jednym molem węglanu sodu i uwalnia się jeden mol CO_2 (reakcja 2).

W świetle przeprowadzonych badań a także praktycznych doświadczeń wynikających z wdrożenia techniki autokaustyzacji w skali przemysłowej można ocenić, że częściowa autokaustyzacja boranowa jest obecnie technicznie możliwa i ekonomicznie korzystna, w szczególności w celulozowniach siarczanowych, w których „wąskim gardłem” jest oddział kaustyzacji i wypalania wapna [1-4, 8-10].

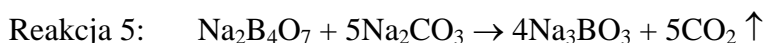
3. Informacje na temat wdrożenia techniki, wyniki prób w skali przemysłowej

W poniższej tabeli 1 przedstawiono chronologiczne podsumowanie postępu w zakresie opracowania i wdrożenia technologii autokaustyzacji boranowej [8].

Tabela 1. Rozwój technologii częściowej autokaustyzacji boranowej

1979 - 1998	1998 - 2000	2000 - 2002	2002 - 2005
Etap badawczy	Badania zaawansowane i testowanie koncepcji	Dopracowanie technologii	Komercjalizacja
<ul style="list-style-type: none"> ➤ 1 próba w skali przemysłowej w Europie ➤ Badania laboratoryjne ➤ Propozycja nowego mechanizmu reakcji 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Sześć prób wdrożenia w Ameryce Północnej ➤ Potwierdzenie chemizmu procesu ➤ Rozwój metod analitycznych kontroli procesu 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Pięć prób wdrożenia w Ameryce Półn. ➤ Wydanie instrukcji operacyjnych ➤ Rozwój kryteriów kontroli procesu 	<p>Osiem wdrożeń w skali światowej:</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Ameryka Półn.: 2, w tym 1 – sukces i 1 – niepowodzenie ➤ Europa: 3, w tym 1 – sukces, 2 – w trakcie ➤ Ameryka Połudn.: 1 – w trakcie realizacji ➤ Azja/Pacyfik: 1- sukces, 1 - planowany

Z powyższej tabeli 1 wynika, że w latach 2000-2005 przeprowadzono wiele prób wdrożenia techniki częściowej autokaustyzacji boranowej do praktyki przemysłowej. Na ogół boran jest wprowadzany do obiegu chemikaliów celulozowni przez dodanie 5-cio wodnego tetraboranu sodu ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 5\text{H}_2\text{O}$) do zbiornika ługu czarnego cienkiego przed wyparką i/lub do zbiornika ługu zielonego [1, 2, 11, 12]. W analogicznych miejscach występuje uzupełnianie strat boru, które oszacowano na poziomie 2,5% wag. w stosunku do ilości znajdującej się w obiegu ługowym. Dodany tetraboran reaguje z węglanem sodowym zgodnie z reakcją 5:



W środowisku wodnym boran trisodowy hydrolizuje do postaci metaboranu, zgodnie z reakcją 4 powyżej: $\text{Na}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{NaBO}_2$. W ten sposób w obiegu ługowym celulozowni bor występuje głównie w postaci metaboranu sodu. W próbach fabrycznych stosowano różne ilościowo dodatki boranu, w wyniku czego stosunek molowy Na/B wahał się w granicach od ok. 12 do ok. 25.

Poniżej w tabeli 2 przedstawiono przykłady wdrożenia techniki częściowej autokaustyzacji w celulozowniach siarczanowych na świecie.

Tabela 2. Przykłady wdrożenia techniki częściowej autokaustykacji

Miejsce wdrożenia	Stosunek molowy Na/B	Poziom autokaustykacji %	Inne dane	Źródło informacji
Cariboo Pulp & Paper Company, Kanada	12-20	20-30	Obniżenie unosu pyłów z kotła	[1]
Stora Enso Norrsundet, Szwecja	b.d.	9-11	Wzrost wydajności masy o ok.1,7% Spadek zużycia wapna o 7%	[2] [12]
Georgia Pacific Corp. Cames, USA	b.d.	b.d.	Straty boru=2,5%	[11]
Sześć celulozowni w Ameryce Północnej	5-25	10-20	Wzrost wydajności produkcji łągu warzelnego 10-25%	[9]

Przebieg i uzyskane wyniki wdrożeń wskazują [1,2, 9-12], że dodatek boranu do chemikaliów warzelnych w obiegu celulozowni siarczanowej jest skuteczny w procesie bezpośredniego odtworzenia wodorotlenku sodu oraz poprawia operacje w piecu wapiennym i kaustykacji poprzez zmniejszenie obciążenia tych instalacji. Nie zaobserwowano żadnych negatywnych oddziaływań na jakość masy czy skład ścieków z celulozowni. Wprost przeciwnie stwierdzono pewien niewielki wzrost wydajności masy [2]. Kotły sodowe nie wykazywały żadnych trudności ze spalaniem łągu czarnego zawierającego boran. Inspekcje urządzeń nie dostarczyły żadnych dowodów na wzrost korozji czy uszkodzenia w kotle regeneracyjnym, wyparce, warnikach i innym wyposażeniu. Zaobserwowano natomiast mniejsze ilości pyłów zatrzymywanych w elektrofiltrze kotła sodowego [1] co prawdopodobnie oznacza, że obecność boranu w łągu powoduje obniżenie unosu pyłów.

Ważną informacją, uzyskaną w wyniku wdrożenia technologii częściowej autokaustykacji, była możliwość uzyskania wzrostu wydajności masy celulozowej. Przeprowadzono badania [3,4,8], których celem było określenie wpływu obecności metaboranu sodu w łągu warzelnym na wydajność masy i własności włókien. Badania te wykazały, że przy poziomie autokaustykacji wynoszącym 35%, wpływ ten jest następujący:

- wydajność masy wzrastała o 1,8%,
- zaobserwowano zmniejszenie ilości odrzutów o ok. 0,6%,
- szybkość delignifikacji nie ulegała zmianie (borany reagują z ligniną),
- wzrastała selektywność usuwania lignin.

Wyższa selektywność roztwarzania jest prawdopodobnie spowodowana faktem, że borany chronią holocelulozę podczas roztwarzania. Skutkiem tego, przy tym samym poziomie usunięcia ligniny masy kraft-boranowe zawierały więcej holocelulozy.

Technika autokaustykacji jest również włączona do nowej, kompleksowej technologii wytwarzania masy celulozowej metodą roztwarzania beziarkowego NovaCell, stanowiącej ekologiczną alternatywę dla technologii siarczanowej (kraft) [13]. Technologia NovaCell znajduje się na etapie dopracowania oraz przygotowania do komercjalizacji.

4. Wpływ na środowisko

Środowisko wodne

Borany są minerałami naturalnie występującymi w przyrodzie. Są ważnymi mikroelementami w uprawie roślin, niezbędnymi do prawidłowego rozwoju organizmów wodnych a także dla ludzi. Borany są obecne w glebie (10-20 ppm), w skałach (5-100 ppm) i w wodach śródlądowych (na ogół stosunkowo niskie stężenia < 1 ppm). Wody morskie zawierają więcej boranów niż śródlądowe (na ogół rzędu 5 ppm). W Szwecji dopuszczalne stężenie boru w ściekach odprowadzanych do odbiornika wynosi 10 ppm.

W trakcie prób wdrożeniowych techniki autokaustykacji nie stwierdzono żadnego wpływu ścieków na pracę biologicznej oczyszczalni a stężenie boru w odprowadzanych ściekach było niższe od 4 ppm [2]. Borany nie wykazują właściwości bioakumulacyjnych w organizmach wodnych. Należy ocenić, że technika nie będzie oddziaływać na środowisko wodne.

Powietrze atmosferyczne

Technika pełnej autokaustykacji dałaby istotne ograniczenie emisji zanieczyszczeń do atmosfery poprzez eliminację pieca wapiennego, który jest drugim co do wielkości źródłem emisji w celulozowni siarczanowej. Częściowa autokaustykacja również wpływa pozytywnie gdyż pozwala na zmniejszenie obciążenia pieca wapiennego a tym samym ograniczenie emisji z tego źródła.

Odpady stałe

Technika pełnej autokaustykacji dałaby istotne ograniczenie ilości stałych odpadów technologicznych, pochodzących z procesów tradycyjnej kaustykacji: odpady z gaśnika wapna, odpady szlamu pokaustykacyjnego. Częściowa autokaustykacja również pozwala na zmniejszenie ilości tych odpadów.

5. Korzyści z wdrożenia techniki autokaustykacji lugu

Technika autokaustykacji boranowej została zaliczona do technologii przełomowych (breakthrough technology) dla przemysłu celulozowo-papierniczego przez Forest, Wood and Paper Industry's Agenda 2020 Program. W ramach tego programu działa sześć platform, z których jedna „Breakthrough Manufacturing Technologies” zajmuje się opracowaniem i wdrożeniem nowych technologii w sektorze leśno-drzewnym. Założonym celem jest osiągnięcie, w perspektywie roku 2020, 35% redukcji kosztów wytwarzania poprzez zwiększenie funkcjonalności i wykorzystania włókien, zmniejszenie zużycia energii oraz zmniejszenie zużycia włókien i innych materiałów [8].

Podczas sesji poświęconej technologiom wytwarzania mas włóknistych [8] dokonano przeglądu proponowanych technologii i wskazano na technologię autokaustykacji boranowej, jako mającą największy potencjał w zakresie realizacji celów Agendy 2020 poprzez:

- poprawę wydajności masy celulozowej z drewna,
- obniżenie zużycia paliw kopalnych,
- uproszczenie procesu siarczanowego wytwarzania masy celulozowej,

- obniżenie kosztów inwestycyjnych budowy nowej celulozowni (koszty instalacji kaustyzacji i pieca wapiennego są szacowane na 50 milionów USD).

Częściowa autokaustyzacja boranowa również dostarcza wymierne korzyści [10]:

- ogranicza lub likwiduje „wąskie gardła” w układzie regeneracji chemikaliów istniejącej celulozowni,
- ogranicza zapotrzebowanie na wapno palone a tym samym obciążenie pieca wapiennego, zużycie paliwa w piecu i emisję zanieczyszczeń do atmosfery,
- pozwala na zwiększenie produkcji ługu warzelnego (bez kosztów inwestycyjnych) i wzrost produkcji masy o ile istnieje rezerwa w układzie masowym (warki – mycie) i kotle regeneracyjnym,
- w przypadku modernizacji / rozbudowy istniejącej celulozowni pozwala na obniżenie kosztów inwestycyjnych.

Kochesfahani i współpracownicy [10], w oparciu o bilanse masy i energii, dokonali analizy i oceny korzyści ekonomicznych wdrożenia techniki częściowej autokaustyzacji w istniejącej celulozowni. Wyniki analizy wskazują, że wdrożenie jest szczególnie korzystne dla celulozowni mających za niską wydajność pieca wapiennego oraz tych, które ponoszą wysokie koszty zużycia paliwa / energii w piecu. Również korzystna ekonomicznie jest możliwość zwiększenia produkcji masy bez poniesienia nakładów inwestycyjnych.

6. Wniosek końcowy

Autokaustyzacja boranowa może zastąpić (pełna autokaustyzacja) lub wesprzeć (częściowa autokaustyzacja) istotną część tradycyjnego procesu regeneracji chemikaliów warzelnych w metodzie siarczanowej. Wdrożenie pełnej autokaustyzacji byłoby dużym przełomem w technologii produkcji masy celulozowej kraft, właściwie należałoby mówić o nowej technologii Kraft - boran.

7. Wykorzystane źródła informacji

1. Tran H., Bair C.M., McBroom R.B., Strang W., Morgan B.: Partial autocausticizing of kraft smelt with sodium borates, Tappi/Solutions! p.1-16, September 2001
2. Björk M., Sjögren T., Lundin T., Rickards H., Kochesfahani S.: Partial borate autocausticizing trial increases capacity at Swedish mill, Tappi J. 4, 9, p.15-19, 2005
3. Bujanovic B., Cameron J.H., Yilgor N.: Comparative studies of kraft and kraft-borate pulping of black spruce, Journal of Pulp and Paper Science 29, 6, p.190-196, 2003
4. Bujanovic B., Cameron J.H., Yilgor N.: Some properties of kraft and kraft-borate pulps of different wood species, Tappi J. 3, 6, p.3-6, 2004
5. Tran H., Mao X., Cameron J.H., Bair C.M.: Autocausticizing of smelt with sodium borates, 1998 International Chemical Recovery Conference Proceedings, www.tappi.org/TAPPI-e-Library/Conference-Papers

6. Tran H., Mao X., Kochesfahani S.H., Bair C.M.: Occurrence of borate autocausticizing reactions during black liquor combustion, 2003 Fall Technical Conference, www.tappi.org/TAPPI-e-Library/Conference-Papers
7. Cameron J.H., Yusuf Z.: Decarbonization of sodium carbonate with sodium metaborate, 2001 Pulping Conference Proceedings, www.tappi.org/TAPPI-e-Library/Conference-Papers
8. Eckert B., Turpin D., Dunn J.: Improving fiber yield through borate autocausticizing, *Tappi/Solutions!*, April 2005, p. 33-34
9. Kochesfahani S.H., Bair C.M.: Partial borate autocausticizing technology, 2002 Fall Technical Conference, www.tappi.org/TAPPI-e-Library/Conference-Papers
10. Kochesfahani S.H., Alam F., Blackwell B.: Cost saving opportunities with partial borate autocausticizing, 2003 Fall Technical Conference, www.tappi.org/TAPPI-e-Library/Conference-Papers
11. Hunter M., Stuart D., Bursey R., Tran H., Kochesfahani S.H.: Mill trial on partial autocausticizing using borate, 2001 Engineering / Finishing & Converting Conference Proceedings, www.tappi.org/TAPPI-e-Library/Conference-Papers
12. Björk M., Sjögren T., Lundin T., Rickards H., Kochesfahani S.: Partial borate autocausticizing proven a success in Europe, www.tappi.org/TAPPI-e-Library/Conference-Papers
13. Stigsson L.L., Ulmgren P.R., Backman R.V., Tomani P.: Recovery of strongly alkaline chemicals for the NovaCell process, 2004 International Chemical Recovery Conference, www.tappi.org/TAPPI-e-Library/Conference-Papers.



INSTYTUT BIOPOLIMERÓW I WŁÓKIEN CHEMICZNYCH

INSTITUTE OF BIOPOLYMERS AND CHEMICAL FIBRES



ul. Skłodowskiej-Curie 19/27, 90-570 Łódź, e-mail: ibwch@ibwch.lodz.pl, <http://www.ibwch.lodz.pl>,
tel sekret. +42 6376744, fax sekret. +42 6376214 tel centr. +42 6376510, fax centr.+42 6376501

Laboratorium Ochrony Środowiska

tel. 042 6380351, e-mail: michniewicz@ibwch.lodz.pl, nls@ibwch.lodz.pl

Umowa/Zlecenie Nr:

3/BAT/2010 z dnia 02.02.2010r.

Zleceniodawca:

Ministerstwo Środowiska
ul. Wawelska 52/54
00-922 Warszawa

Kierownik tematu:

dr inż. Małgorzata Michniewicz

SPRAWOZDANIE

z pracy: „Analiza stanu techniki w zakresie
Najlepszych Dostępnych Technik dla branży celulozowo-papierniczej”

Etap: II/2010

**Gospodarka odpadami -
nowoczesne sposoby utylizacji odpadów z produkcji mas włóknistych i papieru**



Narodowy Fundusz
Ochrony Środowiska
i Gospodarki Wodnej

Sfinansowano ze środków Narodowego Funduszu Ochrony
Środowiska i Gospodarki Wodnej, pochodzących z opłat
rejestracyjnych, na zlecenie Ministra Środowiska



dr inż. Danuta Ciechańska
Dyrektor

Autorzy pracy:

mgr inż. Michał Janiga

dr inż. Małgorzata Michniewicz

Spis treści

	Strona
1. Wprowadzenie	2
2. Charakterystyka odpadów z produkcji mas włóknistych i papieru	2
3. Techniki gospodarowania odpadami	3
3.1. Informacje ogólne	3
3.2. Metody gospodarowania odpadami organicznymi stosowane obecnie w papierniach	3
3.3. Alternatywne (niekonwencjonalne) metody odzysku odpadów organicznych	4
4. Aspekty ekologiczne i ekonomiczne	9

Praca pt.: *Analiza stanu techniki w zakresie Najlepszych Dostępnych Techniek dla branży celulozowo-papierniczej*, realizowana na zlecenie Skarbu Państwa – Ministra Środowiska, stosownie do umowy nr 3/BAT/2010, jest kontynuacją pracy na ten sam temat wykonywanej w latach 2006 ÷ 2009 w związku z obowiązkiem krajów członkowskich UE systematycznego śledzenia kierunków rozwoju techniki i technologii w poszczególnych sektorach przemysłu. Obowiązek taki wynika z §16 dyrektywy Rady 96/61/WE o zintegrowanym zapobieganiu i ograniczaniu zanieczyszczeń (IPPC).

1. Wprowadzenie

Szacowane ilości odpadów wytwarzanych przez europejski przemysł papierniczy wynoszą około 11 mln ton rocznie, z czego 70% pochodzi z recyklingu papieru¹⁾. Wytwarzane odpady posiadają bardzo zróżnicowany skład, począwszy od odpadów zawierających prawie wyłącznie substancje organiczne (odpady z oczyszczania masy) po odpady mineralne pochodzące z regeneracji chemikaliów w metodzie siarczanowej wytwarzania masy celulozowej oraz odpady ze spalania paliw (popioły).

W Unii Europejskiej zostało wydanych kilka dyrektyw, których zadaniem jest wywarcie wpływu na strategię gospodarki odpadami, firm produkujących papier. Prawo znacznie ogranicza możliwość składowania odpadów ograniczonych, choć definitywnie nie zrezygnowano z ich składowania.

Nie wszystkie techniki zagospodarowania odpadów, sprawdzające się z powodzeniem w innych przypadkach, mogą znaleźć zastosowanie w odniesieniu do odpadów papierniczych - zwłaszcza odpadów z przerobu makulatury. Wpływ na to mają: duża wilgotność odpadów, znaczne ilości oraz zmienność składu. W odniesieniu do tego rodzaju odpadów metody ich przetworzenia (np. konwersja w paliwo) są po prostu za drogie, a w niektórych przypadkach pozytywny wpływ na środowisko może być problematyczny.

Wydaje się, że w odniesieniu do odpadów z przerobu makulatury praktyczne znaczenie mają lub będą miały już w niedalekiej przyszłości następujące procesy:

- procesy termiczne: piroliza i zgazowanie - jako techniki uznane i zalecane do stosowania,
 - hydroliza w celu uzyskania etanolu - w odniesieniu do uwodnionych szlamów i osadów.
- Mogą one stanowić alternatywne źródło zagospodarowania substancji organicznych zawartych w tych odpadach. Na obecnym etapie metody te są jeszcze uznawane za techniki wschodzące.

2. Charakterystyka odpadów z produkcji mas włóknistych i papieru

W przemyśle celulozowo-papierniczym powstaje wiele strumieni odpadów stałych, charakteryzujących się zróżnicowanym składem chemicznym i właściwościami fizykochemicznymi. Właściwości i skład odpadów zależą od technologii wykorzystywanej w procesie wytwarzania mas włóknistych i papieru, rodzaju masy, rodzaju produkowanego papieru, wykorzystywanego surowca, zaplecza technicznego (doposażenia, rodzaju i wydajności) zarówno wykorzystywanego w produkcji papieru jak i eliminacji zanieczyszczeń.

Odpady, w zależności od miejsca ich powstania i stosowanego surowca, zawierają m.in.^{2,3)}:

- substancje stałe mineralne: szlamy pokaustyzacyjne, popioły, osady z przygotowania wody świeżej, wypełniacze, pigmenty, itp.,
- substancje organiczne: kora, drewno i włókno odpadowe, osady z mechanicznego i biologicznego oczyszczania ścieków i wód obiegowych, itp.,
- lotne związki organiczne: metanol, etanol, merkaptan metylu, dwusiarczek dwumetylu, itp.,
- metale alkaliczne i ziem alkalicznych (Ca, Na, K, Mg) oraz śladowe ilości metali ciężkich.

¹⁾ Monte M.C., Fuente E., Blanco A., Negro C.: „Waste management from pulp and paper production in the European Union”, Chemical Engineering Department, Complutense University of Madrid, Avenida Complutense s/n, 28040 Madrid, 2008.

²⁾ Machado Martins F., Martins J.M., Ferracin L.C., da Cunha C.J.: „Mineral phases of green liquor dregs, slaker grits, lime mud and wood ash of a Kraft pulp and paper Mill”, Journal of Hazardous Materials, 147, 610-617, 2007.

³⁾ Komisja Europejska: „Zintegrowane Zapobieganie i Ograniczanie Zanieczyszczeń (IPPC), Dokument Referencyjny BAT dla najlepszych dostępnych technik w przemyśle celulozowo-papierniczym”, Bruksela, 2001.

3. Techniki gospodarowania odpadami^{1,2,3)}

3.1. Informacje ogólne

Podstawowe zasady gospodarki odpadami uwzględniające dostosowanie się do wymagań najlepszych dostępnych technik obejmują:

- zapobieganie powstawaniu odpadów,
- stosowanie technik, pozwalających na minimalizację wytwarzania odpadów,
- selektywne gromadzenie odpadów, których powstawanie w procesach produkcyjnych jest nieuniknione,
- odzysk odpadów w całości lub części w możliwie szerokim zakresie,
- unieszkodliwianie odpadów, dla których nie można zastosować procesów odzysku.

Opracowanie i skuteczne wdrożenie programu gospodarowania odpadami, zwłaszcza w obszarze minimalizacji ilości ich powstawania może zmniejszyć koszty funkcjonowania instalacji a nawet prowadzić do wzrostu jej wydajności.

Opracowując plan gospodarowania odpadami należy mieć na uwadze techniki minimalizacji odpadów, które mogą przyczynić się do zmniejszenia ich ilości:

- planowanie produkcji i jej etapowanie,
- regulacja urządzeń lub ich modernizacja,
- zastępowanie surowca,
- zapobieganie powstawaniu potencjalnych szkód i ich likwidacja,
- segregacja odpadów i ich separacja,
- recykling.

W wielu papierniach problem odpadów traktowany jest priorytetowo. Odnosi się to zwłaszcza do strumieni odpadów technologicznych, zawierających włókna celulozowe. Wysoki stopień zawrócenia włókna (jego recykling wewnętrzny) z jednej strony ogranicza straty cennego surowca oraz konieczność dodatkowego uzupełniania np. masą celulozową z zewnątrz a z drugiej zmniejsza ilość powstających odpadów i obniża koszty funkcjonowania papierni. Zmniejszenie ilości włókna odpadowego uzyskuje się np. poprzez wprowadzenie planowej gospodarki surowcowej w obrębie sortowania i mielenia masy papierniczej. Osiąga się to dzięki:

- ograniczeniu strat włókna odprowadzanego do ścieków przez zastosowanie zamkniętego systemu mielenia,
- stosowaniu lepszych jakościowo gatunków makulatury, które generują mniejsze ilości odpadów podczas produkcji,
- stosowaniu nowoczesnych technik maksymalizacji odzysku włókna, a tym samym zmniejszenia strat surowca w ściekach
- unowocześnianiu technik wykańczania papieru, w celu zwiększenia możliwości ponownego wykorzystania odpadu,
- stosowaniu przyjaznych technik recyklingu opakowań.

3.2. Metody gospodarowania odpadami organicznymi stosowane obecnie w papierniach

Odpady o wysokiej zawartości substancji organicznych, takie jak osady włókniste z różnych etapów produkcji oraz osady i szlamy z oczyszczania ścieków są zazwyczaj wysoko uwodnione oraz szczególnie te ostatnie – często trudno odwadniane. Najczęściej obecnie stosowaną techniką odzysku tego rodzaju odpadów^{1,3)} jest ich zagęszczanie i odwadnianie

(osadniki, odwłókniacze, filtry, prasy) a następnie spalanie jako dodatek do paliwa podstawowego w kotłach opalanych korą lub miałem węglowym.

Inne stosowane sposoby postępowania z tymi odpadami polegają na ich rozprowadzaniu na powierzchni ziemi lub składowaniu. Pewne niewielkie ilościowo zastosowania¹⁾ odpady te znalazły w innych przemysłach jak przemysł materiałów budowlanych i materiałów do budowy dróg, rolnictwo (nawożenie gleb) oraz rekultywacja terenów zdegradowanych. Z uwagi na fakt, iż w ostatnich latach umieszczanie odpadów organicznych na składowiskach jest bardzo restrykcyjnie ograniczane, prowadzi się intensywne badania nad wykorzystaniem niekonwencjonalnych metod odzysku odpadów organicznych z przemysłu celulozowo-papierniczego.

3.3. Alternatywne (niekonwencjonalne) metody odzysku odpadów organicznych

Techniki odzysku odpadów o wysokiej zawartości związków organicznych w suchej masie, które mogą być brane pod uwagę przez producentów mas włóknistych i papieru obejmują:

- Procesy termiczne
 - spalanie z odzyskiem energii,
 - piroliza,
 - reforming parowy,
 - zgazowanie,
- Procesy utleniania chemicznego:
 - utlenianie na mokro,
 - utlenianie w warunkach nadkrytycznych w środowisku wodnym,
- Wykorzystanie rolnicze i przyrodnicze:
 - kompostowanie,
 - melioracja i poprawa gleby,
- Odzysk substancji zawartych w odpadzie:
 - ponowne wykorzystanie odpadu w produkcji,
 - produkcja wypełniaczy mineralnych,
 - produkcja materiałów budowlanych i cementu,
 - produkcja materiałów izolacyjnych i ogniotrwałych.

Poniżej przedstawiono zwięzłą informację na temat wymienionych wyżej technik wraz z podaniem źródeł literaturowych informacji.

• Piroliza^{1,4)}

W procesie pirolizy, (zwanej również destylacją destrukcyjną) odpad organiczny jest ogrzewany bez dostępu tlenu. Produktem końcowym pirolizy jest mieszanina paliw gazowych i ciekłych. Technika ta może być techniką alternatywą dla spalania i składowania odpadów papierniczych. Technologia pirolizy została opracowana dla odpadów o wysokiej zawartości węgla, takich jak odpady drewna, ropy naftowej, tworzyw sztucznych oraz gumy; nie jest ona jeszcze w wystarczającym stopniu dostosowana dla odpadów papierniczych.

⁴⁾ Fytli D., Zabanitoutou A.: „Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods - A review”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 12, 116–140, 2008.

Proces pirolizy prowadzi się w atmosferze beztlenowej, w temperaturze od 400 do 800°C, podwyższonym ciśnieniu i z wykorzystaniem ogrzewania przepływowego. W wyniku ogrzewania i działania podwyższonego ciśnienia substancje organiczne zawarte w odpadach ulegają rozkładowi na gazy, oleje i smoły. Prowadzone są intensywne badania, przez różne europejskie ośrodki badawcze, które mają na celu dostosowanie tej technologii do utylizacji osadów z produkcji papieru.

- **Reforming parowy^{1,5)}**

Idea reformingu parowego opiera się na innowacyjnej technologii spalania impulsowego, które odbywa się w tzw. reaktorze reformingu parowego. Spalanie impulsowe to proces spalania wykorzystujący zjawisko pulsacyjnego spalania paliwa podawanego do palnika z pewną określoną częstotliwością (max 1 Hz). Technologia ta zapewnia lepszy współczynnik przenoszenia ciepła, bardziej kompletne spalanie oraz niski poziom emisji NO_x. Ponadto, współpracując z reformingiem parowym w temperaturze 500-600°C, tj. niższej niż normalna temperatura spalania, zmniejsza parowanie metali ciężkich, które pozostają w popiele.

Technologia ta jest obecnie wykorzystywana do przetwarzania osadów ściekowych. Jest jednak nadal uważana za technologię wschodzącą obróbki osadu papierniczego.

- **Mokre utlenianie^{1,4)}**

Utlenianie na mokro jest procesem, w którym zanieczyszczenia organiczne, ciekłe lub stałe, znajdujące się w cieczy poddaje się działaniu utleniacza w warunkach wspomagających ich szybki rozkład. Proces prowadzony jest w fazie wodnej w temperaturze 150÷330°C i pod ciśnieniem 1÷22 MPa przy użyciu powietrza lub czystego tlenu.

Zaletą tego procesu, z uwagi na utleniania chemiczne, jest całkowity brak wrażliwości na problemy związane z toksycznością rozkładanych substancji (co ma miejsce w przypadku procesów biologicznych). Utlenianie prowadzone jest w środowisku wodnym, w którym woda stanowi medium dla rozpuszczonego tlenu i innych składników utleniających oraz reaguje z substancjami organicznymi. W tym przypadku woda jest integralną częścią procesu działając jako katalizator i substrat reakcji hydrolizy. Tlen i pochodzące wody rodniki reagują ze związkami organicznymi, tworząc rodniki organiczne. Uważa się, że powstające wolne rodniki organiczne są kluczowym czynnikiem w chemii mokrego utleniania. Katalizatorami są metale: miedź i żelazo oraz w celu zwiększenia efektywności reakcji mogą być stosowane również metale szlachetne⁴⁾.

W wyniku mokrego utleniania, jako podstawowe produkty końcowe, powstają CO₂ i woda, oraz kwasy karboksylowe, głównie: kwas octowy, mrówkowy i szczawiowy. Kwasy te ulegają biodegradacji i mogą być usunięte przy użyciu konwencjonalnych technik biologicznych.

Gaz uwalniany z mokrego utleniania zawiera śladowe ilości tlenków azotu, tlenków siarki i pyłu zawieszony. W zależności od składu oczyszczanego strumienia odpadów gazy odlotowe mogą zawierać: lotne związki organiczne (aldehydy, ketony i alkohole), które mogą być usunięte przez utlenianie termiczne.

Technologia mokrego utleniania znajduje już zastosowanie w Europie, jako nowa technika, do obróbki osadów papierniczych.

Do zalet techniki mokrego utleniania należą:

- mała wrażliwość na zmiany właściwości strumienia utylizowanych odpadów,

⁵⁾ Demirbas A.: „Progress and recent trends in biofuels Ayhan Demirbas”, Progress in Energy and Combustion Science, 33, 1–18, 2007.

- niewielkie, w odniesieniu do tradycyjnych systemów biologicznych, gabaryty instalacji,
- możliwość utylizacji odpadów niebezpiecznych i toksycznych o dużych stężeniach,
- uzyskiwanie wysokiego stopnia redukcji zanieczyszczeń,
- niskie, w porównaniu z tradycyjnymi systemami biologicznymi, koszty oczyszczania,
- możliwość łatwiejszego uzyskanie pozwolenia na działanie instalacji.

• **Utlenianie w warunkach nadkrytycznych w środowisku wodnym**¹⁾

Nadkrytyczne utlenianie w środowisku wodnym (super critical water oxidation SCWO) jest innowacyjną i skuteczną metodą rozkładu zanieczyszczeń organicznych zawartych w ściekach i uwodnionych osadach. Wykorzystuje się w niej szczególne właściwości wody w warunkach nadkrytycznych tj. temp. > 374°C i ciśnienie > 221 barów. Woda ogrzana do temperatury 400÷600°C i pod ciśnieniem 250 bar uzyskuje nowe właściwości chemiczne a mianowicie wykazuje zwiększoną zdolność rozpuszczania tlenu i niepolarnych związków organicznych. W fazie wodnej następuje utlenianie substancji organicznych odpadów do dwutlenku węgla i wody. Składniki mineralne, takie jak sole i wypełniacze wytrącają się i mogą zostać odzyskane do ponownego użycia.

Technika SCWO może zostać zastosowana do oczyszczania strumieni uwodnionych odpadów (osadów), zawierających materiał organiczny przy stosunkowo niskich stężeniach, zapewniając przy tym niską emisję i sprzężenie z systemem odzysku energii. Osiągnięcie odpowiedniego efektu ekologicznego oraz dobrej opłacalności ekonomicznej procesu wymaga by dopływający do reaktora strumień osadów był jednorodny (nie zawierał dużych cząstek) a zawartość suchej substancji w osadzie wynosiła przynajmniej 20%.

• **Zgazowanie**^{1,6)}

Zgazowanie jest techniką znaną i stosowaną od wielu lat. Jednak w przypadku odpadów pochodzących z przemysłu papierniczego nie znalazło jeszcze powszechnego zastosowania - pozostaje w stadium rozwoju.

Zgazowanie jest procesem termicznym polegającym na przeprowadzeniu paliwa stałego lub płynnego (o dużej zawartości węgla) w paliwo gazowe. Proces prowadzi się wobec kontrolowanej zawartości powietrza, tlenu (lub pary wodnej). Zgazowanie odbywa się w wysokiej temperaturze: od 900 do 1100°C z powietrzem, lub od 1000 do 1400°C z tlenem. Wykorzystanie do zgazowania odpadów czystego tlenu zapobiega powstawaniu zanieczyszczających atmosferę tlenków azotu. Zgazowanie może być prowadzone łącznie z pirolizą - w tym przypadku zgazowaniu poddaje się pozostałości po etapie pirolizy.

Technika zgazowania odpadów z produkcji mas włóknistych i papierów (zwłaszcza osadów) nie została jeszcze zastosowana na skalę przemysłową, niemniej uważa się, że może ona zostać z powodzeniem wykorzystana do utylizacji mechanicznie odwodnionych odpadów papierniczych.

Różnice pomiędzy technikami zgazowania i pirolizy wynikają z chemii procesów oraz z własności poddawanych tym procesom bioodpadów. Ponadto techniki różnią się między sobą temperaturą procesu, warunkami i kontrolą reakcji utleniania. Optymalny przebieg pirolizy wymaga dłuższego czasu prowadzenia reakcji w porównaniu z procesem zgazowania.

⁶⁾ CANMET Energy Technology Centre: „Pulp and paper sludge to energy – preliminary assessment of Technologies”, Canada, 2005. (<http://canmetenergy-canmetenergie.nrcan-rncan.gc.ca/eng/publications.html?2005-135>)

Wady i zalety procesów termicznych i utleniania stosowanych do utylizacji odpadów i osadów ściekowych przedstawiono w poniższej tabeli.

Proces	Korzyści	Wady
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
Spopielanie	<ul style="list-style-type: none"> - Minimalna ilość popiołu, który ma być składowany. - Niemal całkowite usunięcie substancji organicznych. - Stosunkowo łatwe uzyskanie pozwolenia na składowanie popiołów. 	<ul style="list-style-type: none"> - Może wystąpić spalanie z ujemnym bilansem energii, - Zanieczyszczenie powietrza (NO_x i SO₂). - Pozostające w popiele metale ciężkie. - Obecne w odpadzie znaczne ilości związków chloru. - Wysoki koszt związany z koniecznością oczyszczania gazów odlotowych.
Piroliza	<ul style="list-style-type: none"> - Proces utleniania bez spalania, - Przekształcenie odpadu w paliwo gazowe i płynne oraz obojętną pozostałość stałą. - Może wchodzić w skład większości istniejących instalacji. - Minimalne zanieczyszczenie powietrza, gleby i wody. - Zamiana wszystkich frakcji biomasy osadu w energię użyteczną. - Zmniejszenie objętości odpadu nawet o 90%. 	<ul style="list-style-type: none"> - Proces nadaje się głównie do utylizacji odpadów gumowych i plastików. - Piroliza wymaga niskiej zawartości wody w odpadzie (<20%). - W odniesieniu do osadów papierniczych znajduje się w fazie eksperymentów.
Reforming parowy	<ul style="list-style-type: none"> - Duże szybkości przenoszenia ciepła, - Niska emisja NO_x. - Niskie koszty operacyjne utrzymania instalacji. - Brak syntezy dioksyn i furanów, - Zminimalizowana emisja metali ciężkich. 	<ul style="list-style-type: none"> - Możliwość utylizacji określonych grup odpadów.
Mokre utlenianie	<ul style="list-style-type: none"> - Brak zanieczyszczenia powietrza, - Produkcja pary o wysokim ciśnieniu. 	<ul style="list-style-type: none"> - Wysoka cena.
Utlenianie w warunkach nadkrytycznych	<ul style="list-style-type: none"> - Całkowite utlenienie substancji organicznej. - Ze względu na niskie temperatury pracy nie powstają dioksyny i NO_x. - Odzyskanie i możliwość ponownego użycia wypełniaczy i wytrąconych soli. - Odzyskanie całego wytworzonego ciepła reakcji w postaci pary oraz ciepłej wody. 	<ul style="list-style-type: none"> - Wymagania w stosunku do osadów: stosunkowo wysoka zawartość suchej substancji i małe rozmiary cząstek. - Możliwość tworzenia się podtlenku azotu w przypadku obecności śladowych ilości kwasu octowego.

1	2	3
Zgazowanie	<ul style="list-style-type: none"> - Wysoka sprawność odzysku energii, - Redukcja emisji zanieczyszczeń, - Zdolność do utlenienia większości związków nieorganicznych obecnych w osadach - Brak wpływu spiekania popiołu na niezawodność procesu, - Wytwarzanie obojętnych odpadów stałych. 	<ul style="list-style-type: none"> - Konieczność odwodnienia i wysuszenia osadów. - Brak aplikacji, która mogłaby być wykorzystana do zgazowania osadów papierniczych. - Złożoność technologii. - Proces nie do końca zbadany, zwłaszcza pod kontem wpływu składu chemicznego odpadów na efektywność procesu.

• Fermentacja beztlenowa^{1,6,7)}

Proces fermentacji beztlenowej jest techniką związaną przede wszystkim z przetwarzaniem odpadów z hodowli zwierząt oraz osadów nadmiernych z biologicznych oczyszczalni ścieków. Obecnie technika ta stosowana jest do utylizacji różnego rodzaju organicznych odpadów stałych, na przykład odpadów komunalnych, odpadów rolniczych i przemysłowych.

Fermentację beztlenową prowadzi się przeważnie w temperaturze $35\pm 5^{\circ}\text{C}$. W tych warunkach około połowa materii organicznej ulega biodegradacji beztlenowej w wyniku, której tworzy się biogaz.

Odpady z przemysłowe (w tym papiernicze) są wykorzystywane zwykle jako dodatkowe, uzupełniające do fermentowanych odpadów rolniczych. Wyprodukowany biogaz (metan) może zostać wykorzystany do pokrycia zapotrzebowania na energię i ciepło niezbędną do prowadzenia procesu. Natomiast odpad przefermentowany może zostać wykorzystany rolniczo (jako polepszacz gleby).

• Inne możliwości wykorzystania (odzysku) odpadów^{1,6)}

Alternatywne do opisanych wyżej metody zagospodarowania odpadów, a zwłaszcza osadów ściekowych polegają na wykorzystaniu ich w niżej wymienionych procesach.

- Produkcja ściółek dla zwierząt domowych (tzw. żwirek)

Wysuszone osady ściekowe mogą znaleźć zastosowanie jako ściółka dla zwierząt domowych, np. kotów. Z uwagi jednak na koszty wytworzenia oraz potencjalne zapotrzebowanie nie wydaje się by produkcja żwirku mogła być ekonomicznie opłacalna oraz by mogła mieć istotny udział w ogólnej ilości utylizowanych odpadów.

- **Produkcja materiałów sorpcyjnych** Wysuszone osady mogłyby być stosowane jako sorbent, np. do rozpraszania na wycieki produktów ropopochodnych. Produkcja sorbentów z osadów podlega jednak ograniczeniom identycznym jak w przypadku wytwarzania ściółek dla zwierząt domowych.

⁷⁾ Mshandete, L. Björnsson, A.K. Kivaisi, S.T. Rubindamayugi and B. Mattiasson: „Enhancement of anaerobic batch digestion of sisal pulp waste by mesophilic aerobic pre-treatment”, *Water Res.*, 39, 8, 1569–1575, 2005.

- **Nośnik pestycydów i nawozów** (tzw. substancji aktywnych)

Wysuszone osady posiadają zdolność wchłaniania substancji aktywnych. Po wysianiu w uprawach osad rozkłada się uwalniając substancje aktywne. Umożliwia to ich stopniowe dozowanie, dzięki czemu uzyskuje się obniżenie stężenia substancji aktywnych w glebie i wodzie oraz wydłużenie czasu ich działania. Wadą tego rozwiązania jest odkładanie się w glebie zanieczyszczeń zawartych w osadach i uwalnianych podczas ich rozkładu.

- **Konwersja do składników paliw:** konwersja kwasu lewulinowego zawartego w osadach papierniczych do metyloctetrahydrofuranu jest uznawana za celową i ekonomicznie uzasadnioną. Metyloctetrahydrofuran może stanowić pożądany składnik paliw alternatywnych produkowanych na bazie etanolu i płynnego gazu naturalnego. Poprawia on proces spalania paliwa w silnikach oraz wpływa na zmniejszenie emisji zanieczyszczeń.

- **Biokonwersja celulozowej frakcji osadu do etanolu:** pod wpływem enzymów frakcja celulozowa zostaje zhydrolizowana do glukozy, która następnie, w procesie fermentacji zostaje przekształcona w etanol. Proces biokonwersji przebiega o wiele efektywniej w przypadku wykorzystania osadów z produkcji mas siarczanowych i siarczynowych. Dużo mniejszą efektywność biokonwersji obserwuje się w przypadku przekształcania osadów z produkcji mas półchemicznych.

Nie wszystkie osady mogą zostać poddane procesowi fermentacji, np. osad z deinkingu nie nadaje się do biokonwersji ze względu na niską zawartość włókien celulozowych związaną, z uzyskiwaną obecnie, wysoką efektywnością procesu odbarwiania.

4. Aspekty ekologiczne i ekonomiczne

Opracowanie i skuteczne wdrożenie programu gospodarowania odpadami, zwłaszcza w obszarze minimalizacji ich wytwarzania, powinno spowodować zmniejszenie uciążliwości instalacji dla otoczenia. Drugim istotnym aspektem ekologicznym jest zastosowanie technik odzysku odpadów o wysokiej zawartości substancji organicznych (osadów, szlamów) na miejscu lub przekazanie ich do odzysku, realizowanego przez przedsiębiorcę zewnętrznego. Oczekiwane efekty ekologiczne zoptymalizowanej gospodarki odpadami obejmują:

- zmniejszenie ilości odpadów deponowanych na składowiskach,
- zmniejszenie zagrożenia wód i gleby wywołanego migracją do nich zanieczyszczeń zawartych w odpadach,
- zastąpienie części energii wytwarzanej z paliw kopalnych tzw. czystą energią pozyskiwaną z biomasy,
- zmniejszenie emisji zanieczyszczeń gazowych i pyłów związanych z wytwarzaniem energii,
- wniesienie wkładu w globalne zmniejszenie zużycia zasobów naturalnych przez innych wytwórców lub konsumentów poprzez wykorzystanie odpadów jako surowców wtórnych.

Spśród aspektów ekonomicznych na uwagę zasługują:

- zmniejszenia strat surowców,
- pozyskanie nowych tańszych źródeł energii (np. biogaz),
- zmniejszenie opłat z tytułu korzystania ze środowiska,
- uzyskanie przychodów z tytułu produkcji komponentów i biopaliw lub paliw alternatywnych.



INSTYTUT BIOPOLIMERÓW I WŁÓKIEN CHEMICZNYCH

INSTITUTE OF BIOPOLYMERS AND CHEMICAL FIBRES



ul. Skłodowskiej-Curie 19/27, 90-570 Łódź, e-mail: ibwch@ibwch.lodz.pl, <http://www.ibwch.lodz.pl>,
tel sekret. +42 6376744, fax sekret. +42 6376214 tel centr. +42 6376510, fax centr.+42 6376501

Laboratorium Ochrony Środowiska

tel. 042 6380351, e-mail: michniewicz@ibwch.lodz.pl, nls@ibwch.lodz.pl

Umowa/Zlecenie Nr:
3/BAT/2010 z dnia 02.02.2010r.

Zleceniodawca:
Ministerstwo Środowiska
ul. Wawelska 52/54
00-922 Warszawa

Kierownik tematu:
dr inż. Małgorzata Michniewicz

SPRAWOZDANIE

z pracy: „Analiza stanu techniki w zakresie
Najlepszych Dostępnych Technik dla branży celulozowo-papierniczej”

Etap: III/2010

Wykorzystanie biomasy drzewnej – koncepcje nowych technologii i produktów



Sfinansowano ze środków Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej, pochodzących z opłat rejestracyjnych, na zlecenie Ministra Środowiska



dr inż. Danuta Ciechańska
Dyrektor

Autorzy pracy:

dr inż. Małgorzata Michniewicz

mgr inż. Michał Janiga

Spis treści

	Strona
1. Wprowadzenie	2
2. Technologia gazyfikacji biomasy	3
3. Przykłady integracji procesów przetwarzania biomasy z wytwarzaniem masy celulozowej i papieru	5
3.1. Ekstrakcja ligniny z ługu czarnego	5
3.2. Produkcja energii z osadów i pozostałości biomasowych dla potrzeb procesu technologicznego wytwarzania masy włóknistej i papieru	6
3.3. Zintegrowany system regeneracji chemikaliów i wytwarzania paliw nowej generacji	6
3.4. Proces wytwarzania etanolu z hemicelulozy	7
4. Technologie wytwarzania nowoczesnych paliw biomasowych dla kotłów i pieców	7
5. Technologie wytwarzania nowoczesnych biopaliw dla sektora transportu	8
6. Podsumowanie	8
7. Literatura	9

Praca pt.: *Analiza stanu techniki w zakresie Najlepszych Dostępnych Techniek dla branży celulozowo-papierniczej*, realizowana na zlecenie Skarbu Państwa – Ministra Środowiska, stosownie do umowy nr 3/BAT/2010, jest kontynuacją pracy na ten sam temat wykonywanej w latach 2006 ÷ 2009 w związku z obowiązkiem krajów członkowskich UE systematycznego śledzenia kierunków rozwoju technik i technologii w poszczególnych sektorach przemysłu. Obowiązek taki wynika z §16 dyrektywy Rady 96/61/WE o zintegrowanym zapobieganiu i ograniczaniu zanieczyszczeń (IPPC).

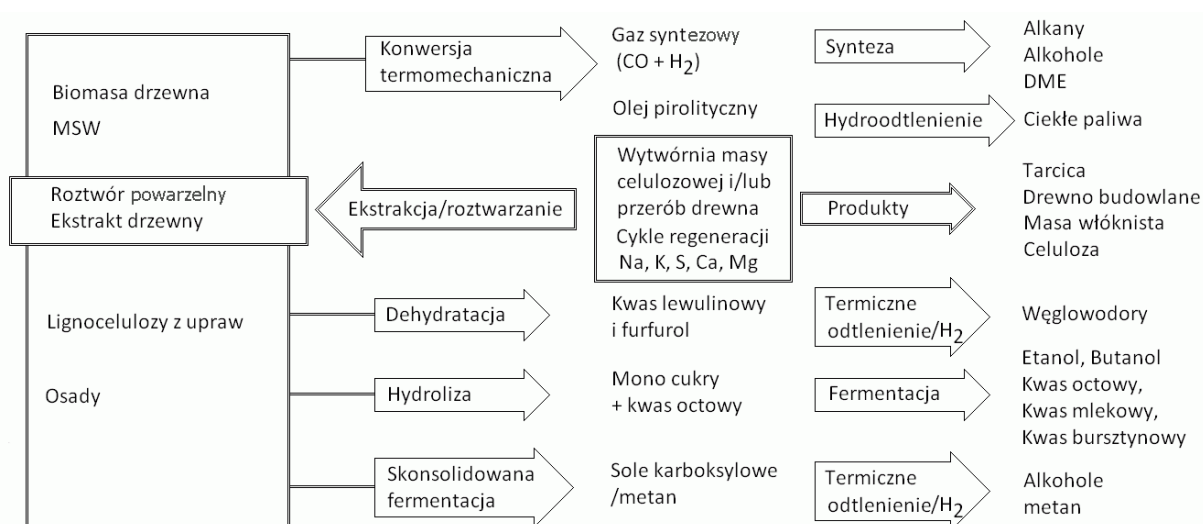
1. Wprowadzenie

Przemysł drzewny, w szczególności celulozowo-papierniczy wytwarza znaczne ilości odpadowej biomasy, która po odpowiednim przetworzeniu może być wykorzystywana do różnych celów, w tym jako surowiec wtórny do wytwarzania wielu produktów. W dotychczasowej praktyce przemysłowej biomasa ta była wykorzystywana, niekiedy w sposób dość prymitywny, do celów energetycznych (współspalanie z paliwami stałymi) lub w znacznej części kierowana na składowisko odpadów stałych. W ostatnich latach prowadzone są intensywne prace badawcze i wdrożeniowe nad nowymi rozwiązaniami / technologiami zwiększenia efektywności wykorzystania biomasy drzewnej (lignocelulozowej) [1-8].

Główne kierunki rozwoju technologii wykorzystania biomasy lignocelulozowej sprowadzają się do procesów biorafinacji, w wyniku których można uzyskać nowe produkty: biopaliwa, biomateriały i chemikalia [2]. Z uwagi na aspekty globalne, takie jak: zmiany klimatu, możliwy niedobór paliw kopalnych oraz ich cena istnieje duże zapotrzebowanie na wytwarzanie paliw z biomasy lignocelulozowej do celów energetycznych i dla transportu. Produkcja odnawialnych i neutralnych pod względem wpływu na efekt cieplarniany biopaliw i chemikaliów, obok tradycyjnych produktów takich jak papier, produkty higieniczne (tissue) i tektura, stanowi dużą szansę dla przemysłu celulozowo-papierniczego poprawy rentowności i kondycji ekonomicznej [1,2]. Tematyce tej była poświęcona jedna z głównych sesji na Międzynarodowej Konferencji PulPaper 2010 – jednej z największych cyklicznych konferencji papierniczych na świecie. W jednym z referatów stwierdzono, że przemysły oparte na surowcu drzewnym znajdują się w dobrej pozycji wyjściowej do rozwoju działalności opartych na bardzo obiecujących technologiach wytwarzania nowych produktów.

Ogólnie biorąc, celem biorafinacji biomasy lignocelulozowej jest:

- Konwersja nisko-jakościowej energii zawartej w tej biomacie w wyższe formy źródeł energii (biopaliwa),
- Wytwarzanie produktów chemicznych.



Rys. 1. Przykłady metod biorafinacji biomasy lignocelulozowej

Na rys 1 pokazano kilka możliwych dróg biorafinacji różnych rodzajów biomasy, które są zintegrowane z istniejącymi zakładami produktów drzewnych [2]:

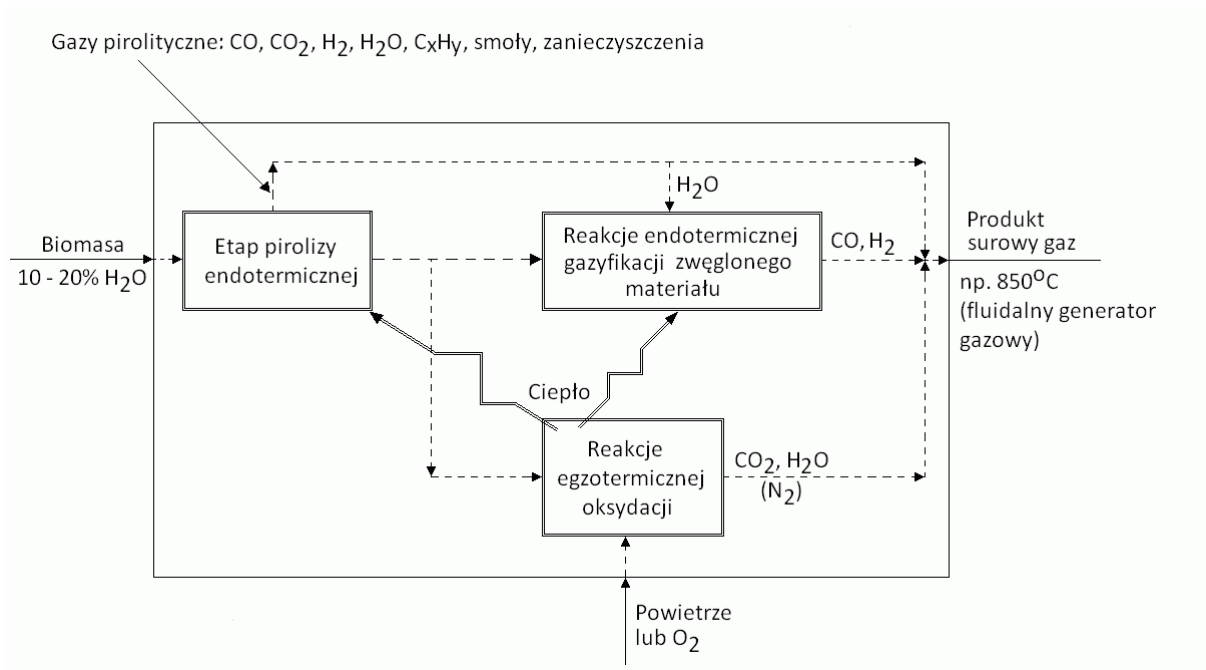
- (1) Konwersja termochemiczna w warunkach częściowego utleniania, prowadząca do wytworzenia gazu syntezowego ($\text{CO} + \text{H}_2$), który może być poddany dalszej syntezie do produktów chemicznych: alkanów, alkoholi i eteru dimetylu (DME) [2] lub wykorzystany energetycznie [1];
- (2) Konwersja termochemiczna w warunkach bez dostępu tlenu, prowadząca do powstania cieczy pirolitycznej, która następnie zostaje poddana procesowi hydroodtlenienia, w wyniku czego otrzymuje się paliwa ciekłe;
- (3) Proces dehydratacji cukrów C_6 i C_5 do kwasu lewulinowego i furfurołu, a następnie termiczne odtlenienie i uwodornienie do węglowodorów;
- (4) Hydroliza do cukrów prostych i kwasu octowego a następnie procesy fermentacji w celu uzyskania różnych produktów chemicznych, jak: etanol, butanol, kwas octowy, kwas mlekowy, kwas bursztynowy;
- (5) Skonsolidowana fermentacja połączona z termicznym odtlenieniem i uwodornieniem, prowadząca do ostatecznego otrzymania metanu i alkoholi. I-szy etap procesu polega na powolnej, beztlenowej fermentacji, z udziałem mieszaniny naturalnych mikroorganizmów. Produktami tego etapu są sole kwasów karboksylowych oraz metan.

Biomasa, będąca surowcem do ww. procesów musi spełniać określone wymogi jakościowe, w szczególności co do zawartości wilgoci (max. 10-20% wag.), wielkości cząstek oraz jednorodności składu.

2. Technologia gazyfikacji biomasy

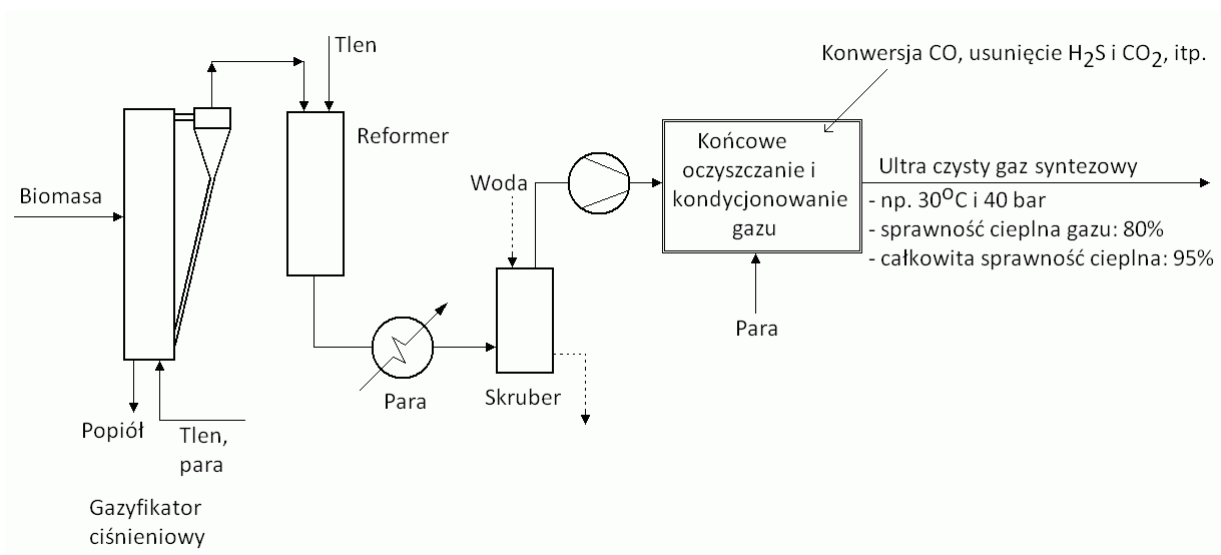
Gazyfikacja materiału lignocelulozowego należy do metod konwersji termochemicznej w warunkach częściowego utleniania [1, 2, 4, 6]. Kluczowe etapy procesu gazyfikacji paliw stałych przedstawiono w sposób uproszczony na rys. 2 [1]. Reakcje utleniania w stopniu egzotermicznym dostarczają ciepło konieczne do przebiegu procesów termicznego rozkładu (pirolizy) oraz reakcji gazyfikacji zwęglonego materiału. Alternatywnie można dostarczać potrzebną energię cieplną ze źródła zewnętrznego. Istotnym wymaganiem jest by wilgotność biomasy zasilającej instalację do gazyfikacji była w zakresie 10-20% wag. Mokre odpady biomasowe muszą zostać poddane wstępnej obróbce w celu usunięcia nadmiaru wilgoci.

Dla materiałów biomasowych proponowane jest wykorzystanie dwóch typów gazyfikatorów: przepływowego (entrained-flow gasifier) oraz ze złożem fluidalnym. Dla biomasy w stanie ciekłym jak np. ług czarny z procesu kraft bardziej odpowiedni jest gazyfikator przepływowy natomiast dla stałych odpadów biomasowych - gazyfikatory ze złożem fluidalnym. Stosowane są dwa typy gazyfikatorów do materiałów w stanie stałym: CFB (złoże cyrkulujące) lub BFB (złoże barbotażowe). Gazyfikatory przepływowe charakteryzują się wyższą temperaturą, ok. 1250°C w porównaniu z urządzeniami ze złożem fluidalnym – 850°C – dzięki czemu uzyskuje się gaz palny pozbawiony substancji smolistych.



Rys. 2. Schemat ogólny procesu gazyfikacji, opartej na częściowym utlenianiu

Gazyfikacja pozwala na bardziej efektywne wykorzystanie potencjału energetycznego biomasy w stosunku do procesu bezpośredniego spalania. Produktem jest gaz opałowy, którego głównymi składnikami palnymi są tlenek węgla i wodór. Dalsza obróbka, w tym oczyszczanie surowego gazu zależy od jego dalszego zastosowania, czyli wymagań dotyczących czystości. Kilku stopniowe procesy oczyszczania pozwalają na otrzymanie ultra czystego gazu syntezowego (rys. 3).



Rys. 3. Przykładowy schemat procesu gazyfikacji biomasy i produkcji gazu syntezowego

3. Przykłady integracji procesów przetwarzania biomasy z wytwarzaniem masy celulozowej i papieru

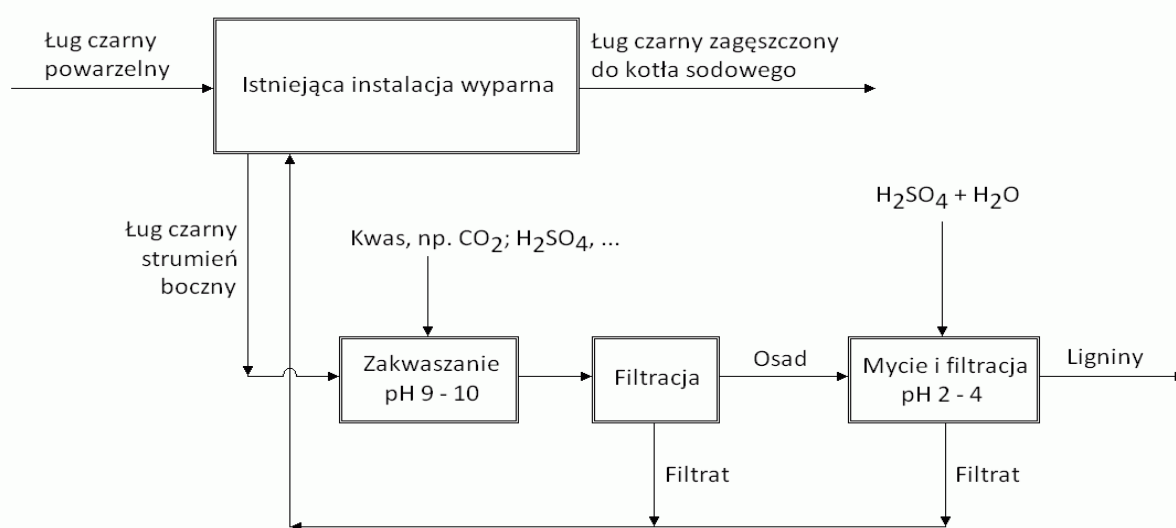
3.1. Ekstrakcja ligniny z ługu czarnego

Lignina jako naturalny składnik surowca roślinnego – drewna, może stanowić doskonałe, wysoko-energetyczne paliwo biomasowe.

Wydzielanie ligniny z ługu czarnego może się odbywać jedną z dwóch technik [8]:

- wytrącanie poprzez działanie kwasem (rys. 4),
- filtracja membranowa.

Technologia wytrącania ligniny z ługu czarnego metodą zakwaszania jest zasadniczo znana od dość dawna ale obecnie przeżywa renesans w związku z kosztami energii a także rosnącym zainteresowaniem innymi niż energetyczne sposobami wykorzystania tej frakcji surowca drzewnego [1,7].



Rys. 4. Schemat procesu częściowego wydzielania ligniny z ługu czarnego na drodze zakwaszania

Otrzymana w tym procesie lignina charakteryzuje się zawartością suchej substancji ok. 65% oraz zawartością organicznie związanej siarki na poziomie 2-3% suchej masy, co w pewnym stopniu ogranicza możliwości jej wykorzystania jako paliwo. W celulozowni siarczanowej może być zastosowana jako paliwo do pieca wapiennego [1,7,8].

Inne niż energetyczne opcje wykorzystania ligniny są związane z jej charakterystyką chemiczną jako naturalnego biopolimeru. Lignina może być cennym materiałem wyjściowym do wielu syntez chemicznych oraz do modyfikacji, prowadzących do otrzymywania cennych materiałów polimerowych o specjalnych właściwościach.

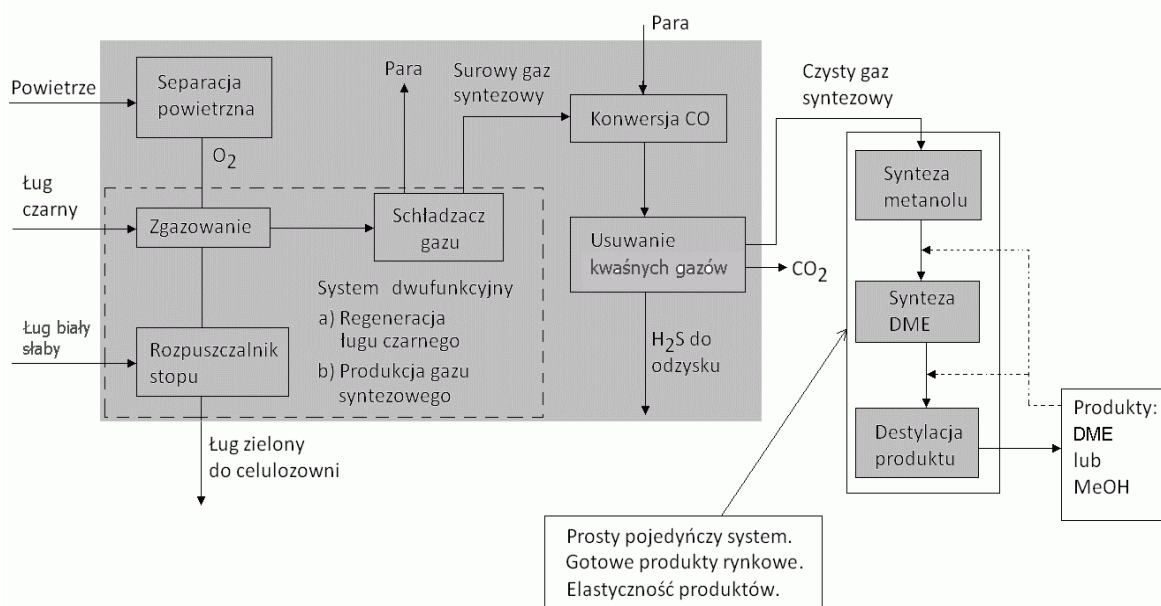
Modyfikacja ligniny może być realizowana przez: kopolimeryzację szczepioną, poliaddycję, polikondensację. Pochodne sulfonowe ligniny - lignosulfoniany - wykorzystuje się do produkcji flokulantów i dyspergatorów. Lignina jest też dobrym materiałem do wytwarzania różnego rodzaju nośników np. przy produkcji herbicydów a także jako dodatek (środek wiążący) do cementu. Przewiduje się dalszy rozwój technologii, w których lignina będzie źródłem małowcząsteczkowych związków chemicznych do masowej produkcji m.in. jako zamiennik fenolu.

3.2. Produkcja energii z osadów i pozostałości biomasowych dla potrzeb procesu technologicznego wytwarzania masy włóknistej i papieru

Technologia wytwarzania paliwa gazowego z pozostałości biomasowych jest handlowo dostępna [1, 4]. Opiera się na procesie gazyfikacji, przy czym główną opcją jest gazyfikator CFB (circulating-fluidized-bed). Paliwo gazowe, produkowane w ten sposób, może służyć jako bio-substytut dla oleju opałowego (mazutu) lub gazu ziemnego dla wielu typów kotłów i pieców. Technologia ta przy aktualnych kosztach paliw i energii jest konkurencyjna cenowo. Dla celulozowni siarczanowej atrakcyjnym rozwiązaniem jest zastąpienie paliwa do pieca obrotowego [6]. Dla bardziej wymagających zastosowań, jak np. suszenie papieru, potrzebny jest układ oczyszczania surowego gazu opałowego.

3.3. Zintegrowany system regeneracji chemikaliów i wytwarzania paliw nowej generacji

Idea takiego zintegrowanego systemu jest przedstawiona schematycznie na rys. 5 [5].



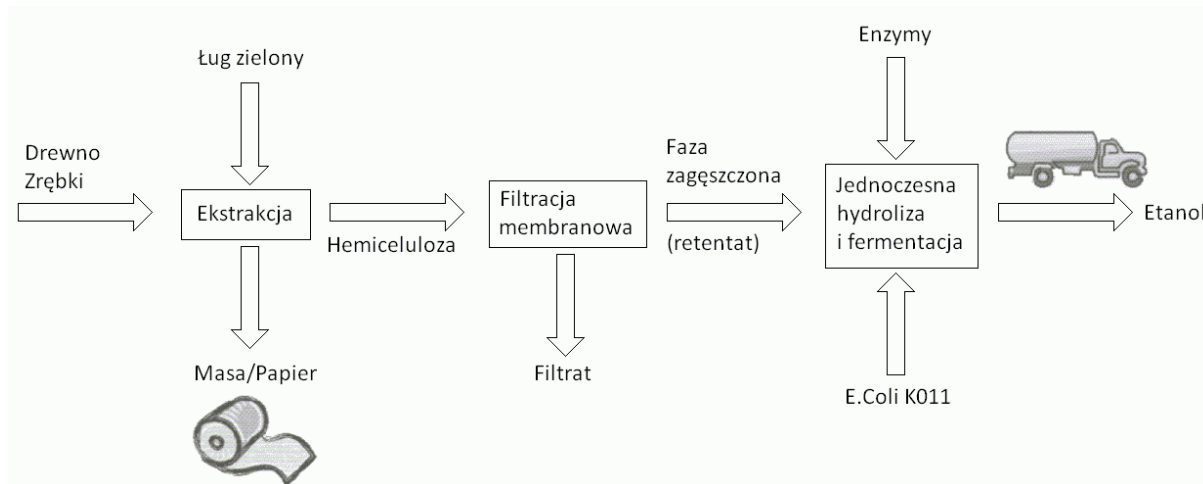
Rys.5. Schemat blokowy wytwarzania paliw z siarczanowego ługu czarnego

Proces gazyfikacji siarczanowego ługu czarnego jest przedmiotem badań i rozwoju już od ponad 20-tu lat. Pierwszy przepływowy wysoko-temperaturowy gazyfikator został uruchomiony w celulozowni New Bern, NC, USA w 1996r [5]. Opierając się na doświadczeniach tej instalacji, w 2005r w celulozowni Piteå w Szwecji została uruchomiona pilotowa instalacja gazyfikatora ciśnieniowego drugiej generacji. Do chwili obecnej instalacja ta przepracowała już 12000 godzin, produkując gaz syntezowy i ług zielony wysokiej jakości.

Pozytywne doświadczenia z działania pilotowej instalacji do gazyfikacji ługu czarnego w Piteå stały się punktem wyjścia do wykonania następnego kroku – wykreowania projektu wytwarzania nowoczesnych biopaliw dla ciężkich samochodów transportowych. Projekt demonstruje kompletny łańcuch przemian od biomasy leśnej poprzez gazyfikację ługu czarnego do produktów końcowych: eteru dimetylu i alkoholu metylowego [5].

3.4. Proces wytwarzania etanolu z hemicelulozy

Proces został zaproponowany oraz zbadany w USA (firma Old Town Fuel & Fiber oraz Uniwersytet Stanu Maine). Typowe zrębki drewna liściastego, stosowane do wytwarzania masy celulozowej metodą kraft są wstępnie poddawane ekstrakcji w wysokiej temperaturze, za pomocą ługu zielonego (rys. 6) [2]. Ekstrakt, zawierający głównie hemicelulozę jest zagęszczany przy wykorzystaniu techniki filtracji membranowej a następnie poddawany procesom hydrolizy i fermentacji, z udziałem mikroorganizmów i enzymów. Produktem końcowym jest etanol lub butanol. Badania wykazały, że wstępne wydzielanie hemicelulozy z drewna nie wpływa na wydajność i jakość wyprodukowanej masy celulozowej.



Rys. 6. Proces wytwarzania etanolu zintegrowany z wytwarzaniem masy celulozowej kraft

4. Technologie wytwarzania nowoczesnych paliw biomasowych dla kotłów i pieców

Technologie przerobu biomasy drzewnej na paliwa stałe dla kotłów i pieców są znane i szeroko dostępne. Dotyczy to takich procesów jak brykietowanie i paletyzacja [6]. Proponowane są również procesy, mogące mieć zastosowanie do osadów i odpadów biomasowych: wyprażanie (torrefaction) oraz zwęglanie czyli wytwarzanie węgla drzewnego (wood char) zwanego niekiedy węglem biologicznym (bio-coal) [1].

Technologia wyprażania, zastosowana na dużą skalę (duże instalacje), znajduje się w fazie rozwojowej. Sam proces wyprażania polega na łagodnym działaniu pirolitycznym bez dostępu tlenu. Uzyskany produkt charakteryzuje się dwukrotnie wyższą gęstością w porównaniu z normalnymi peletami, co skutkuje również poprawą w zakresie transportu, operowania i magazynowania.

W przypadku przerobu odpadów biomasowych na paliwa stałe, już na wstępie sprawą kluczową jest odpowiednie odwodnienie materiału. Dostępnych jest wiele technologii suszenia pozostałości i odpadów biomasowych, jednakże dla strumieni o wysokiej zawartości wilgoci, np. wielu strumieni z przemysłu celulozowo-papierniczego, technologie te wciąż nie zapewniają efektywności wykorzystania tej biomasy do celów energetycznych. Dlatego nie ustają wysiłki skierowane na opracowanie nowych urządzeń i rozwiązań w celu umożliwienia efektywnego wykorzystania nisko-energetycznych źródeł takich jak wilgotne odpady biomasowe [1].

5. Technologie wytwarzania nowoczesnych biopaliw dla sektora transportu

Dwa główne kierunki aktualnie rozwijane to: wytwarzanie gazu syntezowego oraz wytwarzanie bio-etanolu. Liczne badania wykazały pełną przydatność materiałów lignocelulozowych, również odpadowych do tych celów [1,2,5].

Opracowane i nadal rozwijane technologie wytwarzania gazu syntezowego pozwalają na przerób praktycznie każdego rodzaju biomasy oraz możliwe jest otrzymanie wielu alternatywnych produktów końcowych, które mogą być wykorzystywane jako paliwa dla sektora transportu. Te produkty końcowe to: węglowodory FT (Fischer'a-Tropsch'a), metanol, eter dimetylu (DME), metan i wodór. Podstawowe ograniczenia dla wdrażania tej grupy technologii wynikają z wysokich wymagań inwestycyjnych, związanych ze stosunkowo rozbudowaną instalacją produkcyjną. Pomimo tego uruchomiono już projekty komercjalizacji technologii z tej grupy.

Przykład 1: Instalacja do wytwarzania węglowodorów w procesie Fischera-Tropscha - Finlandia [1].

Przykład 2: Instalacja pilotowa i demonstracyjna do produkcji biopaliwa dla samochodów transportowych [5]. Partnerami projektu o nazwie BioDME są: Chemrec (USA), Haldor Topsøe (Dania), Volvo, Delhi, Preem (Szwecja), Total (Francja) i Energy Technology Center w Piteå. Projekt uzyskał wsparcie finansowe Szwedzkiej Agencji Energii oraz 7-go Programu Ramowego Unii Europejskiej.

Drugim kierunkiem wytwarzania paliw dla transportu jest produkcja bio-etanolu oparta na obróbce biotechnologicznej. Zasadnicze etapy tego procesu obejmują (rys. 13 w publikacji [1]):

- Obróbka wstępna surowca biomasowego;
- Hydroliza do cukrów prostych, wsparta stopniem enzymatycznym;
- Fermentacja;
- Wydzielenie etanolu na drodze destylacji.

Oczywiście fermentacja cukrów C_6 i destylacja etanolu reprezentuje znane wcześniej technologie. W rozwijanych obecnie technologiach z tej grupy, główny nacisk jest skierowany na poprawę wydajności etanolu poprzez wprowadzenie stopnia enzymatycznej hydrolizy oraz wykorzystanie również cukrów z pięcioma atomami węgla w cząsteczce (C_5) obok C_6 .

6. Podsumowanie

W ostatnich latach obserwuje się intensywny rozwój technologii wielokierunkowego wykorzystania biomasy lignocelulozowej. Zasadniczą siłą napędową jest potrzeba wykorzystywania odnawialnych surowców, w tym w szczególności surowców energetycznych, co ma oczywisty związek z ograniczonymi i kurczącymi się zasobami surowców kopalnych (uważanymi za nie odnawialne).

Koncepcje integracji procesów konwersji biomasy lignocelulozowej do paliw, chemikaliów i biopolimerów z procesami przerobu drewna i/lub wytwarzania mas włóknistych, mają kluczowe znaczenie w aspekcie sukcesu przy ich komercjalizacji. Efekty synergiczne, towarzyszące takiej integracji w ramach biorafinacji drzewnej, obniżają koszty inwestycyjne i operacyjne wdrożenia technologii. Zidentyfikowano co najmniej sześć kierunków rozwoju

technologii konwersji biomasy (rys. 1), prowadzących do wytwarzania cennych produktów, takich jak: paliwa gazowe i ciekłe, alkany, węglowodory, alkohole, kwasy organiczne i ich sole.

Nowe rozwiązania technologiczne wykorzystania potencjału energetycznego biomasy pozwalają na istotne zwiększenie efektywności pozysku energii. Głównym rozwiązaniem jest tu gazyfikacja biomasy i produkcja paliw nowej generacji: gazu syntezowego, metanolu i DME. Surowy gaz syntezowy, po odpowiednim oczyszczeniu może stanowić produkt wyjściowy do syntezy wielu związków chemicznych.

Możliwości wytwarzania bioenergii z odpadów przemysłu drzewnego w tym przemysłu celulozowo-papierniczego przyczyniają się do wzrostu pozycji ekonomicznej tego przemysłu. Produkcja odnawialnych i "carbon-neutral" biopaliw i chemikaliów obok tradycyjnych produktów, takich jak papier, produkty higieniczne (tissue), tektura, stanowi zatem dużą szansę dla przemysłu celulozowo-papierniczego poprawy rentowności i kondycji ekonomicznej.

7. Literatura

- [1] McKeough P., Sipilä K.: "Higher-value energy product from biomass – a technology overview", referat wygłoszony na Konferencji PulPaper 2010, Helsinki 1-3 czerwca 2010
- [2] Heiningen A.: "Overview of forest biorefinery concepts; opportunities and challenges" referat wygłoszony na Konferencji PulPaper 2010, Helsinki 1-3 czerwca 2010
- [3] Malinen H., Teir A., Niemelä M.V., Hartikainen E.: "Vision for post 2020: future wood flows and business opportunities – wood fibre, products, biofuels, solid biofuels", referat wygłoszony na Konferencji PulPaper 2010, Helsinki 1-3 czerwca 2010
- [4] Potential for increased energy efficiency - Raport końcowy z realizacji projektu Ecocyclic Pulp Mill – KAM –, STFI, Sztokholm, czerwiec 2003, str 47-62
- [5] Landälv I., Löwnertz P.: "A status report on the Chemrec renewable motor fuels pilot and demonstration plant projects", referat wygłoszony na Konferencji PulPaper 2010, Helsinki 1-3 czerwca 2010
- [6] Tuominen K.: "Future pulp mill with energy products", referat wygłoszony na Konferencji PulPaper 2010, Helsinki 1-3 czerwca 2010
- [7] Mäntyniemi J.: "Novel solutions for pulp mill energy intensification", referat wygłoszony na Konferencji PulPaper 2010, Helsinki 1-3 czerwca 2010.
- [8] Lignin recovery Raport końcowy z realizacji projektu Ecocyclic Pulp Mill – KAM –, STFI, Sztokholm, czerwiec 2003 str. 94-100

Wszystkie przywołane wyżej referaty, wygłoszone na Konferencji PulPaper 2010 zostały wydane drukiem w postaci Materiałów Konferencyjnych.



INSTYTUT BIOPOLIMERÓW I WŁÓKIEN CHEMICZNYCH INSTITUTE OF BIOPOLYMERS AND CHEMICAL FIBRES

ul. Skłodowskiej-Curie 19/27, 90-570 Łódź, e-mail: ibwch@ibwch.lodz.pl, <http://www.ibwch.lodz.pl>,
tel sekret. +42 6376744, fax sekret. +42 6376214 tel centr. +42 6376510, fax centr.+42 6376501



Laboratorium Ochrony Środowiska

tel. 042 6380351, e-mail: michniewicz@ibwch.lodz.pl, nls@ibwch.lodz.pl

Umowa/Zlecenie Nr:
3/BAT/2010 z dnia 02.02.2010r.

Zleceniodawca:
Ministerstwo Środowiska
ul. Wawelska 52/54
00-922 Warszawa

Kierownik tematu:
dr inż. Małgorzata Michniewicz

SPRAWOZDANIE z pracy: „Analiza stanu techniki w zakresie Najlepszych Dostępnych Technik dla branży celulozowo-papierniczej”

Etap: IV/2010

Optymalizacja procesu mielenia masy papierniczej



Sfinansowano ze środków Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska
i Gospodarki Wodnej, pochodzących z opłat rejestracyjnych,
na zlecenie Ministra Środowiska



dr inż. Danuta Ciechańska
Dyrektor

Autorzy pracy:

mgr inż. Michał Janiga

dr inż. Małgorzata Michniewicz

Spis treści

	Strona
1. Wprowadzenie	3
2. Możliwości zmniejszenia zużycia energii w systemach mielących masę papierniczą . . .	4
3. Wpływ na środowisko - przykłady	6
4. Źródła informacji	6

Praca pt.: *Analiza stanu techniki w zakresie Najlepszych Dostępnych Techniek dla branży celulozowo-papierniczej*, realizowana na zlecenie Skarbu Państwa – Ministra Środowiska, stosownie do umowy nr 3/BAT/2010, jest kontynuacją pracy na ten sam temat wykonywanej w latach 2006 ÷ 2009 w związku z obowiązkiem krajów członkowskich UE systematycznego śledzenia kierunków rozwoju technik i technologii w poszczególnych sektorach przemysłu. Obowiązek taki wynika z §16 dyrektywy Rady 96/61/WE o zintegrowanym zapobieganiu i ograniczaniu zanieczyszczeń (IPPC).

1. Wprowadzenie^{1,2,3,4,5,6)}

Włókna celulozowe będące półproduktami wykorzystywanymi w produkcji papieru są mało elastyczne i bardzo często zbyt długie. Uniemożliwia to, w większości przypadków, uzyskanie wytworu o żądanych własnościach. Przygotowanie odpowiedniej jakości włókien (a właściwie nadanie im odpowiednich właściwości mechanicznych) wymaga by zostały one poddane odpowiedniej obróbce. Obróbka ta polega zwykle na mechanicznym oddziaływaniu elementów tnących na włókno, etap ten zwany jest mieleniem. Jest on jednym z etapów przygotowania masy papierniczej przed jej wylaniem na sito maszyny formującej.

W etapie mielenia stosowane są urządzenia mielące - tzw. młyny papiernicze tarczowe lub stożkowe oraz (obecnie rzadziej) mielenie w holendrach. Sposób i intensywność wykorzystania tych urządzeń wynika głównie z pożądanymi własności wytwarzanego papieru.

Dzięki zastosowaniu mielenia uzyskuje się np. poprawę gładkości i drukowności papieru, jego przezroczą, chłonności, wytrzymałości, itp.^{1,2)}

Uważa się, że proces mielenia włókien celulozowych jest najbardziej energochłonnym etapem przygotowania masy papierniczej. Jednostkowe zużycia energii na mielenie masy, w holendrach, dla niektórych grup wytworów papierniczych wynoszą¹⁾:

Rodzaj wytworu papierniczego	Gramatura, g/m ²	Stężenie masy, %	Turnus mielenia, godz.	Jednostkowe zużycie energii, kWh/t
Wytwory z zawartością masy długowłóknistej	15 - 500	4 - 7	2 - 21	450 - 3500
Wytwory z masy celulozowej siarczanowej	7 - 75	5 - 6	2 - 12	400 - 2400
Wytwory z zawartością ścieru	51 - 150	5 - 7	1 - 2	50 - 250

Pomimo znacznego postępu technologii mielenia, w dalszym ciągu, spotykane jest zużycie energii potrzebnej do zwiększenia stopnia odwadnialności masy o 1⁰SR wynosi około 15 kWh/t⁶⁾. Całkowita energia potrzebna do zwiększenia odwadnialności zależy od włókna, w przypadku niskich odwadnialności wynosi ona 500 - 800 kWh/t masy.

Wysokie zużycie energii podczas mielenia motywuje do poszukiwania rozwiązań, których zadaniem jest poprawienie ekonomiki procesu oraz ograniczenie wpływu na środowisko (bezpośredniego) jak i wnoszonego przez procesy wytwarzania energii elektrycznej (pośredniego). Rozwiązania te realizowane są głównie poprzez:

- bezpośrednie oddziaływanie na urządzenia mielące poprzez zastępowanie urządzeń przestarzałych (energochłonnych i niewydajnych) urządzeniami nowoczesnymi,
- optymalizację zużycia energii przez eksploatowane urządzenia poprzez instalację elektronicznych systemów kontrolno-sterujących sprzężonych z systemem zarządzania produkcją,
- wprowadzanie substancji poprawiających mielenie - np. enzymów,
- połączenie ww. sposobów w jedno zintegrowane działanie.

2. Możliwości zmniejszenia zużycia energii w systemach mielących masę papierniczą^{3,4,5)}

Najprostszą i zarazem najskuteczniejszą metodą zmniejszenia zużycia energii w operacji mielenia masy było zastępowanie bardzo energochłonnych holendrów młynami stożkowymi i tarczowymi. Obecnie holendry używane są w papierniach starych lub do produkcji papierów, które wymagają specjalnych właściwości. Wszędzie tam gdzie jest to możliwe powinny one zostać zastąpione urządzeniami ciągłego działania (młynami).

Wiele papierni użytkujących młyny wprowadza elektroniczne systemy kontrolne, których zadaniem jest sterowanie procesem mielenia. Daje to wymierne korzyści w postaci zmniejszenia częstotliwości awarii młynów spowodowanych ich przeciążeniem i skutkujących produkcją tzw. braku. Następnym krokiem w podejmowanych działaniach jest wymiana starszych urządzeń mielących lub napędowych (silniki elektryczne) na urządzenia nowej generacji. I tak, dzięki zmodernizowaniu układów sterujących pracą młynów papierniczych oraz napędzających je silników elektrycznych, która będzie wykonana w jednej z papierni w Polsce³⁾, planuje się uzyskanie około 4% zmniejszenia zużycia energii elektrycznej wykorzystywanej podczas mielenia masy. Oszacowany na tej podstawie czas zwrotu inwestycji wynosi około 6 lat.

Nowoczesne techniki mielenia masy umożliwiają oszczędzanie energii elektrycznej będąc jednocześnie jednym z ogniw systemu sterowania procesem wytwarzania papieru. Ostatnio wdrożona do praktyki przemysłowej technika sterowania młynami papierniczymi Experion MX⁴) firmy Honeywell jest systemem kompleksowego sterowania produkcją. System kontroli jakości (QMS) tej firmy umożliwia wgląd operatora maszyny papierniczej m.in. w przebieg procesu mielenia masy, dostosowanie parametrów mielenia do aktualnych potrzeb. System ten został wdrożony w jednej z chińskich papierni.

Dzięki integracji modułu Experion XM i systemem QMS umożliwiono operatorom korzystanie z funkcji sterowania i kontroli wszystkich krytycznych parametrów młynów (w tym: kontroli procesu, bezpieczeństwa, i innych). Dzięki temu ograniczono m.in. zapotrzebowanie na szkolenia, uproszczono dostęp do poszczególnych pętli sterowania młynami jak i całą planowaną produkcją.

Wprowadzenie sterowania młynami Experion MX umożliwiło zmniejszenie kosztów obsługi, konserwacji, naprawy oraz zmniejszyło częstotliwość przestojów. W ten sposób uzyskano 5% zwiększenie wydajności młynów i około 10% zwiększenie produkcji.

Stosunkowo dobre rezultaty, w odniesieniu do kosztów, daje połączenie mielenia mechanicznego masy z jej degradacją enzymatyczną⁵). W wyniku zastosowania enzymów uzyskano nawet 14% - 40% oszczędność energii elektrycznej zużywanej w procesie mielenia. Uważa się, że enzymy umożliwią zmniejszenie intensywności mielenia. Dzięki temu, oprócz zwiększenia efektywności energetycznej uzyskuje się poprawę własności wytrzymałościowych papieru, gdyż zmielona masa składa się z włókien o większej długości (mniej pociętych). Z drugiej strony nadmierny dodatek enzymów może okazać się niekorzystny z uwagi na degradację powierzchni włókna i wynikające z tego straty masy. W wyniku badań i prób uznano, że optymalna dawka enzymów, wprowadzonych do wstępnej obróbki wynosi ok. 200 g/t celulozy. Umożliwia ona poniesienie akceptowalnych kosztów oraz uzyskanie efektu obniżonej intensywności mielenia o ok. 33%. Dodatkowym, niejako ubocznym, korzystnym aspektem tej technologii może być wydłużenie czasu eksploatacji tarcz tnących urządzeń mielących.

3. Wpływ na środowisko - przykłady^{3,4)}

Oprócz korzyści finansowych, który poprawiają ekonomiczną stronę produkcji, wdrażanie nowych technik i systemów mielenia masy papierniczej przynosi wymierne zyski ekologiczne, które powstają w samej papierni (bezpośrednie - zmniejszenie ilości powstających odpadów) jak i u wytwórców zewnętrznych (pośrednie - zmniejszenie emisji zanieczyszczeń w gazach odprowadzanych z energetyki: CO₂, SO₂, NO_x, pył).

Przykład 1.

Instalacja nowych systemów napędu młynów i powiązanie ich z systemem kontroli i sterowania³⁾ w jednej z papierni w Polsce przyniesie zmniejszenie zużycia energii elektrycznej. Wpłynie to z kolei na zmniejszenie emisji zanieczyszczeń wprowadzanych do powietrza przez wytwórców energii elektrycznej. Oszacowany na podstawie zmniejszenia zużycia energii elektrycznej zysk ekologiczny wyniesie około 4% redukcji zanieczyszczeń wprowadzanych do powietrza.

Przykład 2

Uruchomienie i włączenie w system sterowania jakością (QMS) modułu sterowania Experion MX⁴⁾, w papierni w Chinach, przyniesie blisko 3% zmniejszenie strat surowca, który był odprowadzany w postaci odpadów. Zmniejszy się również zużycie energii elektrycznej. Przyczyni się to w sposób bezpośredni do zmniejszenia ilości powstających odpadów oraz pośredni do zmniejszenia emisji zanieczyszczeń wprowadzanych do powietrza przez wytwórców energii elektrycznej.

4. Źródła informacji

1. Przybysz K.: „Technologia celulozy i papieru. Technologia papieru 2”, WSiP, Warszawa, 1983.
2. „Zintegrowane zapobieganie i ograniczanie zanieczyszczeń (IPPC). Dokument referencyjny BAT dla najlepszych dostępnych technik w przemyśle celulozowo-papierniczym”, Sevilla, grudzień 2001.

3. Rozmarynowski A., Malenki R., Piszczek J.: „Modernizacja napędów elektrycznych młynów celulozy w Arctic Paper Kostrzyn S.A.”, s. 152, Zeszyty Problemowe – Maszyny Elektryczne Nr 78/2007.
4. „Honeywell's Newest Paper Industry Offering Simplifies Operations And Reduces Costs With An Integrated Quality Control System”, November 1, 2010, Pulp and Paper Online (<http://www.pulpandpaperonline.com/article.mvc/Honeywells-Newest-Paper-Industry-Offering-0001?VNETCOOKIE=NO>).
5. Lecourt M, Sigoillot J.C., Petit-Coni M.: „Cellulase-assisted refining of chemical pulps: Impact of enzymatic charge and refining intensity on energy consumption and pulp quality”, *Process Biochemistry*, 45, 1274–1278 (2010).
6. De Lhoneux B., Alderweireldt L., Boersma A., Bordin R., Saenen W., van der Heyden, L., Verleene, D. „Selected issues of fibre-cement sustainability: Wood Pulp refining energy and accelerated ageing of Fibres and composites”, IIBCC 11th Int. Inorganic-Bonded Fiber Composites Conference, November 5-6, 2008, Spain.