

3. Proces roztwarzania siarczynowego

Wielkość produkcji mas celulozowych siarczynowych jest dużo mniejsza od produkcji mas celulozowych siarczanowych, przy czym masy siarczynowe są stosowane w papiernictwie raczej do celów specjalnych niż jako masa towarowa, alternatywna dla masy siarczanowej. Wytwarza się bardzo niewiele niebielonej masy celulozowej siarczynowej, wydajność zaś jest nieco wyższa w porównaniu z masą siarczanową, co można przypisać niższemu pH podczas roztwarzania.

Główne przyczyny bardziej ograniczonego stosowania mas celulozowych siarczynowych są następujące:

- w procesie kwaśnego gotowania nie jest możliwe użycie drewna sosnowego jako surowca, co powoduje ograniczenie bazy surowcowej w roztwarzaniu siarczynowym;
- własności wytrzymałościowe tych mas celulozowych, mierzone przez papiernika, nie są na ogół tak dobre, jak własności mas celulozowych siarczanowych, chociaż w przypadku niektórych specjalnych mas własności te mogą być równie dobre lub nawet lepsze;
- rozwiązanie problemów ochrony środowiska jest w wielu przypadkach bardziej kosztowne, a to zmniejszyło konkurencyjność kosztową w porównaniu z roztwarzaniem siarczanowym (np. regulacja pH kondensatów z wyparki, minimalizacja emisji siarki i usuwanie związków organicznych).

Metoda siarczynowa charakteryzuje się znaczną różnorodnością w porównaniu z metodą siarczanową, która jest metodą bardzo jednorodną i może być prowadzona tylko przy użyciu silnie alkalicznego ługu warzelnego. W procesie roztwarzania siarczynowego może być wykorzystany w zasadzie cały zakres pH ługu warzelnego poprzez zmiany dozowania i składu chemikaliów. Tak więc, zastosowanie roztwarzania siarczynowego pozwala na produkcję wielu różnych typów mas celulozowych o zróżnicowanej jakości dla szerokiego zakresu zastosowań. Proces siarczynowy można zróżnicować na podstawie pH ługu warzelnego dostosowanego do różnych typów roztwarzania, z których najważniejsze realizowane w Europie zestawiono w tabeli 3.1.

Metoda	pH	Zasada	Odczynnik aktywny	Temp. gotowania °C	Wydajność masy %	Zastosowania
Kwaśny siarczyn	1 - 2	Ca ²⁺ Mg ²⁺ , Na ⁺	SO ₂ *H ₂ O H ⁺ , HSO ₃ ⁻	125 - 143	40 - 50	Masa do przerobu chemicznego, bibułka, papier do druku, papier specjalny
Kwaśny siarczyn (Magnefite)	3 - 5	Mg ²⁺ , Na ⁺	HSO ₃ ⁻ , H ⁺	150 - 170	50 - 65	Papier do druku, bibułka
Obojętny siarczyn (NSSC) ²	5 - 7	Na ⁺ , NH ₄ ⁺	HSO ₃ ⁻ , SO ₃ ²⁻	160 - 180	75 - 90	Papier na fałę, masa półchemiczna
Siarczyn alkaliczny	9 - 13,5	Na ⁺	SO ₃ ²⁻ , OH ⁻	160 - 180	45 - 60	Masa typu siarczanowego

Tabela 3.1: Podstawowe procesy roztwarzania siarczynowego stosowane w Europie Według [Uhlmann, 1991]

² Masa półchemiczna obojętno siarczynowa (NSSC) jest najbardziej powszechnym rodzajem masy półchemicznej, której wytwarzanie polega na kombinacji roztwarzania chemicznego z mechanicznym. Drewno może być użyte bez uprzedniego korowania. W toku procesu zrębki drzewne są częściowo roztwarzane w celu osłabienia wiązań między włóknami i ligniną. Następnie zrębki poddaje się mechanicznej obróbce w rafinerze. Niektóre pracujące indywidualnie fabryki w Europie nie posiadają regeneracji chemikaliów, podczas gdy kilka celulozowni praktykuje „regenerację krzyżową”, w której ług powarzelny spala się w kotle sodowym należącym do celulozowni siarczanowej.

Proces roztwarzania siarczynowego opiera się na użyciu wodnego roztworu dwutlenku siarki (SO_2) i zasady – wapnia, sodu, magnezu lub amonu. Rodzaj użytej zasady będzie wpływać na możliwe rozwiązania procesowe pod względem systemów regeneracji chemikaliów i energii oraz zużycia wody. Współcześnie wykorzystanie stosunkowo taniej zasady wapniowej wyszło z użycia, ponieważ nie można odzyskać chemikaliów warzelnych. W Europie istnieje jeszcze jedna celulozownia (Francja), w której stosuje się zasadę amonową. Dominującym procesem siarczynowym w Europie jest roztwarzanie siarczynowe o zasadzie magnezowej oraz kilka celulozowni stosuje sól jako zasadę. Obie zasady magnezowa i sodowa pozwalają na regenerację chemikaliów. Lignosulfoniany generowane w cieczy warzelnej mogą być użyte jako surowiec do wytwarzania różnych produktów chemicznych. Ze uwagi na znaczenie pod względem wydajności i liczby celulozowni pracujących w Europie, poniżej skoncentrowano się na roztwarzaniu siarczynowym o zasadzie magnezowej.

3.1 Stosowane procesy i techniki

Roztwarzanie siarczynowe składa się z trzech głównych części (oddziałów produkcyjnych): ciągu włóknistego, regeneracji chemikaliów i energii (wyłączając roztwarzanie siarczynowe o zasadzie wapniowej, w którym regeneracja nie jest możliwa, ale gdzie ług powarzelny może być odparowany i jego składniki wykorzystane do innych celów) oraz zewnętrznego oczyszczania ścieków. Podobnie jak w roztwarzaniu siarczanowym niektóre układy pomocnicze, takie jak obróbka odrzutów, wytwarzanie chemikaliów bielących oraz wytwarzanie pomocniczej energii, są przyłączone do głównych oddziałów.

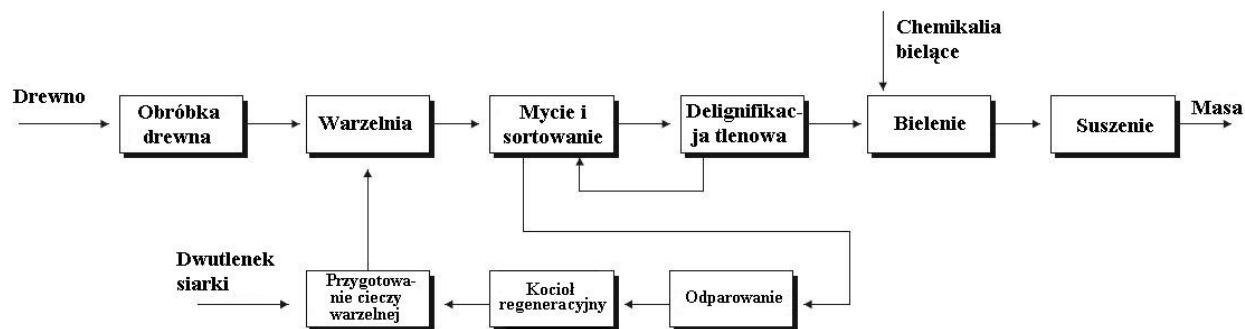
Pod wieloma względami metody siarczanowa i siarczynowa są podobne co najmniej pod względem możliwości podejmowania różnych wewnętrznych i zewnętrznych działań w celu zmniejszenia emisji do środowiska. Z uwagi na te liczne podobieństwa, szczegółowo przedyskutowano tylko niektóre etapy procesu w technologii roztwarzania siarczynowego. Dla tych etapów procesu, których zasady są takie same względnie, które są nawet identyczne z roztwarzaniem siarczanowym powołano się na odnośne rozdziały. Dotyczy to:

- Przygotowania (obróbki) drewna (zob. rozdział 2.1 – 2.1.3);
- Mycia i sortowania (rozdział 2.1.5);
- Sortowania masy bielonej (rozdział 2.1.8);
- Suszenia (rozdział 2.1.9 dotyczy tylko masy towarowej).

W rozdziałach tych podano tylko uwagi, w jakiej mierze roztwarzanie siarczynowe różni się od sytuacji opisanej dla roztwarzania siarczanowego. Poza tym skoncentrowano się na różnicach między roztwarzaniem siarczanowym i siarczynowym oraz na roztwarzaniu siarczynowym o zasadzie magnezowej, ponieważ jest to obecnie główny proces siarczynowy praktykowany w Europie.

Główne różnice między tymi dwiema metodami roztwarzania chemicznego, z punktu widzenia ochrony środowiska, występują w chemii procesu gotowania, systemie regeneracji chemikaliów i mniejszym zapotrzebowaniu w zakresie sekwencji bielenia, ze względu na wyższą początkową białość masy celulozowej siarczynowej. Poza tym zaletą procesu siarczynowego w porównaniu z procesem siarczanowym jest mniejszy problem związany z charakterystycznym przykrym zapachem, który w przypadku procesu siarczanowego występuje w otoczeniu celulozowni. Różnice te powodują różne zakresy emisji oraz pewne różnice dotyczące stosowanych metod ich obniżania.

Główne procesy jednostkowe wytwarzania masy celulozowej siarczynowej o zasadzie magnezowej pokazano na rysunku 3.1.



Rysunek 3.1: Główne procesy jednostkowe wytwarzania masy celulozowej o zasadzie magnezowej (CEPI, 1997b)

Celulozownia siarczynowa obejmuje zwykle oddziały produkcyjne: oddział przygotowania drewna, warzelnię, oddział mycia masy, sortownię i bielarnię, uzdatnianie wody surowej, przygotowanie chemikaliów bielących, maszynę suszącą (fakultatywna), system regeneracji i kotłownię.

3.1.1 Przygotowanie drewna

Surowiec drzewny składa się zwykle z okrągłaków i zrębków tartacznych. Korowanie papierówki jest potrzebne wtedy, gdy drewno dostarcza się do celulozowni w postaci nie okorowanych okrągłaków. Pewna ilość drewna może być dostarczana w postaci zrębków z tartaków. W przypadku korowania papierówki proces ten odbywa się w bębnoch, gdzie kontakt pomiędzy obracającymi się kłocami i wodą powoduje ich okorowanie. Po okorowaniu, z okrągłaków produkuje się zrębki, które są następnie sortowane i składowane w postaci dużych stosów przed ich podaniem do następnego etapu procesu. Zrębki tartaczne lub uzyskane spoza fabryki wymagają tylko sortowania i magazynowania w oddziale przygotowania drewna.

Kora i odpady pochodzące z wytwarzania i sortowania zrębków stanowią odpady stałe powstające w tym stopniu procesu. Większość z nich zwykle gromadzi się, odwadnia i spala w celu odzyskania energii w specjalnych kotłach do spalania kory i odpadów drzewnych (zob. 4.3.11).

3.1.2 Roztworzenie i delignifikacja niebielonej masy celulozowej

W produkcji tradycyjnej niebielonej masy celulozowej usuwa się ligninę z drewna za pomocą stężonego ługu warzelnego zawierającego siarczyn magnezu i kwaśny siarczyn magnezu jako składników czynnych. Na etapie gotowania, zrębki i ług warzelny wprowadza się do warnika okresowego, w którym przeprowadza się gotowanie w podniesionej temperaturze i pod ciśnieniem. Po osiągnięciu żądanej zawartości resztkowej ligniny (mierzonej jako liczba kappa) zawartość warnika odprowadza się do zbiornika wydmuchowego i powtarza się cykl gotowania. Warzelnia okresowa składa się z szeregu ciśnieniowych zbiorników (warników) o działaniu okresowym, które pracują według ustalonego programu gotowania. Gotowanie można także prowadzić w warniku o działaniu ciągłym, lecz praktykuje się to znacznie rzadziej do roztwarzania siarczynowego niż do siarczanowego (zasady są takie same i podano je w rozdziale 2.1.4). W procesie o zasadzie magnezowej (zob. 3.1.7) delignifikację drewna iglastego (świerkowego) można prowadzić do liczby kappa 21–23 w celu utrzymania akceptowalnych własności wytrzymałościowych masy celulozowej. W kwaśnym gotowaniu siarczynowym liczby

kappa wynoszą zwykle między 14 – 22 dla drewna iglastego i 10 – 20 dla drewna liściastego. Liczbę kappa można jeszcze dalej obniżyć przed bieleniem za pomocą stopnia tlenowego. Dwustopniowe gotowanie siarczynowe może obniżyć liczbę kappa do poniżej 10. Gotowanie można dalej przedłużyć w celu wyprodukowania specjalnej masy celulozowej do przerobu chemicznego, ale przy spadku wydajności.

Z wurników masę celulozową wydmuchuje się do zbiorników wydmuchowych. Ze zbiorników tych masę pompuje się następnie do oddziału mycia masy.

3.1.3 Sortowanie i mycie niebielonej masy celulozowej

Masę celulozową po roztwarzaniu myje się w płuczkach bębnowych lub w prasach ślimakowych i sortuje za pomocą sortowników ciśnieniowych lub sortowników wirowych bezsitowych (centriklinerów). Celem sortowania jest oddzielenie sęków i pęczków włókien od głównego strumienia masy za pomocą szeregu wibracyjnych urządzeń, filtrowania przez sortowniki ciśnieniowe i odśrodkowe rozdzielanie włókien i innych cząstek o różnych ciężarach właściwych (zob. 2.1.5). Ług warzelny wraz z zawartą w nim rozpuszczoną substancją drzewną zostaje oddzielony od masy celulozowej i uzyskuje się tak zwany ług powarzelny. Grubsze odrzuty i inne odrzuty z sortowania zwykle poddaje się odwadnianiu i spala w kotle. Po sortowaniu masę poddaje się bieleniu.

3.1.4 Delignifikacja tlenem/bielenie

Wprowadzone tutaj rozróżnienie między delignifikacją i bieleniem polega na tym, że ścieków ze stopnia bielenia nie można zwracać do układu regeneracji chemikaliów, podczas gdy jest to możliwe dla wód odpływowych po delignifikacji. W konsekwencji tlen może być używany jako środek chemiczny do delignifikacji i do bielenia w tej samej celulozowni.

Delignifikacja tlenowa jest rzadziej stosowana w roztwarzaniu siarczynowym niż w siarczanowym, w którym stosuje się ją szeroko i w coraz większym stopniu. Jednakże istnieje szereg celulozowni siarczynowych w Europie stosujących tę metodę do dalszej delignifikacji, obniżając za jej pomocą liczbę kappa o dalsze 10 jednostek. Rzadsze stosowanie delignifikacji tlenowej w metodzie siarczynowej jest spowodowane głównie faktem, że także bez delignifikacji tlenowej wystarczy tylko krótki schemat bielenia do uzyskania pełnej białości masy celulozowej. Poza tym do delignifikacji tlenowej konieczny jest proces ciśnieniowy i potrzebne jest dodatkowe zużycie zasady (alkaliów) w celu zwiększenia pH do warunków alkalicznych. Stosowana do tej alkalizacji zasada musi być zgodna z chemikaliami warzelnymi, tzn. przy kwaśnym siarczynie magnezu należy używać MgO. Tylko w takim przypadku materiał organiczny, który został rozpuszczony w czasie delignifikacji tlenowej, może zostać odzyskany i skierowany do układu regeneracji chemikaliów bez poważnych zmian w procesie. Jedna z celulozowni w Niemczech zastosowała tę metodę pomimo obniżenia białości masy o kilku punktów.

Wykazano natomiast, iż istnieje możliwość zagęszczania ścieków za pomocą ultrafiltracji i spalanie koncentratu w kotle korowym. Obniżenie zrzutów substancji organicznych ze stopnia tlenowego mierzonych jako ChZT wynosi około 50%.

Większość celulozowni siarczynowych produkuje masę całkowicie wolną od chloru (TCF).

3.1.5 Bielenie, sortowanie i suszenie

Bielenie w celulozowniach siarczynowych w Europie przeprowadza się bez użycia chloru cząsteczkowego, a w wielu celulozowniach siarczynowych nie używa się już dwutlenku chloru jako środka bielącego, tzn., że wyprodukowana masa celulozowa jest masą TCF (całkowicie wolną od chloru). Jako chemikalia bielące stosuje się zwykle tlen, wodorotlenek sodowy i nadtlenek wodoru. Kwas etylenodwuaminoczeroctowy (EDTA) dodaje się jako środek kompleksotwórczy (0,5 – 2 kg/t). Stosowane środki bielące kupuje się zwykle od producentów chemikaliów spoza celulozowni.

Bielenie masy celulozowej zwiększa przede wszystkim jej białość, a poza tym usuwa także z masy cząstki nie włókniste i związki ekstrakcyjne. Podobnie jak przy roztwarzaniu siarczanowym, bielenie masy celulozowej siarczynowej opiera się na metodach usuwania ligniny i może być uważane za kontynuację, i selektywny stopień usuwania ligniny.

Usuwanie ligniny za pomocą procesu bielenia przeprowadza się w sekwencji jednego lub dwóch stopni bielenia, w których dodaje się tlen i nadtlenek. W dwustopniowej sekwencji bielenia, w pierwszym stopniu masa celulozowa zostaje podgrzana do 60 – 80°C i dodaje się wodorotlenek sodowy, tlen i/lub nadtlenek. Pierwszy stopień bielenia obniża zawartość resztkowej ligniny o 45 – 55%. Bielona masa celulozowa jest następnie pompowana na filtry do mycia masy, a niekiedy doprowadzana na prasę dwusitową w celu zmniejszenia przenoszenia niepożądanych substancji z pierwszego stopnia bielenia i dalszego odwadniania masy celulozowej. W kilku europejskich celulozowniach siarczynowych (Ahlfeld, Ehingen, Stockstadt, DE, Gratkorn, AU) drugi nadtlenkowy stopień bielenia (EP) przeprowadza się jako bielenie przy wysokim stężeniu masy (symboliczny skrót EP(HC) = 35 – 40% s.s.). Zaletami bielenia HC są oszczędności energii (pary) związane z wysoką gęstością masy celulozowej, niższe emisje ChZT wynikające z łagodnych warunków bielenia, niskie straty masy celulozowej w stopniu bielenia i niskie zużycie środków bielących. Po drugim stopniu bielenia masa zostaje rozcieńczona wodą i ponownie poddana myciu. W metodzie siarczynowej zapotrzebowanie ciepła i energii na proces bielenia TCF jest niższe niż w przypadku bielenia ECF.

Główne schematy bielenia stosowane w europejskich celulozowniach siarczynowych zestawiono w tabeli 3.2

Metody gotowania	kappa	Schematy bielenia	ChZT [kg/t]	Celulozownie przykładowe
Metoda magnezowa	21 - 23	EOP-Q-EP-EP-(HC)	90 -115	Gratkorn, AU
Metoda magnezowa	21 - 23	EOP –Q-EP-EP	100-120	Fabryka 2, SE
Metoda siarczynowa	14 - 16	EOP – EP (HC)	50 – 60	Fabryka 3, DE
Metoda siarczynowa	12 - 15	EOP-Q-EP (HC)	45 - 60	Fabryka 4, DE
Metoda siarczynowa	11 - 13	EOP-Q-EP-EP	35 - 45	Fabryka 5, AU.
Uwagi: Powyższe dane uzyskano na podstawie kontaktów osobistych. Nie ma gwarancji, że wszystkie one stanowią odbicie najnowszych osiągnięć.				

Tabela 3.2: Przykłady różnych schematów bielenia stosowanych w europejskich celulozowniach siarczynowych oraz odnośnych zrzutów substancji organicznych z bielarni, mierzonych jako ChZT.

Po bieleniu następuje na ogół finalne sortowanie masy celulozowej i odrzut spala się w kotłowni. Masę celulozową przeznaczoną na sprzedaż (jeżeli masa ta nie jest wykorzystywana do wytwarzania papieru w tej samej fabryce) suszy się, a pozostałą masę pompuje się do papierni do produkcji różnych rodzajów papieru (papiery wysokogatunkowe, bibułka itp.). Wytwórnice masy siarczynowej są na ogół zintegrowane z wytwórniami produkującymi papier w tym samym zakładzie.

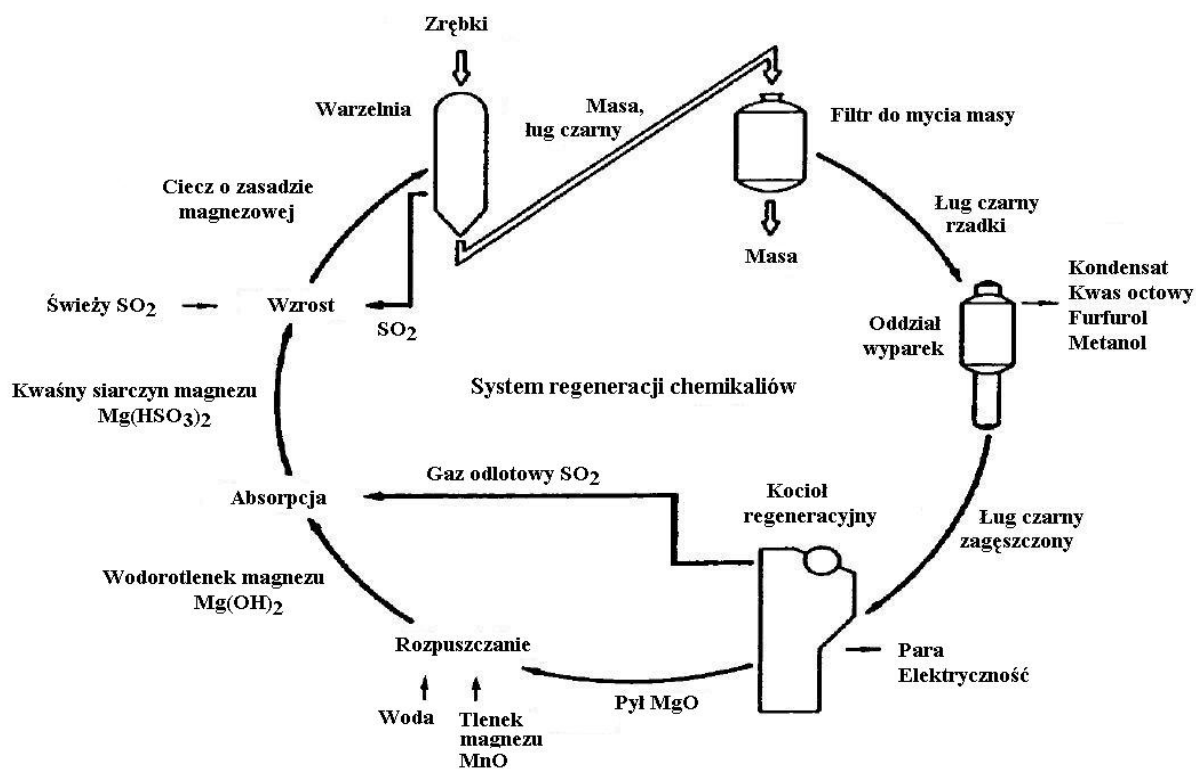
3.1.6 Układ regeneracji chemikaliów i energii

Regeneracja chemikaliów warzelnych obejmuje odparowanie ługu powarzelnego do postaci ługu zagęszczonego, spalanie zagęszczonego ługu i przygotowanie nowego kwasu warzelnego z regenerowanych chemikaliów. Stopień regeneracji ługu wynosi przynajmniej 97%.

Regeneracja chemikaliów w procesach jednostkowych dla niebielonej masy celulozowej typowo składa się z następujących głównych etapów:

- Przeciwprądowe mycie i odparowanie rozcieńczonego ługu warzelnego,
- Spalanie zagęszczonych ługów (biopaliwo) w kotle regeneracyjnym, w którym można wyprodukować znaczną ilość energii do wytwarzania pary i mocy dla celulozowni,
- Podczas spalania tworzą się stały tlenek magnezu (popiół) i gazowy dwutlenek siarki. Tlenek magnezu wytrąca się z gazów spalinowych w elektrofiltrach i przekształca w wodorotlenek magnezu przez rozpuszczenie w wodzie,
- Zawiesinę tę wykorzystuje się do absorbowania dwutlenku oraz trójtlenku siarki z gazów spalinowych, z kotła regeneracyjnego i gazów odprowadzanych z werników, filtrów do mycia masy i wyparek, z zastosowaniem wielostopniowych płuczek Venturiego. Ciecz z oczyszczania gazów odlotowych poddaje się klarowaniu (sedymentacja lub filtracja) i wzmacnia dwutlenkiem siarki pochodzącym ze spalania siarki pierwiastkowej w piecach siarkowych lub dodanie ciekłego dwutlenku siarki. Świeżo utworzony kwas warzelny (kwaśny siarczyn magnezu) pompuje się do warzelni po oddzieleniu cząstek sadzy i innych nie rozpuszczalnych zanieczyszczeń.

Przegląd obiegu chemikaliów przedstawiono na rysunku 3.2 [BMU Austria, 1995] ilustrującym główne etapy procesu i ich funkcje.



Rysunek 3.2: Cykle regeneracji dla celulozowni siarczynowej

Celulozownie stosujące zasadę magnezową mają trudności z zawracaniem do obiegu wód z tych etapów procesu, w których do regulacji pH stosuje się wodorotlenek sodowy. Kluczową sprawą dla celulozowni siarczynowych jest rozdzielanie wód odciekowych zawierających różne zasady chemiczne. Na przykład, wodorotlenek sodowy może być potrzebny dla uzyskania wymaganych warunków pH w niektórych stopniach i sposobach bielienia masy. W takim przypadku nie ma możliwości skierowania odpływów z bielarni do oddziału regeneracji, ponieważ sól jest pierwiastkiem niepożądanym w procesie roztwarzania o zasadzie magnezowej i nie wolno dopuścić, aby sól zanieczyściła chemikalia warzelne.

Oprócz regeneracji chemikaliów warzelnych, kotły regeneracyjne wytwarzają parę. Często celulozownie siarczynowe posiadają kotły pomocnicze spalające korę, olej lub inne paliwa. W kotłach tych można także spalać sęki, odrzut i osady z oczyszczania ścieków. Parę z tych kotłów doprowadza się do turbin przeciwpłynnych, w których wytwarza się energię elektryczną.

3.1.7 Proces Magnefite

W procesie Magnefite stosuje się zakres pH 3 – 5 wyższy niż w metodzie kwaśnego siarczynu, w której pracuje się przy wartościach pH 1 – 2. Dzięki temu warunki gotowania są łagodniejsze, zapewniające lepsze własności wytrzymałościowe masy celulozowej i nieco wyższą wydajność w porównaniu z kwaśną metodą siarczynową. W Europie dla obu metod dominującym, stosowanym pierwiastkiem zasadowym jest magnez. Istnieją dwie podstawowe różnice techniczne, które należy uwzględnić. W metodzie Magnefite, w procesie przygotowania lugu białego można uzyskać wartość pH 4 bez zabiegów wzmacniania za pomocą SO_2 . Dlatego nie jest potrzebny ciśnieniowy zbiornik magazynowy dla dwutlenku siarki. SO_2 w lugu warzelnym występuje pod postacią kwaśnego siarczynu. Pozostałe etapy produkcji masy celulozowej są podobne do kwaśnej metody siarczynowej. Liczby kappa niebielonej masy celulozowej po

roztwarzaniu Magnefite są wyższe niż po gotowaniu kwaśnym. Za pomocą metody Magnefite możliwe do osiągnięcia są liczby kappa papierniczych mas celulozowych od 21 do 26. Natomiast za pomocą kwaśnej metody siarczynowej można osiągnąć liczby kappa 12 do 16 (np. Hallein i Neusiedler, AU.; Ahlfeld, Stockstadt i Ebingen, DE). W następstwie tego podatność na bielenie masy Magnefite nie jest tak dobra, jak konwencjonalnej (kwaśnej) masy celulozowej siarczynowej. Dlatego konieczne są dłuższe schematy bielenia w celu osiągnięcia wyższej białości. Powoduje to wyższe ładunki ChZT i BZT w ściekach ze stopni bielenia. Metodę Magnefite stosuje się w czterech celulozowniach w Europie produkujących papierniczą masę celulozową (Nymölla i Utansjö, SE.; do 1999 Hundsfos, NO; Gratkorn, AU.).

3.1.8 Masa półchemiczna obojętnosiarczynowa

Najbardziej powszechnym typem masy półchemicznej jest masa uzyskana za pomocą obojętnego siarczynu (NSSC). Metoda ta stanowi kombinację chemicznego i mechanicznego roztwarzania, i daje wysoką wydajność. Masę tę stosuje się głównie do wyrobu papieru na warstwę pofalowaną, stanowiącą wewnętrzną warstwę tektury falistej. Wydajność w przypadku papieru na falę wynosi około 80%. Drewno można użyć bez uprzedniego korowania. W toku procesu zrębki drzewne zostają częściowo roztworzone w celu osłabienia wiązań między włóknami. Następnie zrębki zostają poddane mechanicznej obróbce w rafinerze. Niektóre celulozownie, niezintegrowane z inną wytwórnią masy, nie dysponują regeneracją chemikaliów. Regenerację krzyżową stosuje bardzo niewiele celulozowni w Europie.

3.1.9 Masa celulozowa siarczynowa do przerobu chemicznego

W Europie istnieje niewiele przedsiębiorstw produkujących masę celulozową siarczynową do przerobu chemicznego. W zasadzie sam proces jest bardzo podobny do wytwarzania masy celulozowej siarczynowej do produkcji papieru. Stosuje się te same chemikalia jak w zwykłym procesie kwaśnego siarczynu o zasadzie magnezowej. Dlatego system regeneracji chemikaliów i energii jest bardzo podobny. Główne różnice można stwierdzić w procesach gotowania i bielenia. Celem roztwarzania przy produkcji masy celulozowej siarczynowej do przerobu chemicznego jest osiągnięcie niskiej lepkości, tzn. niskiej długości łańcucha cząsteczki celulozy. Regulacja procesu w kierunku uzyskania takiego efektu następuje w warzelni. Podobieństwa i różnice omówiono poniżej posługując się przykładem.

W jednej z europejskich wytwórni masy celulozowej siarczynowej do przerobu chemicznego (Austria, produkcja włókien wiskozowych) delignifikację drewna liściastego (bukowego) prowadzi się do liczby kappa przed bieleniem 4 – 7. Nie ma żadnych ścieków zanim masa nie zostanie doprowadzona do bielarni. Schemat bielenia w celulozowni obejmuje trzy stopnie: OPE – Z - P (bielenie typu TCF). W pierwszym stopniu bielenia składającym się z delignifikacji tlenowej i nadtlenkowej oraz ekstrakcji alkalicznej liczba kappa zostaje obniżona do 2, a uzyskana zawartość α -celulozy wynosi 91%. Zużywa się około 50 kg NaOH/t masy celulozowej (b.s.). Odpływy z tego stopnia bielenia (ładunek ChZT ok. 85 kg/t) przerabiane są w instalacji wyparek. Koncentraty są spopielaone w tzw. kotle sodowym. Eliminuje to główną masę ładunku zanieczyszczeń z bielarni.

W drugim stopniu bielenia stosuje się ozon jako środek bielący. W ostatnim stopniu używa się nadtlenek, który daje obniżenie liczby kappa do 0,5 (> 90% ISO, zawartość α -celulozy >91%). Ładunek ChZT zawarty w odpływach z drugiego i trzeciego stopnia bielenia wynosi 15 kg ChZT/t przed oczyszczaniem, i ścieki te są oczyszczane w biologicznej oczyszczalni ścieków (wskaźnik redukcji >90%).

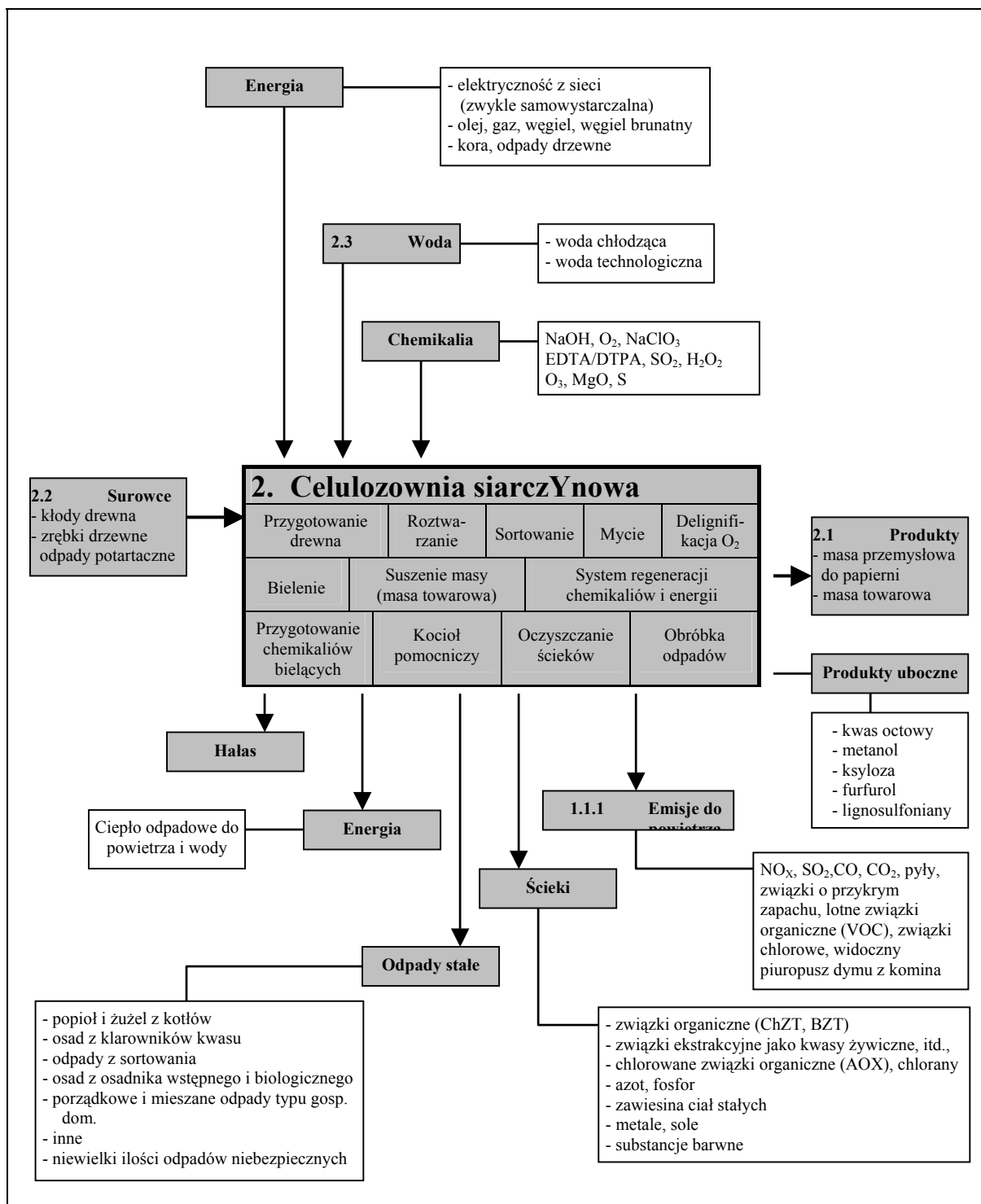
Obok bielarni głównym źródłem zanieczyszczenia wody są kondensaty z oddziału wyparek. Celulozownia, w naszym przykładzie, wydziela kwas octowy i furfurol z kondensatów z wyparek jako wartościowe produkty, obniżając w ten sposób ładunek ChZT w kondensatach o 75%. Pozostały ładunek wynoszący 30 kg ChZT/t poddaje się oczyszczaniu w biologicznej oczyszczalni ścieków (wskaźnik redukcji >90%) wraz z innymi strumieniami ścieków.

Początkowy ładunek zanieczyszczeń w ściekach z celulozowni produkujących masę celulozową siarczynową do przerobu chemicznego zależy od zawartości tak zwanej α -celulozy, jaką należy osiągnąć w masie i od zastosowanych środków wewnętrznych dla zmniejszenia emisji. Wyższa zawartość α -celulozy odpowiada wyższej jakości produktu. Wyższa zawartość α -celulozy w masie celulozowej oznacza wyższą dawkę NaOH. Daje to niższe wydajności i wyższe ładunki zanieczyszczeń w wodzie. Na przykład użycie 90 – 100 kg NaOH/t masy w celu wyprodukowania masy celulozowej o zawartości α -celulozy 92,5% podwoiłoby ładunek organiczny w ściekach, w stosunku do przykładu omówionego powyżej (i obniżyłoby wydajność o 5%). Wytwarzanie masy celulozowej siarczynowej do przerobu chemicznego stanowi kombinację procesów delignifikacji i wykańczania.

3.2 Obecny poziom zużycia/emisji

3.2.1 Przegląd wejścia / wyjścia

Przeгляд surowców i energii na wejściu oraz produktów, produktów ubocznych i podstawowych zrzutów (emisji, odpadów itp.) przy produkcji masy celulozowej siarczynowej przedstawia rysunek 3.3.



Rysunek 3.3: Przegląd strumieni masowych w celulozowni siarczynowej
Obecność niektórych substancji zależy od sposobu delignifikacji i bielenia.

Kolejne rozdziały przedstawiają dane dotyczące jednostkowego zużycia, jak również dane dotyczące wskaźników jednostkowej emisji dla poszczególnych etapów procesowych związanych z produkcją masy celulozowej siarczynowej.

Posługując się powyższym schematem przepływu strumieni masowych można obliczyć jednostkowe zużycie surowca i jednostkową emisję na tonę produktu.

Tabela 3.3 przedstawia średnie roczne wartości dla sześciu celulozowni siarczynowych w Niemczech. Dane te nie reprezentują zatem pełnego zakresu poziomów emisji. Jednakże mogą one dać pogląd na temat poziomów zużycia i emisji występujących w celulozowniach siarczynowych.

Wejście			Wyjście		
Surowce	Wartość	Jednostka	Produkt	Wartość	Jednostka
Drewno (b.s.)	2	t/ADt	bielona masa celul.	1	ADt
SO ₂ jako S	32	kg/ADt			
MgO	24	kg/ADt	Emisje		
NaOH	27	kg/ADt	CO ₂	brak danych	kg/ADt
O ₂	13	kg/ADt	CO ₂ regeneracyjny	brak danych	kg/ADt
H ₂ O ₂	26	kg/ADt	NO _x	2,4	kg/ADt
DTPA	3	kg/ADt	CO	brak danych	kg/ADt
Energia			SO ₂ -S	1,75	kg/ADt
Olej	brak danych	MJ/t	Pył	brak danych	kg/ADt
Węgiel	brak danych	MJ/t	ChZT	34	kg/ADt
Gaz ziemny	brak danych	MJ/t	BZT ₅	1,7	kg/ADt
Kupiona elektryczność	brak danych	kWh/t	Zawiesina	brak danych	kg/ADt
Ogólna energia pierwotna ¹⁾	brak danych	kWh/t	AOX	< 0,01	kg/ADt
			N _{nieorganiczny}	0,4	kg/ADt
			Przepływ ścieków	70	m ³ /ADt
			Fosfor ogólny	0,06	kg/ADt
Zapotrzebowanie wody			Odpady		
Woda surowa /świeża	70	m ³ /ADt	Osad (90% suchej substancji)	37	kg/ADt
			Inne odpady	brak danych	kg/ADt

Uwagi:
1) Emisja do atmosfery z zakupionej elektryczności nie została włączona

Tabela 3.3: Średnioroczne dane dotyczące wejścia/wyjścia dla sześciu zintegrowanych wytwórni mas celulozowych siarczynowych i papieru (produkowane są różne rodzaje papierów) wytwarzających około 850 000 ADt/r (powietrznie suchych ton rocznie) (1996).

Dane powyższe dotyczą tylko produkcji masy celulozowej, tzn. produkcja papieru nie została uwzględniona. Dane dotyczące emisji do wody reprezentują sytuację po oczyszczeniu biologicznym. Dane o emisji do atmosfery dotyczą sytuacji po zastosowaniu urządzeń ograniczających emisje. Zestaw danych nie jest kompletny.

3.2.2 Poziomy zużycia i emisji pochodzące z jednostek procesowych

W roztwarzaniu siarczynowym, w centrum zainteresowania ochrony środowiska znajdują się odpływy odprowadzane do ścieków i emisje do atmosfery, ale w kolejnych latach odpady mogą również stać się istotną sprawą. Poniżej omówiono najbardziej istotne aspekty zużycia surowców i emisji do wody, powietrza i gleby (odpady), jak również aspekty energetyczne, obejmujące następujące kwestie:

- Zużycie drewna
- Zużycie wody i emisje ścieków z różnych etapów procesu
 - Przygotowanie drewna
 - Kondensaty z wyparek
 - Przelewy
 - Straty na myciu
 - Bielenie
 - Zrzuty pożywek
 - Zrzuty metali
- Zużycie chemikaliów
- Zapotrzebowanie na energię
- Emisje do atmosfery
 - z kotła regeneracyjnego
 - z kotłów pomocniczych
 - Gazy o przykrym zapachu
 - Związki chloru z bielenia i przygotowania chemikaliów bielących (tylko dla ECF)
- Generowanie odpadów stałych
- Hałas

Tam, gdzie dysponowano danymi, emisje do wody, powietrza lub gleby (odpady) podano przed i po oczyszczeniu zewnętrznym.

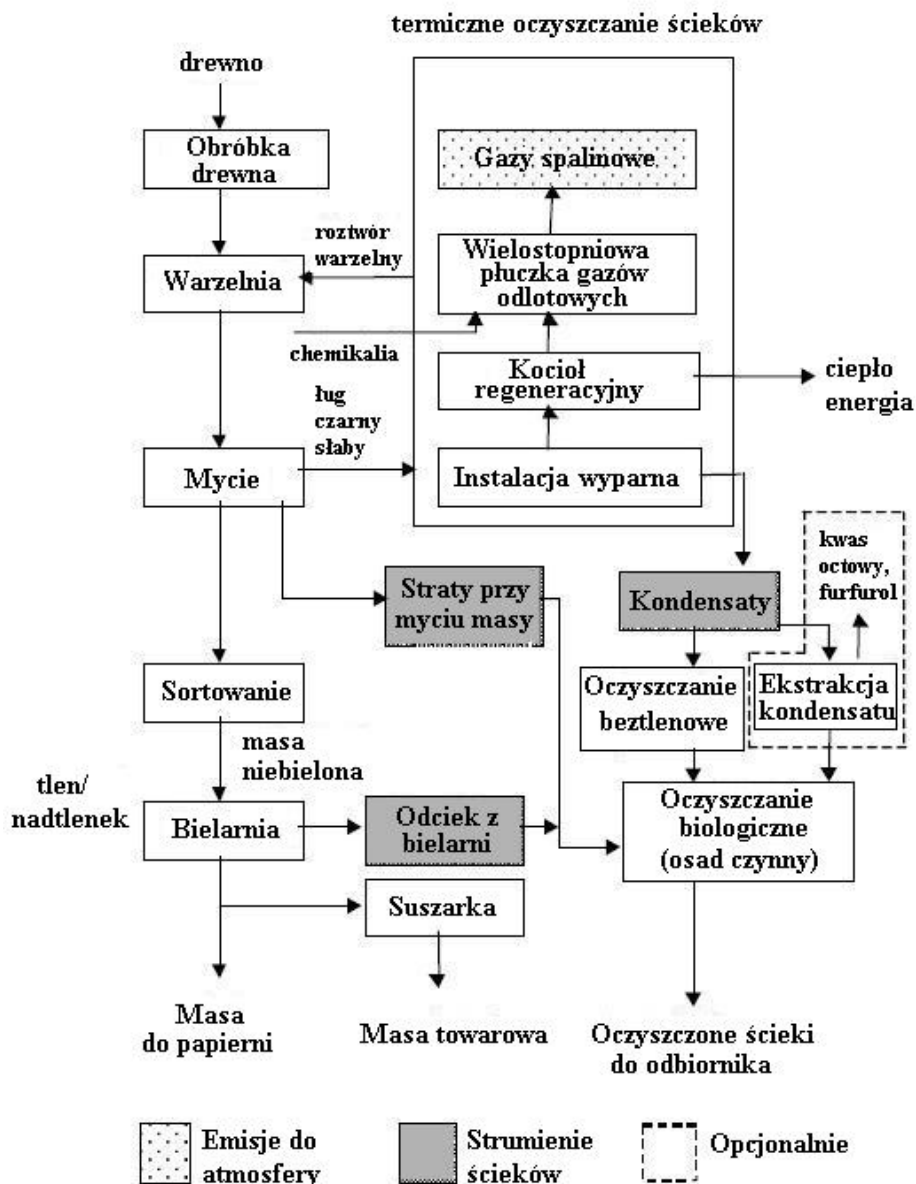
Uwzględniając podane w raporcie wielkości emisji i zużycia, należy pamiętać, że na skutek użycia różnych metod pomiarowych w różnych Państwach Członkowskich, dane nie zawsze są ściśle porównywalne między krajami. (Zob. załącznik 3 w celu uzyskania więcej informacji w tej sprawie, ale stosowanie różnych metod nie zmienia wniosków wyciągniętych w tym dokumencie).

3.2.2.1 Zużycie drewna

Jako surowiec w metodzie roztwarzania siarczynowego może być użyte drewno iglaste, głównie świerkowe i drewno liściaste (głównie bukowe). Odpady ze ścinki i tartaczne mogą być również użyte. Zużycie drewna i wydajność produkcji bielonej masy celulozowej jest zależna od selektywności podczas delignifikacji i bielenia. Ilość drewna potrzebna do wyprodukowania 1 tony bielonej masy celulozowej siarczynowej wynosi zwykle od 4,2 do 5,2 m³ niekorowanego drewna/ADt.

3.2.2.2 Zużycie wody i emisje

Rysunek 3.4 daje przegląd głównych procesów związanych z roztwarzaniem siarczynowym oraz główne źródła emisji (do wody i powietrza). Emisje do wody pochodzą z różnych procesów, głównie są to straty podczas mycia, ścieki z bielarni i kondensaty z instalacji wyparki. Obejmują one również przypadkowe przelewy.



Rysunek 3.4: Główne emisje do wody i powietrza z roztwarzania siarczynowego

Podczas gotowania delignifikację prowadzi się do liczby kappa około 14 – 22 dla drewna iglastego i 10 – 20 dla drewna liściastego. Wydajność podczas gotowania jest nieco wyższa niż w roztwarzaniu siarczanowym. Na skutek tego ilość drewna, głównie hemiceluloz, rozpuszczanych i wymywanych z masy w otwartej części procesu (po myciu masy niebielonej), tj. w alkalicznych stopniach bielenia, jest stosunkowo wysoka i może wynosić aż do 40 – 50 kg ChZT/t. Objętość właściwa ścieków z bielarni w dobrze działających celulozowniach jest w zakresie 15 – 25 m³/ADt.

Ważną sprawą jest zubożenie siarczynowego ługu powarzelnego przed odparowaniem. W przeciwnym razie kwas octowy zostanie odparowany i pojawi się w kondensacie zamiast pozostać w zagęszczonym ługu doprowadzanym do kotła regeneracyjnego. Ładunek ChZT w kondensatach jest zwykle dużo wyższy w celulozowniach siarczynowych, w porównaniu z siarczanowymi, ponieważ odpędzanie kondensatów nie stanowi normalnej praktyki. Ogólny ładunek w kondensatach sięga 60 – 70 kg ChZT/t. Różnice między drewnem iglastym i liściastym są niewielkie. Możliwymi opcjami oczyszczania kondensatów są odpędzanie i oczyszczanie anaerobowe. Podobnie jak dla roztwarzania siarczanowego większość zanieczyszczeń łatwo ulega degradacji w oczyszczalni biologicznej.

Na ogół dane dotyczące roztwarzania siarczynowego są o wiele bardziej ograniczone niż dotyczące roztwarzania siarczanowego. Jednakże na podstawie dostępnych informacji można wyciągnąć wniosek, że ogólne emisje substancji organicznych (mierzone jako ChZT) przed oczyszczaniem wahają się między 80, a 200 kg/t. Dostępne dane wskazują, że ogólne ilości ścieków ze zmodernizowanych celulozowni siarczynowych są o 50 – 100% wyższe niż ścieków z odpowiadających celulozowni siarczanowych z powodu mniejszego stopnia zamknięcia obiegów procesowych.

Zrzuty z celulozowni europejskich po oczyszczaniu ścieków są bardzo zróżnicowane i mieszczą się w zakresie na przykład od 10 aż do 190 kg ChZT/ADt.

Masa celulozowa siarczynowa	Przepływ m ³ /ADt	BZT ₅ kg/ADt	ChZT kg/ADt	AOX kg/ADt	P-ogólny g/ADt	N-ogólny kg/ADt/	Ogólna zawiesina kg/ADt
Bielona i niebielona	40-100	0,5 - 75	10 – 190	0 - 1	15 - 150	0,18 - 1	1,7 - 10

Tabela 3.4: Podane w raportach rozpiętości w średnich rocznych zrzutach w kg/ADt z celulozowni Mg-siarczynowych w krajach europejskich po oczyszczaniu ścieków

Typowe wartości dotyczące zużycia wody do roztwarzania siarczynowego o zasadzie magnezowej mieszczą się w zakresie 40 – 100m³ wody na tonę powietrznie suchej masy celulozowej (ADt).

Celulozownia siarczynowa produkująca masę do przerobu chemicznego (Lenzing AG, Austria, produkcja masy celulozowej do przerobu chemicznego na włókna wiskozowe) podała w sprawozdaniu ładunki zanieczyszczeń przed i po oczyszczaniu, jak to pokazano w tabeli 3.5.

Ładunek ChZT przed oczyszczaniem biologicznym		Emisje do wody po oczyszczeniu biologicznym	
Plac drzewny:	ok. 1 kg/t	ChZT:	4 – 5 kg/t
Bielenie 1-szy i 2-gi stopień:	ok. 15 kg/t	BZT ₅ :	nie wykrywalne
Kondensaty z wyparek:	ok. 30 kg/t	Ogólna zawiesina:	0,4 – 0,5 kg/t
Ładunek ogółem:	ok. 46 kg/t	AOX:	< 0,01 kg/t
Przepływ ogółem:	ok. 40m ³ /t	Fosfor ogólny:	< 0,1 kg/t
		Azot ogólny:	< 0,2 kg/t
Uwagi wyjaśniające: Przykłady dotyczą celulozowni, która przeprowadziła możliwe rozwiązania zintegrowane z procesem, jak opisano w rozdziale 3.1.9, w celu zmniejszenia zrzutów do wody. Ścieki z pierwszego stopnia bielenia są odparowywane i spalane, kwas octowy i furfuroł są ekstrahowane z kondensatów po wyparkach. Pozostałe ścieki są oczyszczane w instalacji z osadem czynnym, po której następuje stopień filtracji w celu zmniejszenia zawartości zawiesiny, fosforu i azotu.			

Tabela 3.5: Jednostkowe emisje do wody ze zintegrowanej wytwórni produkującej masę celulozową siarczynową do przerobu chemicznego (oraz włókna wiskozowe) przed i po oczyszczaniu biologicznym [informacja od personelu, 1998]

Tabela 3.6 przedstawia zrzuty metali do odbiornika. Wyniki opierają się na analizie próbek (próbki losowe pobierane raz dziennie) pobranych w okresie 5-dniowym we wrześniu 1996r. Pobrane losowo próbki mieszano w proporcji do wielkości przepływów w celu uzyskania łącznej próbki, którą poddano analizie w odniesieniu do kadmu, chromu, miedzi, niklu, ołowiu i cynku. Analizę metali przeprowadzono za pomocą plazmowej spektrometrii masowej (ICP-MS). W porównaniu do 1995r. ilości kadmu, chromu, miedzi, niklu i ołowiu okazały się o około 50% wyższe. Ilość cynku była o około 10% wyższa.

Metal	Stężenie [mg/m ³]	Ładunek właściwy [g/t]
Kadm	1,37	1
Chrom	5,5	4,4
Miedź	9,3	7,4
Nikiel	12	9,6
Ołów	9,4	7,5
Cynk	144	115,2

Tabela 3.6: Zrzut metali ze szwedzkiej częściowo zintegrowanej celulozowni siarczynowej w 1996r. (Analiza połączonej próbki składającej się z 5 losowo pobranych próbek w ciągu 5 dni, 1 losowa próbka/ dobę); przepływ wody ok. 80 m³/t

3.2.2.3 Zużycie chemikaliów

Zużycie chemikaliów jest różne w poszczególnych celulozowniach i w pewnym stopniu dane o nim są traktowane jako poufne. Jednakże zużycie podstawowych środków chemicznych podawane w raportach jako typowe jest następujące:

Chemikalia używane do produkcji bielonej masy celulozowej siarczynowej o zasadzie magnezowej	Ilość [kg/ADt]
NaOH	10 - 40
O ₂	5-15
H ₂ O ₂ (100%)	10 - 40
EDTA lub DTPA	0 - 3
O ₃ ¹	0-5
S (niektóre celulozownie stosują S albo SO ₂)	20 – 40
SO ₂ (niektóre celulozownie stosują albo S albo SO ₂)	0 - 70
MgO	15 - 25
Uwaga: 1)Normalnie nie jest stosowany w celulozowniach siarczynowych. Jednakże jedna celulozownia w Europie, która produkuje masę celulozową siarczynową do przerobu chemicznego wdrożyła stopień bielenia ozonowego	

Tabela 3.7: Zużycie głównych środków chemicznych do produkcji masy celulozowej siarczynowej

Szwedzka celulozownia masy typu Magnefite, produkująca bieloną masę celulozową do wyrobu papieru wysokogatunkowego, doniosła o następującym zużyciu chemikaliów na tonę masy celulozowej: wodorotlenku sodowego – 50 kg, tlenu – 14 kg, EDTA - 1,76 kg i nadtlenu wodoru – 37 kg. Schemat bielenia jest następujący (E + O) Q (E + O + P). Liczba kappa po roztwarzaniu wynosiła średnio 22 zarówno dla masy celulozowej z drewna liściastego, jak i iglastego.

Niemiecka celulozownia stosująca kwaśny siarczyn podała w sprawozdaniu zużycie chemikaliów uzupełniających do roztwarzania 30 kg SO₂/ADt oraz 15 – 20 kg MgO/ADt z przypuszczalnymi stratami SO₂ przez komin 2-3 kg/ADt. Ta sama celulozownia stosuje dwustopniowe bielenie nadtlakiem zużywając na 1 tonę powietrznie suchej masy celulozowej 20 – 25 kg nadtlenu i 25 – 35 kg wodorotlenku sodowego.

Większość stosowanych środków chelatujących zostaje wymytych z masy celulozowej i odprowadzonych do ścieków. Ponieważ w większości celulozowni odpływy ze stopni Q są doprowadzane do oczyszczania ścieków (w mniejszym stopniu częściowe strumienie są przesyłane do kotła regeneracyjnego), większość z chemikaliów użytych w tych stopniach trafi do odbiornika.

3.2.2.4 Emisje do atmosfery

Poziomy emisji siarki z istniejących celulozowni siarczynowych oraz potencjalne możliwości ich dalszej redukcji są w dużym stopniu zależne od celulozowni. Z powodu różnic między różnymi procesami siarczynowymi wartości mogą wykazywać większe wahania niż w celulozowniach siarczanowych. Ale oczywiście zależą one także w dużym stopniu od zastosowanych systemów gromadzenia i ograniczania emisji gazowych. W zależności od

lokalnych warunków w celulozowniach siarczynowych można znaleźć następujące urządzenia i układy do gromadzenia i oczyszczania emisji do atmosfery:

- Cyklony w układzie wydmuchu zrębków,
- Gazy z układu odgazowania warników są doprowadzane do spalania w kotle regeneracyjnym,
- Systemy gromadzenia gazów napowietrzających z warników, zbiorników wydmuchowych, wyławiaczy sęków, filtrów do mycia masy, wszystkich zbiorników ługów słabych i gęstych oraz filtrów włókien. Gazy te doprowadza się do spalania w kotle regeneracyjnym,
- Skrubery do absorpcji dwutlenku siarki zawartego w gazach napowietrzających z bielarni,
- Niekondensujące gazy z wyparek doprowadza się do spalania w kotle regeneracyjnym
- Absorpcja SO_2 z gazów odlotowych opuszczających kocioł regeneracyjny w instalacji przygotowania kwasu (układ płuczki Venturiego),
- Układ gromadzenia gazów wentylacyjnych ze zbiorników ługu i kondensatu z rejonu kotła regeneracyjnego, z filtru ługu słabego i zbiornika mieszalnego. Gazy są doprowadzane do spalania w kotle regeneracyjnym,
- Wydzielanie pyłu z gazów odlotowych, z kotła pomocniczego (spalanie kory, oleju lub innych paliw) za pomocą elektrofiltru (ESP) i mokrej płuczki,
- Zmniejszanie emisji NO_x z kotła korowego za pomocą wtryskiwania mocznika.

W celulozowni siarczynowej o zasadzie magnezowej głównym źródłem emisji tlenków siarki jest kocioł regeneracyjny. Zawarty w gazach spalinowych z kotła tlenek magnezu jest wydzielany w elektrofiltrach i przemylany wodą, w wyniku czego tworzy się wodorotlenek magnezu. Ciecz tę stosuje się w płuczkach Venturiego w celu zaabsorbowania SO_2 oraz SO_3 z kotła regeneracyjnego (oraz w niewielu celulozowniach także z warników, filtrów do mycia masy i wyparek). Układ absorpcji składa się z kilku skrubarów, zwykle trzech, czterech lub pięciu. Emisje wynoszą około 4 – 6 kg SO_2 na tonę masy celulozowej, gdy użyto trzech skrubarów i 2 – 3 kg/t, gdy zastosowano cztery. Każdy skrubar zmniejsza stężenie SO_2 o około 70%.

Istnieją również emisje SO_2 o mniejszym stężeniu: z bielarni, warników, mycia masy i kotłów pomocniczych.

Emisje NO_x z kotłów regeneracyjnych w celulozowniach siarczynowych są na ogół wyższe niż z celulozowni siarczanowych z powodu wyższej temperatury w kotle regeneracyjnym. Zakres emisji NO_x wynosi zwykle od 100 do 200 mg/MJ lub około 1,5 do 3 kg/t masy celulozowej. Tabela 3.8 podsumowuje typowe zakresy dla SO_2 oraz NO_x z kotłów regeneracyjnych.

Jednostka	S	NO_x
kg/t	0,5 – 3	1,0 – 3
(mg/m^3)	(100 – 400)	(200 – 500)

Tabela 3.8: Emisje z kotłów regeneracyjnych w celulozowniach siarczynowych w kg/t i odnośne stężenia w nawiasach (mg/m^3) przy przepływie gazu około 6000 – 7000 m^3/t (NTP – warunki normalne ciśnienia i temperatury, suchy gaz)

Oprócz kotłów regeneracyjnych występują emisje do powietrza z innych procesów spalania prowadzonych w celu wytwarzania pary i energii elektrycznej (mocy). Mogą być używane różne typy paliwa do wytwarzania pary. Celulozownie siarczynowe prowadzą zwykle kocioł korowy, w którym spala się równie dobrze korę, odrzuty, sęki, włókna i osad biologiczny.

Emisje gazów o przykrym zapachu w roztwarzaniu siarczynowym są zwykle ograniczone w porównaniu z roztwarzaniem siarczanowym. Jednakże emisje furfurołu, merkaptanów i H₂S mogą powodować przykry zapach, a emisje gazowej siarki mogą także być dokuczliwe. W niektórych celulozowniach emisje gazów o przykrym zapachu są zbierane i spalane w kotle regeneracyjnym.

Podawane w sprawozdaniach zakresy ogólnych emisji do atmosfery z europejskich celulozowni siarczynowych przedstawiono w tabeli 3.9.

	Ogólna S gazowa [kg/ADt]	NO_x [kg/ADt]
Kocioł regeneracyjny	0,5 - 5	1 - 3
Kocioł korowy	0,02 – 0,06*	0,1 – 1*
Ogólne emisje z celulozowni	0,55-5*	1,2 – 4,2*
*Dla kotła korowego wielkość szacunkowa. Nie uwzględniono użycia paliwa kopalnego w kotle korowym		

Tabela 3.9: Emisje do atmosfery z europejskich celulozowni siarczynowych podane jako średnia roczna.

Emisje lotnych związków organicznych (VOC) z procesu wynoszą około 0,2 kg/t masy celulozowej siarczynowej. Stosy zrębków również przyczyniają się do emisji VOC.

3.2.2.5 Wytwarzanie odpadów stałych

Produkcja masy celulozowej siarczynowej jest związana z tworzeniem różnych specyficznych typów odpadów produkcyjnych, z których większość może być wykorzystana. Odpady powstają na różnych etapach procesu produkcyjnego, takich jak korowanie, rąbanie, sortowanie, klarowanie cieczy warzelnej, konserwacja, jak również przy oczyszczaniu wody surowej i ścieków. Niemiecka celulozownia siarczynowa podała w raporcie następujące główne frakcje odpadów, włączając kilka wariantów dalszego przerobu. Ten ostatni zależy w dużym stopniu od lokalnych warunków.

Odpady z produkcji masy celulozowej siarczynowej				
Kod EWC ³	Opis	Pochodzenie	Ilość	Możliwy sposób usunięcia
17 04 05	Złom, (taśmy stalowe, części urządzeń itp.)	Pakowanie kłoców, utrzymanie instalacji	2,8 kg/t	Wykorzystanie jako materiału
03 03 01	Kora	Korowalnia	90 kg/t	Wykorzystanie jako paliwo
-	Trociny	Przygotowanie drewna	30 – 50 kg/t	Produkcja płyt wiórowych
-	Odrzut z sortowania wstępnego	Sortowanie	23 kg/t	Wykorzystanie jako paliwo
-	Odrzut z sortowania drobnego(zrębki, sęki, kora, włókna, piasek)	Sortowanie (0,5 –1% strat)	8 kg/t	Wykorzystanie jako paliwo, roboty murarskie
03.03.06	Osad z produkcji masy celulozowej	Mechaniczne i biologiczne oczyszczanie wód procesowych, regeneracja chemikaliów,	80 kg/t ¹	Rekultywacja wysypisk, roboty murarskie
20 03 01	Mieszane śmieci miejskie	Działanie instalacji	0,4 kg/t	Sortowanie, wykorzystanie jako materiału lub paliwa
13.02.02	Odpad oleju	Konserwacja	0,03 kg/t	Wykorzystanie jako materiału lub paliwa

Uwaga:
¹ Odnośnik nie wyszczególniał zawartości suchej substancji. Wydaje się, że powyższa wielkość zawiera więcej niż 50% wody. Normalnie, wydaje się sensowna wartość 20 – 25 kg/ADt suchej substancji dla wstępnych i wtórnych osadów, gdy stosuje się osad czynny.

Tabela 3.10: Przykład dotyczący odpadów stałych wytwarzanych przy produkcji masy celulozowej siarczynowej. (Niemiecka celulozownia siarczynowa, rok odniesienia: 1996)

Poza tym należy wziąć pod uwagę następujące typy odpadów: popiół i żużel z wytwarzania energii (spalanie biopaliwa oraz paliw kopalnych); odpady z oddziały przygotowania drewna (piasek itp.); popiół i żużel z kotłów regeneracyjnych; piasek z kotłów wyposażonych w złoża fluidalne (o ile takie pracują); w przypadku zintegrowanych wytwórni również odpady z papierni. Odpady drzewne, takie jak kora, drzazgi, trociny, sęki itp. są często spalane na miejscu. Popioły z kotłów regeneracyjnych i kotłów korowych są częściowo wykorzystywane do innych celów. Poza tym osady powstają przy klarowaniu ługów warzelnych i w zbiornikach zasady.

W Szwecji na podstawie rozporządzenia rządowego Narodowy Zarząd Leśnictwa (National Board of Forestry) przeprowadza próby z dodatkiem wapna i środków witalizujących w lasach. Celem jest opracowanie i zbadanie, we współpracy z przemysłem, różnych dodatków i metod

³ EWC jest zharmonizowanym, niepełnym wykazem odpadów, jak można powiedzieć, wykazem, który będzie okresowo przeglądany i w razie konieczności poprawiany zgodnie z procedurą Komitetu. Jednakże włączenie materiału do EWC nie oznacza, że dany materiał jest w każdym przypadku odpadem. Zapis jest tylko wtedy istotny, gdy definicja odpadu jest zadowalająca. [IPTS, 1997]

roboczych w zakresie użycia popiołu z kory jako środka zwiększającego żywotność. W przyszłości może okazać się konieczne dodawanie w lasach środka zwiększającego żywotność w celu zubożenia kwaśnych deszczy.

Niemiecka celulozownia siarczynowa wykorzystująca wodę powierzchniową podała w sprawozdaniu znaczną ilość osadu z uzdatniania wody surowej (flokulacja) wynoszącą 50 kg/ADt.

Zakresy ilości odpadów z roztwarzania siarczynowego odprowadzanych na składowiska w Europie wynoszą około 30 – 50 kg odpadów organicznych jako suchej substancji na tonę masy celulozowej (s.s./t) oraz 30 - 60 kg s.s. odpadów nieorganicznych na tonę masy celulozowej. Odpady organiczne składają się z resztek drewna, kory, odrzutów z roztwarzania i osadów ściekowych [J.Pöyry, 1997]. Jeżeli odpady organiczne zostaną spopielone w przeznaczonych do tego celu piecach, to w zasadzie nie będzie żadnego odpadu organicznego do wywiezienia na składowisko. W zintegrowanej celulozowni siarczynowej, w której spopielą się wszelkie odpady organiczne na miejscu (korę, odpady drzewne, osady z oczyszczania biologicznego) raportowana ilość odpadów wynosi 3,5 kg s.s./ADt. Popiół z procesu spopielania może być wykorzystany w różny sposób, np. w przemyśle cementowym (odnośnik: Gratkorn, Austria).

3.3 Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu najlepszych dostępnych technik BAT

W niniejszym rozdziale zostały podane wszystkie **posiadające znaczenie** techniki, aktualnie handlowo dostępne, mające na celu zapobieganie lub zmniejszanie emisji/odpadów oraz zmniejszanie zużycia energii i surowców zarówno dla nowych, jak i istniejących instalacji. Ten wykaz technik nie jest wyczerpujący i może być kontynuowany przy dokonywaniu aktualizacji niniejszego dokumentu. Metody te obejmują środki wewnątrzprocesowe, jak również technologie oczyszczania na wyjściu i reprezentują możliwości usprawnień dla osiągnięcia zintegrowanego zapobiegania i ograniczania zanieczyszczeń.

W tabeli 3.11 zamieszczono przegląd metod zmniejszania emisji z roztwarzania siarczynowego. W poszczególnych wierszach zestawiono pojedyncze dostępne metody.

Starano się także podać w tej samej tabeli możliwe oddziaływania każdej techniki na procesy i środowisko. Można wyciągnąć wniosek, że nie jest łatwym zadaniem opisać te oddziaływania w taki sposób, aby nie wywołać jakiegokolwiek dyskusji. Istnieje dużo „szarych stref” w ocenie oddziaływań międzyprocesowych i na środowisko. Poza tym mogą one zależeć od innych technik, które mogą być powiązane z rozwiązaniem w odniesieniu, do którego porównuje się technikę, jak również uwzględnia się ograniczenia układu. Dlatego jakościowa ocena oddziaływań na procesy i środowisko powinna być uważana tylko za pomoc dla operatorów lub inspektorów, które efekty uboczne zastosowanego rozwiązania mogą wystąpić i nie jest niczym więcej, jak tylko punktem startowym do rozważania możliwej zmiany zanieczyszczenia. Wyników oceny nie należy traktować jako imperatywu. Poza tym zastosowanie środków zapobiegania i ograniczania może pozwolić na uniknięcie niektórych efektów ubocznych. Oddziaływania na środowisko będą również zależeć od specyficznych warunków w każdej celulozowni. Dlatego trudno jest podać ogólne stwierdzenia. Jednakże zawarte w tabeli informacje mogą wskazać, do którego medium środowiskowego (woda, powietrze, odpady, energia) adresuje się dane rozwiązanie. Dalsze wyjaśnienia można znaleźć w odpowiednich rozdziałach szczegółowo omawiających każdą z technik.

W kolumnach za pomocą strzałek do góry „↑” oraz w dół „↓” wskazana jest jakościowo tendencja oddziaływań, spowodowanych przez różne techniki, na emisje, zużycie surowców i sprawność celulozowni. Strzałki skierowane w dół „↓” wskazują na oszczędności surowców lub

energii i zmniejszenie emisji do różnych elementów środowiska wody, powietrza i gleby. Strzałki skierowane do góry „↑” wskazują na wzrost emisji, zużycia i oddziaływania na procesy produkcyjne. Niektóre środki zapobiegania i ograniczania zanieczyszczeń przedstawione w tym rozdziale dotyczą więcej niż jednego medium środowiskowego (jak woda, powietrze lub gleba) równocześnie. Niektóre techniki mogą mieć dodatni i/lub ujemny wpływ na inne media środowiskowe lub na zużycie surowców oraz energii (oddziaływania na procesy i środowisko - oddziaływania między medialne). Powyższe oddziaływania zapisano za pomocą strzałek. Strzałka w nawiasach „(↑)” oznacza tylko niewielki – często nieistotny – wzrost zużycia energii, użycia surowca lub emisji do środowiska po wdrożeniu określonej metody. Aspekty ekonomiczne (inwestycje, koszty eksploatacyjne) nie zostały włączone do tabeli, ale zostały wyjaśnione w tekście. Dane dotyczące zagadnień ekonomicznych mogą dawać tylko zgrubny obraz i wskazywać poziomy kosztów. Będą one się zmieniać w zależności od konstrukcji całej fabryki i zależeć między innymi od wielkości celulozowni i jak dana technika pasuje do innych urządzeń celulozowni.

Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu BAT	Wpływy na poziomy zużycia i emisji (oddziaływania na procesy i środowisko)				
	Zużycie chemikaliów	Zużycie energii	Emisja do wody	Emisja do powietrza	Odpady stałe
Korowanie na sucho (zob. siarczanowa)	0	↑w korowaniu	↓ ChZT ↓ Og.zawiesina.↓przepl.	0	0
Dłuższe gotowanie do niskiej liczby kappa. Ciągłe (a), okresowe (b)	↑ w gotowaniu ↓ w bieleniu	(↑/↓) gotowanie ↑ odparowanie	↓ ChZT	0	0
Delignifikacja tlenowa	↑ w stopniu O ₂ ↓ w bieleniu	↑ w stopniu O ₂ ↓ w bieleniu	↓ChZT	0	0
Sortowanie zamknięte (zob. siarczanowa)	0	0	↓ChZT	0	0
Wydajne mycie i sterowanie procesem (zob. siarczanowa)	↓ w bieleniu ↓w gotowaniu	↑mycie (elek.)	↓	0	0
Zbieranie prawie wszystkich przelewów (zob. siarczanowa)	0	↑odparowanie	↓	0	0
Bielenie TCF (wobec ECF) (przy tej samej liczbie kappa na wejściu)	↓	(↓/↓)	(↓ChZT), ↓ AOX, ↑ N środek chel.	↓	0
Częściowe zamknięcie bielarni + zwiększone odparowanie	↑ w bieleniu	↑ odparowanie	↓	0	0
Zamknięcie bielarni w celulozowniach siarczynowych sodowych	↓	↓	↓	0	0
Zobojętnianie ługu powarzelnego przed wyparką	↑	0	(↑/↓)	↓	0
Oddzielna obróbka kondensatów lub ponowne użycie w procesie	0	↓	↓	0	0
Zbiorniki buforowe dla ługów zagęszczonych (zob. siarczan.)	0	0	↓	0	0
Biologiczne oczyszczanie ścieków (zob. siarczan.)	↑	↑	↓	(↑/↓) przykry zapach	spalanie osadu
Instalowanie ESP i wielostop. skruberów na kotłach regeneracyjn.	↓	↓	0	↓	0
Zbieranie i spalanie gazów o przykrym zapachu w kotle regeneracyjnym i/lub oczyszczanie w płuczce Venturiego	0	↑	0	↓	0
Zoptymalizowany pod względem emisji kocioł regeneracyjny	0	0	0	↓	0
Kotły pomocnicze o niskim NO _x (zob. metoda siarczanowa)	0	0	0	↓NO _x	0
SNCR na kotłach korowych (zob. metoda siarczanowa)	↑ mocznik	↑ system obsługi	0	↓NO _x	0
ESP na kotłach korowych (zob. metoda siarczanowa)	0	↑elektryczność	0	↓pył	0
Optymalne pod względem emisji spalanie osadów z odzyskiem energii (zob. metoda siarczanowa)	0	↓odzysk. ciepła	0	(↑/↓)	↓

Uwagi:
↑ = wzrost; ↓ = spadek; 0 = żaden (lub nieznaczny) wpływ; (↑/↓) = może mieć lub nie mieć wpływu/nieznaczny wpływ w zależności od warunków

Tabela 3.11: Przegląd dostępnych technik w roztwarzaniu siarczynowym oraz ich wpływ odpowiednio na emisje do środowiska i sprawność działania celulozowni

Techniki zapobiegania i zmniejszania emisji z celulozowni siarczynowych są podobne do dostępnych metod, które można zastosować w celulozowniach siarczynowych. Dlatego dla celulozowni siarczynowych przedstawienie technik, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu BAT, podzielono na cztery różne grupy w celu uniknięcia powtarzania.

Grupa 1: Ze względu na podobieństwa między roztwarzaniem siarczynowym i siarczanowym szereg środków stosowanych dla roztwarzania siarczanowego pod wieloma względami stosuje się również dla roztwarzania siarczynowego. Uważa się, że przypadek ten dotyczy technik wykazanych poniżej. Dla tych metod po prostu podaje się odsyłacz do odnośnego rozdziału omawiającego roztwarzanie siarczanowe.

- Korowanie na sucho (zob. rozdział 2.3.1)
- Sortowanie w układzie zamkniętym (zob. rozdział 2.3.3)
- Zbieranie prawie wszystkich przelewów (zob. rozdział 2.3.9)
- Skuteczne mycie i sterowanie procesem (zob. rozdział 2.3.10)
- Zainstalowanie technologii o niskim NO_x w kotłach pomocniczych (kora, węgiel, olej) (zob. rozdział 2.3.20)
- Elektrofiltr do redukcji pyłu w kotłach korowych (zob. rozdział 2.3.24 dotyczący kotłów korowych)
- Użycie dostatecznie dużych zbiorników buforowych do magazynowania zagęszczonych lub gorących ługów z procesu (zob. rozdział 2.3.12)
- Aerobowe oczyszczanie biologiczne ścieków (zob. rozdział 2.3.13)
- Oczyszczanie trzeciego stopnia przez zastosowanie strącania chemicznego (zob. rozdział 2.3.14).

Grupa 2: Istnieją pewne specyficzne różnice między technologiami siarczanową i siarczynową, dotyczące następujących technik:

- Pogłębione zmodyfikowane roztwarzanie do niskiej liczby kappa (okresowe lub ciągłe) (zob. rozdział 2.3.2)
- Delignifikacja tlenowa (zob. rozdział 2.3.4)
- Metoda bielenia TCF (zob. rozdział 2.3.7)
- Częściowe zamknięcie bielarni w połączeniu ze zwiększonym odparowaniem (zob. rozdział 2.3.8)
- Odpędzanie większości zagęszczonych zanieczyszczonych kondensatów i ponowne użycie większości kondensatów w procesie (zob. rozdział 2.3.11)
- Zwiększenie zawartości suchej substancji w ługu czarnym (zob. rozdział 2.3.15)
- Zainstalowanie skrubarów na kotle regeneracyjnym (zob. rozdział 2.3.16)
- Zbieranie rozcieńczonych gazów do spalania w kotle regeneracyjnym (zob. rozdział 2.3.17)
- Bielenie ozonem (zob. rozdział 2.3.5)

Chociaż podstawy obu procesów są bardzo podobne, to istnieją istotne różnice między celulozowniami siarczanowymi i siarczynowymi. Różnice te dotyczą głównie szczegółowych rozwiązań technicznych, możliwych do osiągnięcia liczb kappa, wskazujących na zawartość reszkowej ligniny, schematów bielenia i zużycia w nich chemikaliów, lotnych związków organicznych w zanieczyszczonych kondensatach, itp. Dla tej grupy dostarczono mniej danych.

Grupa 3: Niektóre techniki występujące w roztwarzaniu siarczanowym nie stosują się do celulozowni siarczynowych, takie jak:

- Zbieranie i spalanie gazów złownych w piecu do wypalania wapna (zob. rozdział 2.3.18)
- Instalacja usprawnionego mycia szlamu pokaustyzacyjnego (zob. rozdział 2.3.23)
- Metoda bielenia ECF (zob. rozdział 2.3.6)
- Elektrofiltr do redukcji pyłów emitowanych z pieca do wypalania wapna (zob. rozdział 2.3.24 dotyczący pieca wapiennego)
- Spalanie gazów o złownych w oddzielnym piecu wyposażonym w skrubar (zob. rozdział 2.3.19)

Grupa 4: Wreszcie istnieje kilka dodatkowych technik, o których można wspomnieć, a które mają zastosowanie tylko w celulozowniach siarczynowych, nie stosuje się ich natomiast w celulozowniach siarczanowych.

- Zubożenie rozcieńczonych ługów powarzelnych przed odparowaniem, po którym następuje ponowne użycie większości kondensatów w procesie lub oczyszczanie kondensatów metodą anaerobową.
- Zmniejszenie emisji pyłów i SO₂ z kotła regeneracyjnego przez zainstalowanie elektrofiltrów i wielostopniowych skruberów.

Informacje na temat najlepszych dostępnych technik BAT dla celulozowni siarczynowych są na ogół uboższe niż dla celulozowni siarczanowych. Większość rozdziałów wymagałaby uzupełnienia i bardziej szczegółowej oceny. Jednakże niektóre z technik można było opisać używając dostarczonych informacji i dostępnych danych z innych źródeł. Przedstawiony poniżej opis nie ma takiego samego poziomu szczegółowości, jak odnośny rozdział na temat roztwarzania siarczanowego. Na ogół, w przypadku celulozowni siarczynowych, brak jest danych dotyczących kosztów

3.3.1 Przedłużone roztwarzanie do niskiej liczby kappa

Nie otrzymano żadnych dalszych informacji niż przedstawione w rozdziale 3.1.2.

3.3.2 Delignifikacja tlenowa

Nie otrzymano żadnych dalszych informacji niż przedstawione w rozdziale 3.1.4.

3.3.3 Bielenie całkowicie bezchlorowe TCF

Opis metody: Począwszy od lat 90-tych całkowicie bezchlorowe bielenie (TCF) stało się dominującą metodą bielenia w europejskich celulozowniach siarczynowych. Obecnie w Europie nie ma żadnej celulozowni siarczynowej, która nadal używałaby chloru jako środka bielącego i większość stosowanych do produkcji masy siarczynowej bielonych schematów bielenia ECF zastąpiono schematami TCF. Istniejące bielarnie zostały przestawione na nowe technologie poprzez reorganizację i unowocześnienie urządzeń. Schematy bielenia z zastosowaniem chloru, takie jak np. C/D-E-D(ED) zostały stopniowo przestawione na schematy TCF. Najpierw pominięto stopnie bielenia chlorem cząsteczkowym (C/D) i wyprodukowano masę bez chloru pierwiastkowego (ECF). Następnie dalszy rozwój procesu doprowadził do jego przekształcenia w bielenie TCF (np. EOP-Q-EOP(-EP)). Użycie środków kompleksotwórczych (Q) w stopniach nadtlenkowych i zwiększenie stężenia w wieżach bielących umożliwiły wytwarzanie masy celulozowej papierniczej TCF o wysokiej jakości. Zostały wdrożone dalsze warunki wstępne dla bielenia TCF, takie jak pogłębione i równomierne roztwarzanie, wysoce skuteczny proces mycia i większe wydajności odparowania.

Przykład warunków procesu dla typowego schematu bielenia TCF masy celulozowej siarczynowej pokazano w tabeli 3.12.

Parametr	Stopień O lub EOP	Kwaśne mycie	Stopień EP lub EOP
Temperatura	65 – 75°C	50 – 70°C	65 - 80°C
Ciśnienie	1 – 4 barów	-	1 - 2,5 bara
Stężenie	10 - 14	3 - 5	14 - 10
Kappa	21 – 24 → 11 - 13	-	→ 3 - 5
NaOH	15 - 25	-	5 - 15
O ₂	5 - 15	-	0 - 7
H ₂ O ₂	2 - 10	-	10 - 25
EDTA	-	0,5 – 1,5	

Tabela 3.12: Przykład schematów bielenia dla wytwarzania masy siarczynowej całkowicie bezchlorowej TCF

Możliwość zastosowania i charakterystyka metody: Technika zintegrowana z procesem. Nadaje się do zastosowania zarówno w nowych, jak i w istniejących celulozowniach (po przebudowie).

Główne osiągnięcia środowiskowe: Zrzuty chlorowanych substancji organicznych (mierzonych jako AOX) do strumieni wodnych zostały znacznie obniżone z poprzednich 4-8 (nawet do 12) kg AOX/ADt masy celulozowej bielonej chlorem do znacznie poniżej 0,1 kg/t (nie powstają podczas bielenia). Emisje ulegających odpędzaniu lub lotnych chlorowanych substancji organicznych (POX) do powietrza zostały zmniejszone z około 20 mg POX/ADt do zera. Wyprodukowana masa TCF nie zawiera organicznie związanego chloru, który mógłby uwolnić się podczas ponownego rozwłókniania w papierniach. Zapotrzebowanie właściwe świeżej wody w bielarni można było zmniejszyć w celulozowniach TCF z około 25 – 35 m³/ADt do 10 – 15 m³/ADt przez zwiększenie zamknięcia obiegów wodnych. Zwiększenie zamknięcia obiegów wody produkcyjnej daje w rezultacie niższe obciążenia hydrauliczne, a w nielicznych przypadkach także zmniejszenie ładunków związków organicznych. Bielenie TCF prowadzi do mniejszej emisji substancji barwnych w ściekach i daje zwiększenie podatności ścieków na degradację w oczyszczalni biologicznej. Co więcej bielenie TCF daje oszczędności energii. Zapotrzebowanie na parę w bielarni można zmniejszyć z 0,5 – 1 tony pary na tonę masy celulozowej do 0-0,2 t pary na tonę masy celulozowej. Zapotrzebowanie na energię elektryczną może być obniżone o 20 – 30%.

Dodatkowo nie występuje żadne ryzyko związane z magazynowaniem chloru i przygotowaniem dwutlenku chloru.

Oddziaływanie na procesy i środowisko: W rozdziale powyżej wspomniano o licznych pozytywnych skutkach zastosowania techniki (główne osiągnięte rezultaty dla środowiska). Jako ujemne strony można odnotować następujące aspekty:

- Uwalnianie się czynników kompleksotwórczych, takich jak EDTA (0,2 – 1 kg/t), jeżeli zostały one użyte w stopniach bielenia, z których roztwory myjące są odprowadzane do odbiornika poprzez oczyszczalnię ścieków. Jednakże ilość EDTA można zmniejszyć poprzez optymalizowanie dawki środków kompleksotwórczych.
- Istnieją dane doświadczalne, że podatność osadu biologicznego na sedymentację w zbiorniku sedymentacyjnym może ulec w pewnej mierze pogorszeniu. W innych celulozowniach tego rodzaju efekt nie ma miejsca.
- Ze względu na możliwe ryzyko należy zachować ostrożność przy operacjach z nadtlaniem.

Doświadczenia ruchowe: Obecnie wiedza praktyczna dotycząca wytwarzania wszystkich rodzajów masy celulozowej siarczynowej całkowicie bezchlorowej (TCF) jest wystarczająca. W sprawozdaniach nie podano żadnej informacji o trudnościach eksploatacyjnych.

Aspekty ekonomiczne: Koszty inwestycyjne konwersji na bielenie TCF i unowocześnienie istniejącej bielarni wynoszą około 20 – 50 mln euro dla celulozowni siarczynowej o dobowej zdolności produkcyjnej 700 ADt/d. Jednakże liczba ta zależy w pewnym stopniu od jakości masy celulozowej, jaką chce się osiągnąć. Z drugiej strony konwersja na TCF daje w wyniku oszczędności dotyczące kosztów eksploatacyjnych (chemikalia, energia). Oszczędności zależą od ceny chemikaliów i energii w danym kraju.

Motywacja do wdrożenia tej techniki: Wymagania dotyczące ochrony środowiska (zmniejszenie zrzutu chlorowanych substancji organicznych i innych substancji toksycznych) oraz bezpieczeństwo pracy. Obniżka kosztów operacyjnych bielenia i wymagania rynkowe (popyt) klientów dbających o środowisko stanowiły dalszą istotną motywację.

Przykładowe instalacje: Większość celulozowni siarczynowych w Europie.

3.3.4 Częściowe zamknięcie bielarni

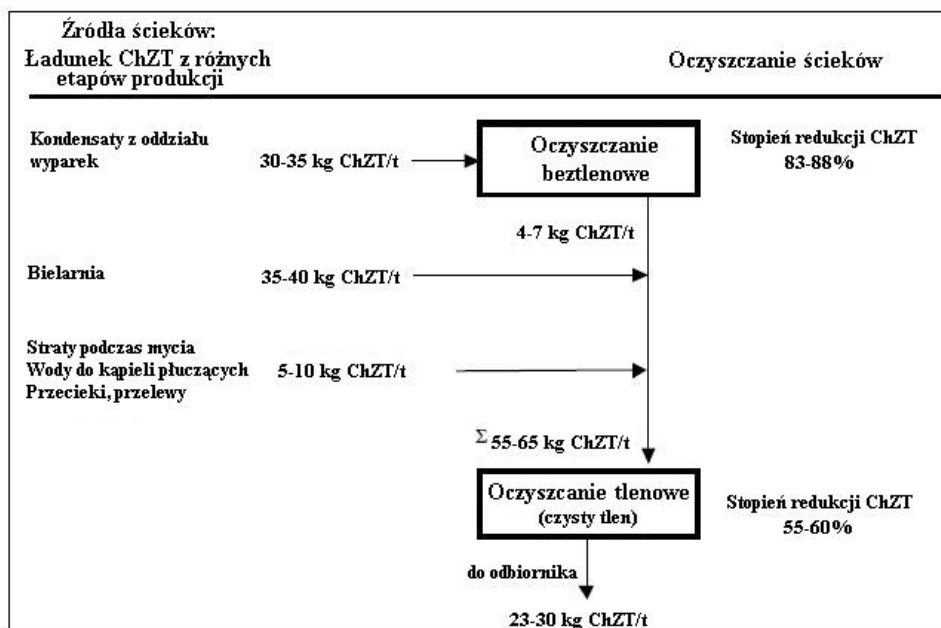
Nie otrzymano żadnych dodatkowych informacji oprócz tych, które podano w rozdziale 3.1.4.

3.3.5 Wstępne oczyszczanie ścieków ze stopni bielenia tlenem w instalacji ultrafiltracji, po której następuje aerobowe oczyszczanie ścieków ogólnych

Opis metody: Ścieki ze stopni bielenia tlenem mogą być oczyszczane w instalacji ultrafiltracji. Metoda ta została zastosowana tylko w jednej celulozowni siarczynowej w Europie (Szwecja). W tym przypadku oddzielony koncentrat jest spalany w kotle regeneracyjnym, a przesącz (permeate) odprowadza się do zewnętrznego oczyszczania biologicznego. Szczegółowe informacje na temat doświadczeń operacyjnych, parametrów projektowych dotyczących schematu rozmieszczenia urządzeń, konserwacji, dyspozycyjności i wykorzystania koncentratu nie są jeszcze wystarczające, aby można było wyciągnąć wnioski pozwalające na uznanie tej techniki za najlepszą dostępną technikę BAT.

3.3.6 Anaerobowe wstępne oczyszczanie kondensatów, po którym następuje aerobowe oczyszczanie ścieków ogólnych

Opis metody: Kondensaty z wyparki siarczynowego ługu powarzelnego zawierają stosunkowo wysokie stężenia łatwo biodegradowalnych substancji organicznych. Mogą one zostać skutecznie oczyszczone w oddzielnym oczyszczaniu anaerobowym. Ścieki z bielarni (filtraty), inne strumienie ścieków z celulozowni, jak straty z mycia, wody z kąpieli płuczających, przecieki i przelewy można następnie oczyszczać wspólnie metodą aerobową z osadem czynnym, jak pokazano na rysunku 3.5.



Rysunek 3.5: Ładunek ścieków z kwaśnego roztwarzania siarczynowego i układów oczyszczania łącznie ze skutecznością redukcji. Przykłady ładunków zanieczyszczeń organicznych przed i po oczyszczaniu pochodzące z niemieckiej celulozowni siarczynowej.

Wszystkie ścieki zawierające cząstki stałe są najpierw kierowane do zbiorników sedymentacji wstępnej w celu mechanicznego oczyszczenia, a następnie do instalacji osadu czynnego. Do instalacji osadu czynnego mogą być także doprowadzane różne odcieki wodne (jeżeli takie istnieją), deszczówka i wody chłodnicze. Osad włóknisty ze zbiornika sedymentacji wstępnej oraz osad biologiczny (osad nadmierny) z instalacji osadu czynnego poddaje się zagęszczaniu w oddzielnych zbiornikach zagęszczających. Odwadnianie może być przeprowadzane za pomocą pras ślimakowych z wstępnym koncentratorem. Odwodniony osad miesza się często z korą i spala w kotle korowym.

Możliwość zastosowania i charakterystyka metody: Może być zainstalowana zarówno w istniejących, jak i w nowych celulozowniach.

Główne osiągnięcia środowiskowe: Kondensaty z wyparki siarczynowego ługu powarzelnego zawierają stosunkowo wysokie stężenia łatwo biodegradowalnych substancji organicznych. Mogą one zostać skutecznie oczyszczone w oddzielnym oczyszczaniu anaerobowym. Skuteczność usuwania ChZT wynosi około 85%. Skuteczność oczyszczania w procesie aerobowym pozostałych ścieków z celulozowni osiąga około 55% do 60% w odniesieniu do redukcji ChZT. W zależności od rozwiązań zintegrowanych z procesem przed oczyszczaniem ścieków oraz specyficznych wzajemnych powiązań stopni delignifikacji i bielenia można osiągnąć ostateczne ładunki ścieków wynoszące 25 do 30 kg ChZT/t.

Oddziaływanie na procesy i środowisko: Oczyszczanie anaerobowe strumieni zagęszczonych ścieków generuje biogaz, który można wykorzystać jako paliwo. Wytwarza się mniej osadu nadmiernego. Aerobowe oczyszczanie biologiczne jako drugi etap zużywa energię do pomp i urządzeń do napowietrzania. Osad nadmierny należy odwodnić i poddać dalszej obróbce np. w odpowiednich kotłach korowych lub w piecach ze złożem fluidalnym.

Doświadczenia ruchowe: Technika ta jest stosowana w kilku celulozowniach i doniesienia wskazują na jej dobrą dostępność.

Aspekty ekonomiczne: Brak dostępnych danych.

Instalacje referencyjne: Kilka celulozowni w Niemczech i w Austrii zastosowało tę technikę.

Literatura: Brak

3.3.7 Biologiczne oczyszczanie ścieków

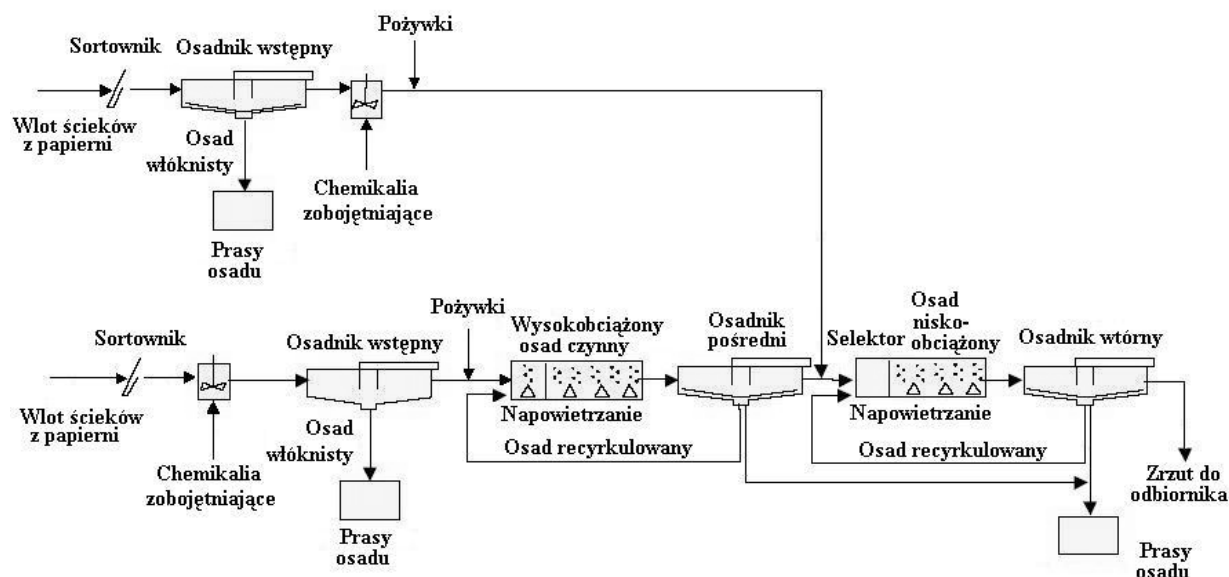
Opis techniki: W oczyszczaniu biologicznym wykorzystuje się naturalny proces biologiczny, w którym mikroorganizmy zużywają materiał organiczny rozpuszczony w wodzie jako źródła energii. Podczas oczyszczania biologicznego ulegający biodegradacji rozpuszczony w wodzie i koloidalny materiał zostaje częściowo przekształcony w stałą substancję komórkową, a częściowo w dwutlenek węgla i w wodę. Osad biologiczny zostaje oddzielony przed odprowadzeniem wody do odbiornika.

Mikroorganizmy potrzebują azotu i fosforu dla należytego wzrostu. W ściekach z celulozowni i papierni ilość składników pokarmowych jest niska w porównaniu z ilością substancji organicznych. Dlatego często, w celu osiągnięcia skutecznego oczyszczania, konieczne jest dodawanie fosforu i azotu do ścieków. Jednakże zaleca się przeprowadzenie oceny czy początkowy zapas pożywek w ściekach jest wystarczający. Czasem ścieki z celulozowni produkującej bieloną masę celulozową siarczynową zawierają dostateczną ilość fosforu, natomiast w zintegrowanych wytwórniach mas celulozowych i papieru niekiedy potrzebny jest tylko bardzo mały dodatek azotu. Dlatego trzeba unikać nadmiernego dozowania pożywek prowadząc kontrolę ich stężenia przy wylocie.

Temperatura ścieków ma wpływ na procesy biologiczne. Temperatura w procesach aerobowych nie powinna być wyższa niż 30 – 35°C i konieczne może okazać się chłodzenie. Temperatura ścieków z celulozowni siarczynowej wynosi zwykle pomiędzy 29 i 35°C.

Lignina, która zostaje rozpuszczona podczas roztwarzania i w pewnej ilości jest obecna w ściekach, ulega tylko częściowo degradacji podczas oczyszczania biologicznego. Pozostałe frakcje ligniny nadają oczyszczanym ściekom kolor brązowy.

Uproszczony schemat procesu oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego przedstawiono na rysunku 3.6.



Rysunek 3.6: Schemat procesowy oczyszczalni ścieków w celulozowni siarczynowej. Przykład z austriackiej celulozowni [Neusiedler AG, Austria]

Możliwość zastosowania i charakterystyka metody: Technika oczyszczania na wyjściu. Proces może być zastosowany zarówno w nowych, jak i w istniejących celulozowniach.

Główne osiągnięcia środowiskowe: Efektywność oczyszczania jest różna w zależności od typu oczyszczanych ścieków. W tabeli 3.13 zestawiono osiągnięte stężenia wylotowe z procesu oczyszczania ścieków przedstawionego na rysunku 3.6. Wartości parametrów ChZT, BZT₅ i ogólnej zawiesiny odnoszą się do średnich dobowych próbek. W 1998r roczna produkcja kombinatu celulozowo-papierniczego wynosiła około 45000 ton masy celulozowej i około 80000 ton papieru wysokogatunkowego. Udział ładunku ChZT z papierni na wlocie ścieków do oczyszczalni stanowi około 10% ogólnego ładunku ChZT (łącznie z celulozowni i papierni).

Dni w sierpniu '98	Ładunek wlotowy ChZT z celulozowni [kg/d]	Ładunek wlotowy ChZT z papierni [kg/d]	Zmierzone średnie dobowe stężenie po oczyszczaniu biologicznym		
			ChZT [mg/l]	BZT ₅ [mg/l]	Zawiesina ogólna [mg/l]
1	16922	1601	520	21	32
2	16785	1614	521	19	32
3	15809	1685	524	22	32
4	15984	2149	465	21	26
5	13042	2478	524	25	24
6	13380	1291	507	25	20
7	15978	856	483	19	18
8	13966	449	428	23	20
9	12740	1515	389	17	36
10	13017	1069	410	24	22
11	10888	1769	395	22	18
12	14574	1809	364	19	18
13	13230	2039	412	21	18
14	13754	1485	409	16	24
15	14345	2307	408	25	24
16	14547	2126	466	22	32
17	13862	1505	501	17	44
18	15612	1307	537	17	48
19	11278	2723	499	24	48
20	14695	2079	433	23	52
21	14713	1833	400	19	38
22	13294	2231	411	22	26
23	13525	1549	474	25	30
24	15590	1498	483	23	20
25	13908	881	534	18	24
26	12928	1738	493	17	20
27	13724	1767	424	25	32
28	16763	2034	510	19	20
29	15673	1403	476	19	22
30	16385	923	458	24	24
31	16230	2102	527	16	18
Wartość średnia	14424	1671	465	21	28
Maksimum	16922	2723	537	25	52
Minimum	10888	449	364	16	18
Uwagi wyjaśniające:					
1) Przepływ ścieków z papierni wynosi około 15 m ³ na tonę					
2) Przepływ ścieków z celulozowni wynosi około 55 m ³ na tonę					
3) Ogólny fosfor mierzy się tylko raz w tygodniu i zwykle wynosi on poniżej 1 mg/l z kilkoma wartościami szczytowymi sięgającymi do 2 mg/l.					
4) Azot nieorganiczny wynosi zwykle poniżej 7 mg/l.					

Tabela 3.13: Zrzuty do wody ze zintegrowanej celulozowni siarczynowej po oczyszczaniu biologicznym [Dane otrzymano podczas wizyty w kombinacie w 1998r]

Oddziaływanie na procesy i środowisko: Aerobowe oczyszczanie biologiczne zużywa energię. Zużycie energii elektrycznej w oczyszczaniu osadem czynnym leży w zakresie 1,2 – 2 kWh/kg zredukowanego BZT (napowietrzanie i pompowanie). Wytwarzanie osadu w oczyszczaniu metodą osadu czynnego mieści się w zakresie 0,4 – 0,7 kg s.s./kg zredukowanego BZT [Finnish BAT report, 1997 – fiński raport nt. BAT, 1997]

Osad włóknisty z osadnika wstępnego w przykładowej instalacji opisanej powyżej zostaje spalony jako surowiec zastępczy w przemyśle cegielnianym. Nadmierny osad biologiczny poddaje się odwadnianiu, przemywa kondensatem z wyparki, poddaje ponownemu odwadnianiu i na końcu spala się w kotle regeneracyjnym razem z ługiem zagęszczonym. Tę opcję utylizacji nadmiernego osadu biologicznego wybrano dlatego, że w celulozowni nie pracuje kocioł korowy. Zrębki drzewne są dostarczane przez położone w sąsiedztwie tartaki. Inne celulozownie siarczynowe zwykle spalają odwodniony osad w kotle korowym.

Doświadczenia ruchowe: Aerobowe oczyszczanie biologiczne, takie jak oczyszczanie za pomocą osadu czynnego ścieków z celulozowni siarczynowych, stosuje się z powodzeniem już ponad 10 lat. Technologia oczyszczania ścieków, jak pokazano to na rysunku 3.6 powyżej, służy wyeliminowaniu dopływów oraz przepływów szczytowych w celu osiągnięcia wyrównanych warunków operacji. Jeżeli zostaną wykryte wysokie stężenia ChZT lub niezwykle wahania temperatury i obciążenia hydraulicznego w ściekach na wlocie, to wtedy dany częściowy strumień ściekowy kieruje się do basenu awaryjnego, gdzie zostaje natychmiast zmagazynowany i odprowadzany stopniowo do głównego strumienia ścieków. Koncepcja ta daje w wyniku tylko niewielkie wahania emisji oraz stałą wysoką sprawność oczyszczalni ścieków.

Aspekty ekonomiczne: Ogólne koszty inwestycyjne całego, opisanego wyżej, systemu oczyszczania ścieków łącznie z odwadnianiem osadu wyniosły około 20 mln euro (w odniesieniu do rocznej produkcji 45 000 ton masy celulozowej i około 80000 ton papieru wysokogatunkowego). Koszty zakładają wymiarowanie instalacji według maksymalnego ładunku. Daje to w wyniku wyższe koszty, ale także i wyższe bezpieczeństwo operacji.

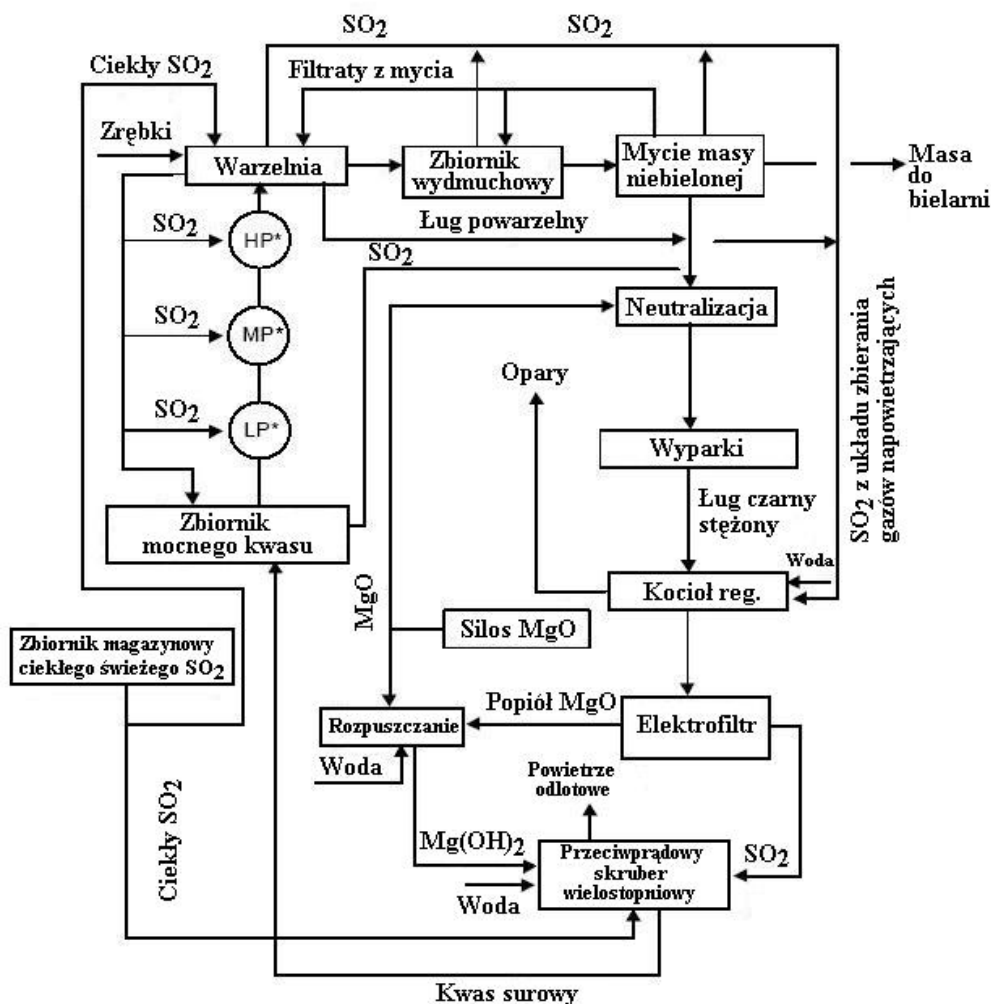
Przykładowe instalacje: Neusiedler AG, Austria; wszystkie cztery celulozownie siarczynowe w Niemczech zastosowały oczyszczanie metodą osadu czynnego. Jednakże kondensat z wyparki jest poddawany wstępnemu oczyszczaniu w reaktorach anaerobowych, po którym następuje oczyszczanie aerobowe, jak to opisano powyżej; istnieje szereg innych przykładowych instalacji w Europie, w których działa oczyszczanie metodą osadu czynnego.

Literatura

[Osobiste rozmowy z operatorami w Niemczech i w Austrii]

3.3.8 Instalowanie elektrofiltrów (ESP) i wielostopniowych skrubarów na kotłach regeneracyjnych - regeneracja chemikaliów i zmniejszanie emisji do powietrza

Opis techniki: Oprócz kotła regeneracyjnego będącego znacznym źródłem emisji SO₂ i pyłów inne potencjalne emisje SO₂ pochodzą z warnika, skąd ciecz warzelna i gazy są odciągane w określonym czasie w toku procesu oraz zbiornika wydmuchowego (zob. rysunek 3.7). Te ostatnie strumienie zawierają 30 i 70% dwutlenku siarki wprowadzonego do warnika. Zarówno ze względów ekonomicznych, jak i środowiskowych, dwutlenek siarki zawarty w tych strumieniach zazwyczaj odzyskuje się w systemie zbiorników o różnych poziomach ciśnienia. Dwutlenek siarki (SO₂) uwalniany z operacji mycia i sortowania oraz z odpowietrzników wyparek można odzyskać poprzez zbieranie strumieni tych gazów i wprowadzanie ich do kotła regeneracyjnego razem z powietrzem do spalania.



HP* - Wysoko ciśnieniowy zbiornik magazynowy kwasu
 MP* - średnio ciśnieniowy zbiornik magazynowy kwasu
 LP* - Nisko ciśnieniowy zbiornik magazynowy kwasu

Rysunek 3.7: Obieg SO₂ w celulozowni siarczynowej

Końcowe emisje dwutlenku siarki są ściśle zależne od systemu regeneracji ługu powarzelnego. Gazy spalinowe ze spalania zagęszczonego ługu powarzelnego niosą ze sobą znaczną ilość gazowego SO₂, która jest w pewnej mierze zależna od siarczkowości ługu powarzelnego z konkretnego, zastosowanego procesu siarczynowego. W celu regulowania tych emisji można zastosować właściwą konstrukcję i warunki pracy paleniska kotła oraz pomocnicze urządzenia do ograniczania emisji (skrubery wielostopniowe).

Proces regeneracji kwaśnego siarczynu magnezu wymaga sterowanych warunków utleniania w celu minimalizacji tworzenia się MgSO₄ i SO₃ oraz temperatur między 1250, a 1400°C w celu wygenerowania czystego popiołu o maksymalnej reaktywności przy zetknięciu z wodą. Chemikalia użyte w warzelni występują w gazach odlotowych w postaci lekkiego popiołu MgO i siarki jako SO₂. Te dwa środki chemiczne tworzą świeży ług warzelny, gdy połączą się razem w przeciwnym skrubie wielostopniowym.

Etapy regeneracji ługu warzelnego obejmują oczyszczanie popiołu MgO za pomocą mycia oraz lasowanie (gaszenie) wodą w celu otrzymania Mg(OH)₂. Następnie gazy zawierające SO₂ poddaje się płukaniu w przeciwnym skrubie tym alkalicznym roztworem i zwraca bogaty w SO₂ roztwór do przygotowania cieczy warzelnej (zob. rysunek 3.7).

Możliwość zastosowania i charakterystyka metody: Rozwiązania zmierzające do ograniczania emisji SO₂ można uważać za technikę zintegrowaną z procesem, ponieważ roztwory używane w skruberze oraz odmyty SO₂ są zwracane do procesu. Technika nadaje się do zastosowania zarówno w istniejących, jak i w nowych celulozowniach. Czynniki, które wpływają na możliwość dalszego zmniejszenia emisji siarki, to typ procesu siarczynowego – typ zasady oraz pH ługu warzelnego – oraz w pewnej mierze wielkość celulozowni. Z powodu większej różnorodności procesu siarczynowego w przypadku celulozowni siarczynowych niż w przypadku siarczanowych opisać, co można uważać za osiągalne poziomy związane z najlepszymi dostępnymi technikami BAT na poziomie sektorowym. Poniżej podano dwa przykłady sprawności systemów ograniczania emisji SO₂ w mniejszej (35 000 t/r) i większej celulozowni (300 000 t/r).

Główne osiągnięcia środowiskowe: W celulozowniach siarczynowych prowadzących regenerację chemikaliów z ługu warzelnego stosuje się różne typy skruberów do odzysku SO₂.

W małej celulozowni (Neusiedler AG) produkującej białą masę celulozową siarczynową z drewna iglastego (87% ISO) działa system oczyszczania gazów spalinowych składający się z elektrofiltru i przeciwprądowego skrubera trójstopniowego. Celulozownia podała następujące wartości parametrów zmierzone w 1998r.

	NO _x ⁴	SO ₂	CO	Pył	Nadmiar O ₂	Ług czarny ²	Produkcja	Przeływ gazu ³	NO ₂ ⁴	SO ₂	3.3.9	Pył
Jednostki	mg/Nm ³	mg/Nm ³	mg/Nm ³	mg/Nm ³	%	t/d	t/d	Nm ³ /t	kg/t	kg/t	g/t	kg/t
Wartość limitu¹	350	300	50	40								
Styczeń	243	53	1	3	5	295,4	137,2	6238	1,52	0,31	6,2	0,019
Luty	251	30	2	3	6	294,6	143,4	5932	1,49	0,16	11,8	0,018
Marzec	237	70	1	3	7	288,4	136,2	6152	1,46	0,40	6,1	0,018
Kwiecień	223	49	1	3	8	254,5	116,3	6543	1,46	0,29	6,5	0,020
Maj	252	21	5	3	9	296,8	136,5	6263	1,58	0,13	31,3	0,020
Czerwiec	250	35	3	3	10	301,3	141,5	6140	1,54	0,20	18,4	0,018
Lipiec	243	37	2	3	5	300,9	137,9	6280	1,53	0,22	12,5	0,019
Sierpień	244	49	3	3	6	300,9	130,9	6684	1,63	0,31	20	0,020
Wartość średnia	243	43	2	3	5	291,6	135	6279	1,53	0,25	14,1	0,019

Uwagi:

1. Graniczne wielkości emisji (wartości limitu emisji – wartości graniczne emisji) oraz wartości zmierzone dotyczą średnich dobowych i warunków standardowych (0°C, 1013mbarów, zawartości tlenu (5%) po odliczeniu zawartości wilgoci (gaz suchy). Zgodnie z Austriackim Prawem Ochrony Powietrza 95% wszystkich średnich dobowych nie powinno przekraczać ustalonych stężeń masowych.
2. Zawartość substancji suchej w zagęszczonym ługu czarnym po odparowaniu wynosi 56 – 58% s.s. Zawartość energii w ługu czarnym wynosi około 7,8 GJ/t. Średnio 2,16 t ługu czarnego spala się na tonę wyprodukowanej masy celulozowej.
3. Niewielką ilość gazu ziemnego (36,2 MJ/Nm³) dodaje się do płomienia w celu wsparcia spalania i ze względów bezpieczeństwa. Ilość gazu ziemnego waha się między 4758 Nm³/d a 6742 Nm³/d, co odpowiada około 39 Nm³/t albo 1,4 GJ/t masy celulozowej. Przyczynkiem emisji ze spalania gazu ziemnego do ogólnej emisji jest nieznaczny.
4. Normalnie stężenie NO_x byłoby w zakresie 350 mg /Nm³. Przez wtrysk amoniaku średnie stężenie zostaje obniżone do około 250 mg/Nm³

Tabela 3.14: Emisje do atmosfery z kotła regeneracyjnego w małej austriackiej celulozowni siarczynowej produkującej 35 000 ton rocznie. [Wszystkie dane z wizyty w zakładzie w październiku 98]

Wahania stężenia NO_x są bardzo małe i występują tylko nieznaczne fluktuacje wokół wartości 250 mg/Nm^3 . Emisje pyłu nie są monitorowane w sposób ciągły, ponieważ są one prawie całkowicie zatrzymywane w elektrofiltrach (ESP) i w trójstopniowych skrubkach. Emisje SO_2 wynoszą zwykle wyraźnie poniżej 100 mg/Nm^3 , ale występują niekiedy wartości szczytowe sięgające $450 - 600 \text{ mg/Nm}^3$. Powstają one głównie poprzez operacje z kwasem podczas czyszczenia układu (2 do 3 razy na miesiąc). W tym okresie działają tylko dwa skrubery.

Duża szwedzka celulozownia stosująca zasadę magnezową (Nymölla) o rocznej zdolności produkcyjnej masy celulozowej 300 000 t podała w sprawozdaniu emisje SO_2 z procesu w zakresie $1,0 - 1,5 \text{ kg S/ADt}$. W układzie regeneracyjnym absorpcję SO_2 z gazów spalinowych z kotła regeneracyjnego przeprowadza się w pięciu płuczkach Venturiego. Zainstalowano układ zbierania różnych strumieni gazowych z odpowietrzeń urządzeń. Gazy te, pochodzące z oddziałów gotowania, mycia i wyparek są zbierane we wspólnym kolektorze i doprowadzane do kotła regeneracyjnego wraz z powietrzem do spalania

Monitorowanie emisji: Automatyczne analizatory SO_2 i NO_x

Oddziaływanie na procesy i środowisko: Nie należy przewidywać żadnych negatywnych oddziaływań na procesy i środowisko.

Doświadczenia ruchowe: Stosuje się różne warianty opisanych systemów ograniczania emisji SO_2 we wszystkich celulozowniach siarczynowych o zasadzie magnezowej. Natomiast w sprawozdaniach z europejskich celulozowni podaje się różne skuteczności usuwania SO_2 .

Aspekty ekonomiczne: Brak dostępnych danych na ten temat.

Motywacja do wdrożenia tej techniki: Regeneracja SO_2 po spaleniu ługu powarzelnego jest niezbędna dla przygotowania ługu warzelnego do następnego cyklu roztwarzania i przeprowadza się ją zarówno ze względów ekonomicznych, jak i środowiskowych. Jednakże należy wdrażać bardziej sprawne systemy w celu dalszej redukcji potencjalnego zakwaszającego oddziaływania SO_2 . Te sprawniejsze systemy charakteryzują się stosowaniem dodatkowego stopnia absorpcji SO_2 i układami zbierania gazów odprowadzanych z oddziałów gotowania, mycia i wyparek.

Instalacje referencyjne: Liczne fabryki w Europie stosują podobne systemy.

Literatura:

[SEPA-report 4008, 1992 – raport SEPA 4008, 1992], [dane z wizyty w zakładach, 1998]

3.3.9 Redukcja gazów o przykrym zapachu

Nie otrzymano żadnych dalszych informacji oprócz tych, które przedstawiono w rozdziale 3.2.2.4.

3.3.10 Kocioł regeneracyjny zoptymalizowany pod względem emisji za pomocą sterowania warunkami spalania

Nie otrzymano żadnych dostatecznych informacji.

3.3.11 Środki zaradcze mające na celu zapobieganie nie kontrolowanemu przebiegowi normalnej pracy i zmniejszenie następstw wypadków

Jako przykład tego, jak zapobiegać niekontrolowanemu przebiegowi normalnej pracy w celulozowniach siarczynowych, opisano środki bezpieczeństwa przy dostarczaniu SO₂ i jego magazynowaniu.

Opis techniki: W celu pokrycia strat konieczny jest „uzupełniający” dwutlenek siarki w obiegu chemikaliów celulozowni siarczynowej. Potrzeba ta jest zwykle spełniana przez dostarczanie ciekłego SO₂. Na ogół jest on magazynowany w odpowiednich zbiornikach magazynowych. Cała instalacja do ponownego napełniania, magazynowania i ewentualnie skraplania dwutlenku siarki łącznie z rurociągami dla ciekłego SO₂ podlega analizie bezpieczeństwa, która jest aktualizowana regularnie, a także po wprowadzeniu zmian. Dla dalszych rejonów, w których używa się SO₂, prowadzi się badanie bezpieczeństwa (np. instalacja do oczyszczania gazów o przykrym zapachu, warzelnia, plac pojemników i instalacja do odsiarczania gazów odlotowych). W ramach kontroli bezpieczeństwa sprawdza się również możliwe ryzyko związane z kolejowym transportem ciekłego SO₂. Za pomocą odpowiedniej ulotki informacyjnej (pisma) zawiadamia się także społeczeństwo o niebezpieczeństwach powodowanych przez dwutlenek siarki i o właściwym postępowaniu w razie nie kontrolowanego rozwoju normalnej sytuacji produkcyjnej.

Urządzenia techniczne należą do instalacji służącej do dostarczania SO₂ i jego magazynowania, to:

- rurociągi dwuścienne
- bezpieczna instalacja elektryczna
- środowiskowo bezpieczne układy awaryjne do postępowanie z SO₂ w przypadku, gdy zawiedzie normalne działanie (odsysanie i oczyszczanie lub magazynowanie rezerwowe).

Oprócz urządzeń technicznych wdraża się następujące środki organizacyjne:

- regularne sprawdzanie i konserwacja,
- plan alarmu łącznie z sensownymi środkami podejmowanymi w przypadku niekontrolowanego rozwoju sytuacji,
- doświadczony personel odpowiedzialny za poważne wypadki,
- szkolenie pracowników,
- informowanie społeczeństwa.

Możliwość zastosowania i charakterystyka metody: Nadaje się zarówno do istniejących, jak i nowych celulozowni.

Główne osiągnięcia środowiskowe: Natychmiastowego ograniczenia emisji nie da się osiągnąć za pomocą tych środków zaradczych. Prawdopodobieństwo poważnych wypadków, jak również oddziaływanie pracy instalacji są jednakże znacznie ograniczone.

Monitorowanie emisji: automatyczne analizatory SO₂.

Oddziaływanie na procesy i środowisko: Nie przewiduje się żadnych oddziaływań tego rodzaju.

Doświadczenia ruchowe: Opisany system zabezpieczenia dostaw SO₂ i jego magazynowania jest, na przykład, z powodzeniem stosowany w Sappi, fabryce papieru wysokogatunkowego w Europie, fabryce Ahlfeld (Niemcy).

Aspekty ekonomiczne: brak danych

Motywacja do wdrożenia tej techniki: Konsekwentna intencja prowadzenia celulozowni przy małym ryzyku dla środowiska i przyległego sąsiedztwa.

Instalacje referencyjne: Liczne instalacje w Europie stosują podobne systemy bezpieczeństwa.

Literatura: brak.

3.4 Najlepsze dostępne techniki BAT

3.4.1 Wprowadzenie

Dla zrozumienia tego rozdziału i jego treści zwraca się uwagę czytelnika na wstęp do tego dokumentu, a szczególnie na jego piątą część: „Jak rozumieć i stosować ten dokument”. Przedstawione w tym rozdziale techniki oraz związane z nimi poziomy emisji i/lub zużycia, względnie zakresy poziomów, poddano interaktywnej ocenie, obejmującej następujące etapy:

- identyfikację kluczowych spraw dotyczących środowiska w danym sektorze; dla zintegrowanych wytwórni masy celulozowej siarczynowej i papieru największe obawy dotyczą zużycia wody, zrzutu ścieków (ChZT, BZT, zawiesiny, N, P), zużycia energii (pary i elektryczności) odpadów stałych takich jak odrzuty, osady i popiół, emisji do powietrza z wytwarzania energii (SO₂, NO_x, CO₂, pył), hałasu, ciepła odpadowego do wody i czasem przykrego zapachu; te trzy ostatnie czynniki mają wpływ na warunki lokalne;
- badanie technik najwłaściwszych do zastosowania w tych kluczowych sprawach;
- identyfikacja najlepszych z punktu widzenia środowiska poziomów emisji, w oparciu o dostępne dane z Unii Europejskiej i w skali światowej;
- badanie warunków, w jakich te poziomy zostały osiągnięte; takich jak koszty, oddziaływania na procesy i środowisko, główne motywacje, skłaniające do wdrożenia tych technik;
- wybór najlepszych dostępnych technik BAT i związanych z nimi poziomów emisji i/lub zużycia dla tego sektora w sensie ogólnym zgodnych z artykułem 2 ust. 11 i załącznikiem 4 dyrektywy.

W każdym z tych etapów, jak i w sposobie prezentowania informacji w niniejszym dokumencie, kluczową rolę odgrywała specjalistyczna ocena dokonana przez Europejskie Biuro IPPC oraz odnośną Techniczną Grupę Roboczą (TWG).

Na bazie tej oceny, przedstawiono w tym rozdziale techniki i w miarę możliwości poziomy emisji i zużycia związane z zastosowaniem BAT, które uznano za właściwe dla sektora jako całości i które w wielu przypadkach stanowią odbicie bieżącej sprawności niektórych instalacji w tym sektorze. Tam, gdzie poziomy emisji lub zużycia „związane z najlepszymi dostępnymi technikami” zostały przedstawione, należy rozumieć, że poziomy te reprezentują przewidywalny poziom emisji, będący wynikiem zastosowania, w tym sektorze, opisanych technik, pamiętając o bilansie kosztów i zalet objętych definicją BAT. Jednakże nie są to wartości graniczne ani emisji, ani zużycia i nie należy ich jako takie rozumieć. W niektórych przypadkach może istnieć techniczna możliwość osiągnięcia lepszych poziomów emisji lub zużycia, ale na skutek związanych z tym kosztów lub możliwych oddziaływań na procesy i środowisko nie uznaje się ich za odpowiadające najlepszym dostępnym technikom BAT dla sektora jako całości. Jednakże poziomy takie mogą być brane pod uwagę jako uzasadnione w bardziej specyficznych przypadkach, tam gdzie istnieją specjalne motywacje skłaniające do takiej oceny.

Poziomy emisji i zużycia związane z zastosowaniem BAT należy rozpatrywać razem z wszelkimi specyficznymi warunkami odniesienia (np. okresami średnimi).

Opisaną powyżej koncepcję „poziomów związanych z najlepszymi dostępnymi technikami BAT” należy odróżniać od terminu „poziom osiągalny”, który jest stosowany w innych miejscach tego dokumentu. Tam, gdzie poziom został opisany jako „osiągalny” przy użyciu szczególnej techniki lub kombinacji technik, należy rozumieć go w ten sposób, że poziom ten może być możliwy do osiągnięcia po znacznym okresie czasu w dobrze utrzymywanej i prowadzonej instalacji lub procesie, przy zastosowaniu tych technik.

Tam, gdzie to było dostępne, dane dotyczące kosztów podawano razem z opisem technik prezentowanych w bieżącym rozdziale. Podają one orientacyjne wskazówki o wielkości kosztów związanych z daną techniką. Jednakże aktualny koszt zastosowania techniki będzie zależał w dużej mierze od specyficznej sytuacji dotyczącej, na przykład, podatków, opłat oraz od technicznej charakterystyki stosowanej instalacji. Nie jest możliwe w tym dokumencie przeprowadzenie oceny takich czynników charakterystycznych dla konkretnego zakładu. W przypadku braku danych dotyczących kosztów wnioski odnoszące się do ekonomicznej rentowności techniki wyciągnięto na podstawie obserwacji istniejących instalacji.

Zamierzono, by ogólne zalecenia BAT w tym rozdziale stanowiły punkt odniesienia, w stosunku do którego ocenia się bieżącą sprawność istniejącej instalacji albo ocenia się propozycję nowej instalacji. W ten sposób zalecenia ogólne będą pomocne w ustalaniu właściwych „opartych na BAT” warunków dla tej instalacji lub w ustalaniu ogólnych wiążących reguł zgodnie z artykułem 9 ust. 8. Przewiduje się, że nowe instalacje mogą być zaprojektowane tak, aby osiągały takie same lub nawet lepsze wyniki niż ogólne poziomy BAT tutaj zaprezentowane. Należy również wziąć pod uwagę, że istniejące instalacje mogą dążyć do osiągnięcia ogólnych poziomów BAT lub nawet lepszych, co jest jednakże, w każdym przypadku, uwarunkowane techniczną i ekonomiczną możliwością zastosowania określonych technik.

Chociaż dokumenty BREF nie ustanawiają prawnie obowiązujących standardów, to jednak są przewidziane jako źródło informacji dla przemysłu, Państw Członkowskich oraz społeczeństwa na temat osiągalnych emisji i poziomów zużycia przy stosowaniu określonych technik. Trzeba będzie określić odpowiednie wartości graniczne dla każdego specyficznego przypadku biorąc pod uwagę cele dyrektywy IPPC i uwarunkowania lokalne.

Produkcja masy celulozowej siarczynowej nie jest pojedynczym procesem, lecz serią procesów jednostkowych, często połączonych lub współzależnych. Dlatego zawsze występuje odpowiednia kombinacja technik, które tworzą BAT dla fabryki celulozy siarczynowej i papieru. Kolejność pierwszeństwa i wybór technik lub kombinacji tych technik zależą od lokalnych okoliczności.

Najlepsze dostępne techniki podane poniżej, jeżeli nie stwierdzono inaczej, mają zastosowanie do nowych i do istniejących fabryk. W celulozowniach i papierniach możliwość zastosowania danej techniki jest mniej zależna od faktu czy chodzi tu o nową, czy o istniejącą fabrykę. Fabryki celulozy i papieru charakteryzują się tym, że maszyny poddaje się raczej przebudowie, a nie całkowicie zastępuje się je nowymi. Modularna przebudowa i rozwój instalacji oznaczają, że każde takie miejsce jest oryginalnym wytworem swej lokalizacji i historii. Z drugiej strony istnieje szereg procesów jednostkowych, które są wspólne dla wszystkich krajów.

3.4.2 BAT dla celulozowni siarczynowych i papierni

Poniżej podano techniki lub kombinacje technik, które uważa się za BAT dla zintegrowanych i niezintegrowanych celulozowni siarczynowych. Podany niżej wykaz najlepszych dostępnych technik BAT nie uważa się za wyczerpujący i każda inna technika lub kombinacja technik osiągająca tę samą (lub lepszą) sprawność może być również brana pod uwagę; techniki takie mogą znajdować się w trakcie rozwoju lub być nowo powstającą techniką albo już dostępną, ale nie opisaną w tym dokumencie. Dla zintegrowanych celulozowni siarczynowych i papierni należy sięgnąć do rozdziału 6.4, w którym podano dalsze szczegóły dotyczące najlepszych dostępnych technik BAT dla papiernictwa. Jeżeli nie podano tego w inny sposób, to dane dotyczą średnich wartości rocznych.

Środki ogólne

- 1 Szkolenie, kształcenie i motywowanie załogi i obsługi. Fabryki celulozy i papieru są prowadzone przez ludzi. Dlatego szkolenie pracowników może być bardzo efektywnym ekonomicznie sposobem zmniejszania zrzutów szkodliwych substancji.
- 2 Optymalizacja sterowania procesem. Aby móc jednocześnie zmniejszyć ilość różnych zanieczyszczeń i utrzymać niskie emisje, trzeba ulepszyć sterowanie procesem.
- 3 Zapewnienie wystarczającej konserwacji w celu utrzymania wysokiego poziomu sprawności urządzeń celulozowni i towarzyszących urządzeń do ograniczania emisji.
- 4 System zarządzania ochroną środowiska, który wyraźnie definiuje odpowiedzialność za sprawy istotne dla ochrony środowiska w zakładzie. Podnosi on świadomość i obejmuje cele oraz środki, instrukcje technologiczne i ruchowe, wykazy czynności kontrolnych i inną istotną dokumentację.

Sposoby zmniejszania emisji do wody

1. Suche korowanie
2. Pogłębiona delignifikacja w zamkniętej części procesu. Osiąga się to przez kombinację pogłębionego roztwarzania i delignifikację tlenową. Należy pamiętać, że istnieje różnica pomiędzy roztwarzaniem za pomocą kwaśnego siarczynu magnezu i metodą magnefitę, jeśli porównuje się możliwą do osiągnięcia liczbę kappa po pogłębionym roztwarzaniu.
3. Wysoce skuteczne mycie masy niebielonej i sortowanie masy niebielonej w zamkniętym obiegu. Osiągalne jest przenoszenie <math>< 5\text{kg ChZT/t}</math> wraz z masą po myciu do bielarni.
4. Efektywne monitorowanie przelewów, zatrzymanie i system odzysku.
5. Częściowe zamknięcie bielarni, gdy stosuje się proces roztwarzania o zasadzie magnezowej. Jak dotychczas technika ta prowadzi do nieznacznych strat białości i dlatego nie jest uważana za najlepszą dostępną technikę BAT. Szczególnie dla produktów, dla których białość odgrywa decydującą rolę, jak papiery wysokogatunkowe, technika ta nie jest uznawana za BAT.
6. Zamknięcie bielarni, gdy stosuje się proces roztwarzania o zasadzie sodowej.
7. Bielenie TCF
Przy bieleniu masy celulozowej siarczynowej można uniknąć użycia chemikaliów bielących zawierających chlor. Użycie do bielenia nadtlenu wodoru o wysokim stężeniu daje w wyniku krótkie i efektywne schematy bielenia.
8. Zubożenie ługu powarzelnego przed odparowaniem.
9. Ponowne użycie większości kondensatów w procesie lub oddzielne oczyszczanie biologiczne.
10. Użycie wystarczająco dużych zbiorników buforowych do magazynowania stężonych lub gorących cieczy z procesu.

11. Wstępne (mechaniczne) oczyszczanie ścieków
12. Biologiczne oczyszczanie ścieków w układzie osadu czynnego lub za pomocą innych technik osiągających taką samą lub lepszą sprawność lub efektywność.

W dodatku do środków zintegrowanych z procesem (poz. 1 do 10) i z wstępnym oczyszczaniem, oczyszczanie biologiczne uważa się za BAT dla celulozowni siarczynowych. Instalacje osadu czynnego składające się z basenu ujednocniającego, basenu napowietrzającego, osadnika wtórnego i układu obróbki osadu wykazują doskonałe wyniki oczyszczania ścieków z celulozowni. Instalacje osadu czynnego o niskim obciążeniu wykazujące ładunek osadu poniżej 0,15 kg BZT/(kg MLSS*d), (gdzie kg MLSS*d = kg s.s. w mieszanych cieczach * d) i typowe czasy retencji w basenie napowietrzającym około jeden dzień, uważa się za BAT. Mogą one osiągać wysokie efektywności usuwania i stanowią stabilne systemy oczyszczania. Należy zauważyć, że każdy inny system oczyszczania ścieków o porównywalnych poziomach emisji i porównywalnych kosztach może być także uznany za najlepszą dostępną technikę BAT.

Przy wdrażaniu odpowiedniej kombinacji najlepszych dostępnych technik, uważa się, że możliwe do osiągnięcia poziomy emisji dla niezintegrowanych i zintegrowanych celulozowni siarczynowych, są w tym samym zakresie, jeśli rozważamy samą celulozownię. Dla wytwórni zintegrowanych, należy wziąć pod uwagę środki dotyczące celulozowni (rozdział 3) oraz dodatkowo środki opisane w odpowiednim rozdziale na temat wytwarzania papieru (rozdział 6).

Jednakże istnieją pewne techniki do uwzględnienia, które dotyczą wyłącznie celulozowni zintegrowanych, jak na przykład:

- Efektywne rozdzielanie układów wodnych wytwórni masy celulozowej i papieru
- Zawracanie do obiegu wód do rozcieńczania masy celulozowej pomiędzy celulozownią i papiernią (wspólna gospodarka wodami obiegowymi celulozowni i papierni).

Tabela 3.15 przedstawia poziomy emisji osiągnięte przez kilka celulozowni w Europie, które wdrożyły zestaw metod BAT zintegrowanych z procesem, ale nie koniecznie wszystkie i nie koniecznie w ich pełnym zakresie, a także stosują biologiczne oczyszczanie ścieków.

Przykłady celulozowni	Osiągnięte poziomy emisji po biologicznym oczyszczaniu (średnie roczne)							Typ oczyszczania ścieków
	ChZT [kg/ADt l]	BZT ₅ [kg/ADt l]	AOX [kg/ADt]	Zawiesina [kg/ADt]	Ogólny P [kg/ADt]	Ogólny N ¹⁾ [kg/ADt]	Przeływ ²⁾ [m ³ /ADt]	
Gratkorn Au Magnefite	39	2,6	-, (TCF)	2,8	0,028	0,018	50	Anaerobowe + osad czynny z czystym O ₂
Celulozownia ¹ DE	22	0,9	-, (TCF)	1,80	0,04	0,28	61	Anaerobowe + osad czynny z czystym O ₂
Celulozownia ² DE	23	0,5	-, (TCF)	b.d.	0,04	0,3	80	Anaerobowe + osad czynny
Celulozownia ³ DE	36	1,55	-, (TCF)	b.d.	0,015	0,085	55	Anaerobowe + osad czynny (dane 1998)
Celulozownia ⁴ DE	11 ³	b.d.	-, (TCF)	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	Flokulacja ścieków z bielarni + złóże biolog. zraszane + osad czynny
Neusiedler Kematen, AU	30	1,7	-, (TCF)	1,7	0,047	0,053	48	Osad czynny

b.d.=brak danych (zawartość zawiesiny nie jest parametrem kontrolowanym w celulozowniach niemieckich ponieważ jest częścią nie filtrowanego ChZT)

Uwagi:
 Ogólny N dla niemieckich celulozowni i papierni obejmuje tylko nieorganiczne związki azotu
 Woda chłodząca i inne czyste wody są zrzucane oddzielnie i nie są uwzględnione
 Wartość obliczona. Zakład ma zintegrowaną roczną produkcję 26000 bielonej masy celulozowej siarczynowej oraz 171170 tektury na pudełka składane. Zakłady produkują ścier bielony tlenem na miejscu. Według doświadczeń fabryki przyjęto, że oczyszczalnia ścieków osiąga skuteczność redukcji ChZT 70% dla ścieków z celulozowni.

Tabela 3.15: Przykłady osiągniętych poziomów emisji do wody po oczyszczaniu biologicznym w sprawnie działających celulozowniach istniejących w Europie (rok odniesienia: 1997). Wykaz fabryk stanowi wybór zakładów, dla których dysponowano danymi lub zostały dostarczone i dlatego nie można go uważać za kompletny. Dane zostały dostarczone przez członków Technicznej Grupy Roboczej (TWG), względnie uzyskano je w wyniku kontaktów osobistych. Metoda analizy jest taka, jaką stosuje się w odnośnym kraju

Zakładając odpowiednią konstrukcję i zdolność produkcyjną oczyszczalni ścieków oraz należyłą obsługę i kontrolę przez wykwalifikowanych operatorów, następujące zrzuty są na ogół osiągalne po oczyszczaniu biologicznym:

Parametry	Jednostki	Bielona masa siarczynowa ¹
ChZT	kg/ADt	20 – 30 ²
BZT	kg/ADt	1 – 2
Ogólna zawiesina	kg/ADt.	1,5 – 2,0
AOX	kg/ADt	(-)
Fosfor ogólny	kg/ADt.	0,02 – 0,05
Azot ogólny	kg/ADt.	0,15 – 0,5
Ilość ścieków ³	m ³ /ADt.	40 – 55 ⁴
Uwagi:		
1. Poziomy emisji dla nie-zintegrowanych i zintegrowanych celulozowni bielonej masy siarczynowej		
2. Ze względu na wyższą liczbę kappa po gotowaniu w procesie magnefite poziom BAT wynosi 35 kg ChZT/ADt		
3. Woda chłodząca i inna czysta woda są odprowadzane oddzielnie i nie zostały ujęte		
4. Wody procesowe (obiegowe) z papierni w zintegrowanych celulozowniach siarczynowych nie zostały ujęte		

Tabela 3.16: Poziomy emisji związane z użyciem odpowiednich kombinacji najlepszych dostępnych technik po oczyszczaniu biologicznym.

Dla zintegrowanych celulozowni siarczynowych liczby te dotyczą tylko produkowanej masy celulozowej. Emisje powstające przy produkcji papieru należy rozpatrywać oddzielnie (zob. rozdział 6 wytwarzanie papieru). Jednakże obiegi wodne są połączone i przepływu wody nie można po prostu dodawać

Tabelę 3.16 należy czytać razem z następującymi dodatkowymi wyjaśnieniami:

- **Chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT):** Stopień redukcji ChZT zależy od rodzaju i ilości oczyszczanych ścieków (np. kondensaty są bardziej podatne na degradację niż przelewy), konstrukcji i hydrauliki oczyszczalni, i właściwego ustawienia parametrów ruchowych. Aby można było uznać oczyszczalnię za dobrze pracującą, stopnie redukcji ChZT podczas oczyszczania aerobowego powinny przekraczać 55%. W konsekwencji celulozownie produkujące bieloną masę siarczynową mogą osiągnąć poziomy emisji wynoszące 20 – 30 kg ChZT/ADt. Stężenie mierzone w ściekach z tych celulozowni jest w zakresie 400 – 600 mg ChZT/l. Najbardziej powszechnymi przyczynami obniżonej sprawności oczyszczalni z osadem czynnym są zastosowana konstrukcja i zbyt duże obciążenie.
- **Biologiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT₅ lub 7):** W dobrze zaprojektowanych oczyszczalniach, w których stosunek węgiel – fosfor - azot oraz zasilanie tlenem są utrzymane na odpowiednim poziomie i dobrze regulowane, BZT jest usuwane niemal całkowicie (w 95%) ze ścieków z celulozowni. W przypadku zakłóceń lub, jeżeli niektóre z bieżących parametrów odbiegają od poziomu docelowego, wówczas stężenie BZT w ściekach zacznie wzrastać. Sytuacja taka wymaga regulacji bieżących parametrów i/lub analizy biomasy. Stężenie BZT w ściekach odnosi się do sterowania procesem i może być użyte jako wskaźnik zdrowia aktywnej biomasy. Osiągalne jest stężenie BZT w oczyszczonych ściekach wynoszące 20 – 30 mg /l. W zależności od przepływu strumienia wód odpowiada to emisji 1,0 kg BZT₅/ADt (przy 20 mg/l i 55 m³ przepływu/ADt) oraz odpowiednio 1,7 kg BZT₅/ADt (przy 30 mg/l).
- **Całkowita zawartość zawiesiny – Zawiesina ogólna (TSS):** W normalnych warunkach operacyjnych woda odprowadzana z osadnika wtórnego jest dość klarowna. Zawartość zawieszonych substancji stałych mieści się w zakresie 20 do 30 mg/l. Odpowiada to zrzutom 0,8 – 2,0 kg s.s./ADt (przy przepływie wody 55m³/ADt). Wartości te zależą od obciążenia powierzchni osadnika wtórnego oraz od charakterystyki biomasy.

- **Ulegające adsorpcji organiczne chlorowce (AOX):** Celulozownie stosujące metodę TCF praktycznie nie zrzucają chlorowanych substancji organicznych (nie powstają one podczas bielenia).
- **Fosfor i azot (P-og i N-og):** Pożywki mineralne dodaje się zwykle do oczyszczalni biologicznych w celu utrzymania równowagi C: P: N, która ma decydujące znaczenie dla wzrostu czynnej biomasy. Konieczne jest znalezienie i utrzymywanie równowagi między dopływem związków azotu i fosforu, które są dostępne dla biomasy oraz ilością dodanych pożywek, o ile się je dodaje, co wymaga pewnej precyzyjnej regulacji podawania pożywki. Często celulozownie nie dodają fosforu do swoich ścieków, natomiast dodawanie azotu (zwykle jako mocznika) odgrywa decydującą rolę przy oczyszczaniu ścieków z celulozowni. Jeżeli system jest dobrze zoptymalizowany, to osiągalny zrzut fosforu wynosi poniżej 0,5 mg P-og./l, a azotu poniżej 5 mg N-og./l. Odnośne ładunki wynoszą odpowiednio 0,02 – 0,05 kg P/ADt oraz 0,15 – 0,5 kg N/ADt (przy przepływie wody 50 m³/ADt).

W celu zapewnienia ciągłej dobrej pracy oczyszczalni ścieków korzystną rolę może spełniać basen awaryjny służący do ochrony biomasy przed toksycznymi lub gorącymi ługami oraz basen wyrównawczy do wyrównywania obciążenia i przepływów.

Sposoby obniżania emisji do powietrza

1. Zbieranie stężonych emisji SO₂ i odzysk w zbiornikach o różnych poziomach ciśnienia
2. Emisje SO₂ z operacji mycia i sortowania oraz z odpowietrzania wyparek można odzyskać przez zbieranie strumieni tych gazów i wprowadzanie ich do kotła regeneracyjnego wraz z powietrzem do spalania
3. Regulacja emisji SO₂ z kotła regeneracyjnego przez użycie elektrofiltrów i wielostopniowych skrubarów do oczyszczania gazów spalinowych oraz zbieranie i przemywanie różnych odpowietrzeń
4. Zmniejszenie emisji gazów o przykrym zapachu za pomocą efektywnych systemów ich zbierania. Gazy te można albo spalić w kotle regeneracyjnym lub przemyć w oddzielnej płuczce (układ pomocniczy)
5. Kocioł regeneracyjny zoptymalizowany pod względem emisji za pomocą sterowania warunkami spalania
6. Zmniejszanie emisji SO₂ z kotłów pomocniczych przez użycie kory, gazu, oleju i węgla o niskiej zawartości siarki lub regulowanie emisji siarki (S)
7. Instalowanie kotłów pomocniczych o niskiej emisji NO_x (kora, olej, węgiel) i regulowanie warunków spalania
8. Odpylanie gazów spalinowych z kotłów pomocniczych, (w których spala się inne paliwa biologiczne i/lub paliwa kopalne) za pomocą efektywnych elektrofiltrów w celu obniżenia emisji pyłów
9. Zoptymalizowane pod względem emisji spalanie odpadów (osad z oczyszczania ścieków, kora) z odzyskiwaniem energii.

Kombinacja tych technik daje w wyniku zakres emisji dla głównego źródła, kotła regeneracyjnego, przedstawiony w tabeli 3.17. Nie wszystkie przykłady europejskich celulozowni siarczynowych świadczą o osiągnięciu dobrych wyników redukcji emisji siarki lub NO_x, względnie obu tych zanieczyszczeń. Jednakże niektóre celulozownie wdrożyły sensowne zestawy tych technik. We wszystkich przypadkach emisje gazów są oczyszczane za pomocą nowoczesnych urządzeń do oczyszczania, takich jak elektrofiltry i skrubery wielostopniowe (4 do 6 stopni). Emisje związane z procesem obejmują kotły regeneracyjne oraz emisje krótkotrwałe o tyle, o ile są one zbierane i spalane w kotle regeneracyjnym.

Należy zwrócić uwagę, że bezpośrednie porównanie osiągniętych poziomów emisji między poszczególnymi krajami jest trudne z powodu niepewności dotyczących podstawy danych (brak harmonizacji metod analitycznych i metod obliczania emisji)

Raportowane emisje do atmosfery z celulozowni siarczynowych (średnie roczne)			
Przykłady celulozowni siarczynowych	Emisje siarki gazowej z kotła regeneracyjnego (SO₂ kgS/ADt)	Emisja NO_x (suma NO i NO₂ obliczona jako NO₂) z kotła regeneracyjnego w kg NO_x/ADt	Uwagi
Celulozownia 1, DE	0,95	2,7	5-stopniowy skrubler
Celulozownia 2, DE	0,7	2,2	
Celulozownia 3, DE	1,5	2,8	
Celulozownia 4, DE	0,75	1,1	
Celulozownia 5, DE	1,1	2,2	
Neusiedler, AU	0,13	1,5	Wtrysk amoniaku
Hylte, SE	0,6	1,1	
Utansjö, SE	1,46	0,85	Używa się bardzo niewiele oleju w RB.
Nymöll, SE	1	1,84	Rozpoczęto wtrysk mocznika do jednego z dwóch RB (30% redukcja)
Uwagi wyjaśniające: b/d = brak danych, RB = kocioł regeneracyjny Emisje z kotłów pomocniczych nie zostały włączone do liczb „ogółem z procesu”			

Tabela 3.17: Przykłady osiągniętych poziomów emisji do powietrza przez niektóre istniejące w Europie celulozownie (rok odniesienia: 1997 dla celulozowni niemieckich i 1998 dla celulozowni austriackich i szwedzkich).

Ogólne emisje nie obejmują kotłów pomocniczych. Wykaz celulozowni stanowi wybór fabryk, dla których dysponowano danymi, względnie zostały udostępnione i dlatego nie należy uważać go za kompletny. Zawiera on raczej celulozownie z różnych krajów europejskich. Metoda analityczna jest taka, jaką stosuje się w odnośnym kraju.

W zależności od rodzaju specyficznych, wdrożonych środków zintegrowanych z procesem oraz stanu technicznego celulozowni, mogą być osiągnięte następujące emisje do atmosfery, wynikające z procesu i związane z zastosowaniem najlepszych dostępnych technik BAT:

Parametry	Jednostki	Fabryki bielonej celulozy siarczynowej
Pyły (TSP)	kg/Adt	0,02 – 0,15
SO ₂ jako S	kg/Adt	0,5 – 1,0
NO _x jako NO ₂	kg/Adt	1,0 – 2,0

Tabela 3.18: Poziomy emisji z procesu roztwarzania (kocioł regeneracyjny i emisje krótkotrwałe) związane z użyciem odpowiednich kombinacji najlepszych dostępnych technik (emisje z kotłów pomocniczych nie zostały włączone)

Tabelę 3.18 należy czytać razem z następującymi dodatkowymi wyjaśnieniami. Gdy emisje wyrażono za pomocą stężeń zanieczyszczeń, to dotyczą one wartości średnich dobowych i warunków standardowych: 273 K, 101,3 kPa i gaz suchy. Zawartość tlenu odniesienia dla kotłów regeneracyjnych wynosi 5%.

Emisje pyłu: W celulozowniach siarczynowych emisję pyłów ogranicza się za pomocą elektrofiltrów i skrubców (płuczek) wielostopniowych. Przy użyciu tych urządzeń można na ogół osiągnąć emisje pyłu z kotłów regeneracyjnych wynoszące 5 – 20 mg/Nm³ lub 0,02 – 0,15 kg/ADt (przy przepływie gazu 6000 – 7000m³/ADt).

Emisje SO₂: Za najlepszą dostępną technikę BAT uważa się usuwanie emisji SO₂ z gazów odlotowych za pomocą absorpcji w alkalicznej cieczy. Osiągalna jest efektywność usuwania SO₂ wynosząca 95 +%. Z kotłów regeneracyjnych wyposażonych w skrubier wielostopniowy możliwe do osiągnięcia są emisje SO₂ na poziomie 50 – 150 mg S/Nm³ lub 0,3 – 1,0 kg S/ADt.

Emisje NO_x: Emisje tlenków azotu można ograniczać za pomocą specjalnej konstrukcji palnika (palniki o niskim NO_x) i zmodyfikowanych warunków spalania (podstawowe metody). Konstrukcja kotła regeneracyjnego (systemy stopniowego zasilania powietrzem) mogą dać w wyniku stosunkowo niskie stężenia NO_x. Osiągalne poziomy emisji są w zakresie 200 – 300 mg NO_x/Nm³ lub odpowiednio 1,0 – 2,0 kg NO_x/ADt.

Metody wtórne, takie jak selektywna redukcja niekatalityczna (SNCR) nie są zwykle stosowane, ale są dostępne.

Gazy złowne: Gazy o przykrym zapachu z celulozowni są zbierane i spalane w kotłach regeneracyjnych. System zapasowy uważa się za BAT.

Kotły pomocnicze

W zależności od aktualnego bilansu energetycznego celulozowni, typu używanych zewnętrznych paliw oraz przeznaczenia potencjalnych biopaliw, jak kora i odpady drewna, dodatkowo należy brać pod uwagę emisje do atmosfery z kotłów pomocniczych. Poziomy emisji, związane z BAT, z kotłów pomocniczych spalających własne paliwa biologiczne oraz różne paliwa kopalne podano w tabeli 3.19. Ogólne emisje do powietrza są w dużym stopniu zależne od warunków lokalnych (np. typ paliwa, wytwórnia zintegrowana czy masa celulozowa towarowa, wytwarzanie elektryczności).

Należy zwrócić uwagę, że kotły pomocnicze w przemyśle celulozowo-papierniczym są bardzo różnej wielkości (od 10 do powyżej 200 MW). Dla mniejszych z nich można zastosować tylko paliwo o niskiej zawartości siarki i techniki spalania o umiarkowanych kosztach, dla dużych natomiast także i środki ograniczania emisji. Różnicę tę prezentuje tabela 3.19. Dla mniejszych instalacji za BAT uważa się wyższy poziom emisji i jest on osiągalny przy zastosowaniu tylko odpowiedniej jakości paliwa i środków wewnętrznych; niższe poziomy (w nawiasach) są

związane z dodatkowymi środkami ograniczenia emisji, takimi jak selektywna redukcja niekatalityczna (SNCR) i skrubery, i są traktowane jako BAT dla większych instalacji.

Emitowane substancje	Węgiel	Ciężki olej opałowy	Lekki olej	Gaz	Biopaliwo (np. kora)
mg S/MJ wsadu paliwa	100 - 200 ¹ (50 - 100) ⁵	100 - 200 ¹ (50 - 100) ⁵	25 - 50	<5	<15
mg NO _x /MJ wsadu paliwa	80 - 110 ² (50-80 SNCR) ³	80 - 110 ² (50-80 SNCR) ³	45-60 ²	30 - 60 ²	60 - 100 ² (40-70 SNCR) ³
mg pyłu / Nm ³	10 - 30 ⁴ przy 6%O ₂	10 - 40 ⁴ przy 3%O ₂	10 - 30 3% O ₂	<5 3%O ₂	10 - 30 ⁴ przy 6%O ₂
Uwagi: Emisje siarki z kotłów opalanych olejem lub węglem zależą od dysponowania olejem lub węglem o niskiej zawartości S. Pewne zmniejszenie zawartości siarki można osiągnąć za pomocą wtrysku węgla wapnia. Stosuje się tylko technologię spalania Wtórne zabiegi takie jak SNCR są również stosowane. Wartości osiągnięte, gdy stosuje się elektrofiltry Gdy stosuje się skrubery; zakres stosowany tylko do większych instalacji					

Tabela 3.19: Poziomy emisji związane z zastosowaniem najlepszych dostępnych technik BAT dla kotłów pomocniczych przy użyciu różnych paliw

W nowoczesnych niezintegrowanych celulozowniach ciepło wytwarzane z ługu czarnego i spalania kory przewyższa zapotrzebowanie energii dla całego procesu produkcyjnego. Jednakże olej opałowy będzie w pewnych sytuacjach potrzebny, jak na przykład przy rozruchu.

Odpady stałe

1. Minimalizacja generowania odpadów stałych i ich odzyskiwanie, recykling i ponowne użycie tych materiałów w miarę możliwości.
2. Oddzielne gromadzenie frakcji odpadów przy ich źródle i, w miarę konieczności, pośrednie magazynowanie pozostałości/odpadów w celu umożliwienia właściwego ich zagospodarowania (np. wykorzystania poza fabryką)
3. Spalanie wszystkich bezpiecznych materiałów organicznych (kory, odpadów drzewnych, osadów ściekowych itp.) w kotle pomocniczym specjalnie zaprojektowanym do spalania wilgotnych, niskokalorycznych paliw (jak np. kotły ze złożem fluidalnym)
4. Zewnętrzne wykorzystanie resztek/odpadów jako materiałów zastępczych w leśnictwie, rolnictwie lub w innych przemyślach, w miarę możliwości.

Należy zwrócić uwagę, że jest mało szczegółowych i godnych zaufania informacji na temat uzyskiwanych wielkości odpadów stałych. Brak jest danych statystycznych oraz dla różnych frakcji odpadów stosuje się w Europie różne określenia. Niektóre kraje podają w sprawozdaniach tylko te odpady stałe – głównie nieorganiczne odpady stałe - których nie można poddać recyklingowi lub ponownemu użyciu, ale które muszą być skierowane na składowisko. To sugeruje, że wszystkie odpady organiczne, które mają sensowną wartość opałową i/lub które mogą być spalane bez ryzyka niebezpiecznych emisji w kotle pomocniczym celulozowni, zostają już wyłączone z podawanej w raportach, ilości odpadów stałych (kora i odpady drzewne, osad pierwotny i biologiczny z oczyszczania ścieków). Tak więc odpady stałe wywożone na składowisko obejmują głównie popioły z kotła, osady, pewne odpady drewna i kory, odrzuty oraz różne odpady z czyszczenia i mieszane odpady typu śmieci. Inne celulozownie spalają wszystkie organiczne frakcje odpadów łącznie z osadami ściekowymi w piecu do spalania

zlokalizowanym na miejscu. Celulozownie takie mają bardzo małą ilość odpadów do wywiezienia na składowisko.

Ze względu na brak dostatecznej informacji w tej sprawie nie jest możliwe podanie wartości dotyczących osiągalnych ilości nieszkodliwych odpadów stałych, które są kierowane na składowiska. Jako wskazanie co do ilości odpadów stałych, których można spodziewać się w stosujących najlepsze dostępne techniki BAT celulozowniach siarczynowych, można przykładowo wymienić austriacki kombinat bielonej masy celulozowej siarczynowej, w którym pracuje piec do spalania odpadów. W tym przypadku pozostające po spaleniu odpady stałe, które można dalej wykorzystać wynoszą 3,2 kg s.s./ADt (100% subst. suchej). Przyjmuje się, że korę i inne resztki drewna, jak również mieszany osad z oczyszczania ścieków poddaje się spalaniu. Odzyskuje się energię (w postaci pary) do produkcji masy celulozowej.

We wszystkich celulozowniach wytwarza się niewielką ilość odpadów niebezpiecznych. Odpady takie zawierają resztki oleju i smaru, zużyte oleje hydrauliczne i transformatorowe, zużyte baterie akumulatorowe i inny złom urządzeń elektrycznych, rozpuszczalniki, farby, biocydy, resztki chemikaliów itp. Normalnie stanowią one około 0,05 – 0,1 kg/t produktu.

Sposoby oszczędności energii

W celu zmniejszenia zużycia świeżej pary i energii elektrycznej oraz w celu zwiększenia wewnętrznego wytwarzania pary i energii elektrycznej dostępnych jest szereg sposobów działania.

1. Metody mające na celu zmniejszenie strat ciepła i niskie zużycia ciepła:
 - Wysoka zawartość substancji suchej w korze
 - Wysoka sprawność kotłów parowych, np. niskie temperatury gazów odlotowych
 - Efektywny system ogrzewania wtórnego np. gorąca woda około 85°C
 - Dobrze zamknięty układ wodny
 - Względnie dobrze zamknięta bielarnia
 - Wysokie stężenie masy celulozowej (techniki średniego (MC) lub wysokiego stężenia (HC))
 - Użycie ciepła wtórnego do ogrzewania budynków
 - Dobre sterowanie procesem
2. Środki mające na celu niskie zużycie energii elektrycznej
 - Możliwie jak najwyższe stężenie masy celulozowej przy sortowaniu i czyszczeniu
 - Regulacja prędkości różnych dużych silników
 - Wydajne pompy próżniowe
 - Właściwe wymiarowanie rurociągów, pomp i wentylatorów
3. Środki mające na celu wysokie sprawności generowania energii elektrycznej
 - Wysokie ciśnienie w kotle
 - Ciśnienie pary wylotowej w turbinie przeciwprężnej tak niskie jak to technicznie wykonalne
 - Turbina kondensacyjna do produkcji mocy z nadmiaru pary
 - Wysoka efektywność turbiny
 - Wstępne podgrzewanie powietrza i paliwa wprowadzanego do kotłów.

Efekt zastosowania tych środków, których celem jest zaoszczędzenie energii może często nie być łatwy do wykazania w postaci bezpośrednich wartości liczbowych, ponieważ usprawnienia zależą od sytuacji celulozowni przed wdrożeniem tych metod.

W wielu krajach europejskich informacje dotyczące bilansów energii całych fabryk celulozy i papieru są mało dostępne publicznie. W krajach europejskich stosuje się różne schematy sprawozdawcze. Bilanse energii zależą także w pewnej mierze od warunków lokalnych. Dlatego zakresy zużycia energii przez celulozownie pokazane w tabeli 3.20, powinny być traktowane jako wskazówka określająca przybliżone zapotrzebowanie na ciepło i energię elektryczną w efektywnych energetycznie celulozowniach siarczynowych. W przyszłej, uaktualnionej wersji dokumentu BREF mogłyby zostać dodane dalsze przykłady celulozowni siarczynowych, efektywnych pod względem zużycia energii z uwzględnieniem ich specyficznych warunków.

Typ celulozowni	Zużycie ciepła w procesie (netto) GJ/ADt	Zużycie energii elektr. (netto) w MWh/ADt	Uwagi
Nie-zintegrowana celulozownia bielonej masy siarczynowej	16 - 18	0,7 – 0,8	
Zintegrowana wytwórnia bielonej masy celulozowej siarczynowej i powlekanego papieru wysokiej jakości	17 – 23	1,5 – 1,75	Suszenie papieru zużywa więcej energii niż suszenie masy celulozowej
Zintegrowana wytwórnia bielonej masy celulozowej siarczynowej i niepowlekanego papieru wysokogatunkowego	18 - 24	1,2 – 1,5	Wypełniacze i zaklejanie powierzchniowe 10-30%
Uwagi: Jednostki mogą być przeliczone z MWh na GJ zgodnie ze współczynnikami: 1 MWh = 3,6 GJ oraz 1 GJ = 0,277 MWh			

Tabela 3.20: Zużycie energii na tonę produktu, związane z użyciem BAT dla różnych rodzajów produkcji (dane od Jaakko Pöyry, 1998)

Użycie chemikaliów

- 1 Dostępność bazy danych dla wszystkich używanych chemikaliów i dodatków zawierającej informacje o składzie chemicznym substancji, podatności na rozkład, toksyczności dla ludzi i dla środowiska, i zdolności do bioakumulacji
- 2 Stosowanie zasady zastępowania (substytucji) tzn. stosuje się mniej niebezpieczne produkty, jeżeli takie są dostępne
- 3 Zapobieganie wprowadzaniu niebezpiecznych substancji do gleby i do wód gruntowych
- 4 Stosowanie środków zapobiegawczych przed niekontrolowanym rozwojem normalnej sytuacji produkcyjnej i zmniejszających konsekwencje wypadków.

3.5 Nowo powstające techniki

Nie zidentyfikowano nowo powstających technik. Krótki opis nowych procesów roztwarzania za pomocą rozpuszczalników organicznych (roztwarzanie metodą organosolv), który przedstawiono w rozdziale 2.5 może być także brany pod uwagę przez celulozownie siarczynowe. Jednakże, ponieważ żaden z proponowanych procesów organosolv nie został pomyślnie wdrożony w pełnej skali, jest jeszcze za wcześnie by przeprowadzić rozstrzygającą ocenę, co do takiej alternatywy procesu.