

Najlepsze Dostępne Techniki (BAT)

Branża celulozowo-papiernicza



Narodowy Fundusz
Ochrony Środowiska
i Gospodarki Wodnej

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

Ministerstwo Środowiska
Warszawa, wrzesień 2006 r.

1. Informacje ogólne na temat aspektów ekologicznych przemysłu celulozowo-papierniczego w krajach UE

Europejski przemysł celulozowo-papierniczy podlegał i nadal podlega istotnym przeobrażeniom, których celem jest przejście od stanu będącego poważnym źródłem zanieczyszczenia rzek, jezior oraz mórz do prawie czystego przemysłu. Znakomitym przykładem jest postęp jaki miał miejsce w Finlandii w okresie ostatnich 20 lat. Produkcja celulozy podwoiła się w tym czasie, natomiast zrzuty substancji organicznych spadły do mniej niż 1/10 poziomu z przed 20 lat. Zatem skuteczność obniżenia emisji tego rodzaju zanieczyszczeń, wzrosła ponad 20-to krotnie.

W tabeli 1 przedstawiono średnie rozmiary wytwórni mas włóknistych i papieru w krajach Unii Europejskiej i w Polsce. Generalnie uważa się, że występuje silna zależność pomiędzy rozmiarami fabryk a złożonością (sofistyką) stosowanej technologii. Duże wytwórnie są bardziej wydajne energetycznie, charakteryzują się niższymi wskaźnikami zrzutu zanieczyszczeń na jednostkę produkcji oraz rzadziej występują w nich problemy ochrony środowiska [1]. Ponadto duże wytwórnie mają znacznie większe potencjalne możliwości wdrażania nowych technik i rozwiązań (ekonomia skali). Z danych tabeli 1 wynika, że średnie rozmiary wytwórni w krajach UE mieszczą się w szerokich granicach:

- dla pierwotnych mas włóknistych 40 - 270 tys. ton,
- dla papierów i tektur 20 - 270 tys. ton.

Tabela 1. Przeciętne rozmiary wytwórni w krajach UE [1] i w Polsce

Kraj	Masa włóknista (włókna pierwotne) [t/rok]	Papier i tektura [t/rok]
Austria	180 000	150 000
Belgia	145 000	100 000
Dania	65 000	110 000
Finlandia	270 000	270 000
Francja	170 000	75 000
Grecja	40 000	20 000
Hiszpania	90 000	30 000
Holandia	85 000	105 000
Irlandia	-	40 000
Luxemburg	-	-
Niemcy	110 000	70 000
Portugalia	240 000	15 000
Szwecja	230 000	195 000
Wielka Brytania	150 000	65 000
Włochy	40 000	35 000
Unia Europejska (średnie)	180 000	70 000
Polska - ogółem	140 000	50 000
w tym: - 3 wytwórnie zintegrowane	295 000	360 000
- ścieralnie	34 800	-
- papiernie	-	20 000

Największe wytwórnie mas i papierów są zlokalizowane w Finlandii i Szwecji, a także duże papiernie w Portugalii, Francji, Wielkiej Brytanii i Belgii. Przeciętne wielkości wytwórni

w Polsce mieszczą się w zakresach występujących w krajach UE; są o 22-28% niższe od przeciętnych dla całej Unii Europejskiej. Natomiast w odniesieniu do trzech największych wytwórni zintegrowanych przeciętne ich rozmiary, zarówno w odniesieniu do mas jak i papieru, są znacznie wyższe od przeciętnych w Unii Europejskiej. Z przedstawionego w tabeli 1 zestawienia wyraźnie widać, że przemysł produkcji mas i papieru w Polsce obejmuje: duże zintegrowane wytwórnie mas włóknistych i papieru, małe lub bardzo małe papiernie oraz małe ścieralnie.

Stosowane obecnie w europejskim przemyśle celulozowo-papierniczym procesy produkcyjne odzwierciedlają zasadniczo tendencje rozwojowe ostatnich 20 - 30 lat. Nadal jednak w wielu konkretnych fabrykach stosowane są starsze urządzenia produkcyjne a w pewnych ekstremalnych przypadkach można spotkać się z wykorzystaniem urządzeń z początków ubiegłego wieku. Oczywiście starsze wyposażenie jest modyfikowane i przebudowywane w celu lepszego dostosowania się do obecnych wymagań.

W tabeli 2 zestawiono niektóre aktualne, wyraźne tendencje mające wpływ na technologię procesów wytwarzania mas włóknistych i papieru oraz na urządzenia produkcyjne [1]. W zakresie rozwoju technologii wytwórczych można zaobserwować działania zmierzające do poprawy technicznych własności włókien oraz uzyskania nowych wyrobów o pożądanych własnościach poprzez stosowanie specyficznej obróbki oraz chemizację procesów produkcji papieru. Jak widać z tabeli 2 tendencje podniesienia jakości produktów przez zwiększone uszlachetnianie włókien i zużycie dodatków chemicznych powodują często skutki środowiskowe przejawiające się wzrostem ładunku zanieczyszczeń lub zwiększonym zużyciem energii. Pociąga to za sobą konieczność stosowania coraz bardziej skomplikowanych procesów i systemów zarządzania w celu uniknięcia takich skutków.

Tabela 2. Tendencje oddziałujące na produkcję masy celulozowej i papieru.

Tendencje	Wymagania	Rozwiązania	Konsekwencje/Warunki wstępne
Lepszy wizerunek produktu - wielobarwność - rozdzielczość - połączenie reklamy i opakowania	- białość	- bielenie masy celulozowej - zwiększone zużycie dodatków rozjaśniających (włókna i pigmenty)	- niższa wydajność oraz wytwarzanie większych ilości zanieczyszczeń - wyższe zużycie energii - niższa wytrzymałość oraz sztywność masy celulozowej - mniej włókien w końcowym produkcie oraz wyższe wytwarzanie odpadów stałych podczas recykulacji
	- nieprzezroczystość	- dodatki - maksymalne stosowanie mas włóknistych mechanicznych	- bez zmian - zwiększone zużycie energii zewnętrznej
	- gładkość, połysk, wytrzymałość powierzchniowa	- większe uszlachetnianie mas celulozowych - zwiększone zastosowanie powłok powierzchniowych	- zwiększone zużycie energii - potencjalnie wyższe ładunki zanieczyszczeń
Niższa gramatura - wydajność surowca - skuteczność inwestycji - zredukowane koszty manipulacyjne	- wytrzymałość	- masy celulozowe o większej wytrzymałości	- niższa wydajność całkowita z powodu użycia bardziej selektywnego surowca - bardziej złożone procesy
	- sztywność	- zwiększone zastosowanie masy mechanicznej rafinerowej - jak wyżej - zwiększone zastosowanie dodatków - formowanie wielowarstw.	- zwiększone zużycie energii zewnętrznej - jak wyżej - większy ładunek zanieczyszczający - bardziej skomplikowane urządzenia
Obniżenie zanieczyszczenia - woda - powietrze - gleba - gromadzenie odpadów stałych	- zwiększona wydajność		- lepsze zarządzanie surowcem
	- zredukowane zużycie wody i energii	- ulepszone odwadnianie	- ponowne użycie wody procesowej - bardziej wydajny sprzęt i procesy
	- ulepszona regeneracja	- <u>poprawa procesu mycia</u>	- <u>zastosowanie nowych technologii</u> - ulepszone zarządzanie procesem
	- recykulacja papieru i tektury	- bardziej skuteczne podnoszenie jakości papierów makulaturowych - skuteczniejsze odbarwianie obejmujące ponowne użycie szlamu	- zwiększone wytwarzanie odpadów stałych
	- skuteczniejsza wewnętrzna obróbka wody produkcyjnej	- kompleksowe i usprawnione zarządzanie procesem	- zastosowanie zaawansowanych systemów informatycznych - lepsze szkolenie personelu

2. Technika wspomaganie mycia masy celulozowej za pomocą dozowania gazowego dwutlenku węgla

Masa celulozowa otrzymana w wyniku roztwarzania chemicznego (siarczanowego) drewna w warku zostaje poddawana procesowi usuwania substancji nie-celulozowych. Proces ten w technologii wytwarzania masy celulozowej nazywa się procesem mycia masy. Efektywność procesu mycia masy wywiera istotny wpływ na wielkość ładunku zanieczyszczeń odprowadzanych do ścieków zarówno z produkcji masy niebielonej jak i bielonej.

Omawiana nowa technika, która jest już komercyjnie dostępna, pozwala na zwiększenie efektywności mycia masy celulozowej niebielonej oraz obniżenie odczynu pH masy kierowanej do wież magazynowych i dalej do produkcji papieru na maszynach papierniczych. Rozwiązanie to pozwala na uzyskanie korzyści technologicznych, które rzutują na ograniczenie emisji zanieczyszczeń do ścieków, zatem uzyskuje się również istotne korzyści środowiskowe. Możliwe do osiągnięcia efekty zastosowania tej techniki są następujące [2,3]:

- wzrost wydajności produkcji masy bielonej,
- obniżenie zużycia chemikaliów do bielenia masy,
- ograniczenie strat alkaliów (Na_2SO_4),
- obniżenie zużycia kwasu siarkowego na maszynach papierniczych,
- obniżenie zużycia środków przeciwipiennych,
- zmniejszenie ładunku zanieczyszczeń oznaczanych jako ChZT w ściekach przy zachowaniu dotychczasowej wielkości produkcji.

Technika wspomaganie procesu mycia masy celulozowej polega na dozowaniu gazowego dwutlenku węgla do filtratów stosowanych w końcowym stopniu cyklu mycia masy [2-6]. Dwutlenek węgla, rozpuszczając się w wodzie, powoduje zmniejszenie podatności na pęcznienie włókien celulozy, a co za tym idzie poprawia jej odwadnialność. Poprawa odwadnialności masy celulozowej powoduje lepsze efekty mycia masy czyli ograniczenie strat alkaliów oraz zmniejszenie zużycia wody świeżej stosowanej w operacji jej mycia. Dodatkowym, pozytywnym efektem stosowania CO_2 jest konwersja nierozpuszczalnych mydeł wapiennych w mydła rozpuszczalne. Obecność mydeł rozpuszczalnych ogranicza powstawanie osadów odkładających się na elementach stałych urządzeń myjących i pomp oraz w rurociągach. Naturalne mydła rozpuszczalne spełniają funkcje detergentów zmniejszających napięcie powierzchniowe fazy wodnej, obniżając w ten sposób zużycie środków przeciwipiennych – szacuje się, że obniżenie to wynosi około 10% pierwotnego ich zużycia. Ponadto zastosowanie gazowego CO_2 wprowadzanego do mycia masy redukuje straty alkaliów. Szacowane oszczędności z tego tytułu wynoszą około 10% świeżego Na_2SO_4 stosowanego jako uzupełnienie alkaliów w procesie wytwarzania masy celulozowej.

Dozowanie CO_2 bezpośrednio do masy celulozowej kierowanej do wież magazynowych umożliwi obniżenie odczynu masy (pH) oraz umożliwi precyzyjną regulację tego parametru. Dzięki właściwościom kwasu węglowego tworzonego w fazie wodnej przez CO_2 , eliminuje się możliwość przekwaszenia masy włóknistej. Jednocześnie uzyskuje się ograniczenie zużycia kwasu siarkowego, gdyż część potrzebnego kwasu jest zastąpiona przez kwas węglowy.

Zastosowanie CO_2 ogranicza ładunek ChZT w masie celulozowej oraz ściekach papierniczych. Następuje to dzięki:

- zwiększeniu efektywności mycia masy – mniej zanieczyszczeń pozostaje na masie i przechodzi do następnych etapów: bielenia masy, produkcji papieru na maszynach
- redukcji strat chemikaliów oraz zużycia chemikaliów bielących, środków przeciwipiennych i kwasu siarkowego służącego jako regulator odczynu (pH) na

maszynach papierniczych. Szacowane zmniejszenie zużycia kwasu siarkowego to około 20%, natomiast obniżenie ładunku zanieczyszczeń oznaczanych jako ChZT to około 5%.

W Polsce dostawcą technologii i urządzeń do wdrożenia omawianej techniki jest firma Linde-Gaz Polska [4]. Technika została w roku 2006 wdrożona w zakładzie celulozowo-papierniczym Mondi Packaging Paper Świecie S.A.

3. Prognozy dotyczące rozwoju technik i technologii wytwarzania bielonej masy celulozowej

Prognozy te zostały opracowane w wyniku realizacji w latach:1996-2002 w Szwedzkim Instytucie Celulozowo-Papierniczym (STFI) programu badawczego Eco-Cyclic Pulp Mill, akronim KAM o oficjalnym tytule: „Potencjalne możliwości produkcji masy celulozowej i papieru w procesie eko-cyklicznym, połączonym z wytwarzaniem energii”. Głównym celem programu był rozwój realistycznych i środowiskowo optymalnych technik produkcji wysokiej jakości masy włóknistej, pozwalających na minimalizację zużycia nie odnawialnych zasobów surowcowych i efektywne wykorzystanie potencjału energetycznego biomasy [7]. W ramach realizacji projektów wchodzących w skład programu poszukiwane były najlepsze rozwiązania procesów i technik dające m. in.:

- efektywne wykorzystanie nadwyżki energii jaka towarzyszy produkcji masy celulozowej z drewna oraz
- proces wytwórczy w pełni przyjazny środowisku, tzn. o bardzo wysokim stopniu zamknięcia obiegów mediów procesowych.

Wskazane prognozy rozwoju sektora produkcji mas celulozowych można podsumować następująco [7]:

- ◆ Aktualnie najbardziej nowoczesną techniką roztwarzania siarczanowego jest technologia tzw. Compact Cooking, dająca lepsze możliwości modyfikacji procesu w celu uzyskania pożądaných parametrów masy. Obiecujące na przyszłość wydają się być technologie:
 - Roztworzenie wielosiarczkowe – z uwagi na wyższą wydajność masy.
 - Roztworzenie alkaliczne siarczynowe w postaci tzw. procesu ASAM – lepsza podatność masy na bielenie oraz nieco lepsze własności wytrzymałościowe.
 - Roztworzenie beziarczkowe – z uwagi na obniżenie uciążliwości zapachowej celulozowni.
- ◆ Rozwój i wdrażanie technik pozwalających na dalsze, w stosunku do stanu obecnego, zwiększenie stopnia zamknięcia obiegów wodnych (technologie „nerek”, technologie membranowe) powinny umożliwić osiągnięcie bardzo niskich zrzutów ChZT z wytwórni masy bielonej, na poziomie 1-4 kg/ADt.
- ◆ W obszarze gospodarki energetycznej, stwierdzono, że już na obecnym etapie rozwoju sprawne energetycznie celulozownie siarczanowe wykazują nadwyżkę energii wytworzonej nad zużywaną. Dalsze, rozważane w programie KAM, działania dające wzrost efektywności energetycznej celulozowni (np. gazyfikacja ługu czarnego czy poprawa gospodarki cieplnej) spowodują zwiększenie tej nadwyżki. Jednakże, badania wykazały, że w obrębie celulozowni jest dość trudno wykorzystać nadwyżkę energii w sposób ekonomiczny. W projekcie zbadano zatem różne alternatywy efektywnego

wykorzystania na zewnątrz nadmiaru energii, jak: produkcja i sprzedaż biopaliw w postaci stałej (kora lub lignina) i ciekłej (metanol) oraz produkcja ciepła i energii elektrycznej na sprzedaż. Badania wykazały, że najbardziej obiecującą alternatywą może być wyprowadzenie nadmiaru energii w postaci ligniny wytrąconej z ługu czarnego.

Możliwie pełne wykorzystanie potencjału energetycznego drewna jest korzystne z punktu widzenia uniknięcia emisji CO₂ z paliw kopalnych. Paliwo z biomasy mogłoby być stosowane poza celulozownią, zastępując paliwa kopalne zużywane do produkcji ciepła lub elektryczności.

- ◆ Z uwagi na ograniczenie emisji gazów cieplarnianych, wytwórnia zintegrowana jest znacznie bardziej przyjazna środowisku niż samodzielne wytwórnie masy i papieru. Emisja „kopalnego” CO₂ w całym cyklu produkcji papieru (od sadzonek drzew do końcowego produktu) jest ponad dwukrotnie niższa w porównaniu z niezintegrowaną produkcją papieru. W wytwórni zintegrowanej istnieją możliwości bardziej efektywnego gospodarowania energią oraz nadwyżka energii z celulozowni może być wykorzystana na miejscu w papierni.

Dokonano oszacowania ram czasowych dla wdrożenia badanych w programie KAM modyfikacji technologii wytwarzania bielonej masy celulozowej. Wyniki tego oszacowania przedstawiono w tabeli 3. Stwierdzono, że najbardziej istotnych zmian można oczekiwać w dziedzinie regeneracji (odzysku) chemikaliów i energii.

Tabela 3. Przewidywane ramy czasowe dla pierwszego wdrożenia na skalę przemysłową badanych, zmodyfikowanych technik produkcji białej masy celulozowej

	Krótki termin 1 – 5 lat	Średni termin 5 – 10 lat	Długi termin ≥ 10 lat
Ciąg włóknisty	Rozwój technik roztwarzania: Dalszy rozwój wstępnej obróbki ługiem czarnym Optymalizacja wydajności i własności wytrzymałościowych Profilowanie chemikaliów warzelnych (pod kątem optymalnej wydajności, mielności i wytrzymałości masy celulozowej).	Technika wmywania NPE's ze zrebków. Praktycznie zamknięty system wodny celulozowni.	Roztworzenie alkaliczne siarczynowe. Uproszczone bielenie.
Odzysk chemikaliów i energii	Produkcja energii elektrycznej w turbinie kondensacyjnej z nadwyżki energii. Integracja cieplna, przede wszystkim w obrębie wyparki. Częściowa autokaustyzacja za pomocą boranu.	Sprzedż ligniny wydzielonej z ługu czarnego. Możliwa gazyfikacja ługu czarnego połączona z produkcją energii elektrycznej lub metanolu. Wstrzymanie zrzutu do ścieków pyłu z elektrofiltru kotła sodowego.	100% autokaustyzacja za pomocą boranu. Gazyfikacja ługu czarnego połączona z produkcją energii elektrycznej lub metanolu. Regeneracja chemikaliów poprzez gazyfikację dla procesu roztwarzania alkalicznego siarczynowego.

4. Źródła informacji

- [1]. The Finnish Background Report for EC Documentation of Best Available Techniques for Pulp and Paper Industry, Helsinki luty 1997, str 28-30 – książka dostępna w bibliotece Instytutu Celulozowo-Papierniczego w Łodzi
- [2]. P-8221 CO₂ – Materiały firmy PRAXAIR Kanada
- [3]. Campbell P.: Brownstock washing with CO₂, Pulp & Paper Canada, vol. 99, no 1, 24 (1998)
- [4]. Materiały firmy Linde Gaz - www.Linde-gaz.pl
- [5]. Hektor E., Berntsson T.: „Carbon Dioxide Capture in the Pulp and Paper Industry”, The 4th Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage, 2005.
- [6]. Connox Ltd.: CO₂ application frame - Materiały informacyjne firmy Connox – www.connox.com

- [7]. Ecocyclic Pulp Mill – „KAM” – Final report, Sztokholm, czerwiec 2003 – raport dostępny w bibliotece Instytutu Celulozowo-Papierniczego w Łodzi