

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave

Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva

Papierne všeobecne

Vypracoval: Dávid Molnár

2016/2017

Obsah:

Zoznam literatúry	3
Skopírované abstrakty článkov	3
Abstrakt	6
Úvod	6
Hlavné materiálové toky pri procese výroby celulózy a papiera	6
Energetická náročnosť výroby celulózy a papiera	8
Environmentálne problémy v papiernickom priemysle	11
Koncept biorafinérie na základe splyňovania v papiernickom priemysle	12
Záver	13
Doplňkový zoznam literatúry	13

Zoznam literatúry:

- [1] Pratima Bajpai: Environmentally Friendly Production of Pulp and Paper, October 2010, Chapter 2, Overview of Pulp and Papermaking Processes
- [2] <http://www.surrencystudios.com/Paper%20Manufacturing.htm>, na webovej stránke sa nachádza opis jednotlivých používaných technológií na výrobu papiera, 5.10.2016
- [3] Gui-Bing Hong, Chih-Ming Ma, Hua-Wei Chen, et. al.: Energy flow analysis in pulp and paper industry, Original Research Article Energy, Volume 36, Issue 5, May 2011, Pages 3063-3068
- [4] Tobias Fleiter, Daniel Fehrenbach, Ernst Worrell, Wolfgang Eichhammer: Energy efficiency in the German pulp and paper industry – A model-based assessment of saving potentials, Original Research Article Energy, Volume 40, Issue 1, April 2012, Pages 84-99
- [5] - Roger LE GOFF, Enrique BRAZIS, Börje NORD, Kieran FINUCANE, Filippo GIUSTO, Jean HEURTIN, et. al.: Paper industry and environmental issues, Development of Applications of Electricity and Marketing Study Committee, May 1997, Ref : 07003Ren9799
- [6] Omid Ashrafi, Laleh Yerushalmi, Fariborz Haghghat: Wastewater treatment in the pulp-and-paper industry: A review of treatment processes and the associated greenhouse gas emission, Review Article Journal of Environmental Management, Volume 158, 1 August 2015, Pages 146-157
- [7] Stefano Consonnia, Ryan E. Katofskyb, Eric D. Larsonc: A gasification-based biorefinery for the pulp and paper industry, Chemical engineering research and design 87 (2 0 0 9) 1293–1317

Skopírované abstrakty článkov:

- [1] Environmentally Friendly Production of Pulp and Paper

Abstract: The large—and still growing—pulp and paper industry is a capital- and resource-intensive industry that contributes to many environmental problems, including global warming, human toxicity, ecotoxicity, photochemical oxidation, acidification, nitrification, and solid wastes. This important reference for professionals in the pulp and paper industry details how to improve manufacturing processes that not only cut down on the emission of pollutants but also increase productivity and decrease costs.

- [3] Energy flow analysis in pulp and paper industry

Abstract: This work analyzed the energy flow of the pulp and paper industry in Taiwan. The potential technology options that were examined focus on how to capture some of the energy currently lost in

the processes and then identifying the areas with energy-saving potential that could also have large impacts across a variety of industries. In addition, the energy-saving potential of these options was evaluated. The energy-saving potential of the pulp and paper industry would be around 6939.9 KLOE/M. The greatest energy-saving potential lies with improving energy distribution and equipment efficiency, which would together potentially comprise 86.8% of total energy conservation. This analysis can serve as a benchmark for current pulp and paper making operations, and as a base case for stimulating changes toward more efficient energy utilization in the pulp and paper industry.

[4] Energy efficiency in the German pulp and paper industry – A model-based assessment of saving potentials

Abstract: Paper production is an energy-intensive process and accounted for about 9% of industrial energy demand in Germany in 2008. There have only been slow improvements in energy efficiency in the paper industry over the past twenty years. Policies can accelerate the progress made, but knowledge about the remaining efficiency potentials and their costs is a prerequisite for their success. We assess 17 process technologies to improve energy efficiency in the German pulp and paper industry up to 2035 using a techno-economic approach. These result in a saving potential of 34 TJ/a for fuels and 12 TJ/a for electricity, which equal 21% and 16% of fuel and electricity demand, respectively. The energy savings can be translated into mitigated CO₂ emissions of 3 Mt. The larger part of this potential is found to be cost-effective from a firm's perspective. The most influential technologies are heat recovery in paper mills and the use of innovative paper drying technologies. In conclusion, significant saving potentials are still available, but are limited if we assume that current paper production processes will not change radically. Further savings would be available if the system boundaries of this study were extended to e.g. include cross-cutting technologies.

[6] A review of treatment processes and the associated greenhouse gas emission

Abstract: Pulp-and-paper mills produce various types of contaminants and a significant amount of wastewater depending on the type of processes used in the plant. Since the generated wastewaters can be potentially polluting and very dangerous, they should be treated in wastewater treatment plants before being released to the environment. This paper reviews different wastewater treatment processes used in the pulp-and-paper industry and compares them with respect to their contaminant removal efficiencies and the extent of greenhouse gas (GHG) emission. It also evaluates the impact of operating parameters on the performance of different treatment processes. Two mathematical models were used to estimate GHG emission in common biological treatment processes used in the pulp-and-paper industry. Nutrient removal processes and sludge treatment are discussed and their associated GHG emissions are calculated. Although both aerobic and anaerobic biological processes are

appropriate for wastewater treatment, their combination known as hybrid processes showed a better contaminant removal capacity at higher efficiencies under optimized operating conditions with reduced GHG emission and energy costs.

[7] A gasification-based biorefinery for the pulp and paper industry

Abstract: This paper is drawn from a 2-year study of integrated pulpmill biorefineries based on black liquor (the lignin-rich byproduct of fiber extraction from wood) and wood residue gasification at a large kraft mill representative of those in the Southeast United States. The study included detailed mass-energy balance simulations, financial analyses, and energy and environmental benefits estimates for seven pulpmill biorefinery process configurations. All seven configurations include an oxygen-blown, high-temperature black liquor gasifier, syngas cooling, clean-up by a Rectisol (methanol) system, and a catalytic gas-to-liquid process; six of them also include a fluidized-bed, oxygen-blown biomass gasifier and a gas turbine combined cycle fully integrated with the gasification and syngas cooling section. Three biofuels were examined: dimethyl ether (DME), Fischer–Tropsch liquids, and ethanol-rich mixed-alcohols. For the integrated biorefineries analyzed here, the ratio of useful energy outputs (steam, electricity and fuels) to total energy inputs (black liquor, wood residuals and fuel oil) ranges from 66 to 74%; these values compare with about 57% for conventional systems based on Tomlinson boilers and 65% for gasification combined cycles that produce only electricity. Because of the integration of the biorefinery with the pulp and paper mill, the adjusted liquid fuel yield per unit of biomass – a measure of the effectiveness of biomass conversion to liquids – is far higher than for “standalone” gasification-based biorefineries or for ethanol production via biochemical conversion (based on enzymatic hydrolysis). Besides better energy performance, the integration between the biorefinery and the pulp mill effectively limits the specific capital investment associated with liquid fuels production to a surprisingly modest \$60,000–150,000 per barrel of diesel equivalent per day—specific capital costs comparable to those for much larger coal-to liquids facilities. Gasification-based pulp mill biorefinery technologies, once fully commercialized, offer the potential for attractive investment returns and, if implemented widely, significant energy and environmental benefits to the United States.

Abstract:

In this work we deal with description of paper industry. The main material and energy flows in the paper mill are characterized. As in any kind of industry, also in the paper industry are very important energy savings and thus few general ways to optimize and reduce energy consumption within the paper mill are demonstrated. Paper industry causes few major environmental problems, mainly air pollution and pollution of recipients. Therefore, is more and more important to reduce the negative effect of paper manufacturing on environment. We discuss possible ways of wastewater treatment at the paper mill and demonstrate the advantages and disadvantages of each technology. The biorefinery concept in the paper mill is also described, in brief, we show its technological side and the possible need and application in the future or already in the present.

Úvod

Papierenský priemysel je veľmi rozšírený, na výrobu papiera sa používajú rôzne typy surovín a procesov v závislosti od typu a kvality vyrobeného papiera. Celulóza a papier sa vyrába zo surovín obsahujúcich celulóзовých vlákien, t.j. z drevoviny, zberového papiera a poľnohospodárskeho zvyšku [1].

Tento priemysel patrí medzi veľkým spotrebiteľom fosilných palív. Avšak nie len veľká spotreba fosilných palív, ale aj zvýšené množstvo emitovaných skleníkových plynov a znečistené odpadové vody predstavujú veľký environmentálny problém. Najúžitečnejším spôsobom, ako znížiť spotrebu palív a emisie skleníkových plynov, je zvýšenie energetickej účinnosti jednotlivých procesov. Neustálené zavedenie stále prísnejších predpisov a legislatívy z environmentálneho hľadiska vedie k tomu, že firmy v papiernickom priemysle musia investovať do nových účinnejších technológií [5].

Už pomocou pomerne malých investícií sa dá dosiahnuť 10 až 30 percentné zníženie tvorby skleníkových plynov a zvýšenie celkovej efektivity výroby [3].

Práve biorafinérie na základe splyňovania čierneho lúhu a biomasy predstavujú zaujímavé a výhodné riešenie tak z environmentálneho ako aj z ekonomického hľadiska [7].

Hlavné materiálové toky pri procese výroby celulózy a papiera

Proces výroby papiera má niekoľko krokov, ako: príprava a spracovanie surovín, príprava, čistenie, filtrácia a bielenie celulózy, výroba papiera, atď. Celý proces na výrobu papiera sa dá avšak rozdeliť na dve hlavné časti. V prvej časti sa vláknitý materiál premení na buničinu, pričom v druhej časti sa z buničiny vyrába papier [1].

Príprava surovín

Ak surovinou pre výrobu papiera je drevo, príprava surovín predstavuje zber, prvotné spracovanie, triedenie a odkôrňovanie stromov, pretože kôra stromov nie je vhodná na výrobu papiera vďaka jej nízkym obsahom celulózy [2].

Ak je potrebné drevo pre ďalšie spracovanie vo forme štiepok, nadávkuje sa do doskového alebo bubnového štiepkovača. Na výstupe zo štiepkovača sa drevené štiepky transportujú ďalej cez viacstupňové vibračné sito, ktoré slúži na oddelenie príliš malých a nadrozmerných kusov drevených štiepok [2].

Príprava celulózy

Podľa spôsobu spracovania dreva sa príprava buničiny rozdelí do troch skupín: mechanická, polochemická a chemická metóda prípravy buničiny [2].

Mechanická metóda je najstarším spôsobom získavania vlákien z dreva. Medzi hlavné výhody tejto metódy patrí vysoká výťažnosť získavania celulóзовých vlákien, nízke kapitálové náklady a menšie množstvo odpadu. Avšak medzi nevýhody patrí vysoká energetická náročnosť procesu a nižšia kvalita výslednej buničiny. Nízka kvalita produktu znamená to, že z dreva sa neodstráni lignín a výsledný papier reaguje so svetlom a kyslíkom, výsledkom čoho je, že papier žltne a krehne. Princíp tejto metódy

spočíva v tom, že sa z dreva mechanickým spôsobom, pod tlakom pomocou mlynských kameňov získavajú celulóзовé vlákna vo forme celulóзовej suspenzie (pulp slurry) [2].

Dnes najvýznamnejšou metódou prípravy celulózy je termochemická metóda (TMP). Drevené štiepky sa najprv varia pomocou vodnej pary a následne sa počas rafinácie podrobia vysokej teplote (cca. 120 – 130 °C). Tento proces zničí bunkové steny a spôsobuje odkrytie spojnic celulóзовých vlákien. V porovnaní s inými typmi mechanických procesov, tento proces má najvyšší výťažok celulózy, pričom celulóзовé vlákna sa poškodzujú v najmenej miere a prebieha prakticky bez produkcie chemického odpadu [1], [2].

Polomechanická metóda spočíva v tom, že tvrdé drevo sa najprv rozruší pomocou roztokov siričitanov, t.j. drevo sa zmäkčuje, čiastočne rozloží a následne sa spracováva hore uvedeným mechanickým spôsobom [1], [2].

Princíp chemickej metódy prípravy buničiny spočíva v chemickom rozrušovaní spojov medzi lignínom a polysacharidmi, pričom sa lignín prevedie do rozpustnej formy, nerozpustná ostáva voľná celulóza. Najstaršou metódou chemickej prípravy celulózy je tzv. „soda pulping“. Pri tejto metóde sa používa hydroxid sodný na rozpustenie lignínu. Táto metóda sa už v súčasnosti nepoužíva. Dnes najrozšírenejšou metódou chemickej prípravy buničiny je tzv. „kraft pulping“. Pri tejto metóde sa drevené štiepky spolu s chemikáliami, ako hydroxid sodný, sulfid sodný a uhličitan sodný, nadávajú do digestora, kde sa varia pri mierne vysokej teplote a tlaku po dobu 4 až 6 hodín. Získaný čierny luh, ktorý obsahuje rozpustený lignín, sa spaľuje v regeneračných kotloch. Pravdepodobne budú zavedené nové generácie tejto metódy so snahou zvýšenia kvality získanej celulózy, zníženia nákladov a tiež znižovania negatívnych vplyvov na ekosystém. Okrem metódy „kraft pulping“ existuje ďalšia metóda chemickej prípravy buničiny. Táto metóda sa nazýva sulfidová metóda. Tento proces používa iné chemikálie na odstránenie lignínu. V porovnaní s kraft procesom, buničina získaná pomocou tejto metódy je svetlejšia, avšak slabšia. Výťažnosť tejto metódy sa pohybuje na úrovni 40-50 %. Táto metóda je flexibilná z hľadiska, že kým pri „kraft“ metóde je možné používať výlučne len alkalickú varnú kvapalinu, vtedy túto metódu sa dá aplikovať v celej oblasti pH v závislosti od toho, či sa k drevenej štiepke pridáva alkalický, neutrálny alebo kyslý sulfid [1], [2].

Bielenie

Pripravená celulóza je zvyčajne príliš tmavá na to, aby sa dala používať na výrobu papiera. Z tohto dôvodu sa používa bieliaci proces buničiny. Pomocou tohto procesu sa zvyšuje čistota papiera a získaný papier je tiež svetlejší. Keďže pri tomto procese sa odstraňuje ďalšia časť lignínu, zvyšuje sa aj flexibilita a pevnosť získanej celulózy. Bielenie sa realizuje v dvoch krokoch. Prvým krokom je odstránenie lignínu a druhým krokom je odstránenie rozpustených materiálov. Ako bieliaci prostriedok sa od minulosti až po súčasnosť používajú rôzne druhy peroxidov, chlórnanov, chlór, oxid chloričitý a ozón. Metódy používajúce tieto chemikálie sa časom postupne vyvíjali. Dnešný najväčší environmentálny problém predstavuje používanie chlóru a chlórnych zlúčenín a jeho negatívny dopad na recipient. Preto sú stále väčšie snahy vyvíjať a používať bieliaci proces bez používania chlóru [1], [2].

„Beating“ resp. rafinácia papiera

Pripravená celulóza po bielení ešte nie je vhodná na výrobu papiera a preto je ju nutné ďalej spracovať. Proces „beating“ sa realizuje v zariadení, ktorá sa volá „Hollander“. Hlavným cieľom tohto procesu je ďalšie rozloženie celulózy na oddelené vlákna a oddelenie nevhodných materiálov. Pomocou rafinácie sa rozvíjajú určité vlastnosti papiera. Zvyčajne sa zlepšujú väzbové vlastnosti vlákien bez redukcie ich individuálnej pevnosti. Väčšina pevnostných vlastností sa zvyšuje pri procese rafinácie, avšak odolnosť proti roztrhnutiu sa znižuje. Rafinácia buničiny zvyšuje flexibilitu a výsledkom je hustejší papier. Problém rafinácie spočíva v tom, že „cutting“ a „fibrillation“ nie sú nezávislé procesy od seba, avšak tieto procesy pri rafinácii spôsobujú rozličné vlastnosti vyrobeného papiera. „Cutting“ je potrebné pre produkciu menších vlákien a výrobu hladkého papiera, pričom „fibrillation“ je potrebné pre dosiahnutie pevnosti papiera. To, že vyrobený papier ktoré z uvedených vlastností bude hlavne mať,

závisí od typu procesu rafinácie. Používajú sa rôzne druhy rafinéro, ktoré sa od seba líšia v dizajne a operačných podmienkach.

Po pridaní ďalších aditív a chemikálií, ktoré spôsobia zmenu určitých vlastností vyrobeného papiera a ďalšej kontrole, buničina je hotová na finálne spracovanie, t.j. na výrobu papiera [1], [2].

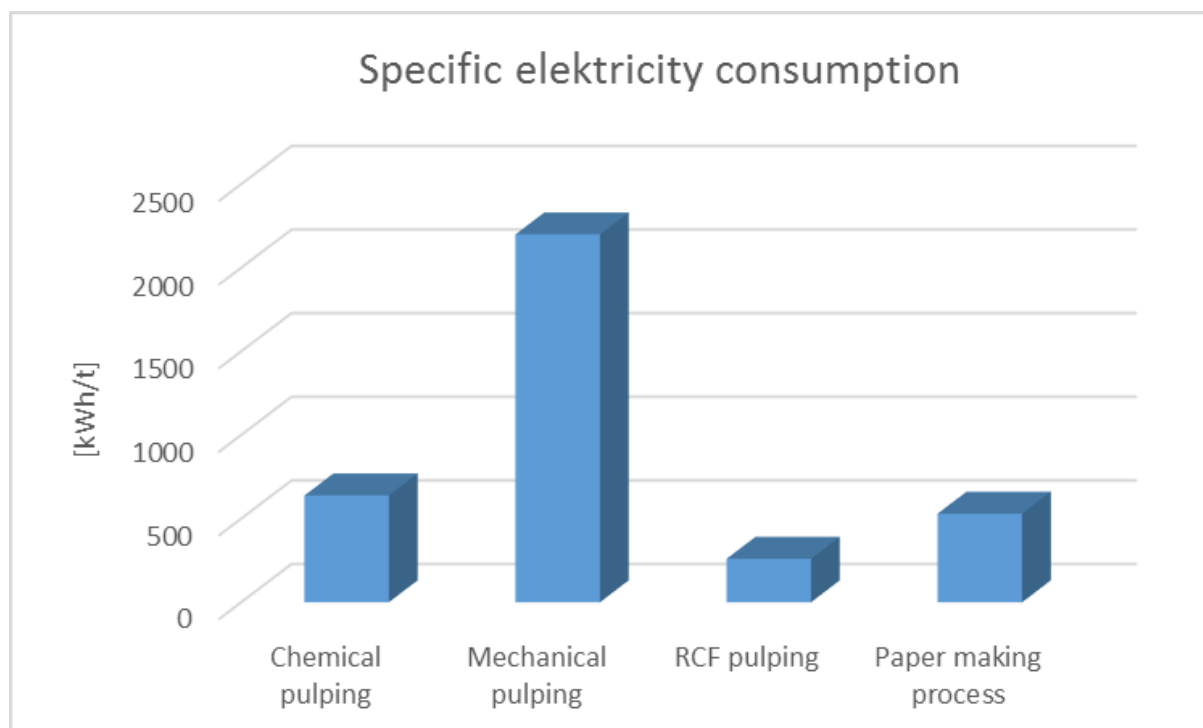
Proces výroby papiera

Väčšina vyrobeného papiera je pripravená na zariadení, ktoré sa volá „Fourdrinier paper machine“, avšak existuje veľa ďalších typov zariadení, ktoré sa v súčasnosti používajú na tento účel. Samotný proces výroby hotového papiera pozostáva z troch sekcií. Prvá časť sa nazýva „Forming section“. Časť zariadenia, v ktorej daný proces prebieha sa nazýva mokrý koniec zariadenia. V tejto časti prebieha prvotné sušenie a tvarovanie ešte mokrého a nestáleho papiera. Čiastočne vysušený papier ďalej vstupuje do tzv. „Press section“, kde sa mechanicky a pomocou vákua oddelí ďalšia časť vody. Na výstupe z tejto časti papier obsahuje okolo 5 - 12 % (hmot.) vody. Takto vysušený papier sa ďalej suší do požadovanej suchosti v sušiacей časti. V tejto sekcií sa dosahuje požadované odparenie vody pomocou parou vyhriatých bubnov. Pre účel zvýšenia intenzity odparenia sa zvyčajne používa aj vynútené prúdenie suchého vzduchu okolo vyhrievaných bubnov [1], [2].

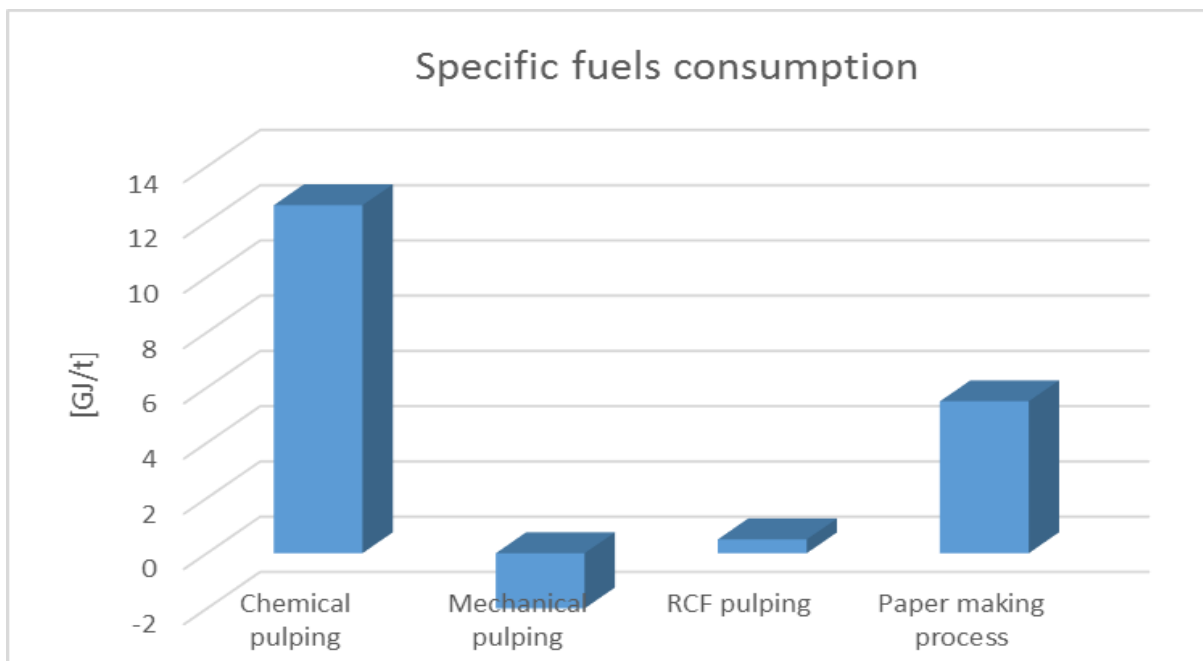
Energetická náročnosť výroby celulózy a papiera

Výroba celulózy a papiera je energeticky náročný proces, náklady na jednotlivé energie tvoria asi polovicu celkových nákladov celej papierne. Preto je dôležitá dôkladná energetická analýza procesu [3].

Z analýz jednotlivých krokov výroby celulózy a papiera vyplýva, že z hľadiska mernej spotreby elektrickej energie je najnáročnejším procesom mechanická príprava celulózy, ako je to vidieť z grafu č. 1. Z grafu č. 2 vyplýva, že najväčším spotrebičom palív, resp. tepla je chemická príprava celulózy a samotná výroba papiera má tiež veľkú mernú spotrebu tepla, resp. paliva. Záporná hodnota mernej spotreby paliva znamená rekuperáciu tepla v danej časti výroby.

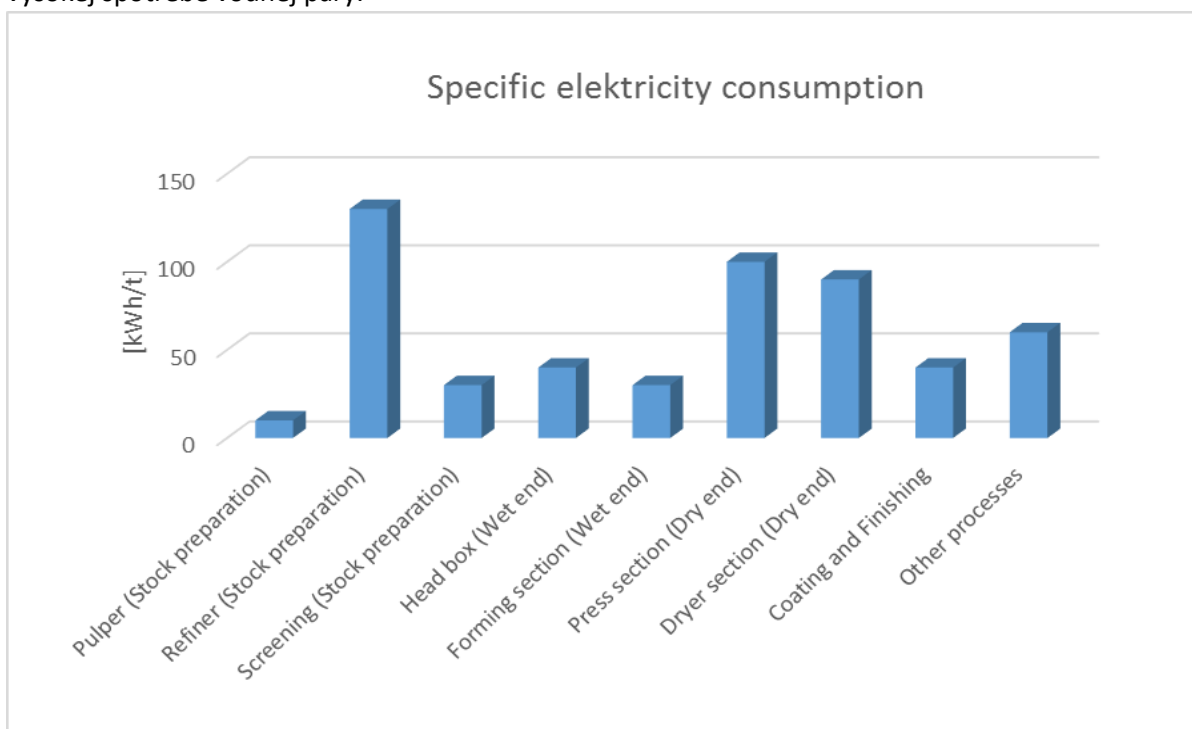


Graf č. 1: Predpokladané priemerné merné spotreby elektrickej energie v integrovanej papierni [4]

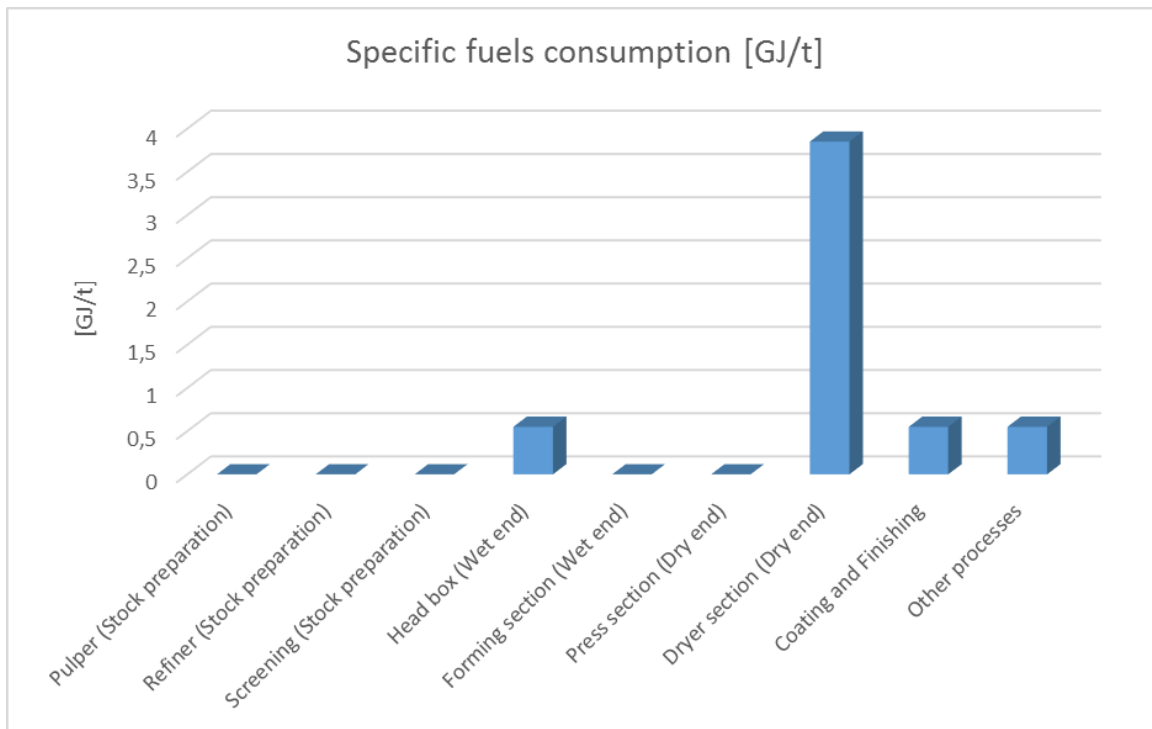


Graf č. 2: Predpokladané priemerné merné spotreby paliva v integrovanej papieri [4]

Ako je to možné vidieť z grafu č. 3, najväčšia merná spotreba elektrickej energie pri samotnej výrobe papiera sa ukazuje pri rafinácii papiera, ďalej v tlakovej a sušiackej sekcii papierenského stroja. Najnáročnejším procesom z hľadiska spotreby tepla je jednoznačne proces sušenia papiera vďaka vysokej spotrebe vodnej pary.



Graf č.3: Predpokladané priemerné merné spotreby elektrickej energie pri výrobe papiera [4]



Graf č.4: Predpokladané priemerné merné spotreby paliva pri výrobe papiera [4]

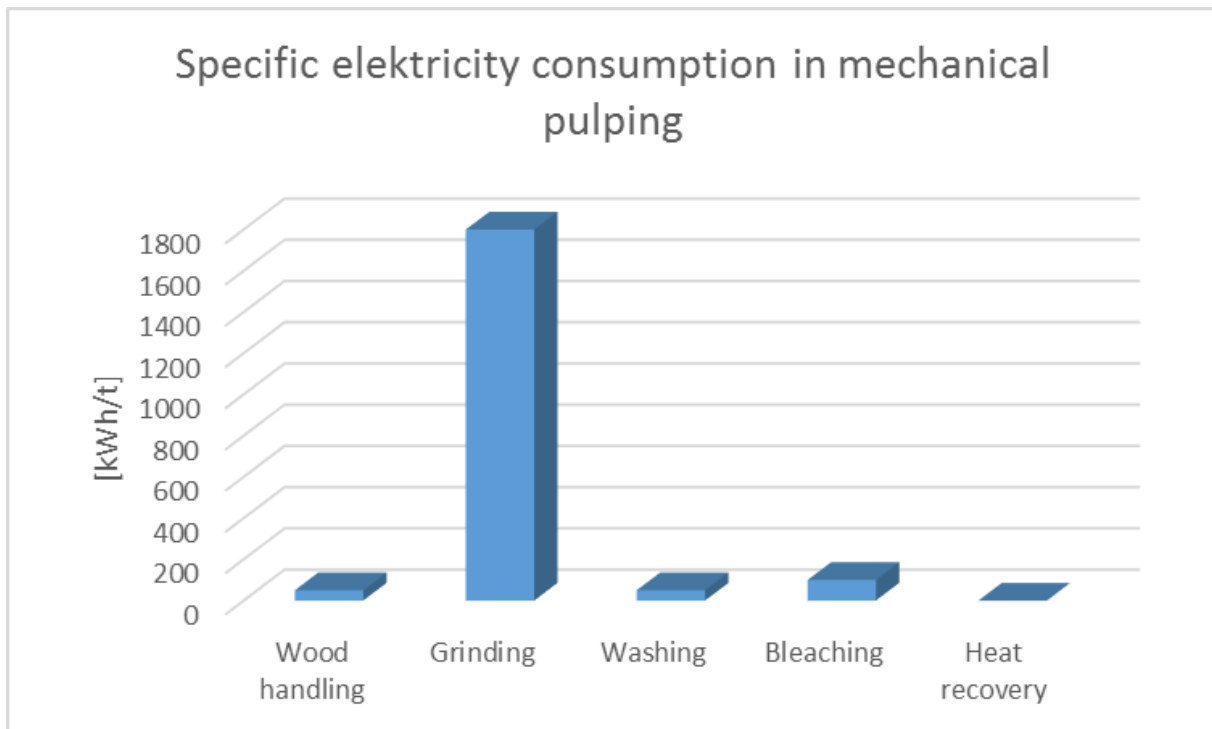
V ďalšej časti budú uvedené spôsoby a metódy optimalizácie výroby celulózy a papiera a metódy na zvýšenie účinnosti a zníženie energetickej náročnosti procesov. Niektoré z uvedených spôsobov sú relatívne nízkonákladové, avšak niektoré sú spojené s celkovou modernizáciou resp. výmenou technológie [4].

V časti chemickej prípravy celulózy sa zvýšenie účinnosti procesov dá dosiahnuť pomocou splyňovania čierneho lúhu. Čierny lúh je zmesou lignínu a chemikálií, pričom táto zmes sa v papierni spaľuje v regeneračných kotloch. Nevýhoda tohto postupu spočíva v malej účinnosti výroby elektrickej energie. Pomocou alternatívneho procesu, t.j. splyňovania čierneho lúhu je možné dosiahnuť až dvojnásobné zvyšovanie účinnosti generácie elektrickej energie, pričom účinnosť výroby tepla ostáva nezmenená [4]. O tomto procese sa detailnejšie píše v príslušnej kapitole.

Mechanická príprava celulózy sa vyznačuje vysokou spotrebou elektrickej energie a to hlavne na brúsenie dreva, vid' graf. č.5. Pri tomto procese vzniká priemerne veľké množstvo odpadného tepla, približne 95 % používanej mechanickej energie sa premení na teplo. Toto teplo je možné využiť na papierenskom zariadení. V závislosti od intenzity brúsenia približne 20 až 40 % z celového energetického potenciálu dodanej elektrickej energie je možné obnoviť vo forme vodnej pary a 20 až 30 % vo forme horúcej vody [4].

Ďalšími možnosťami zníženia energetickej náročnosti procesu mechanickej prípravy celulózy sú [4]:

- Využitie odpadného tepla z bieliacého procesu
- Vysokouúčinné brúsenie s optimalizovaným kovovým povrchom znižuje spotrebu elektrickej energie o 50 %, pričom sa kapacita výroby zvyšuje dvojnásobne
- Enzymatická predúprava drevených štiepok
- Vysokouúčinný rafinér



Graf č.5: Predpokladané priemerné merné spotreby elektrickej energie pri mechanickej príprave celulózy [4]

Možnosti zvýšenia efektivity procesu výroby papiera [4]:

- Používanie účinnejšieho rafinéra a minimalizácia dobu nečinnosti pri rafinácii môže mať za následok úspory elektrickej energie až 30 %.
- „Wet end steam box“. Táto technológia sa používa už niekoľko rokov vo väčšine papierní a má niekoľko výhod. V prvom rade zvyšuje suchosť papiera v tlakovej sekcii a eliminuje, resp. redukuje vlhkostný profil papiera v priečnom smere, čo znamená lepšiu možnosť automatizácie procesu. Takto opracovaný papier je tenší, horúcejší, vďaka čomu sa zvyšuje účinnosť sušenia a tiež sa intenzifikuje odťah vody z papiera pomocou vákuu v tlakovej časti zariadenia.
- „Shoe press“ je integrovaná technológia v tlakovej sekcii papierenského stroja, ktorá zvyšuje efektívnosť mechanického odstránenia vody pomocou zvýšeného povrchu medzi dvoma valčekmi. Táto zvýšená efektívnosť mechanického sušenia má pozitívny vplyv na termálne sušenie, avšak spotreba elektrickej energie mierne stúpa.
- Termálne sušenie papiera pomocou vodnej pary je energeticky najnáročnejším procesom v celej papierni, preto je nevyhnutné daný proces optimalizovať a modernizovať.

Environmentálne problémy v papiernickom priemysle

Najväčší environmentálny problém v papierni tvoria znečistené odpadové vody, avšak zdrojmi znečistenia sú aj emisie pri výrobe elektrickej energie a tiež tuhé odpady vzniknuté pri samotnej výrobe papiera, ale globálne najväčší problém predstavuje odlesňovanie. Z tohto dôvodu papiernický priemysel musí byť dobre integrovaný s lesníctvom [5].

V predchádzajúcom storočí hlavnou surovinou pre výrobu papiera bola celulóza pochádzajúca z dreva, čo v hlavnej miere prispelo k odlesňovaniu na celom svete. Avšak v posledných desaťročiach sa tento trend používaním nových a vyspelých technológií postupne otáča. V dnešnej dobe najväčší podiel dreva na výrobu papiera pochádza z kultivovanej pôdy podľa plánovaných výrobných cyklov. Z hľadiska toho,

že na výrobu 1 kg celulózy je potrebné spracovať 7 kg čistého dreva je nutné, aby sa v čo najväčšej miere recyklovali a znovu využívali odpady vzniknuté pri výrobe papiera [5].

Papiernický priemysel je veľkým spotrebiteľom čerstvej vody a je tiež veľkým producentom odpadovej vody. Táto odpadová voda obsahuje rôzne druhy organických a anorganických nečistôt pochádzajúcich od tanínu, lignínu, živíc a chlórnych zlúčenín. Hlavnými nečistotami, ktoré treba odstrániť pri čistení odpadovej vody sú COD (chemická spotreba kyslíka), TSS (celkové nerozpustné látky), dusíkaté zlúčeniny a AOX (adsorbujúce organické zlúčeniny). Vyčistenú odpadovú vodu sa dá recyklovať a znovu používať pri výrobe, alebo keď sú splnené ekologické limity predpísané legislatívou, vypustiť do recipienta. Recyklácia vyčistenej odpadovej vody je najlepšia cesta k zníženiu množstva používanej čerstvej vody. Pri čistení odpadovej vody v papiernickom priemysle vznikajú skleníkové plyny, ako CO₂, CH₄ a N₂O a zahustený kal [6].

Odpadová voda v papiernickom priemysle vzniká pri rôznych procesoch, ako pri odkôrňovaní, spracovaní štiepok, výrobe celulózy, bielení, výrobe papiera a pri recyklácii vlákien. Všetky tieto procesy sú spotrebiteľmi čerstvej vody a producentmi veľkého množstva odpadovej vody. Produkovaná odpadová voda má veľkú koncentráciu BOD (biologická spotreba kyslíka) a tiež obsahuje iné typy nečistôt v závislosti od miesta použitia danej vody. Množstvo vzniknutých skleníkových plynov pri čistení odpadovej vody závisí od koncentrácie rôznych nečistôt, rôznych živín, teploty v reaktore a od typu a účinnosti používanej technológie čistenia odpadovej vody. Existujú rôzne metódy na tento účel, ako fyzikálnochemická, biologická alebo integrovaná (kombinovaná) metóda čistenia odpadovej vody [6].

Fyzikálnochemické metódy sa používajú na odstránenie suspendovaných tuhých častíc, koloidných častíc, toxických zložiek, plávajúcich materiálov a farieb. Tieto metódy sú: sedimentácia, ultrafiltrácia, flotácia, flokulácia, koagulácia, ozonizácia a elektrolyza. Väčšina fyzikálnochemických metód prispeje k vzniku skleníkových plynov najmä spotrebou veľkého množstva energie, avšak niektoré metódy, ako koagulácia/flokulácia produkujú tieto plyny, ako výsledok daného procesu [6].

Biologické čistenie odpadovej vody je možné rozdeliť na aerobický a anaerobický proces, pričom tak jeden, ako aj druhý má svoje výhody a nevýhody. Nevýhodou aerobických procesov je veľké množstvo vzniknutého kalu, pričom hlavnou nevýhodou anaerobických procesov je citlivosť používaných baktérií. Vzniknuté veľké množstvo kalu treba ďalej, čo najviac ekologicky spracovať. V papiernickom priemysle sú známe dve metódy na spracovanie vzniknutých kalov. Pri prvej metóde sa kal mechanicky vysuší a kompostuje, resp. skladuje, pričom pri druhej metóde sa vysušený kal spaľuje [6].

Rozdiel medzi metódami sa ukazuje aj v produkcii skleníkových plynov, kým pri aerobických procesoch vzniká len CO₂, pri anaerobickom procese vzniká bioplyn obsahujúci CH₄, ktorý sa však dá užitočne využiť na výrobu energie. Najväčšou výhodou anaerobického procesu oproti aerobickým je práve využitie vzniknutého metánu, a tvorba malého množstva kalu, avšak anaerobický proces vyžaduje správne nastavené alkalité prostredie, čím sa zvyšujú prevádzkové náklady a emisie skleníkových plynov. Najväčšia účinnosť pri čistení odpadovej vody sa však dosiahne používaním integrovaných metód, t.j. kombináciou daných procesov, resp. kombináciou biologických metód s fyzikálnochemickými metódami. Táto kombinácia ukazuje väčšiu účinnosť odstraňovania nečistôt, avšak ich kapitálové a prevádzkové náklady sú tiež vyššie [6].

Koncept biorafinérie na základe splyňovania v papiernickom priemysle

Ekonomická výhoda splyňovania biomasy spočíva hlavne v nižších investičných a prevádzkových nákladoch v porovnaní s klasickými Tomlinsonovými regeneračnými kotlami. Ekologická výhoda biorafinérie spočíva v tom, že produkty biorafinérie majú nižšie emisie CO₂ v porovnaní s fosilnými palivami [7].

Technológia splyňovania biomasy a čierneho lúhu umožňuje transformáciu nízkokvalitných tuhých a kvapalných palív na syntézny plyn, ktorý obsahuje hlavne vodík a oxid uhoľnatý. Získaný syntézny

plyn sa po vyčistení buď spaľuje na plynových turbínach, pričom sa získava elektrická energia a následne v spalinových kotloch vyrába vodná para, alebo pomocou katalytických procesov sa z neho vyrábajú cennejšie palivá. Emisie pri spaľovaní samotného syntézneho plynu na plynových turbínach sú podstatne nižšie, ako spaľovanie biomasy alebo čierneho lúhu v regeneračných kotloch. Proces tejto technológie pozostáva z 5 základných častí: a) splyňovanie čierneho lúhu, b) splyňovanie biomasy, c) získavanie tepla zo syntézneho plynu a čistenie syntézneho plynu, d) syntéza palív e) výroba elektrickej energie [7].

Zariadenie na splyňovanie čierneho lúhu môže pracovať pri miernejších, ale často pri vysokých tlakoch a teplotách. Po splyňovaní nasleduje katalytické krakovanie syntézneho plynu na odstránenie dechtu. Z dôvodu prísnych požiadaviek z hľadiska obsahu síry, iných prvkov a nečistôt sa syntézny plyn ďalej čistí v pračkách a „Rectisole“. Syntézny plyn pochádzajúci zo splyňovania biomasy sa čistí inými metódami v závislosti od typu ďalšieho použitia, t.j. či sa používa na výrobu elektrickej energie na plynových turbínach alebo na syntézu palív [7].

Záver

Ako už bolo uvedené, na výrobu celulózy a papiera sú vyvíjané rôzne technológie. Všetky tieto procesy sú komerčne používané, avšak niektoré, vďaka ich energetickej náročnosti sú zastaralé a vyradené z použitia. O vhodnosti jednotlivých metód a technológií sa rozhodnú vždy hlavne ekonomické a ekologické faktory, alebo aj požiadavka na kvalitu vyrobeného papiera. Avšak to, že výroba funguje podľa predpísaných kvalitných požiadaviek neznamena, že neexistujú ďalšie možnosti na zvýšenie efektivity celkového procesu. Na tento účel je potrebná dôkladná energetická a technologická analýza jednotlivých individuálnych procesov. Moderným riešením je práve inštalácia biorafinérie na základe splyňovania čierneho lúhu a biomasy, čo okrem ekonomických výhod predstavuje aj veľké výhody z ekologického hľadiska. Práve takéto modernizácie procesov vedú k tomu, že daný podnik zostáva konkurencieschopný a dokáže vyrábať kvalitný papier efektívnejším spôsobom.

Doplnkový zoznam literatúry:

- Achoka, J.D., 2002. The efficiency of oxidation ponds at the kraft pulp and paper mill at Webuye in Kenya. *Water Res.* 36, 1203e1212
- Connaghan C, Wunderlich R. Energy cost reduction in the pulp and paper industry. 1st ed. Montreal: Paprican; 1999
- Martin N, Anglani N, Einstein D, Khrushch M, Worrell E, Price LK. Opportunities to improve energy efficiency and reduce greenhouse gas emissions in the U.S. pulp and paper industry. Report LBNL-46141. Berkeley, California: Lawrence Berkeley National Laboratory
- Adams TN (1992). Lime reburning. *Pulp and Paper Manufacture*, 3rd ed., Vol. 5, Kocurek MJ (ed.). Joint Committee of TAPPI and CPPA, Atlanta, p. 590.
- Biermann CJ (1996b). Pulping fundamentals. *Handbook of Pulping and Papermaking*. Academic Press, San Diego, p. 55

- Jameel, H. and Renard, J., 2003, Pulping options with black liquor gasification, In Proceedings of the Colloquium on Black Liquor Combustion and Gasification (L. Baxter and K. Whitty, chairmen) Park City, UT, 13–16 May
- E.D. Larson, S. Consonni and R.E. Katofsky, 2003, A cost–benefit assessment of biomass gasification power generation in the pulp and paper industry, final report, Princeton Environmental Institute, Princeton, NJ, 8 October (downloadable from <http://www.princeton.edu/~energy>).
- Lindstrom, M., Kirkman, A., Jameel, H., Cheng, J., Huggins, C. and Bray, B., 2002, Economics of integrating black liquor gasification with pulping: Part I, Effect of sulfur profiling, In Proceedings of the Pulping and Engineering Conference. (Tappi Press, Atlanta)