



Duurzame (koel)watertechnologie helpt de papierbranche

Irma Steemers-Rijkse, Richard Tersteeg, Micha Müller (Novochem Water Treatment BV), Benno Koopmans (Huhtamaki Nederland BV)

In de papierindustrie worden voor procesvoering en koeling grote hoeveelheden water gebruikt. Hierbij kan echter kalkvorming optreden. Om verstoppingen, schade aan apparatuur, rendementsverlies en daarmee een inefficiënt productieproces te voorkomen, worden kleine hoeveelheden waterbehandelingschemicaliën – antiscalants - toegevoegd aan het water. Deze zijn meestal slecht afbreekbaar en komen bij lozing terecht in het grond- of oppervlaktewater. Met een product op basis van biopolymeren van Novochem Water Treatment heeft Huhtamaki Nederland een milieuvriendelijk alternatief gevonden. Dit blijkt ook nog eens beter te werken, waardoor het systeem van Huhtamaki minder vervuild raakt en met een hogere efficiëntie draait.

Huhtamaki Nederland is een producent van verpakkingsmateriaal op basis van vormkarton voor onder ander voedingsmiddelen. Bij de productielocatie in Franeker wordt oppervlaktewater gebruikt als koel- en proceswater voor de vacuümpompen, warmtewisselaars en papiermachines in een vergaand gesloten systeem.

In het pulpproces wordt voor 100 % gebruik gemaakt van gerecycled papier waardoor het proceswater een hoge vervuilingsgraad en microbiële activiteit heeft. Door een combinatie van een hoge hardheid en procestemperatuur slaan hardheidzouten (kalk) neer in het systeem. Leidingen, pompen en warmtewisselaars raken verstopt met het gevormde kalk, waardoor de voortgang en het rendement van het productieproces in het geding komen. Om afzetting van hardheidzouten tegen te gaan worden *antiscalants* (behandelingschemicaliën tegen kalkvorming) toegevoegd aan het water.

Om de droging van het vormkarton in de Huhtamakifabriek te verbeteren was voor 2011 een verhoging van de proceswatertemperatuur gepland door het gebruik van restwarmte. Met deze stap is er minder stoom nodig in het droogproces, waardoor het totale energieverbruik en daarmee ook de kosten afnemen. Met de hogere proceswatertemperatuur neemt de kalkdruk in het systeem echter toe. Hierdoor is een betere werking van de antiscalant vereist. De wens om gebruik te gaan maken van een biologisch afbreekbare antiscalant, bracht de papierproducent in contact met het Nederlandse bedrijf Novochem Water Treatment.

Novochem ontwikkelt en verkoopt waterbehandelingschemicaliën voor koel-, ketel-, afval- en diverse typen proceswatersystemen en brengt sinds 2005 biologisch afbreekbare producten op de markt. Inmiddels is er een complete productrange op basis van biopolymeren onder de naam NovoTraqua[®] ontwikkeld, waaronder antiscalants voor de papierindustrie.



In dit artikel wordt de werking van een biopolymeer vergeleken met die van de traditionele antiscalant die lange tijd gebruikt werd bij Huhtamaki.

Watersystemen papierfabriek

Huhtamaki produceert 24 uur per dag gedurende 320 dagen van het jaar vormkarton. Voor zowel koel- als proceswater wordt gebruik gemaakt van oppervlaktewater uit het Van Harinxmakanaal. Het oppervlaktewater wordt over een grof filter geleid waarna het, ter controle op mosselgroei, in een buffertank wordt gepompt. De totale inname is circa 80 m³/uur. De vacuümpompen van de papiermachines worden gekoeld met een debiet van 65 m³/uur. Proceswater wordt gebruikt voor pulpvoorbereiding, vacuümpompen en compressoren van de papiermachines. Het overgrote deel van het proceswater verdwijnt door verdamping, de spui is slechts 5 m³/dag. Eind 2011 is de temperatuur van het proceswater verhoogd van 40 naar 60 °C. Om afzettingen van hardheidszouten onder controle te houden, wordt gebruik gemaakt van een antiscalant.

Laboratoriumvergelijk

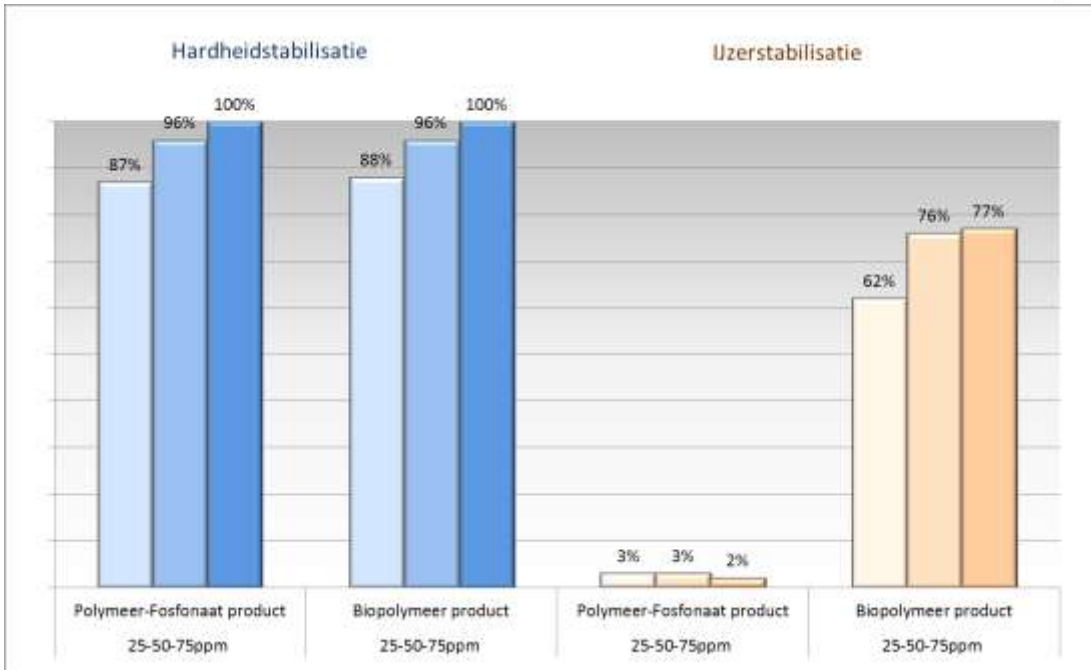
Voor de beoordeling van de hardheidstabiliserende eigenschappen van een product wordt in het laboratorium van Novochem gebruik gemaakt van diverse statische en dynamische testmethodieken. Ten behoeve van Huhtamaki is een vergelijking gemaakt tussen het destijds in gebruik zijnde polymeer-fosfonaatproduct en een product van Novochem op basis van afbreekbare biopolymeren.

Statische Flessentest[1] voor hardheid- en ijzerstabilisatie

Om de hardheid- en ijzerstabilisatie van de beide producten te testen, is gebruik gemaakt van een Statische Flessentest met de volgende parameters:

Waterkwaliteit: pH 8,9, calciumhardheid 50 °D, m-alkaliteit 250 ppm CaCO₃, 1 ppm ijzer. Temperatuur 60 °C. Productdosering 25, 50 en 75 ppm. Hardheid- en ijzerstabilisatie wordt gemeten na 20 uur.

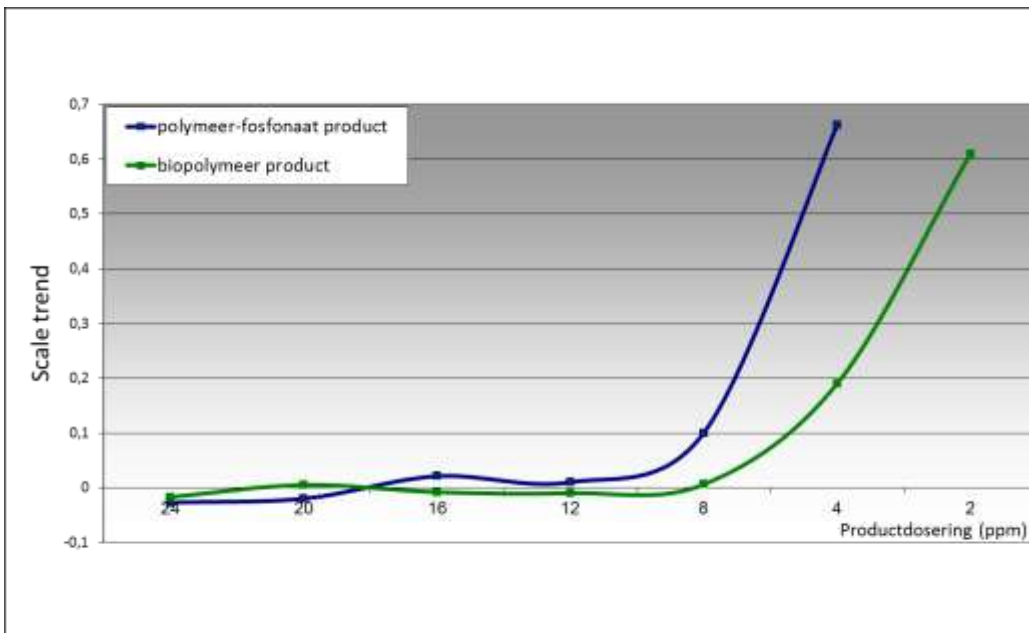
Zichtbaar in afbeelding1 is de vergelijkbare werking op hardheidstabilisatie van het biopolymeerproduct en het traditionele polymeer-fosfonaatproduct. Het biopolymeerproduct scoort echter veel beter op ijzerstabiliserend vermogen. Dit is vanwege de aanwezigheid van ijzer in veel systemen, ook voor Huhtamaki, een belangrijk aspect.



Afbeelding1: Statische Flessentest

Dynamische Stabilisatietest [2]

Tevens zijn beide producten vergeleken met een Dynamische Stabilisatietest met de volgende parameters: Oilfield Production Analysts limited type P-MAC 2011; waterkwaliteit: calciumhardheid 40 °D, m-alkaliteit 250 ppm CaCO₃, 25 ppm bentoniet; productdosering in ppm, temperatuur 80 °C.



Afbeelding2: Dynamische Stabilisatietest



De Dynamische Stabilisatietest is een simulatie van een eenmalig doorstromend systeem. In het proceswater van Huhtamaki is sprake van een hoge mate van vervuiling, afkomstig van oude papiervezels. Deze vervuiling heeft een storende invloed op de werking van antiscalants. In het getoonde testresultaat is de hardheidstabiliserende werking van de antiscalants in beeld gebracht, waarbij toevoeging van bentoniet de systeemvervuiling in de praktijk simuleert.

Afbeelding 2 toont dat het biopolymeerproduct tot een productdosering van 8 ppm een goede werking heeft (scale trend blijft rond de 0). Het polymeer-fosfonaatproduct laat vanaf 10 ppm een stijgende lijn zien. Dit betekent dat de hardheidstabiliserende werking van de biopolymeren minder verstoord wordt door de aanwezigheid van bentoniet c.q. vervuiling dan voor het polymeer-fosfonaatmengsel geldt.

Praktijkresultaten

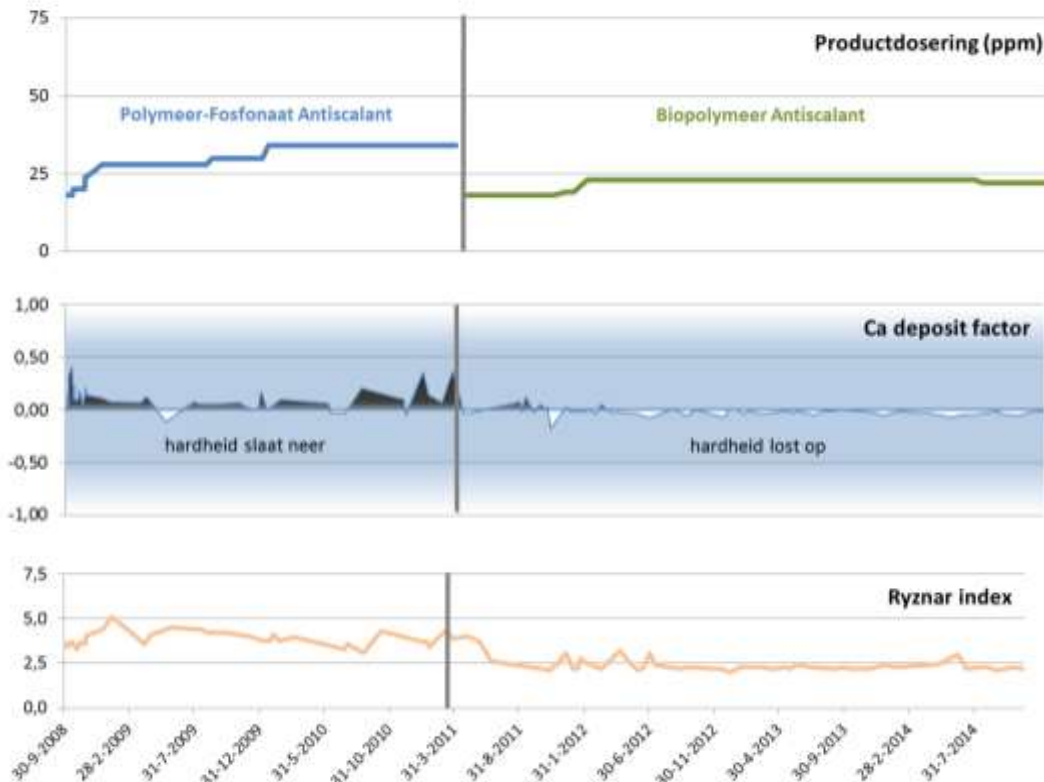
Op verschillende punten van het koel- en proceswatercircuit worden antiscalants gedoseerd. Decennialang zijn polymeer-fosfonaatproducten gebruikt van verschillende leveranciers. Medio 2011 is gestart met een milieuvriendelijk biopolymeerprogramma van Novochem Water Treatment.

Gemiddelde koelwaterkwaliteit: pH 7.6, m-alkaliteit 280 ppm CaCO₃, Ca-hardheid 250 ppm CaCO₃, LSI 0,6, Ryznar Index 6,5

Gemiddelde proceswaterkwaliteit: pH 7, m-alkaliteit 2400 ppm CaCO₃, Ca-hardheid 3300 ppm CaCO₃, LSI 2,4, Ryznar Index 2,3

Meest kritieke onderdelen in het proceswatersysteem zijn de warmtewisselaars omdat de temperatuur hier hoger ligt en de watertoevoer stabiel dient te zijn om voldoende koeling te waarborgen. Aangezien hardheidafzetting de warmteoverdrachtefficiëntie sterk vermindert, is het cruciaal dat (juist daar) afzetting voorkomen wordt. Door de in- en uitgaande waterkwaliteit van het systeem te monitoren, kan bepaald worden of de hardheidzouten voldoende in oplossing blijven.

Voor één van de warmtewisselaars van het proceswatersysteem is de productdosering, calcium-depositiewaarde en Ryznar Index [3] weergegeven in afbeelding3. De Ryznar Index is een indicatie voor de mate waarin kalkvorming (calciumcarbonaat-afzetting) kan optreden; een lagere waarde staat voor een hogere kalkdruk. De calcium-depositiewaarde geeft de werkelijke kalkbalans in het water weer. Een positieve calcium-depositiewaarde staat voor verlies van calcium in het systeem, wat het gevolg is van de ongewenste vorming van hardheidafzettingen. Een nulwaarde duidt op een goede hardheidsbalans. Bij een negatieve waarde komt er hardheidsmateriaal los van de wand en is er sprake van een reinigende werking.



Afbeelding3. Productdosering, hardheidstabilisatie en Ryznar Index van warmtewisselaar 8

Bij bestudering van afbeelding 3 kan worden vastgesteld dat er in de periode van de polymeer-fosfonaatdosering steeds onvoldoende hardheidstabilisatie was. Verhoging van de dosering geeft geen verbetering, maar eerder verslechtering door het ontstaan van calcium-fosfonaatcomplexen. Na de start van het biopolymeerprogramma medio 2011 wordt direct een betere calciumbalans waargenomen. Voor een efficiëntere procesvoering zijn eind 2011 vervolgens de temperatuur van het water en de productdosering verhoogd. Een hogere temperatuur betekent een hogere kalkdruk, wat zichtbaar is aan een lagere Ryznar Index in afbeelding 3.

Onder deze zwaardere procesomstandigheden wordt een goede kalkstabilisatie gemeten met het biopolymeerproduct, bij een lagere dosering en tegen lagere kosten, dan eerder met het traditionele behandlingsprogramma werd bereikt. Er is zelfs sprake van een reinigende werking doordat oude afzetting loskomt uit het systeem.

De betere werking van de biopolymeer-antiscalant wordt eveneens waargenomen door een afname in het aantal noodzakelijke reinigungsacties van de pompen. Ook een lagere pompdruk en energieverbruik duiden op een lagere vervuilingsgraad.



Discussie

De hardheidstabiliserende werking van het geteste biopolymeerproduct wordt tot een Ryznar Indexwaarde van 3,5 gegarandeerd. In de processituatie van Huhtamaki leiden anaërobe condities tot de vorming van vetzuren. Deze hebben een stabiliserend effect op calcium, waardoor de kalkdruk afneemt. In deze situatie blijkt de biopolymeer-antiscalant ook bij ongebruikelijk lage Ryznarwaarden van circa 2,2 goed te functioneren.

Een belangrijk aspect is de microbiologische stabiliteit van het biopolymeerprogramma: de biologische afbreekbaarheid van het biopolymeer dient een ongestoorde werking in het systeem niet in de weg te staan. Ondanks een lange verblijftijd, een hoge mate van vervuiling en de aanwezigheid van micro-organismen in het systeem van Huhtamaki, bleek het biopolymeerproduct voldoende stabiel om een optimale werking in het systeem en daarmee ongestoorde procesvoering te waarborgen.

Conclusie

Niet alleen de milieuvoordelen, maar zeker ook de goede werking van biopolymeren maken het interessant om gebruik te maken van een dergelijke innovatieve technologie. Zonder toename van waterbehandelingskosten is hiermee de productie-efficiëntie van Huhtamaki toegenomen en zijn de onderhoudskosten gedaald ten opzichte van het traditionele polymeer-fosfonaatproduct.

Milieu

Om hardheidafzettingen en corrosie in industriële watersystemen tegen te gaan, worden waterbehandelingschemicaliën ingezet. Traditionele programma's zijn gebaseerd op slecht afbreekbare verbindingen zoals polyacrylaten en fosfonaten, die het milieu belasten zodra het behandelde water wordt geloosd [4,5]. Bovendien zijn dergelijke verbindingen afkomstig uit een fossiele en daarmee uitputbare bron.

Vanwege toenemende druk en strengere wetgeving op milieuonvriendelijke verbindingen, is Novochem in 1999 gestart met een onderzoeksproject naar biologisch afbreekbare verbindingen. In 2001 is voor dit project (SenterNovem) door de Nederlandse overheid een subsidie toegekend. Binnen dit project is een doorbraak bereikt met de vinding van een gemodificeerd uit de landbouw afkomstig biopolymeer met hardheidstabiliserende eigenschappen. Volgend op de eerste succesvolle praktijktesten, is de technologie in 2005 op de markt gebracht. De eerste toepassing in de papierindustrie vond in 2007 plaats.

Milieu- en toxicologische karakteristieken van NovoTraqua® antiscalants:

- Synthetische polymeren zijn volledig vervangen door biopolymeren
- Alle grondstoffen zijn minimaal inherent afbreekbaar (20-60%OECD 301) en breken af tot niet-toxische elementen

- Ecotoxiciteit 96h LC₅₀ (regenboogforel) >1000mg/l; 48h EC₅₀ (watervlo) >1000 mg/l
- Fosfaatgehalte zeer laag of nul (0 - 2%)
- Stikstofgehalte zeer laag of nul (0 – 0,5%)
- Acute toxiciteit LD₅₀ (rat) > 2000 mg/kg

Op basis van deze karakteristieken voldoet NovoTraqua® aan de huidige, strengste wetgeving op het gebied van waterlozing. Daarbij wordt er duurzaam gebruik gemaakt van grondstoffen.

Referenties

- 1.NACE TM0374-2007. Laboratory Screening Test to Determine the Ability of Scale Inhibitors to Prevent the Precipitation of Calcium Sulfate and Calcium Carbonate from Solutions (for Oil and Gas production Systems). National Association of Corrosion Engineers (2007).8 p.
- 2.Väisänen, H., CaCO₃ scale inhibition in papermaking processes – evaluation of testing methods and inhibitor performance(2011)
- 3.Handbook of Industrial Water Conditioning, 9 th edition. Betz Laboratories Inc., Trevose (1991) <http://www.gewater.com/handbook/index.jsp>, chapter 25, geraadpleegd op 12-7-2011. Ryznar, J.W.(1944). A New Index For Determining Amount Of Calcium Carbonate Scale Formed By Water,Journal American Water Works Association,36(4), pp. 472-483
- 4.RIZA, Acute toxiciteit van koelwaterlozingen uit recirculatiekoelsystemen. Rapport 99.025 (1999)
- 5.Gledhill, W., Tom, C. enFeijtel J., Environmental properties and safety assessment of organic phosphonates used for detergent and water treatment applications. The Handbook of Environmental Chemistry, Volume 3, Part F. (1992)