



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **227 423 A1**4(51) C 02 F 1/52  
C 02 F 9/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21)	WP C 02 F / 268 328 3	(22)	12.10.84	(44)	18.09.85
------	-----------------------	------	----------	------	----------

---

(71)	VEB Kombinat Zellstoff und Papier Heidenau – Stammbetrieb, 8312 Heidenau, Pirnaer Straße 31–33, DD
(72)	Geisenheiner, Andreas, Dr. Dipl.-Ing.; Wyrwich, Martin; Schmidt, Horst, Dr. Dipl.-Chem.; Weigt, Günter, DD

---

**(54) Verfahren zur chemischen Reinigung von Bleichereiabwässern aus Zellstoff-Fabriken**

---

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur chemischen Reinigung von Bleichereiabwässern aus Zellstofffabriken. Sie hat sich das Ziel gestellt, ein Abwasserreinigungsverfahren zu entwickeln, welches sich hinreichend in die Gesamtstruktur eines Zellstoffbetriebes integrieren läßt und somit weitere Optimierungsmöglichkeiten gestattet und welches als Vorstufe zur biologischen Reinigung geeignet ist, indem es die notwendige Überschußalkalität für die Neutralisation weiterer saurer Abwasserteilströme bereitstellt. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die zu behandelnden Bleichereiteilströme aus der Chlorierungs- und Alkaliextraktionsstufe getrennt erfaßt und stufenweise dergestalt gereinigt werden, daß die gesamte anzuwendende Kalkmenge sowie der größte Teil des Mg-Salzes mit den E-Abwässern zur Reaktion gebracht und danach der mit Hilfe von organischen Polyelektrolyten abgeschiedene Flockungsschlamm mit den ebenfalls mit Mg-Salzen versetzten C-Abwässern vermischt wird.

## Verfahren zur chemischen Reinigung von Bleichereiabwässern aus Zellstoff-Fabriken

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Bleichereiabwässern aus Zellstoff-Fabriken für die Produktion von Textilzellstoff allein oder von Papier- und Textilzellstoff im Wechsel.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die in modernen Zellstoffwerken übliche biologische Reinigung der Abwässer mit Belebtschlamm entfernt aus diesen Abwässern nur niedermolekulare, biochemisch angreifbare Verbindungen, während höhermolekulare Stoffgruppen, die sich vom Lignin ableiten, die biologische Reinigungsstufe nahezu unverändert passieren.

Da aber Zellstoffabwässer im allgemeinen wesentlich mehr abbauresistente Ligninverbindungen als abbaubare Substanzen enthalten, ist das Ergebnis der biologischen Reinigung im Hinblick auf den als chemischer Sauerstoffverbrauch ( $CSV_{Gr}$ ) gemessenen Gesamtlastinhalt der Abwässer mit ca. 30 % relativ gering.

Weitergehende Senkungen der CSV-Last sind nur dadurch möglich, daß den biologischen Reinigungsanlagen chemische Reinigungsstufen vor- oder nachgeschaltet werden, die

selektiv auf die Entfernung der biologisch nicht abbaubaren Lignine abzielen.

Um den Aufwand für die chemische Abwasserreinigung in tragbaren Grenzen zu halten, wird meist vor der biologischen Stufe derjenige Abwasserteilstrom für die Behandlung selektiert, der an abbauresistenten Ligninverbindungen besonders reich ist. Es sind dies die Bleichereiabwässer, speziell die Abwässer der Chlor- und Alkaliextraktionsstufe, die nur 1/3 des Gesamtabwasservolumens ausmachen jedoch mehr als 50 % der CSV- und 85 % der Farblast enthalten.

Für die Entfernung der Ligninverbindungen, speziell der Chlorlignosulfonate (CLS) aus den Bleichereiabwässern sind verschiedene Verfahren vorgeschlagen worden;

- Koagulation mit Metallsalzen wie Aluminiumsulfat oder Eisen (III)-chlorid
- Sorption an Aluminiumoxid, Aktivkohle oder Adsorberharze
- Ultrafiltration bzw. Umkehrosmose und
- Koagulation mit Kalk bzw. mit Kalk und Magnesiumsalzen.

Mit Ausnahme der Kalkverfahren basieren vorstehend aufgeführte Lösungsvorschläge auf relativ teuren und nur begrenzt verfügbaren Chemikalien und/oder sie sind zufolge ihrer komplizierten, aufwendigen Technologie für große Abwassermengen, wie sie in modernen Zellstoff-Fabriken üblich sind, nicht geeignet.

Das gilt auch prinzipiell für die Ultrafiltration und Umkehrosmose wobei aber hinzukommt, daß die technischen Ausrüstungen für diese Verfahren noch zu wenig ausgereift sind.

Das gebräuchlichste Chemikal zur chemischen Bleichereiabwasserreinigung ist daher nach wie vor Kalk, wobei gleicher-

maßen Branntkalk,  $\text{CaO}$ , und Kalkhydrat ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) eingesetzt werden.

Zur Verbesserung der Wirkung von Kalk wird in letzter Zeit der Zusatz von löslichen Mg-Verbindungen, die im alkalischen Medium zu schwerlöslichem  $\text{Mg(OH)}_2$  reagieren, vorgeschlagen.  $\text{Mg(OH)}_2$  besitzt besonders im Zustand seiner Entstehung eine hohe Sorptionskapazität für viele negativ geladene organische Verbindungen sowie ein gutes Koagulationsvermögen für negativ geladene Kolloidbestandteile des Abwassers.

Durch die kombinierte Wirkung der beiden Erdalkalihydroxide entsteht demzufolge ein besonders tiefgreifender Reinigungseffekt sowie ein erheblich reduzierter Kalkeinsatz.

Für Zwecke der Abwasserreinigung ist man allerdings auf billige Mg-Salzquellen angewiesen.

Das Can. Patent 957 087 schlägt daher für Bleichereiabwässer der Sulfatzellstoffindustrie den Einsatz von Meerwasser vor, während von DDR-Autoren Abfallaugen der Kaliindustrie, sog. Kaliendlaugen benutzt werden (Schmidt, Weigt; Technik und Umweltschutz; Heft 13 (1976) S. 152-166).

Das CSSR-Patent 171 601 sieht den Einsatz begrenzt löslicher Mg-Verbindungen wie Magnesit ( $\text{MgCO}_3$ ) vor, die in dem sauren Abwasser vor dem Kalkzusatz gelöst werden.

In vielen Fällen wird die thermische Regenerierung der Abschlämme zur Wiedergewinnung der Chemikalien vorgeschlagen. Der aus der Abwasserreinigung herrührende Abschlamm erreicht jedoch in aller Regel auch in großen Zellstoffwerken mengenmäßig nicht die Größenordnung, die unter energieökonomischen Aspekten für eine Regenerierung durch Rückbrennen zu fordern wäre.

Von Oldham und Rush (Journal WPCF (1978) 1, 40 - 50 und 5, 875 - 883) wurden Versuche unternommen, dem Schlamm der

Kalk-/Magnesiumsalzflockung durch Carbonisieren mittels  $\text{CO}_2$  die Mg-Salzkomponente wieder zu entziehen und erneut einzusetzen.

Hierbei geht jedoch ein Teil der sorbierten Abwasserinhaltsstoffe wieder in Lösung, wodurch die Zweckmäßigkeit eines derartigen Mg-Regenerierungsschrittes in Frage gestellt wird. Bei Verwendung von Abfall-Mg-Salzen liegt überdies ein Zwang zur Regenerierung nicht vor.

Der in gewisser Weise naheliegende Vorschlag, die  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -haltigen Abschlämme zu einem MgO-reichen Wertstoff für die Bau- und Feuerfestindustrie oder für die Mischfutterherstellung aufzuarbeiten (CA 957087), ist nur schwierig zu realisieren und erfordert aufwendige Prozeßstufen. Das rührt hauptsächlich daher, daß bei der Abwasserreinigung aus Kosten- und anderen Gründen  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  stets im Überschuß angewendet wird und die Brennprodukte deshalb mehr CaO als MgO enthalten.

Da man außerdem gezwungen ist, bei Verwendung von Abfalllaugen der Kaliindustrie ( $\text{MgCl}_2$ ) zwecks Vermeidung von Chloridsekundärverunreinigungen den Einsatz auf ein tolerierbares Mindestmaß zu beschränken, kann der MgO-Gehalt der Abschlämme nicht beliebig erhöht werden.

Die von Schmidt (Dissertation, TU Dresden, 1979) vorgeschlagene Verfahrensvariante sieht deshalb einen vergleichsweise geringen Zusatz von Mg-Salzen vor.

Der Prozeß der Bleichereiabwasserreinigung wird nach dieser Arbeit außerdem in einen Sorptions- und einen Flockungsschritt aufgeteilt, um einen sparsamen Chemikalieneinsatz zu erreichen.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß der ohne Hilfschemikalien im Sorptionsschritt verarbeitbare Abwasseranteil von  $1/3$  des

Gesamtvolumens stark reduziert werden muß, wenn höhere Abwasserkonzentrationen, wie sie in modernen Zellstofffabriken üblich sind, vorliegen. In diesem Fall ist der Gewinn durch die komplizierte Prozeßaufteilung in Frage gestellt.

Die erwähnte Arbeit verknüpft die Verarbeitung der Schlämme aus der chemischen Reinigungsstufe mit denen der biologischen Reinigungsstufe.

Dies wird durch die auf einheitlicher Chemikalienbasis (Kalk, Mg-Salz, Polyelektrolyt) vorgeschlagene Filtrierbarmachung (Konditionierung) beider Schlammarten, die auf der Verwendung von Vakuumdrehzellenfiltern beruht, möglich. Die Filtratleistungen sind bei dieser Entwässerungstechnologie jedoch relativ gering, weshalb biologische Überschussschlämme neuerdings bevorzugt auf Doppelsiebentwässerungsmaschinen nach einer besonders angepaßten Konditionierung mit Aluminiumsulfat und Polyelektrolyt abgetrennt werden.

Die Filtration von Abschlämmen chemischer Reinigungsstufen ist im allgemeinen schwierig. Auch im speziellen Fall der Anwendung von Kalk und Mg-Salzen ist infolge der voluminösen, gelartigen Struktur des  $Mg(OH)_2$  die Überführung des Schlammes in eine transportfähige Form ein Problem, das sicher einer breiteren Anwendung des Verfahrens bisher im Wege gestanden hat.

Filtrationsverbessernde Zusätze (z.B. Bentonit), wie sie Hoppe und Täglic (Chem. Techn. 34 (1982) 8, 411 - 415) vorschlugen, vermochten keine durchgreifende Änderung der ungünstigen Schlammeigenschaften herbeizuführen.

Bei der chemischen Reinigung von Sulfitzellstoff-Bleichereiabwasser ist dessen von der Zellstoffqualität abhängige Zusammensetzung zu berücksichtigen.

Nach einer Publikation von Schmidt und Spörl (Zellstoff und Papier 31 (1982) 4, 152 - 158) weisen Bleichereiabwässer der Textilzellstoffproduktion gegenüber solchen, die bei der Produktion von Papierzellstoff anfallen, eine quantitativ wie qualitativ andere Zusammensetzung und als Folge davon ein abweichendes Verhalten bei Reinigungsoperationen wie Sorption oder Flockung auf.

Aus dem Schrifttum ist kein Reinigungsverfahren für Zellstoffabwässer bekannt, das diesen Eigenschaftsunterschieden Rechnung tragen würde.

Es ist ferner festzustellen, daß generell die Bleichereiabwässer als Gemisch der Teilströme (Chlorierungsabwasser, C-Abwasser und Abwasser der Alkaliextraktionsstufe, E-Abwasser) den Reinigungsoperationen unterworfen werden. Es ist kein Verfahren bekannt, das eine den Eigenschaften dieser Teilströme angepaßte Technologie zum Inhalt hat.

#### Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat sich das Ziel gestellt, ein Abwasserreinigungsverfahren zu entwickeln, welches sich hinreichend in die Gesamtstruktur eines Zellstoffbetriebes integrieren läßt und somit weitere Optimierungsmöglichkeiten gestattet und welches als Vorstufe zur biologischen Reinigung geeignet ist, indem es die notwendige Überschußalkalität für die Neutralisation weiterer saurer Abwasserteilströme bereitstellt.

### Darlegung des Wesen der Erfindung

Als Hauptmangel der bekannten technischen Lösungen ist die Tatsache anzusehen, daß ihre Zielstellungen in zum Teil mehrfacher Hinsicht von dem hier behandelten Anwendungsfall - Sulfitzellstoffbetriebe mit konventioneller, aber wechselnden Produktionsprogrammen angepaßter Bleichtechnologie - abweichen.

Es wird auch nicht auf die Spezifik der zu behandelnden Abwässer eingegangen und folglich werden die immanenten Möglichkeiten zur material- und energieökonomisch günstigsten Arbeitsweise bei maximalem Reinigungsergebnis nicht ausgeschöpft.

Auch gehen die älteren Vorschläge vielfach von Modellen und Annahmen aus, die der modernen Betriebspraxis in wichtigen Punkten (Abwasserkonzentration, Technologie der Schlammfiltration) nicht entsprechen.

Schließlich haben in letzter Zeit Fragen des sparsamsten Energieeinsatzes erheblich an Bedeutung gewonnen, so daß beispielsweise eine thermische Aufarbeitung der wasserreichen Abschlämme nur dann zweckmäßig ist, wenn diese sinnvoll mit der Verbrennung anderer energiereicherer Abfälle kombiniert werden kann.

Aus diesen Gründen liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur chemischen Reinigung von Bleichereiabwässern vorzuschlagen, bei dem die wirksame Entfernung von gefärbten Chlorlignosulfonaten (CLS) aus den Bleichereiabwässern der Sulfitzellstoffindustrie mit Hilfe von Grundchemikalien und/oder Abbauprodukten vorgenommen wird, wobei Sekundärverunreinigungen auf ein unvermeidbares Maß beschränkt werden sollen und eine vorteilhafte, einheitliche Abschlamm-

entsorgung für alle im Zellstoffbetrieb anfallenden Schlammarten mittels einer leistungsfähigen Konditionierungs- und Filtrationstechnologie gewährleistet wird.

Weiterhin hat die Erfindung die Aufgabe, die Durchführung der technologischen Operationen nach den jeweiligen speziellen Eigenschaften der C- und E-Abwässer sowohl bei Papier- als auch bei Textilzellstoffproduktion zu ermöglichen und durch Eliminierung abbauhemmender Stoffe die biologischen Abbauprozesse zu begünstigen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die zu behandelnden Bleichereiteilströme aus der Chlorierungs- und Alkaliextraktionsstufe getrennt erfaßt und stufenweise dergestalt gereinigt werden, daß die gesamte anzuwendende Kalkmenge sowie der größte Teil des Mg-Salzes mit den 60 - 80° C heißen E-Abwässern zur Reaktion gebracht und danach der mit Hilfe von organischen Polyelektrolyten abgeschiedene Flockungsschlamm mit den ebenfalls mit Mg-Salzen versetzten 15 - 30° C warmen C-Abwässern vermischt wird. Dabei kommt es zu einer Flockung dieser Abwässer, wobei die Abscheidung der Flocken ebenfalls durch Polyelektrolyte begünstigt wird.

Die entstehenden Flockungsschlämme werden abgezogen und mit den Abschlämmen der mechanischen und biologischen Reinigung, die mittels Al-Verbindungen vorgeflockt wurden, gemischt. Die auf diese Weise vollständig geflockten Gesamtschlämme werden dann nach Zusatz von Polyelektrolyten filtriert.

Erfindungsgemäß ist weiterhin, daß anstelle von reinen Kalksorten und Magnesiumsalzen industrielle Abprodukte, die diese Stoffe enthalten, z. B. Endlaugen der Kaliindustrie als billige  $MgCl_2$ -Quelle und gebrannte Dolomite als Kalkkomponente, eingesetzt werden. Die stark sauren C-Abwässer werden vor der Umsetzung mit Flockungsschlamm der E-Abwasser-

reinigung mit Kalk oder kalkhaltigen Produkten teilneutralisiert.

Das erfindungsgemäße Verfahren bedient sich in allen Flockungsschritten, einschließlich Filtration der Mischschlämme aus allen Reinigungsstufen (mechanisch, chemisch, biologisch), zur Erzeugung sedimentierbarer und filtrierbarer Flocken durchgängig desselben organischen Polyelektrolyttypes. Bewährt haben sich hochmolekulare Produkte von schwach anionischen Charakter.

Für die Filtration des geflockten Mischschlammes finden Doppelsieb- Entwässerungsmaschinen Anwendung.

Der Erfindung liegt also ein chemisches Abwasserreinigungsverfahren zugrunde, bei dem die an sich bekannte Chemikalienkombination  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Mg}(\text{OH})_2$  zum Zwecke der Entfernung farbintensiver CLS bzw. von CSV-verursachenden Abwasserinhaltsstoffen auf die Bleichereiabwässer der C- und E-Stufe des Sulfitzellstoffbetriebes angewendet wird.

Normalerweise wird dazu das Gemisch dieser Teilströme mit löslichen Mg-Salzen und hierauf mit Kalkmilch bis zum Erreichen eines pH-Wertes von mindestens 11,0 versetzt.

Dabei spielen sich folgende Wirkprinzipien nach- und nebeneinander ab: Neutralisation freier Säuren und Kalksalzbildung, Kondensation der Kalksalze zu Partikeln in kolloiden Dimensionen, Flockung der Kolloide durch Ionen und Gegenkolloide sowie Einschlußflockungen und Fällungen.

Die anzuwendenden Chemikalienmengen richten sich nach den vorliegenden CSV- bzw. CLS-Konzentrationen, wobei zu jeder Abwasserart eine von der Konzentration und der chemischen Natur abhängige optimale Chemikaliendosis gehört.

Mg-Salze werden meist in Form von Abfallkaliendlauge, d. h. als Magnesiumchlorid dosiert. Diese billige Mg-Quelle kann

allerdings nicht unbegrenzt eingesetzt werden, da sie zu einer unerwünschten Chloridsekundärverunreinigung führt. Die Erfindung geht davon aus, daß die vier zu behandelnden Abwasserarten (Textilzellstoff-EA und CA sowie Papierzellstoff-EA und -CA) quantitativ wie qualitativ unterschiedlich zusammengesetzt sind und gegenüber bestimmten Behandlungsmethoden unterschiedlich reagieren. Anfallmenge und Konzentration der einzelnen Abwässer wird mit folgenden Zahlen verdeutlicht:

Abwassertyp	Anfallmenge (m <sup>3</sup> /t Zellstoff)	Konzentration (mg CSV-Cr/l)
Textilzellstoff-EA	7,5	12 000
Textilzellstoff-CA	32,2	3 100
Papierzellstoff-EA	4,4	3 400
Papierzellstoff-CA	26,4	3 500

Typische Unterschiede im physikalisch-chemischen Verhalten der Abwässer ergaben sich aus den der Erfindung zugrundeliegenden Untersuchungen. So ergab sich, daß der Verlauf der spezifischen, auf Masseeinheit Flockungsmittel bezogenen, CSV-Elimination in Abhängigkeit von der Abwasserkonzentration bei Papierzellstoffabwässern sowohl höhere Absolutwerte als auch einen größeren Anstieg im Vergleich zur Gruppe der Textilzellstoffabwässer aufweist.

Im Falle des Textilzellstoff-EA wird dieser Nachteil zum großen Teil durch die sehr hohe Anfallkonzentration (siehe

obenstehende Zahlen) wieder ausgeglichen.

Die Erfindung trägt diesen Befunden dadurch Rechnung, daß sie die übliche Vermischung der C- und E-Abwässer ausschließt, um insbesondere das Konzentrationsgefälle bei Textilzellstoff-E-Abwasser in voller Höhe nutzen zu können.

Der Vorteil, der aus der getrennten Behandlung der Textilzellstoff-Bleichereiabwässer erwächst, wird durch das Schema Fig. 1 erläutert. Hier wird die einstufige Behandlung des Gemisches der Bleichereiabwässer mit der Teilstrombehandlung in 2 Stufen verglichen. Zugleich wird damit ein quantitatives Beispiel für die Textilzellstoffabwasserbehandlung gegeben. Es ist ersichtlich, daß bei ansonsten gleichem Chemikalienaufwand die Stufenbehandlung der Teilstrome in der CSV-Eliminierung eine 24-prozentige Mehrleistung erreicht.

Dieser Mehrleistungsbetrag variiert etwas mit der Abwasserzusammensetzung.

Bei Papierzellstoffproduktion besteht kein großer Konzentrationsunterschied zwischen C- und E-Abwässern, weshalb hierbei keine Zusatzleistung entsteht.

Die getrennte Teilstrombehandlung bietet jedoch noch weitere Vorteile, die auch für Papierzellstoffqualitäten zutreffen. Sie ermöglicht eine differenzierte Mg-Salzdosierung entsprechend dem realen Bedarf, der für C- und E-Abwässer generell unterschiedlich ist.

Es wurde gefunden, daß bei E-Abwasser der erzielbare Reinigungseffekt in wesentlich stärkerem Maße vom Mg-Salzzusatz abhängig ist als bei C-Abwässern, wobei zu jeder Kalkdosis eine bestimmte optimale Menge  $Mg(OH)_2$  gehört. Wird diese Optimaldosis unterschritten, fällt der Reinigungseffekt krass ab.

Beispielsweise fand man bei einer CaO-Dosis von 10 g/l E-Abwasser bei einem Anteil von 10 %  $Mg(OH)_2$  eine CSV-Senkung um 2 400 mg/l während bei Wegfall des  $Mg(OH)_2$ -Anteils nur 1 000 mg CSV/l entfernt wurden.

Bei C-Abwässern ist die Effektverbesserung durch Mg-Salze weit weniger ausgeprägt. Hinzu kommt, daß C-Abwässer einen bei relativ geringen Kalkmengen liegenden definierten Flockungsendpunkt aufweisen, der mit und ohne Mg-Salz etwa gleich ist, während bei E-Abwässern mit steigender Kalkmenge auch die CSV-Entfernung weiter zunimmt.

Das ist ein weiterer Grund dafür, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren die verfügbare Kalkmenge nicht auf die Einzelabwässer aufgeteilt sondern insgesamt mit dem E-Abwasser umgesetzt wird, und nur der hierbei entstehende Schlamm zur Flockung der C-Abwässer Anwendung findet.

Im besonderen Praxisfall gestattet die flexible Gestaltung des Verfahrens die Zuführung der gesamten einzusetzenden Chemikalien (Kalk und Mg-Salz) nur zum E-Abwasserteilstrom. Ergänzend ist noch zu erwähnen, daß in Fällen wo der Lastabstoß der Zellstoffbetriebe auf sehr niedrige Werte limitiert ist, auch noch andere Abwasserteilströme in den Bleichereiabwasserreinigungsprozeß eingebunden werden können. Besonders eignen sich dafür ligninhaltige Abwässer.

Beispielsweise konnte die 1. Stufe der Bleichereiabwasserflockung statt mit E-Abwasser allein auch mit einem Gemisch von E-Abwasser und Abwasser der Zellstoffsartierung ausgeführt werden. Letzteres sollte dabei in höchstmöglicher Konzentration eingesetzt werden.

Die Aufbereitung der in der C-Abwasser-Flockungsstufe anfallenden Abschlämme, d. h. ihre Entwässerung bis zum transportfähigen Zustand, sollte im Interesse einer einheitlichen

Schlammwirtschaft gemeinsam mit den Abschlämmen der mechanischen und biologischen Reinigungsstufe erfolgen, vorausgesetzt, deren weitere Verwendung wird dadurch nicht eingeschränkt. Es hat sich eingebürgert die Faser- und Bioüberschußschlämme im Gemisch nach Koagulation mit Aluminiumsulfat und Polyelektrolyten über Doppelsiebband-Entwässerungsmaschinen zu filtrieren.

Es hat sich nun gezeigt, daß die Zumischung der Abschlämme aus der chemischen Reinigungsstufe zu den Bio- und Faserschlämmen deren Koagulation und Filtration keinesfalls beeinträchtigt sondern im Gegenteil positiv beeinflusst.

Die günstige Wirkung zeigte sich darin, daß der chemische Abschamm einen Teil der zur Koagulation der anderen Schlämme benötigten Aluminiumsulfatmenge ersetzen konnte und überdies eine zusätzliche Senkung des Filtrat-CSV bewirkt.

Die Einbeziehung des chemischen Abschlammes hat - obgleich die Schlammmenge um rund 50 % zunimmt - eine Senkung des Alaunverbrauchs um 1/3 bewirkt und der Polyelektrolytverbrauch blieb konstant.

Durch die Zumischung des Abschlammes der chemischen Reinigung wird der Gesamtschlamm alkalisch und die Geruchsbelästigung durch Faulprozesse beim Lagern bleibt aus.

Die eigentliche Schlammverwertung, die meist auf dem landwirtschaftlichen Sektor erfolgt, ist nicht Gegenstand vorliegender Erfindung.

#### Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll anhand eines Beispiels näher erläutert werden. Fig. 2 zeigt das Schema des Verfahrens.

Die Durchführung des gesamten Verfahrenskomplexes einschließ-

lich Schlammaufbereitung und Neutralisation ist in dieser Fig. für Textilabwässer beschrieben. Dieses Schema gilt grundsätzlich auch für Papierzellstoffproduktionsverhältnisse; hierbei treten lediglich andere Konzentrationen auf und die spezifische, auf Masseeinheit Flockungsmittel bezogene, CSV-Reinigung ist höher (z.B. 680 mg CSV-Cr/g CaO statt 450 mg CSV-Cr/g CaO). Der Prozeß läuft kontinuierlich ab.

E-Abwässer und C-Abwässer fallen im Volumenverhältnis 1 : 5 an. Als Chemikalieneinsatz sei, wie in Fig. 1, eine CaO-Menge von 3 kg und eine  $MgCl_2$ -Menge von 600 g für 200 l E- und 1000 l C-Abwasser angenommen.

Der gesamte einzusetzende pulverförmige Kalk wird mit einem Teil des ca. 65 °C heißen E-Abwassers unter Rühren zu einer 20 %igen Suspension angemischt.

Im Falle der Verwendung von Branntkalk kommt es dabei zur Erwärmung und Hydratisierung. Die Calciumhydroxidsuspension wird mit der E-Abwasser-Hauptmenge, der die erforderliche Mg-Salzmenge zudosiert wurde, zusammengeführt, gemischt und in ein Absetzbecken geleitet. Vor Eintritt in die Sedimentationszone erfolgt der Zusatz von organischen Polyelektrolyten in Mengen von ca. 5 mg/l Suspension zur Flockenagglomeration und Sedimentationsbeschleunigung. Die beste Wirkung zeigen sehr hochmolekulare, schwach anionische Polyelektrolyttypen. Gereinigtes E-Abwasser fließt aus dem Sedimentationsapparat in eine zur biologischen Reinigungsanlage führende Sammelleitung und Flockungsschlamm wird kontinuierlich abgezogen und dem Flockungsreaktor für C-Abwasser zugeführt.

In diesem Apparat läuft mit C-Abwasser eine prinzipiell ähnliche Flockungsreaktion wie mit E-Abwasser ab. Es wird lediglich anstelle von Kalkmilch Flockungsschlamm aus der 1. Stufe angewendet.

Außerdem ist die Temperatur des Mediums mit ca. 20 °C tiefer als in Stufe 1 und die Hilfschemikalien Polyelektrolyt und Mg-Salz werden in anderen Mengen dosiert. Die Polyelektrolytdosis bewegt sich zwischen 2 und 3 mg/l.

Unter Umständen ist es vorteilhaft, die stark salzsauren C-Abwässer bereits vor Eintritt in den Flockungsreaktor partiell zu neutralisieren, wozu auch kalkhaltige Abprodukte genutzt werden können. Besonders gut eignen sich für diesen Zweck gebrannte Dolomite, da mit diesen auch Mg-Verbindungen in das Abwasser eingebracht werden.

Die im Verfahrensschema getrennt aufgeführten Operationen Flockung und Schlammabtrennung sind praktisch meist in einem Apparat, der in Reaktions- und Sedimentationsraum unterteilt ist, zusammengefaßt.

Polyelektrolyt wird in diesem Falle erst unmittelbar vor dem Eintritt des Abwassers in den Sedimentationsraum zugeführt. Eine gute Flockenagglomeration ist notwendig, damit die Sinkgeschwindigkeit der Flocken die Aufstiegs geschwindigkeit des Abwasserstromes in ausreichendem Maße übersteigt.

Am Boden des Apparates abgesetzter und eingedickter Schlamm wird kontinuierlich oder chargenweise abgezogen, während gereinigtes Abwasser über Ablaufrinnen den Reaktor verläßt. Die Ausbildung des Flockungs-/Sedimentationsreaktors soll den stabilen Aufbau einer vom Abwasser durchströmten Schlamm-schwebeschicht ermöglichen.

Abschlamm vom Boden des Flockungsreaktors wird abgezogen und mit Faser-/Bioüberschußschlamm, der bereits mit Aluminiumsulfat vorgeflockt wurde, gemischt, mit Polyelektrolyt versetzt und den Filtrationseinrichtungen zugeleitet. Zur Filtration dienen vorzugsweise Doppelsiebentwässerungsmaschinen. Die Mischungsanteile richten sich nach dem betrieb-

lichen Anfall, dürften aber etwa dem Verhältnis 1 : 1 entsprechen.

Das Filtrat gelangt ebenfalls in die Sammelleitung für biologisch zu reinigendes Abwasser.

Alle kalkalkalischen, chemisch gereinigten Abwässer werden vor Eintritt in die biologische Reinigungsanlage mit den übrigen, sauer reagierenden Betriebsabwässern vereinigt, und auf diese Weise neutralisiert.

Kalkverluste im eigentlichen Sinne treten folglich nicht auf, da die Neutralisation saurer Teilströme ohnehin erforderlich ist.

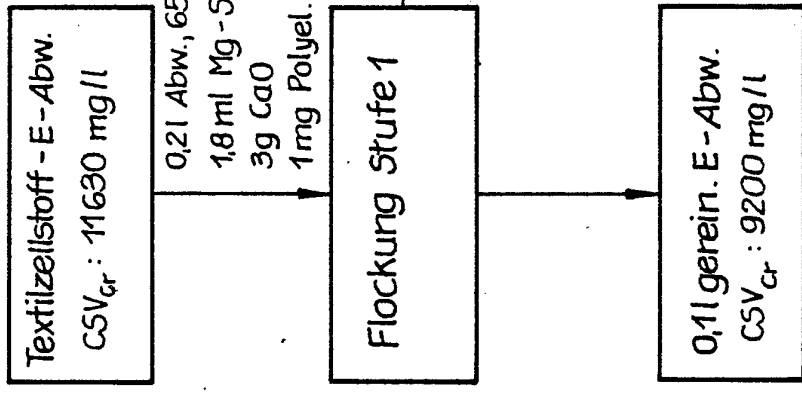
Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur chemischen Reinigung von Bleichereiabwässern aus Zellstoffabriken, insbesondere für die Produktion von Papier- und Textilzellstoff nach dem Hydrogensulfitverfahren, mittels Kalk und Magnesiumsalzen, dadurch gekennzeichnet, daß die zu behandelnden Bleichereiteilströme aus der Chlorierungs- und Alkaliextraktionsstufe getrennt erfaßt und stufenweise dergestalt gereinigt werden, daß die gesamte anzuwendende Kalkmenge sowie der größte Teil - in Sonderfällen 100 % - des Mg-Salzes mit den 60 - 80 °C E-Abwässern zur Reaktion gebracht und danach der mit Hilfe von organischen Polyelektrolyten abgeschiedene Flockungsschlamm mit den ebenfalls, jedoch in geringerer Menge, mit Mg-Salzen versetzten 15 - 30 °C warmen C-Abwässern gemischt und dadurch, sowie mit Hilfe von Polyelektrolyten, geflockt werden, wonach die entstehenden Flockungsschlämme abgezogen, mit den Abschlämmen der mechanischen und biologischen Reinigung, die mittels Al-Verbindungen vorgeflockt wurden, gemischt, und die auf diese Weise vollständig geflockten Gesamtschlämme nach Zusatz von Polyelektrolyten filtriert werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß anstelle von reinen Kalksorten und Magnesiumsalzen industrielle Abprodukte, die diese Stoffe enthalten, z. B. Endlaugen der Kaliindustrie als billige  $MgCl_2$ -Quelle und gebrannte Dolomite als Kalkkomponente, verwendet werden.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die stark sauren C-Abwässer vor der Umsetzung mit Flockungs-

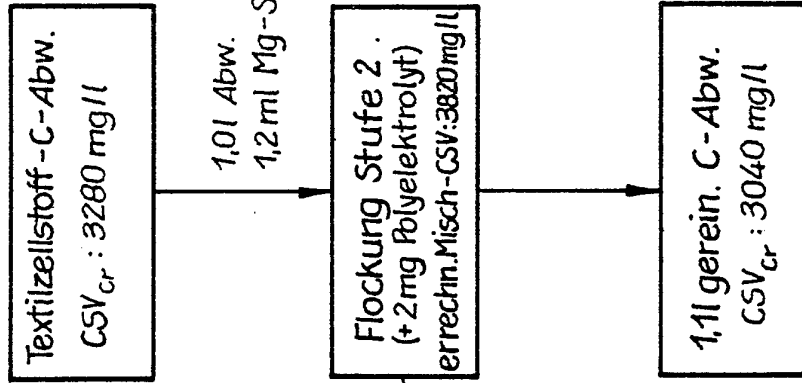
schlamm der E-Abwasserreinigung mit Kalk oder kalkhaltigen Produkten, vorzugsweise dolomitischer Natur, teilneutralisiert werden.

4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zur Verbesserung aller Flockungsprozesse, insbesondere für die schnelle Phasentrennung, derselbe schwach anionische hochmolekulare Polyelektrolyttyp Anwendung findet.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zur Filtration des geflockten Mischschlammes Doppelsieb-Entwässerungsmaschinen Anwendung finden.
6. Verfahren nach Punkt 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zusammen mit den Bleichereiabwasserteilströmen auch andere, vorzugsweise ligninhaltige Betriebsabwässer von möglichst hoher CSV-Cr-Konzentration behandelt werden können.

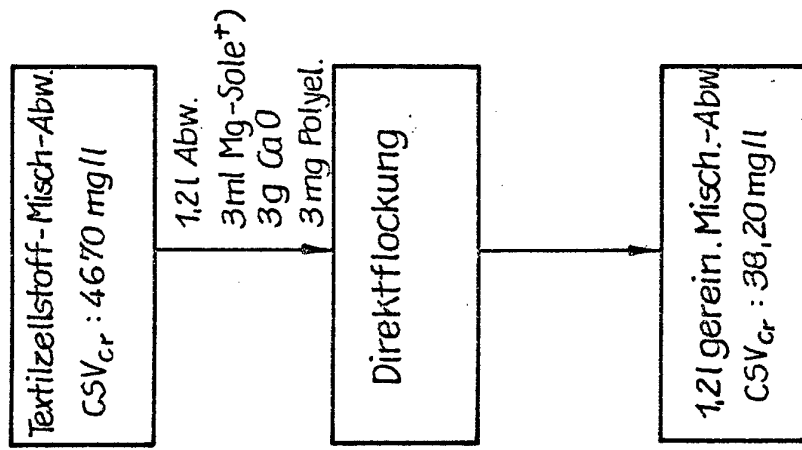
Hierzu 2 Blatt Zeichnungen.



CSV - Entfernung :  
 $(11630 - 9200) \times 0,2 = 486 \text{ mg}$   
 $(3820 - 3040) \times 1,1 = 858 \text{ mg}$   
1344 mg



→ 200 g/l MgCl<sub>2</sub>



$(4670 - 3820) \times 1,2 = 1020 \text{ mg}$

Fig. 1

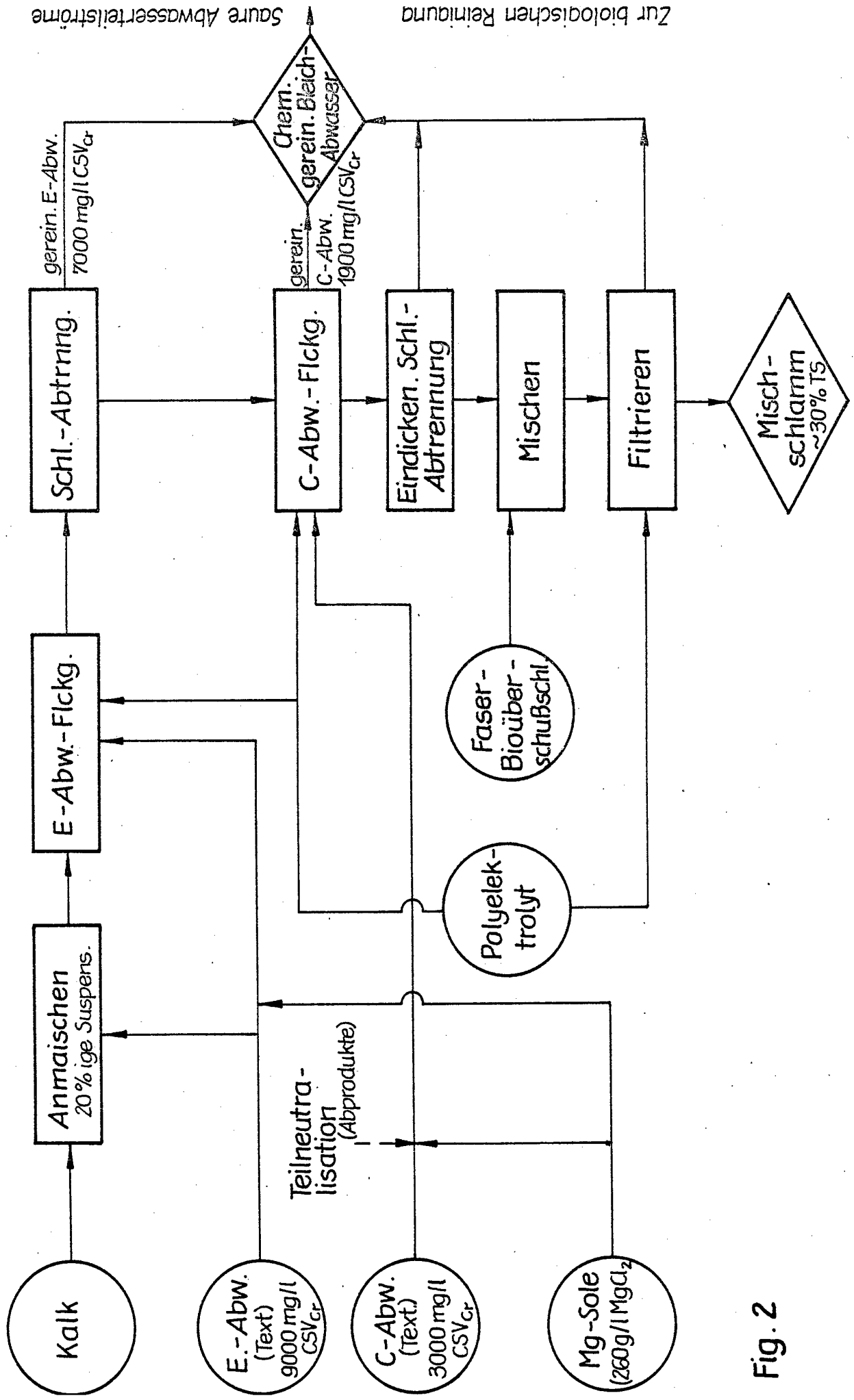


Fig. 2