

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

223859
(11) (B2)



URAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 09 04 74
(21) (PV 2562-74)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 09 04 73
(1100/73) Finsko
(40) Zveřejněno 27 08 82
(45) Vydáno 15 04 86

[51] Int. Cl.³
D 21 C 11/02

(72)
Autor vynálezu SIUKO TAAVI PAAVALI, MYYRMÄKI (Finsko)

(73)
Majitel patentu JAAKKO PÖYRY ET CO. OY, HELSINKY (Finsko)

(54) Způsob snižování znečištění vod při výrobě bělené sulfitové buničiny

1

Vynález se týká způsobu snižování znečištění vod při výrobě bělené sulfitové buničiny vařením s vápenatou, hořečnatou nebo amonnou zásadou, a může být aplikován ve varných procesech jak jednostupňových, tak i vícešupňových a ve várkách kyselinových, neutrálních, jakož i alkalických. Cílem vynálezu je snížit znečištění okolního prostředí, způsobované známými metodami.

U známých způsobů výroby bělené sulfitové buničiny unikají tři hlavní znečišťující kapalně frakce. Normálně je z nich nejvýznamnější tzv. prací odpad, což je frakce pevných látek rozpuštěných ve varce, která frakce je propírána do bílé podsíťové vody během třídění následujícího po propírání buničiny a kteroužto frakci nebylo možno nebo nestálo za to rekuperovat. Druhou hlavní frakcí je zamořený kondenzát,

2

vytvořený během koncentrace předcházející spalování odpadního výluhu. S ním uniká ze systému značná část prchavých složek odpadního výluhu, jako třeba organické kyseliny, alkoholy atd. Třetí vážně znečišťující frakcí je bělicí výtok ze známých systémů, tj. filtráty nebo jejich části z propírání mezi stupni bělení. Normálně filtrát z propírání po prvním stupni bělení, jímž bývá obvykle stupeň chlorování, obsahuje hlavní díl silně zbarveného ligninu, jenž je rozpouštěn při bělení. Avšak filtrát z prvního stupně alkalické extrakce, zejména během výroby velmi měkkých buničin, může být škodlivým znečišťujícím činitelem právě tak jako filtrát z chlorování, protože tento je potom poměrně nevýznamný. Znečišťující účinek výše uváděných odpadních frakcí bývá obvykle v tomto rozmezí:

	Chemická spotřeba kyslíku kg KMnO ₄ /t buničiny	Biologická spotřeba kyslíku kg BSK ₅ /t buničiny
Prací odpad	100 až 600	15 až 40
Znečištěný kondenzát	150 až 400	20 až 60
Bělicí výtok	30 až 100	15 až 40
Celkem	280 až 1100	50 až 140

Ke snížení shora uvedeného znečištění jsou známy četné způsoby. Všechny tyto způsoby se vyznačují tím, že je zapotřebí velkých investičních nákladů ke snížení nebo odstranění i jediné škodlivé frakce a že provozní náklady převyšují ekonomické možnosti podniků.

Způsobem podle vynálezu je možno obsah nečistot podstatně snížit s malými náklady. V některých případech může dojít při použití způsobu podle vynálezu dokonce ke snížení výrobních nákladů, přičemž se potřeba investic při zavedení způsobu podle vynálezu může omezit na modifikaci potrubí, která může být provedena v rámci normální údržby.

Uzavření systému pro výrobu buničiny a získávání veškerých rozpuštěných pevných látek na protiproudovém principu a spalování odpadního louhu je cílem odborníků po dlouhou dobu. Existují však zdánlivě nepřekonatelné překážky, jako třeba nebezpečí koroze zařízení působením sloučenin chloru používaných při bělení, které se dostávají do chemické cirkulace a snížení teploty tavení popela ze spalování odpadního louhu vlivem sodíku používaného v alkalické extrakci při bělení.

Podle vynálezu se podařilo překonat shora uvedené obtíže. Vynález se týká způsobu snižování znečištění prostředí při výrobě sulfitové buničiny, který je vyznačený tím, že se operace, například úprava, praní a třídění nebělené buničiny, provádějí v uzavřeném systému v protiproudém uspořádání a bělicího výluhu se používá jako pracovní louhu, přičemž se sloučeniny chloru odstraňují z chemické cirkulace odlučováním chloru, který uniká při spalování odpadního louhu ve formě chlorovodíku ze spalín před regenerací kysličníku siřičitého. Při způsobu podle vynálezu se koroznímu účinku sloučenin chloru v odpadním louhu předchází neutralizací odpadního louhu nejpozději při jeho zahušťování. Při alkalické extrakci, zahrnuté do protiproudého uspořádání, se sodná zásada nahrazuje amonnou zásadou, a/nebo hořečnatou zásadou, které jsou při spalování odpadních louhů neškodné. Také při alkalickém kyslíkovém bělení se nahrazuje sodná zásada jinou zásadou, jako zásadou amonnou a/nebo hořečnatou, které jsou při spalování odpadního louhu neškodné, přičemž amonné ionty mohou při dalším případném fermentačním zpracování sulfitových odpadních louhů působit jako živina.

Při způsobu podle vynálezu se tedy prací odpad nevypouští do přírodních toků, nýbrž se spolu s buničinou vede do bělicího stupně a rekuperuje se z praní po prvním stupni bělení vrácením přebytečného filtrátu do třídění a dále k praní buničiny. Účinnost praní se optimalizuje se zřetelem na spotřebu bělicích chemikálií a nikoliv se zřetelem na hodnotu rekuperovaného odpadního louhu.

Znečišťující působení bělicího výtoku se odstraňuje nebo zmenšuje na minimum recirkulací alespoň filtrátu z praní po prvním stupni bělení k předcházejícímu ředění a třídění, takže se používá stejného množství tohoto filtrátu při třídění a dalším praní, v jakém se přivádí odpadní výluh do vřazené bělicí pračky. Tímto způsobem z ní není vypouštěn žádný odpadní louh a také prací odpad z praní po vřaci se vrací s filtrátem k rekuperaci. V mnoha případech snižuje již vrácení filtrátu z prvního stupně bělení do praní zatížení bělicího výtoku až na 75 procent a procento ztrát praním zaniká úplně. Protiproudový princip může být rozšířen na celé bělení, jakož i na zahušťování a odvodňování.

V případě potřeby rozšíření protiproudového principu na stupeň chlorování, může se sodík nahradit v alkalické extrakci i v případném alkalickém kyslíkovém bělení jinou zásadou, například amoniakem, která je při spalování odpadního louhu neškodná. Pro použití hořečnaté varné zásady mohou být ekonomické důvody, obzvláště při kyslíkovém alkalickém stupni, zejména když může být alespoň část hořčíku regenerována.

Koncentraci sloučenin chloru v chemické cirkulaci může být zabráněno jednoduše o sobě známými způsoby odstraňování chloru, který je ve formě chlorovodíku ve zplodinách spalování odpadního louhu před vlastní rekuperací kysličníku siřičitého. Odstraňování chlorovodíku je možné absorpcí do vody bez jakýchkoliv významnějších ztrát kysličníku siřičitého pro velký rozdíl parciálních tlaků chlorovodíku a kysličníku siřičitého. V běžném procesu s použitím siřičitanu vápenatého, při kterém se síra nerecuperuje, není ovšem zapotřebí chlor odstraňovat. Chlorovodík uniká se spalnými plyny.

Ke chloridové korozi dochází zejména při zahušťování odpadního louhu pro jeho velmi nízkou hodnotu pH a pro jeho zpravidla vysokou teplotu. V praxi bylo zjištěno, zejména v sulfátkách, kde se chlorid dostává do chemické cirkulace vlivem dřeva dopravovaného po moři, že chloridová koroze není nevyřešitelným problémem v případě, kdy je hodnota pH vysoká. Způsob podle vynálezu využívá této zkušenosti a odpadní louh se před zahušťováním neutralizuje. Podle teploty, hodnoty pH a koncentrace chloridu v odpadním louhu se neutralizace může provádět v jedné nebo v několika částech postupu v jednom nebo v několika stupních, přičemž stabilizace amoniaku v roztoku se udržuje podle způsobu neutralizace. Při výrobě vedlejších produktů ze sulfitového louhu fermentací se nyní používá mírné neutralizace. Při způsobu podle vynálezu může být neutralizace vhodným způsobem doplňována amoniakem po fermentaci při zahušťování. Kromě toho může být obvykle používaný uhličitán vápenatý jako neutrali-

zační látka částečně nahrazován amoniakem též před fermentací, přičemž amoniak působí současně jako živina a snižuje srážení sádry na horkém povrchu odpařovacího zařízení. Ve všech případech může být neutralizace zahajována varnou zásadou a doplňována amoniakem, nebo se může používat samotného amoniaku.

Znečišťující účinek znečištěného kondenzátu se značně zmenší shora uvedenou neutralizací. Je dobře známo, že neutralizace odpadního louhu při jeho zahušťování vede k vázání organických kyselin na formu solí v odpadním louhu a tím se předchází oddestilování těchto kyselin do kondenzátu. Tak se může dosáhnout 30- až 70% snížení

biologické spotřeby kyslíku ve znečištěném kondenzátu. Rozdělováním kondenzátu známými způsoby na různé frakce, oddělováním frakcí, v nichž jsou zkoncentrovány ostatní organické sloučeniny, jako je methanol, furool a podobné látky a vrácením této frakce, jež často obsahuje také značné množství kyslíčnicku siřičitého, do výrobního procesu, s výhodou do přípravy varného louhu, se mohou nečistoty z kondenzátu téměř zcela vyloučit. Odstraňování shora uvedených těkavých látek z chemické cirkulace, například destilováním pomocného kondenzátu z vařáku, do nějž se těkavé látky samy koncentrují, je rozvinutím způsobu podle vynálezu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob snižování znečištění vod při výrobě bělené sulfitové buničiny, vyznačený tím, že operace, jako jsou úprava, propírání a třídění nebělené buničiny se provádějí v uzavřeném systému v protiproudém uspořádání a bělicího výluhu se používá jako pracího louhu, přičemž sloučeniny chloru se odstraňují z chemické cirkulace odlučováním chloru, který uniká při spalování odpadního louhu ve formě kyseliny chlorovodíkové ze spalín před regenerací kyslíčnicku siřičitého.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se předchází korozivnímu účinku sloučenin chloru v odpadním louhu neutralizací odpadního louhu nejpozději při zahušťování.

3. Způsob podle bodů 1 nebo 2, vyznačený tím, že při alkalické extrakci zahrnuté do protiproudého uspořádání se sodná zásada v extrakci nahrazuje amonnou zásadou, hořečnatou zásadou nebo kombinací těchto

to zásad neškodných z hlediska spalování odpadních louhů.

4. Způsob podle bodů 1, 2 nebo 3, vyznačený tím, že při alkalickém kyslíkovém bělení se sodná zásada nahrazuje jinou zásadou, jež je neškodná z hlediska spalování odpadního louhu, jako je amonná zásada, hořečnatá zásada nebo jejich kombinace.

5. Způsob podle bodů 1, 2, 3 nebo 4, vyznačený tím, že výroba vedlejších produktů ze sulfitového odpadního louhu fermentačním procesem se umožňuje neutralizací odpadního louhu již před fermentací, kdy amonné ionty, použité k neutralizaci, působí současně jako živina.

6. Způsob podle bodů 1, 2, 3, 4 nebo 5, vyznačený tím, že v případech vypuštění regenerace sloučenin síry ze spalín se ponechají sloučeniny chloru unikat se spalínami.