



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 131828

(51) Int. Cl.² C 02 C 1/40
D 21 C 11/00

(21) Patensøknad nr. 4048/70
(22) Inngitt 26.10.70
(23) Løpedag 26.10.70

(41) Alment tilgjengelig fra 29.04.71
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 05.05.75
(30) Prioritet begjært 28.10.69 USA, nr. 871975

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for avfarvning av avløpsvann fra papirmassefremstilling.

(71)(73) Søker/Patenthaver ROHM AND HAAS COMPANY, (a Corporation of Delaware), Independence Mall West, Philadelphia, Pa. 19105, USA.

(72) Oppfinner PALEOS, Joannis, 8046 Zürich, Sveits.

(74) Fullmektig Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll.

(56) Anførte publikasjoner Norsk patent nr. 123799
Svensk utl. skrift nr. 340595
US patent nr. 2710254 (162-16)

131828

Foreliggende oppfinnelse vedrører avfarvning av avløpsvann fra papirmassefremstilling, særlig avløpsvann fra blekingen av Kraft-masse.

Det er kjent at det ved blekingen av masse fra ved anvendes en fremgangsmåte som omfatter behandling med fritt klor, ekstraksjon med kaustisk soda og deretter bleking med kalsiumhypokloritt eller klordioksyd. De kjemiske behandlinger atskiller ligniner og taniner i veden fra cellulosefiberen og de føres til slutt ut med vaskevannet. Store mengder av vaskevann anvendes ved bleking og massefremstilling av vedfibre, og dette resulterer i store volumer av sterkt farvet avløpsvann. Slike vaskevannsmengder har lenge vært et problem for celluloseindustrien og spesielt problemet med farvet vaskevannsutslipp fra blekeprosessen,

spesielt hvor slike avløpsstrømmer føres til elver eller innsjøer som tjener som industrielle eller kommunale vannkilder. Dette problem er blitt mere og mere akutt ettersom myndighetene tar i bruk og tvinger igjennom strengere lover vedrørende forurensning. (Kraft-prosessen er velkjent og er beskrevet f.eks. i Shreves' Selected Process Industries, utgitt av McGraw-Hill Book Company, Inc. 1950, begynner på side 638).

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for avfarving av avløpsvann fra papirmassefremstilling og som består av avløpsvann fra vaskingen av alkalibehandlet bleket masse, og som er karakterisert ved at man delvis avfarver avløpsvannet med brent kalk, surgjør det kalkbehandlede avløpsvannet til en pH på 1-5 og fjerner hovedsakelig alle gjenværende farvestoffer fra det surgjorte avløpsvannet ved å bringe det i berøring med en adsorberende makroretikulær harpiks.

Den makroretikulære harpiks kan gjenvinnes for å fjerne adsorberte farvestoffer og gjenvunnet stoff kan eventuelt brennes i gjenvinningsovn sammen med svartlutene. Farvestoffene angis som organiske farvestoffer, idet de synes å være karboksyliske av natur eller opprinnelse. Anvendelsen av uttrykket "organiske farvestoffer" er ikke ment å se bort fra mulighetene for innhold av mindre mengder av andre farvestoffer, f.eks. uorganiske farvestoffer eller bestanddeler.

Ved en foretrukket utførelsesform anvendes et surt, farvet avløpsvann fra kloreringen for å surgjøre det kalkbehandlede avløpsvannet, fortrinnsvis til en pH på ca. 2-4. Alternativt kan anvendes syrer slik som saltsyre eller svovelsyre for surgjøringen. Avløpsvann fra kloreringen er vanligvis gul i farve, og avløpsvann fra alkalibehandlingen er vanligvis mørk brun i farve. Det er idag kjent å anvende en kalkbehandling av avløpsvann, spesielt avløpsvann fra alkalibehandlingen, for å redusere farven. Mens denne teknikken har vært anvendt med hell, har den visse ulemper, bl.a. at det må anvendes store mengder kalk, og dessuten at farven ikke fjernes så effektivt som med fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse. Filtratet fra alkalibehandlingen, som blir tilbake etter filtrering og atskillelse av kalken fra avløpsvannet, er f.eks. brunt eller mørke brunt i farve.

Ved en foretrukket utførelsesform ifølge foreliggende oppfinnelse underkastes et spillvann fra vaskingen etter alkali-

behandlingen, og som vanligvis har en pH på ca. 9-11, først en behandling med 2 % brent kalk for å redusere farven av avløpsvannet fra 2000 til 500 farve-enheter på kobolt-platina (Co-Pt)-farveskalaen. Kalken reduserer farvestoffene ved flokkulering og/eller utfelling av stoffene. Dette etterfølges deretter av et filtreringstrinn for å avvanne suspensjonen. Det resulterende, enda brunfarvete filtratet blandes med avvann fra kloreringen som har en pH på ca. 2-3, og blandingen justeres til en pH på ca. 2-4. Farven av denne blandingen er intenst gul og har vanligvis en optisk tetthet på ca. 0,43 til 0,6, målt ved en bølglengde på 500 μ m eller en optisk tetthet på 0,2 til 0,6, målt ved 560 μ m. Optisk tetthet måles på "Spectrophotometer Beckman DU"-instrument. En optisk tetthet på 0,1 målt ved 500 mm tilsvarer 60 farve-enheter på (Co-Pt)-skalaen og en optisk tetthet på 0,1 målt ved 560 μ m tilsvarer 36 farve-enheter på Co-Pt-farveskalaen. Denne intenst gulfarvete blandingen føres deretter gjennom et sjikt av makroretikulært adsorberingsmiddel, hvor alle de gjenværende farvestoffer kan fjernes. Ved en slik fremgangsmåte er strømningshastigheten av avvann fra alkalibehandlingen vanligvis 1 til 1,5 volum-enheter pr. døgn, spillvann fra kloreringen blandet med kalkbehandlet spillvann, 5 volumenheter pr. døgn og strømningshastigheten gjennom den makroretikulære harpiksen 7,56 liter/56,6 liter harpiks/minutt.

I et eksempel blandes spillvannsfiltratet fra alkalibehandlingen og spillvannsfiltratet fra kloreringen i et forhold på 1-5 etter filtreringen av overskudd av kalk. Belastningen av denne strømmen på en masse eller et sjikt av makroretikulært harpiks-adsorpsjonsmiddel i en kolonne utføres ved en strømningshastighet på mellom 3,78 og 7,56 liter/28,3 liter/minutt. Det makroretikulære adsorberingsmiddel i dette eksempel er en syntetisk, uløselig tverrbundet polystyrenharpiks som anvendes i form av 20-50 mesh kuler (U.S. Standard Screen Series) og kolonnen kjøres på kjent måte. Den adsorberende harpiks har et overflateareal på ca. 330 m² pr. gram, en porøsitet på ca. 0,44 ml/ml og en midlere porediameter på ca. 85 til 95 Ångstrøm-enheter. Den optiske tetthet (0,550) av avløpsvannet måles ved en justert pH på 7,0 ved å anvende et "Beckman DU" ved 560 μ m. Fraksjoner oppsamles periodisk og den optiske tetthet av disse fraksjoner måles for å oppnå data for prosent fjernelse av farve og prosent farve tilbake. En typisk serie som viser optisk tetthet av av-

løpsvannet og prosent fjernelse av farve og prosent farve tilbake fremgår av tabell 1 nedenfor. Gjennomsnittlig fjernelse av farve beregnet på basis av avløpsfarven, er ca. 80% etter sjiktet er blitt benyttet gjennom lengre tid. Til og begynne med fjerner sjiktet så meget som 96% eller mere, farve. Differansen, eller farve som ikke er fjernet, angis som prosent farve tilbake.

TABELL 1

Typisk serie for et kalkbehandlet filtrat fra alkalibehandlingen kombinert med kloreringsfiltratet.

Dette avløpsvannet har en optisk tetthet på 0,550.

BV ⁺	Avløpsvann optisk tetthet	% fjernelse av farve	% farve tilbake
5	0,02	96	4
20	0,12	78	22
30	0,12	78	22
45	0,11	80	20
55	0,11	80	20
60	0,12	78	22
65	0,12	78	22

⁺ BV = sjiktolum

Regenereringen av det makroretikulære adsorberingsmidlet som anvendes i eksemplet ovenfor, kan utføres på en rekke måter. Vanligvis utføres den mest effektive regenereringen med fortynnete løsninger av natriumhydroksyd (ca. 0,2% NaOH til 1% NaOH eller høyere). En ytterligere fordel ved foreliggende oppfinnelse er evnen til å utnytte som gjenvinningsmiddel forskjellige strømmer i fabrikkene. For dette formål kan en anvende strømmer som "hvit-lut" eller "svak vaskevæske", og analyser av disse er gitt i tabell II.

En ytterligere fordel ved foreliggende oppfinnelse er at man har løst problemet med håndteringene av farvestoffet, d.v.s. gjenvunnet stoff vil etter gjenvinningen av makroretikulært adsorberingsmiddel inneholde "farve-legemer" som kan brennes enten alene eller sammen med overskudd av "hvit-lut" og/eller med "svart-lut" i en egnet ovn. En meget vesentlig del av alkali

131828

kan gjenvinnes fra ovnen og kan, om ønsket, anvendes på nytt som et gjenvinningsmiddel. Gjenvinningsmidlet kan således være nesten kostnadsfritt.

TABELL II

Analyse av avløpsstrømmer som anvendes for regenerering av makroretikulært harpiksadsorberingsmiddel

	Hvitlut g/l	Svak vaskevæske g/l
Totalt Na_2O	92,6	20,8
NaOH som Na_2O	62,5	13,0
Na_2S som Na_2O	18,7	5,1
Na_2CO_3 som Na_2O	11,3	2,8
NaOH som NaOH	80,6	16,7
Na_2S som Na_2S	23,6	6,4
Na_2CO_3 som Na_2CO_3	19,4	4,8

De makroretikulære harpikser som anvendes som adsorberingsmidler kan være alifatiske eller aromatiske i karakter. Alle kjente materialer av denne type er anvendbare. F.eks. kan det anvendes granulære, tverrbundne polymerer som inneholder fra 2 til 100 vekt-% av enheter av én eller flere polyetylenisk umettede, tverrbundne monomerer, slik som makroretikulære harpikser fremstilt ved suspensjons-polymerisasjon av polymeriserbare etylenisk umettede molekyler som består av fra 2 til 100 vekt-% av minst én polyvinylbenzenmonomer, fortrinnsvis divinylbenzen, trivinylbenzen, alkyldivinylbenzener med fra 1 til 4 ($\text{C}_1\text{-C}_2$)-alkylgrupper substituert i benzenkjernen, eller alkyltrivinylbenzener med fra 1 til 3 ($\text{C}_1\text{-C}_2$)-alkylgrupper substituert i benzenkjernen, eller en blanding derav. Foruten homopolymerer og kopolymerer av disse polyvinylbenzenmonomerene, kan én eller flere av disse kopolymeriseres med opp til 98 % (vekt-% av total monomerblanding) av (1) monoetylenisk, umettede monomerer, eller (2) polyetylenisk, umettede monomerer som er forskjellig fra de angitte polyvinylbenzener, eller (3) en blanding av (1) og (2) og enda resultere i en egnet makroretikulær harpiks. For fremstilling av den høye porøsitet og høye spesifikke overflate som er nødvendig for harpiksene ifølge foreliggende oppfinnelse, kan anvendes suspensjonspolymerisasjons-metoder som er velkjent på området, f.eks. metodene som er beskrevet i britisk patent

nr. 932.126.

Eksempler på egnete alkylsubstituerte di- og tri-vinylbenzenmonomerer er de forskjellige vinyltoluener, divinylxylener, divinyletylbenzener, 1,4-divinyl-2, 3,5,6-tetrametylbenzen, 1,3,5-trivinyl-2,4,6-trimetylbenzen, 1,4-divinyl,2,3,6-trietylbenzen, 1,2,4-trivinyl-3,5-dietylbenzen og 1,3-5-trivinyl-2-metylbenzen.

Eksempler på andre egnete polyetylenisk umettede monomerer som er angitt ovenfor er: divinylpyridin, divinylnaftalener, diallylftalat, etylenglykoldiakrylat, etylenglykoldimetakrylat, divinylsulfon, polyvinyl- eller polyallyletere av glykol, av glycerol, av pentaerytritol, av monotio- eller ditio-derivater av glykoler og av resorcinol, divinylketon, divinylsulfid, allylakrylat, diallylmaleat, diallylfumarat, diallylsuccinat, diallylkarbonat, diallylmalonat, diallyloksalat, diallyladipat, diallylsebacat, divinylsebacat, diallyltartrat, diallylsilikat, triallyltrikarballylat, triallyllaconitat, triallylcitrat, triallylfosfat, N,N'-metylendimetakrylamid, N,N'-etylendiakrylamid, trivinylanftalener og polyvinylantracener. Alternativt kan de makroretikulære, tverrbundne polymer bestå hovedsakelig av alifatiske materialer, f.eks. kan det bestå av 2-100 vekt-% av enheter av trimetylolpropantrimetakrylat og differansen fortrinnsvis av en polar monomer slik som et akrylat av den typen som er angitt nedenfor, akrylonitril, etc.

Eksempler på egnete monoetylenisk umettede monomerer som er angitt ovenfor, er: metylakrylat, etylakrylat, propylakrylat, isopropylakrylat, butylakrylat, tert-butylakrylat, etylheksylakrylat, cykloheksylakrylat, iso-bornylakrylat, benzylakrylat, fenylakrylat, alkylfenylakrylat, etoksymetylakrylat, etoksyetylakrylat, etoksypropylakrylat, propoksymetylakrylat, propoksyetylakrylat, propoksypropylakrylat, etoksyfenylakrylat, etoksybenzylakrylat, etoksycykloheksylakrylat og de tilsvarende estere av metakrylsyre, etylen, propylen, isobutylen, diisobutylen, styren, vinyltoluen, vinylklorid, vinylacetat, vinylidenklorid og akrylonitril. Polyetylenisk umettede monomerer som bare inneholder en polymeriserbar, etylenisk umettet gruppe, slik som isopren, butadien og kloropren kan også anvendes.

De foretrukne mengder av polyetylenisk umettet, tverrbundet monomer er fra 8 til 25 vekt-% av den totale monomerblanding som harpiksen fremstilles fra. Suspensjonspolymerisasjon gir

vanligvis harpiks i form av granuler eller kuler med en gjennomsnittlig kulestørrelse i området på ca. 0,1 til ca. 3 mm gjennomsnittlig diameter. Kuleformen av harpiksen er ganske nyttig for adsorpsjonsfremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse. Ved denne fremgangsmåten adsorberes materialet eller substansen som skal atskilles eller konsentreres på overflaten av harpikspartiklene, og effektiviteten av metoden er avhengig av et høyt forhold mellom overflateareal til harpiksvekten.

Den makroretikulære harpiks som anvendes ifølge foreliggende oppfinnelse har fortrinnsvis en partikkelstørrelse på fra 16 til 100 mesh (U.S. Standard Screen Series), men for spesielle formål kan harpikspartiklene være så små som ca. 400 mesh (37 mikron).

Makroretikulære harpikser er karakterisert ved nærværet gjennom hele polymergrunnmassen av et nettverk av "ekstra-cellulære" mikrokanaler eller porer. Mens disse mikrokanaler er meget små, er de store i sammenligning med de såkalte porer ved konvensjonelle, homogene tverrbundne geler. Egnete makroretikulære harpikser for anvendelse ifølge foreliggende oppfinnelse kan ha spesifikke overflater på opp til 2.000 m^2 pr. gram eller mer.

Siden de makroretikulære harpikser anvendes for å behandle avløpsvann, er det vanligvis foretrukket at de ikke er særlig hydrofobe eller vannfrastøtende. Det er også foretrukket at de makroretikulære harpikser er vesentlig ikke-ionogene. De foretrukne harpikser er tverrbundne harpikser som har løselighetsparametere, uttrykt ved enhetene

$$\sqrt{\frac{\text{kalorier}}{\text{kubikkcentimeter}}}$$

på minst 8,5, og de som har slike parametere på opp til 15, er spesielt tilfredsstillende. Foretrukne harpikser er hovedsakelig ikke-ionogene, som har en porøsitet på minst 10 %, en spesifikk overflate på minst 10 m^2 pr. gram og som ikke vesentlig svelles av den væsken som skal avfarves. Det er foretrukket at den makroretikulære, adsorberende harpiksen har en overflate i området på fra 50 til 1000 m^2 pr. gram med et foretrukket område på fra 100 til 500 m^2 pr. gram. Den midlere porediameter er også av betydning og den bør, for å oppnå de beste resultater, ligge i området

på fra 50Å til ca. 1000Å, og spesielt foretrukket fra ca. 75Å til ca. 400Å. De fysiske egenskaper av de makroretikulære harpikser, f.eks. porøsitet, overflateareal, porestørrelse etc., kan bestemmes etter standardteknikker som er kjent på området; f.eks. se sidene 153-167 i "Oxidation-Reduction Polymers" av Cassidy og Kun, copyright 1965, utgitt av Interscience Publications, New York, New York.

I tillegg til avløpsvann fra blekningen av Kraft eller sulfatmasse, er fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse også anvendbar på avløpsvann fra blekningen av sulfittmasse som har lignende egenskaper og som også inneholder uønskete mengder av organiske farvestoffer.

131828

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåte for avfarvning av avløpsvann fra papirmassefremstilling, bestående i delvis avfarvning av et avløpsvann som resulterer fra vasking av kaustikbehandlet, bleket masse, ved behandling med brent kalk, k a r a k t e r i s e r t ved at det med brent kalk behandlede avløpsvann deretter surgjøres til en pH-verdi på 1-5 og at i alt vesentlig alle gjenstående farvestoffer fjernes fra det surgjorte avløpsvann ved at det bringes i kontakt med en adsorberende makroretikulær harpiks i form av små kuler, idet harpiksen har en porøsitet på minst 10 %, en porediameter i området 50-1000 Å, et spesifikt overflateareal i området 50-1000 m² pr. gram og som er i alt vesentlig ikke-ionogen, og at den adsorberende makroretikulære harpiks eventuelt regenereres med en alkali-metallhydroksydløsning for fjerning av farvestoffene fra adsorpsjonsmidlet.
2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at det kalkbehandlede avløpsvann surgjøres til en pH-verdi på 2-4 ved at det blandes med farvet avløpsvann fra kloreningen i et masseblekningstrinn.
3. Fremgangsmåte som angitt i hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t ved at det som adsorpsjonsmiddel anvendes en aromatisk makroretikulær harpiks.
4. Fremgangsmåte som angitt i hvilket som helst av kravene 1-3, k a r a k t e r i s e r t ved at det som adsorpsjonsmiddel anvendes en alifatisk makroretikulær harpiks.
5. Fremgangsmåte som angitt i hvilket som helst av kravene 1-4, k a r a k t e r i s e r t ved at det anvendes en makroretikulær harpiks hvor de små kuler har en størrelse på 16-400, fortrinnsvis 16-100, mesh US standard sikt.
6. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at det som regenereringsmiddel anvendes natriumhydroksyd.
7. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at det som regenereringsmiddel anvendes "hvit-lut" eller "svak vaskevæske".