

Vplyv výroby buničiny a papiera na životné prostredie

Pri výrobe vláknitých materiálov (buničiny) chemickým postupom - u nás sulfitovým alebo sulfátovým - vznikajú kvapalné, plynné i tuhé odpadové látky znečisťujúce životné prostredie. Napr. pri výrobe sulfitovej buničiny obsahujú odpadové vody asi 15 kg suspendovaných látok, spotrebuje sa 10 kg BSK₅ a do vzduchu uniká ca 30 kg SO₂ a 18 kg úletov na 1 t vyrobenej buničiny. Pri tom istom množstve sulfátovej buničiny odpadové vody obsahujú ca 10 kg suspendovaných látok, spotrebuje sa asi 28 kg BSK₅ a únik plynných sírnych emisií dosahuje 9 kg v podobe síry (18 kg SO₂) a 109 kg tuhých látok. Pri výrobe 1 t papiera uniká do vody 15-26 kg suspendovaných látok.

V súčasnosti sa v Slovenskej republike rozvláknuje mechanickým, polochemickým a chemickým postupom ca 2 mil. m³ dreva. Táto surovina sa potom používa na výrobu papiera, kartónov, lepeniek, éterov a esterov celulózy (*umeľých vláknien*). Pri týchto postupoch sa dostáva do odpadu 2-50 % pôvodného dreva a pri niektorých technológiách vznikajú aj plynné emisie z použitých chemikálií.

Tvorba emisií a odpadov

Pozrime sa na výrobu vláknitých materiálov (buničiny) a papiera z environmentálneho hľadiska. V našej republike sa buničina pripravuje sulfitovým alebo sulfátovým postupom.

Pri výrobe buničiny kyslým **sulfitovým postupom** sa ihličnaté štiepky (*zo smreka alebo jedle*) delignifikujú hydrosíričitanom vápenatým (Ca(HSO₃)₂) a kyselinou siričitou (H₂SO₃). Pri výrobe 1 t buničiny sa do odpadu dostane v rôznych stupňoch výroby približne 1 t dreva, pri viskózovej buničine spotrebujú výluhy 550 kg BSK₅ a pri papierenskej 250 kg BSK₅. Po účinnom praní buničiny sa zníži BSK₅ výluhov na ca 17 kg a BSK₅ kondenzátov na 28 kg, čo je asi 45 kg BSK₅ na t buničiny (Šuty, 1982). Hmotnosť suspendovaných látok v odpadových vodách je 15 kg (Hnetkovský a kol., 1983).

Pri použití varných roztokov na rozpustných zásadách (Mg²⁺, Na⁺, NH₄⁺), znižuje sa množstvo znečisťujúcich látok v odpadovej vode vplyvom regenerácie chemikálií a recirkuláciou upraveného kondenzátu (neutralizáciou najmä kyseliny octovej) z pôvodných 45 kg BSK₅ na 10 kg na tonu buničiny.

Pri príprave buničiny týmto postupom sa produkujú aj tuhé častice (popol) 18 kg.t⁻¹, oxid siričitý (pri varných roztokoch na rozpustných zásadách a v dôsledku intenzívnej regenerácie 28-30 kg na 1 t buničiny. Z niektorých regeneračných sústav môže unikáť aj sírovodík (0,16 kg). SO₂ uniká zo sírovej pece, varáka, absorpčnej veže, výluhov, odparky a kotolne zo spalovania výluhov.

Pri výrobe buničiny **sulfátovým postupom** používa sa na odstránenie lignínu z drevných štiepok lúh sodný (NaOH) a sírnik sodný, (Na₂S), pritom na 1 t vyrobenej buničiny až 1100 kg dreva prechádza do roztoku. Priemerné znečistenie vyjadrené v BSK₅ je 30-60 kg.t⁻¹ buničiny. Znečistenie nastáva v dôsledku úniku výluhov z triedičov vláknien a odchádzajúcich kondenzátov. Pri dodržiavaní technológie je to 28 kg BSK₅ a 10 kg suspendovaných látok pri spotrebe 40-50 m³ vody na tonu buničiny.

Pri kontinuálnej výrobe sa buničina perie priamo vo varáku pri vysokej teplote a ďalším praním na filtroch sa znižuje znečistenie odpadových vôd na 7-9 kg BSK₅.

Ďalšie zlepšenie možno dosiahnuť čiastočnou alebo úplnou recirkuláciou použitej vody (výluhov) v technológii: kondenzáty možno použiť na pranie vápeného kalu, buničiny alebo na impregnáciu štiepok, čím sa znižuje spotreba vody na 20 m³ na tonu buničiny.

Pri výrobe sulfátovej buničiny vznikajú plynné emisie, najmä sírovodík (sulfan H₂S), metylmerkaptán (CH₃SH), dimetylsulfid (CH₃SCH₃), dimetyldisulfid (CH₃SSCH₃), oxid siričitý (SO₂) a terpentín.

Sírovodík je súčasťou varného roztoku a vzniká hydrolyzou sulfidu sodného. Je to nepríjemne zapáchajúci plyn, reaguje ako slabá kyselina, hygienicky je závažný a prudko

jedovatý. Čuchom ho možno zistiť pri koncentrácii $0,5 \cdot 10^{-6}$ mg.dm⁻³. Pri zriedení 1:1000 spôsobuje pri vdýchnutí bezvedomie a smrť v dôsledku ochrnutia nervových centier.

Metylmercaptán je hlavnou príčinou sulfátového zápachu, pričom je (aspoň v takých hustotách, ako sa vyskytujú v praxi) zdravotne nezávadný. Čuchom ho možno zistiť už pri koncentrácii $2 \cdot 10^{-11}$ mg.dm⁻³. Pomerné zastúpenie plyných emisií uvádza tab. 1.

Tab. 1. Pomerné zastúpenie jednotlivých emisií

Závod	Únik síry [kg.t ⁻¹ buničiny]	Podiel [%]				
		SO ₂	H ₂ S	CH ₃ SH	CH ₃ SCH ₃	CH ₃ SSCH ₃
A	16	23,1	46,0	16,8	10,8	3,3
B	7	10,7	42,1	9,6	18,1	19,5

A - závod s vysokou sulfiditou varného roztoku
B - závod s nízkou sulfiditou varného roztoku

Približné priemerné hodnoty (vyjadrené v podobe síry) a miesto uvoľňovania plyných emisií a tuhých látok uvádza tab. 2, smrteľné dávky tab. 3.

Tab. 2. Zdroje úniku emisií síry a ich množstvá na 1 t vyrobenej buničiny

Miesto úniku	Zistené priemerné hodnoty		
	Plynný únik [kg.t ⁻¹]	Tuhý úlet [%]	Tuhý úlet [kg.t ⁻¹]
Diskontinuálny varák	1,15	12,7	-
Pranie	0,35	3,9	-
Odparka	0,15	1,7	-
Regeneračný kotol	6,60	73,3	85
Rozpúšťanie taveniny	0,05	0,6	2
Vápenná pec	0,10	1,1	22
Spracovanie tálového mydla	0,50	5,6	-
Ostatné zdroje	0,10	1,1	-
Celkom	9,00	100	109
Kontinuálny varák	0,75	-	-

Tab. 3. Smrteľné dávky sírnych emisií

Sírne exhaláty	Hustota [mg.dm ⁻³]	Objemová koncentrácia [%]
Sírovodík	1,4	0,1
Dimetyldisulfid	20,0	0,5
Metylmercaptán	20,0	1,0
Dimetylsulfid	40,0	5,4

Pri **bielení** buničiny chlórrom a jeho zlúčeninami sa odstraňuje zvyškový lignín, časť hemicelulózy, zároveň sa rozrušujú chromofóry a organokovové komplexy a deštruktívny podiel prechádza do odpadových vôd; znečistenie vyjadrené v BSK₅ je 60 kg.t⁻¹ buničiny. Pritom vznikajú aj sekundárne látky, do určitej miery zadržované vo vlastnej buničine, z ktorých časť prechádza do odpadových vôd. Tieto látky sú karcinogénne (vznikajú napr. aj pri spalovaní mestských odpadov), je to vlastne polychlór-dibenzodioxín a polychlór-dibenzofurán. Môžu sa hromadiť v tukovom tkanive, materskom mlieku a v krvi. Všeobecne deštruktívne podiely počas bielenia sa označujú **AOX** (*adsorbovateľné halogénované organické zlúčeniny*). V odpadových vodách po bielení buničiny z ihličnanov sa nachádza asi 6-8 kg AOX a buničiny z listnáčov 3-4 kg AOX na t bielennej buničiny.

Na výrobu **papiera** sa okrem buničiny používajú aj polobuničiny, drevoviny, handrovina, zberový papier, ako aj pomocné látky, ktoré dodávajú papieru požadované vlastnosti: *glejidlá, plnidlá, farbivá a i.* Suspenzia vlákien spolu s pomocnými látkami sa odvodňuje na papierenskom stroji za tvorby papierového listu. Pritom oteká veľké množstvo znečistenej vody. Časť z nej sa vracia, ďalšia časť oteká do odpadu. Odpadové vody sú znečistené najmä úlomkami vlákien a pomocnými látkami, nezachytenými v papierovom liste. V SR sa r. 1992 vyrobilo 425 000 t papiera (Szalai, 1993) a do odpadových vôd sa dostalo ca 10 400 t nerozpustných látok, čo predstavuje asi 26 kg.t⁻¹ papiera. Dokonalou filtráciou sa znižuje nerozpustný suspendovaný podiel na 15 kg.t⁻¹ papiera.

Obmedzenie a zneškodňovanie odpadov

Na zachytávanie tuhých častíc z plyných emisií slúži **pranie plynov**. Ako pracia kvapalina sa využíva voda, alkalický roztok, hydrosiričitan alebo uhličitan sodný a odpadová voda s určitým obsahom chlóru (na pranie zápachajúcich látok) - obr. 1.

Nedisociujúce sulfátové odpadové plyny (dimetyldisulfid a dimetylsulfid) sa nedajú úspešne likvidovať pracími metódami. Za účinný postup sa považuje konverzia plynov na oxid siričitý **spálením** a **praním** v alkalickom roztoku. Spalovanie (obr. 2) možno robiť v rotačnej vápenatej peci (*pri teplote 1150-1250 °C*), pričom sa čistenie odchádzajúcich plynov nemusí riešiť osobitne, pretože vzniknutý SO₂ reaguje s oxidom vápenatým.

Na odstránenie zápachajúcich látok z kondenzátu sú dva postupy:

- deštrukcia týchto látok oxidáciou (chlórrom),
- prebáňanie vodnou parou alebo vzduchom (*stripping*).

Sírne prchavé zlúčeniny z výluhu treba **absorbovať** v tavenine v priebehu spalovania sulfátových výluhov, alebo sa zahustený výluh oxiduje pred kontaktnou odpadkou kyslíkom alebo vzduchom.

Na **obmedzenie a vylúčenie tvorby karcinogénnych látok** počas bielenia buničiny existuje viacero postupov, ktoré obmedzujú až vylučujú chlór a jeho zlúčeniny. Pri výbere najvhodnejšieho prichádzajú do úvahy dva hlavné smery riešenia:

1. je založený na použití kyslíkového stupňa (s možnosťou rozšírenia o oxid dusičitý) a ozónového stupňa,
2. spočíva vo využití peroxidu vodíka v kyslom alebo alkalickom prostredí.

Odpadové vody z výroby vláknin a papiera môžeme čistiť štyrmi základnými spôsobmi:

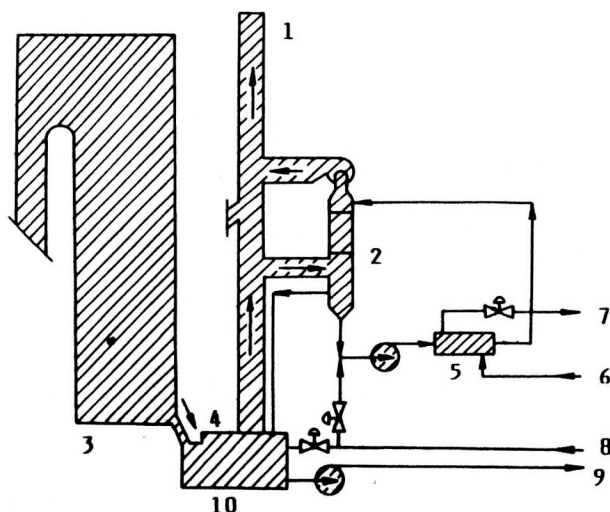
- mechanickým čistiacim procesom (*triedenie, filtrácia, sedimentácia, flotácia*),
- chemickým čistiacim procesom (*flokulácia solami viacmocných kovov, vápnom, aniónovými polyelektrolýtmi*),
- fyzikálno-chemickým čistiacim procesom (*absorpcia na aktívnom uhlí, tuhých polyméroch, chemisorpcia, reverzná osmóza*),
- biologickým čistiacim procesom (*anaeróbnym, aeróbnym postupom*).

Nevyhnutnou technologickou súčasťou čistenia je separácia vlákien v malých okruhoch papierenského stroja, kde sa má zachytávať maximálne množstvo vlákien, vracať ich späť do výroby a vodu na riedenie papieroviny čerpať pred nátokom na papierenský stroj.

Ročné náklady celulóзовého a papierenského priemyslu na realizáciu opatrení na ochranu životného prostredia sa predpokladajú v období 1992-1995 (podľa správy *CTS Consulting* a spoločnosti *Ekono*) **2,3-3,2 mld. USD**; 55 % z tejto sumy by sa malo investovať v Severnej Amerike, 27 % v Európe a 12 % v Ázii. Z tohto finančného objemu sa 52 % venuje na čistenie odpadových vôd, 30 % na zachytávanie emisií, 12,6 % na zneškodňovanie a odvoz tuhých odpadov a 5,4 % na ostatné opatrenia.

Literatúra

- Šutý, L., 1982: Výroba a vlastnosti buničín. Alfa, Bratislava, 470 pp.
 Hnetkovský, V. a kol., 1983: Papírenská příručka. SNTL, Praha, 860 pp.
 Szalai, P., 1993: Súčasná situácia na trhu grafických papierov a kartónov. Zborník. Environmentálne programy v chemickej technológii dreva, celulózy a papiera. Chemickotechnologická fakulta, 23. - 24. september 1993, p. 245 - 250.



1. Schéma čistenia emisií z rozpúšťania taveniny: 1 - emisie do kominá, 2 - práčka, 3 - regeneračný kotol, 4 - tavenina, 5 - kolorizátor, 6 - prevádzková voda, 7 - ohriata voda, 8 - slabý prací roztok, 9 - zelený lúh, 10 - rozpúšťacia nádrž

2. Schéma spaľovania odpadových plynov: 1 - zriedovací vzduch, 2 - neskondenzované plyny z terpentínového odplynu, 3 - tangenciálny vstup, 4 - neskondenzované plyny z varáka, 5 - kondenzát, 6 - ventilátor, 7 - protivýbušný ventil, 8 - palivo, 9 - ventilátor primárneho vzduchu, 10 - ventilátor, 11 - spaľovacia pec, 12 - regeneračná vápenná pec, 13 - plynojem, 14 - poistný otvor, 15 - SO_2 , H_2O , CO_2 , 16 - CO_2 , H_2O , 17 - CaSO_4

