

Univerza v Ljubljani  
Naravoslovnotehniška fakulteta  
Grafična tehnologija

Seminarska naloga pri predmetu Grafika in ekologija

## **ČIŠČENJE ODPADNE VODE IZ CELULOZNE IN PAPIRNE INDUSTRIJE**

Katarina Cimprič

Ljubljana, marec 2006

# KAZALO

1 UVOD .....	
2 TEHNOLOŠKE VODE IN ODPLAKE .....	3
3 UREDBA O EMISIJI SNOVI PRI ODVAJANJU ODPADNIH VOD IZ OBJEKTOV IN NAPRAV ZA PROIZVODNJO PAPIRJA, KARTONA IN LEPENKE (URADNI LIST RS, ŠT. 10/99).....	4
4 UREDBA O EMISIJI SNOVI PRI ODVAJANJU ODPADNIH VOD IZ OBJEKTOV IN NAPRAV ZA PROIZVODNJO CELULOZE (URADNI LIST RS, ŠT. 10/99).....	8
5 VZORČENJE .....	11
6 ANALIZA VZORCEV .....	11
7 METODE ČIŠČENJA ODPADNIH VOD IZ CELULOZNE IN PAPIRNE INDUSTRIJE	12
7.1 Biološko čiščenje.....	12
7.2 Fizikalno – kemijsko čiščenje .....	14
7.2.1 Princip in potek čiščenja s koagulanti in flokulanti .....	17
8 ZAKLJUČEK.....	17
9 LITERATURA.....	18

# 1 UVOD

Čista, sladka voda je bistvenega pomena za vsa živa bitja. Je nenadomestljiva naravna vrednota, življenjski prostor in vir. Na žalost pa nam vse prevečkrat služi kot enostaven način, kako se znebiti odpadkov. S tem smo prizadejali škodo rastlinam in živalim, ogrozili zdravje ljudi in onesnažili na tisoče litrov vode.

Na našem planetu je sladke vode le nekaj odstotkov, dostopne pa še precej manj. V zadnjih 100 letih se je poraba pitne vode povečala za šestkrat. Že danes je mnogo dežel na svetu, kjer je pomanjkanje vode, še posebej pitne, veliko. Naraščanje števila prebivalcev in grožnja klimatskih sprememb lahko ob dosedanjem načinu porabe vode pripelje do velike svetovne krize. Poleg tega je tudi vpliv emisij nevarnih snovi v vode in s tem poslabševanje njene kakovosti ter primernosti razpoložljivih vodnih virov za uporabo, vedno večji.

Moramo se zavedati, da je voda vir, ki je ogrožen in ga je potrebno zaščititi. Vendar tukaj ni pomembna samo kakovost vode, ki jo uporabljamo, ampak tudi količina, saj se vedno pogosteje pojavljajo težave s pomanjkanjem pitne vode.

V zadnjih 10 – 20 letih smo se začeli bolj zavedati pomembnosti problema onesnaževanja voda in začeli bolj spoštljivo ravnati z okoljem. Danes tako v večini krajev, industrijskih odplak in kanalizacije ne spuščajo neposredno v vodo, ampak jih prej prečistijo v čistilnih napravah.

## 2 TEHNOLOŠKE VODE IN ODPLAKE

Tehnološka odpadna voda oz. odplaka je voda, ki nastaja predvsem po uporabi v industriji, obrtni ali obrti podobni, gospodarski ali kmetijski dejavnosti in po nastanku ni podobna komunalni odpadni vodi. Za tehnološko odpadno vodo se šteje tudi zmes tehnološko odpadne vode s komunalno ali padavinsko odpadno vodo ali obema, če se pomešane po skupnem iztoku odvajajo v kanalizacijo ali neposredno v vode. Tehnološka odpadna voda so tudi hladilne vode in tekočine, ki se zbirajo in odteka iz naprav za predelavo, skladiščenje in odlaganje odpadkov.

Uporabljajo se za napajanje parnih kotlov, za hlajenje kondenzatorjev, reaktorjev, strojev z notranjim izgorevanjem, kot transportno in pralno sredstvo ter velikokrat kot medij oz. kot temeljna surovina.

Tehnološka odpadna voda običajno vsebuje snovi, ki se oksidirajo kot kemijska potreba po kisiku (KPK), fosfor, dušik, organske halogenske spojine, ki jih je mogoče določiti kot adsorbirani organski halogeni, živo srebro in njegove spojine, kadmij in njegove spojine, krom šestvalentni in njegove spojine, nikelj in njegove spojine, svinec in njegove spojine, baker in njegove spojine in ostale strupene snovi. Emisijo pri odvajanju tehnološke odpadne vode iz posameznega vira onesnaževanja v kanalizacijo ali neposredno v vode se izraža s parametri onesnaženosti odpadne vode, količino snovi v odpadni vodi, emisijskim faktorjem obremenjevanja z odvajanjem odpadne vode in učinkom čiščenja odpadne vode.

Celulozno-papirna industrija sodi med največje industrijske onesnaževalce okolja. Po podatkih agencije za okolje (ARSO) proizvajalci vlaknin, papirja ter njihovih izdelkov v zrak izločijo več kot polovico dušikovih oksidov in so po količini teh emisij na prvem mestu. Poleg tega pa je znana kot velik porabnik vode, ki se uporablja za pripravo vlakninske suspenzije, in za pripravo različnih papirniških pomožnih sredstev.

Skladno z 82. členom Zakona o varstvu okolja je potrebno za obratovanje naprave ali za vsako večjo spremembo v obratovanju pridobiti okoljevarstveno dovoljenje, če se v njej izvaja dejavnost, ki povzroča emisije v zrak, vode ali tla in so zanj predpisane mejne vrednosti emisij. Naprava je nepremična ali premična tehnološka enota, za katero je določeno, da lahko povzroča obremenitev okolja, ker v njej poteka eden ali več določenih tehnoloških procesov in na istem kraju drugi z njimi neposredno tehnološko povezani procesi, ki lahko povzročajo obremenitev okolja.

Okoljevarstveno dovoljenje je mogoče dobiti le, če podjetje izpolnjuje določene kriterije. Mejne vrednosti emisij, parametri specifičnih emisij na enoto proizvoda ali enakovredni tehnični ukrepi, morajo temeljiti na uporabi najboljših razpoložljivih tehnologij v proizvodnji, s čimer se dosegajo čim manjše spremembe okolja, čim manjše tveganje ter poraba prostora, naravnih virov in energije, tudi ob razumno višjih stroških. Da se lahko v celoti doseže standard kakovosti okolja se morajo upoštevati tudi različni vidiki okolja, kot so tehnične značilnosti posameznega obrata, njegova zemljepisna lega, lokalne razmere v okolju in obenem zagotoviti izmenjavo in dostop do informacij ter udeležba javnosti pri postopku izdaje enotnega okoljevarstvenega dovoljenja.<sup>2</sup>

### **3 UREDBA O EMISIJI SNOVI PRI ODVAJANJU ODPADNIH VOD IZ OBJEKTOV IN NAPRAV ZA PROIZVODNJO PAPIRJA, KARTONA IN LEPENKE (URADNI LIST RS, ŠT. 10/99)**

Uredba določa posebne zahteve v zvezi z emisijo snovi pri odvajanju tehnološke odpadne vode iz objektov in naprav za proizvodnjo papirja, kartona in lepenke in sicer:

- mejne vrednosti parametrov odpadne vode
- posebne ukrepe v zvezi z zmanjševanjem emisije snovi

Za odpadno vodo iz objektov in naprav za proizvodnjo papirja, kartona in lepenke se ne šteje:

- odpadna voda iz hladilnih sistemov znotraj vira onesnaževanja
- odpadna voda iz objektov in naprav za predelavo papirja, kartona in lepenke
- odpadna voda iz priprave vode znotraj vira onesnaževanja
- komunalna odpadna voda, ki nastaja v virih onesnaževanja

V Uredbi so določene mejne vrednosti parametrov odpadne vode za iztok neposredno v vode za nove ali rekonstruirane vire onesnaževanja v *Tabeli 1*.

Ravno tako so določene tudi mejne vrednosti parametrov odpadne vode za obstoječe vire onesnaževanja za iztok neposredno v vode v *Tabeli 2*.

Parametri odpadne vode	Izražen kot	Enota	A	B	C	D	E	F
<b>I. SPLOŠNI PARAMETRI</b>								
1. Temperatura		°C	30	30	30	30	30	30
2. pH		pH	6,5 – 9	6,5 – 9	6,5 – 9	6,5 – 9	6,5 – 9	6,5 – 9
3. Neraztopljene snovi		mg/l	50	50	50	50	50	50
<b>III. ANORGANSKI PARAMETRI</b>								
26. Amonijev dušik	N	mg/l	10	10	10	10	10	10
33. Celotni fosfor	P	mg/l	2	2	2	2	2	2
<b>IV. ORGANSKI PARAMETRI</b>								
38. Kemijska potreba po kisiku - KPK	O <sub>2</sub>	kg/t	2	3	7	3	3(a)	5(b)
39. Biokemijska potreba po kisiku - BPK <sub>5</sub> (c), (f)	O <sub>2</sub>	kg/t mg/l	0,75 25	1,0 25	2,4 25	1,0 25	1,0 25	1,2 25
43. Adsorbiljivi organski halogeni* - AOX (d)	Cl	kg/t	0,01	0,01	0,01	0,015	0,01 (e)	0,01 (e)

**Tabela 1:** Mejne vrednosti parametrov odpadne vode iz novih in rekonstruiranih virov onesnaževanja (papir, karton in lepenka)<sup>3</sup>

**Oznake v Tabeli 1 pomenijo:**

Vrste papirja, kartona in lepenke:

A – neklejen brezlesni papir

B – klejen brezlesni papir

C – specialni papir iz visoko mlete čiste celuloze ali specialni papir z več kot eno zamenjavo vrste papirja na dan v letnem povprečju

D – premazani brezlesni papir

E – lesovinski premazani in nepremazani papir (lesovina iz integrirane proizvodnje, delež odpadnega papirja manj kot 50 %)

F – papirji, ki se jih proizvaja pretežno iz odpadnega papirja

a) če je več kot 50 % vlaknine iz termomehanične lesovine ali če je bilo več kot 50 % lesovine beljeno s peroksidom, velja zahteva 5 kg/t,

b) če se pretežni del odpadnega papirja (več kot 50 %) beli s peroksidom ali če se poleg odpadnega papirja uporablja tudi vsaj 20 % termomehanične lesovine, velja zahteva 6 kg/t,

c) pri parametru BPK<sub>5</sub> je treba upoštevati obe mejni vrednosti za koncentracijo in emisijski faktor. Pri vzpostavitvi vodnih krogotokov s specifičnim nastajanjem odpadne vode, manjšim od

19 m<sup>3</sup>/t za vrsto A

38 m<sup>3</sup>/t za vrsto B

60 m<sup>3</sup>/t za vrsto C

25 m<sup>3</sup>/t za vrsto D

25 m<sup>3</sup>/t za vrsto E

10 m<sup>3</sup>/t za vrsto F; oziroma 30 m<sup>3</sup>/t za proizvodnjo papirja, ki ima integrirano predelavo starega papirja s postopkom razsivenja, (vedno glede na aritmetično sredino dnevnega nastajanja odpadne vode koledarskega meseca), je dopustna koncentracija iztoka, ki ustreza sledeči specifični količini,

- 0,38 kg/t za vrsto A  
 0,76 kg/t za vrsto B  
 1,2 kg/t za vrsto C  
 0,63 kg/t za vrsto D  
 0,63 kg/t za vrsto E  
 0,25 kg/t za vrsto F; oziroma 1,5 kg/t za proizvodnjo papirja, ki ima integrirano predelavo starega papirja s postopkom razsivenja, največ pa 50 mg/l,
- d) pri neizogibni uporabi mokromočnih sredstev, ki vsebujejo epiklorhidrinske smole, za proizvodnjo mokromočnih papirjev, je dopustna vrednost
- 0,15 kg/t za mokromočne papirje z najmanj 25 % relativne mokromočnosti
  - 0,09 kg/t za mokromočne papirje z manj kot 25 % relativne mokromočnosti,
- e) pri uporabi več kot 10 % odpadnega papirja velja zahteva 0,07 kg/t. To ne vpliva na opombo d,
- f) meritev parametra BPK5 je potrebno izvajati z inhibicijo nitrifikacije.

Parametri odpadne vode	Izražen kot	Enota	A	B	C	D	E	F
<b>I. SPLOŠNI PARAMETRI</b>								
1. Temperatura		°C	30	30	30	30	30	30
2. pH		pH	6,5 – 9	6,5 – 9	6,5 – 9	6,5 – 9	6,5 – 9	6,5 – 9
3. Neraztopljene snovi		mg/l	50	50	50	50	50	50
<b>III. ANORGANSKI PARAMETRI</b>								
26. Amonijev dušik	N	mg/l	10	10	10	10	10	10
33. Celotni fosfor	P	mg/l	2	2	2	2	2	2
<b>IV. ORGANSKI PARAMETRI</b>								
38. Kemijska potreba po kisiku - KPK	O <sub>2</sub>	kg/t	6	8	10	8	6	8
39. Biokemijska potreba po kisiku - BPK <sub>5</sub> (a)	O <sub>2</sub>	kg/t	3	4	6	4	4	5
43. Adsorbiljivi organski halogeni* - AOX	Cl	kg/t	0,03	0,03	0,03	0,03	0,07	0,07

**Tabela 2:** Mejne vrednosti parametrov odpadne vode iz obstoječih virov onesnaževanja (papir, karton in lepenka)<sup>3</sup>

**Oznake v Tabeli 2 pomenijo:**

Vrste papirja, kartona in lepenke:

- A - neklejeni brezlesni papirji
- B - klejeni brezlesni papirji
- C - specialni papirji iz visoko mlete čiste celuloze ali specialnih papirjev z več kot eno zamenjavo vrste papirja na dan v letnem povprečju,
- D - premazani brezlesni papirji,
- E - lesovinski papirji (lesovina iz integrirane proizvodnje, delež odpadnega papirja pod 50 %), premazani in nepremazani,
- F - papirji, ki se jih proizvaja pretežno iz odpadnega papirja.

(a) meritev parametra BPK5 je potrebno izvajati z inhibicijo nitrifikacije.

Mejne vrednosti parametrov odpadne vode, ki se v tabelah izražajo kot mejne vrednosti emisijskih faktorjev, se izračunajo iz mejne vrednosti emisijskega faktorja (za iztok v kanalizacijo, ki je zaključena s skupno čistilno napravo):

$$MVK_i = 1000 \times \frac{MVEF_i}{Q_{ti}}$$

kjer je:

$MVK_i$  - mejna vrednost koncentracije snovi, izračunana iz mejne vrednosti emisijskega faktorja (v mg/l)

$MVEF_i$  - mejna vrednost emisijskega faktorja iz *Tabele 1* oziroma *Tabele 2* (v kg/t)

$Q_{ti}$  - količina vode na tono zračno suhega papirja, ki je določena na podlagi proizvodne kapacitete vira onesnaževanja (v m<sup>3</sup>/t), za katero je izdano dovoljenje za poseg v prostor

Emisijski faktor je razmerje med dnevnim povprečjem količine parametra v odpadni vodi in maso dnevne proizvodnje zračno suhega papirja.

Uredba določa tudi, da če se odvaja odpadna voda iz vira onesnaževanja v kanalizacijo, se mora pred tem očistiti na skupni čistilni napravi. Mejne vrednosti parametrov iz *Tabele 1* so za iztok v kanalizacijo določene na podlagi učinka čiščenja skupne čistilne naprave in izračuna za mejne vrednosti odpadne vode za iztok skupne čistilne naprave.

Posebni ukrepi, ki jih upravljalec ali lastnik vira onesnaževanja izvaja zaradi čim manjšega onesnaževanja iz vira onesnaževanja, so:

- zadrževanje in recikliranje snovi znotraj proizvodnega procesa
- zmanjšanje količine odpadne vode z zapiranjem krogotokov
- uporaba vlaknin, polnil in pomožnih sredstev, ki ne preprečujejo čiščenja odpadne vode in recikliranja odpadnega papirja
- zmanjšanje uporabe belil, ki vsebujejo klor v napravah za razsivitev papirne mase
- fizikalno-kemijsko čiščenje in biološko čiščenje odpadne vode
- preprečevanje odvajanja tekočih odpadnih topil in čistil, ki vsebujejo nevarne snovi, kot so benzen, toluen, ksilen, halogenirani ogljikovodiki, v odpadno vodo.



## 4 UREDBA O EMISIJI SNOVI PRI ODVAJANJU ODPADNIH VOD IZ OBJEKTOV IN NAPRAV ZA PROIZVODNJO CELULOZE (URADNI LIST RS, ŠT. 10/99)

Uredba določa posebne zahteve v zvezi z emisijo snovi pri odvajanju tehnološke odpadne vode iz objektov in naprav za proizvodnjo celuloze in sicer:

- mejne vrednosti parametrov odpadne vode
- posebne ukrepe v zvezi z zmanjševanjem emisije snovi

Za odpadno vodo iz objektov in naprav za proizvodnjo celuloze se ne šteje:

- odpadna voda iz hladilnih sistemov (znotraj vira onesnaževanja)
- odpadna voda iz priprave vode (znotraj vira onesnaževanja)
- komunalna odpadna voda (ki nastaja v virih onesnaževanja)

V Uredbi so določene mejne vrednosti parametrov odpadne vode za iztok neposredno v vode za nove ali rekonstruirane vire onesnaževanja v *Tabeli 3*.

Ravno tako so določene tudi mejne vrednosti parametrov odpadne vode za iztok neposredno v vode za obstoječe vire onesnaževanja v *Tabeli 4*.

Parametri odpadne vode	Izražen kot	Enota	A	B	C
<b>I. SPLOŠNI PARAMETRI</b>					
1. Temperatura		°C	30	30	30
2. pH		pH	6,5 – 9	6,5 – 9	6,5 – 9
3. Neraztopljene snovi		kg/t	5	5	5
<b>III. BIOLOŠKI PARAMETRI</b>					
6. Strupenost za vodne bolhe	Sd		3	3	3
<b>IV. ORGANSKI PARAMETRI</b>					
37. Celotni organski ogljik - TOC	C	kg/t	13	15	18
38. Kemijska potreba po kisiku - KPK	O <sub>2</sub>	kg/t	30	40	50
39. Biokemijska potreba po kisiku - BPK <sub>5</sub> (a), (b)	O <sub>2</sub>	kg/t	3	3	3
		mg/l	30	30	30
43. Adsorbiljivi organski halogeni* - AOX	Cl	kg/t	1,5	0,5	0,75

*Tabela 3: Mejne vrednosti parametrov odpadne vode iz novih ali rekonstruiranih virov onesnaževanja (celuloza)<sup>4</sup>*

**Oznake v Tabeli 3 pomenijo:**

Vrste proizvodnje za pridobivanje celuloze:

- A – sulfatni postopek,  
 B – sulfitni postopek,  
 C – magnefitni postopek.

- a) pri parametru BPK5 je treba upoštevati obe mejni vrednosti za koncentracijo in emisijski faktor. Pri specifičnem nastajanju odpadne vode v obsegu, manjšem od 100 m<sup>3</sup> na tono zračno suhe celuloze (ki se nanaša na aritmetično sredino dnevnega nastajanja odpadne vode v koledarskem mesecu) je dopustna koncentracija izpusta, ki ustreza emisijskemu faktorju 3 kg na tono, največ pa 45 mg/l,
- b) meritev parametra BPK5 je potrebno izvajati z inhibicijo nitrifikacije.

Parametri odpadne vode	Izražen kot	Enota	Za vse postopke proizvodnje celuloze
<b>I. SPLOŠNI PARAMETRI</b>			
1. Temperatura		°C	30
2. pH		pH	6,5 – 9
3. Neraztopljene snovi		kg/t	7,5
<b>III. BIOLOŠKI PARAMETRI</b>			
6. Strupenost za vodne bolhe	Sd		-
<b>IV. ORGANSKI PARAMETRI</b>			
37. Celotni organski ogljik - TOC	C	kg/t	-
38. Kemijska potreba po kisiku - KPK	O <sub>2</sub>	kg/t	220
39. Biokemijska potreba po kisiku - BPK <sub>5</sub>	O <sub>2</sub>	kg/t	30
43. Adsorbiljivi organski halogeni - AOX*	Cl	kg/t	8

**Tabela 4:** Mejne vrednosti parametrov odpadne vode iz obstoječih virov onesnaževanja (celuloza)<sup>4</sup>

**Oznake v Tabeli 4 pomenijo:**

- a) meritev parametra BPK5 je potrebno izvajati z inhibicijo nitrifikacije.

Mejne vrednosti parametrov odpadne vode, ki se v tabelah izražajo kot mejne vrednosti emisijskih faktorjev, se izračunajo iz mejne vrednosti emisijskega faktorja (za iztok v kanalizacijo, ki je zaključena s čistilno napravo):

$$MVK_i = 1000 \times \frac{MVEF_i}{Q_{ii}}$$

kjer je:

MVK<sub>i</sub> - mejna vrednost koncentracije snovi, izračunana iz mejne vrednosti emisijskega faktorja (v mg/l)

MVEF<sub>i</sub> - mejna vrednost emisijskega faktorja iz Tabele 3 oziroma Tabele 4 (v kg/t)

Q<sub>ii</sub> - količina vode na tono zračno suhe celuloze, ki je določena na podlagi proizvodne kapacitete vira onesnaževanja (v m<sup>3</sup>/t), za katero je izdano dovoljenje za poseg v prostor

Emisijski faktor je razmerje med dnevnim povprečjem količine parametra v odpadni vodi in maso dnevne proizvodnje zračno suhega papirja.

Uredba določa tudi, če se odvaja odpadna voda iz vira onesnaževanja v kanalizacijo, se mora pred tem očistiti na skupni čistilni napravi. Mejne vrednosti iz *Tabele 3* so za iztok v kanalizacijo določene na podlagi učinka čiščenja skupne čistilne naprave in izračuna za mejne vrednosti odpadne vode za iztok skupne čistilne naprave.

Posebni ukrepi, ki jih mora upravljalec ali lastnik vira onesnaževanja izvajati zaradi čim manjšega onesnaževanja iz vira onesnaževanja, so:

- uporaba razklopa s kuhanjem glede na vrsto celuloze, ki se proizvaja
- zajemanje nastale raztopine po procesu delignifikacije lesa z najmanj 98 % stopnjo zajetja organskih snovi v proces regeneracije
- obdelava zajete in nastale raztopine po procesu delignifikacije lesa v napravi za toplotno obdelavo odpadne vode z uparevanjem ali sežigom organskih snovi
- fizikalno – kemijsko čiščenje ali biološko čiščenje kondenzatov, ki nastajajo pri uparjanju
- preprečevanje odvajanja neraztopljenih snovi
- biološko čiščenje odpadne vode z uporabo anaerobnih ali aerobnih postopkov čiščenja odpadne vode
- zamenjava elementarnega klora pri beljenju celuloze s kisikom, ozonom, peroksidom ali klorovim dioksidom
- zamenjava hipoklorita pri beljenju celuloze zlasti s peroksidom ali ozonom
- sprememba postopkov beljenja, predvsem predbeljenja
- toplotna obdelava z uparevanjem, sežiganjem ali druga obdelava visokoobremenjene odpadne vode iz belilnice
- obdelava odpadne vode v notranjih krogotokih z obarjanjem in kosmičenjem s kalcijevimi, železovimi ali aluminijevimi solmi ali z organskimi polielektroliti in
- posnemanje plavajočih organskih snovi, zlasti tistih z vsebnostjo kloriranih ogljikovodikov.

## 5 VZORČENJE

Pred čiščenjem je nujno potrebno poznavanje odpadnih vod. Potrebno se je seznaniti s tehnologijo pri kateri odpadne vode nastajajo, potrebno si je ogledati mesto kjer odpadna voda odteka iz obrata ali tovarne ter ob merjenju pretoka pravilno zajeti vzorec odpadne vode. Ker je nihanje pretokov in koncentracije onesnaženja v odpadnih vodah izredno veliko (šaržni izpusti, večizmenska proizvodnja, sezonska proizvodnja,...) je nemogoče ovrednotiti onesnaženja na osnovi trenutnih vzorcev. Za pravilno projektiranje in dimenzioniranje čistilne naprave so potrebni reprezentativni vzorci. Reprezentativni vzorec odpadne vode je zmes več trenutnih vzorcev, odvzetih na časovno ali pretočno sorazmeren način na istem merilnem mestu v obdobju, ki ni krajše od 2 in ne daljše od 24 ur.<sup>1</sup>

## 6 ANALIZA VZORCEV

Opadne vode se analizira na terenu in v laboratoriju. Na terenu, kjer se vzorči odpadno vodo, se kontinuirano meri pretok, temperaturo, pH in raztopljene pline ( $O_2$ ,  $H_2S$ ,...). V povprečnih vzorcih v laboratoriju pa se onesnaženje ovrednoti s **specifičnimi** in **nespecifičnimi** (sumarnimi) parametri. **Specifične parametre** se uporablja predvsem takrat, ko zaradi značaja tehnoloških postopkov pričakujemo, da bodo vsebovale definirane kemijske spojine, npr. fenol, formaldehid, organska topila, tenzide, cianide, težke kovine, pesticide,... V kolikor se le te nahajajo v previsokih koncentracijah onemogočajo delovanje čistilnih naprav. V takšnem primeru jih je potrebno odstraniti. Večinoma pa se za vrednotenje onesnaženja uporablja nespecifične oz. sumarne parametre. Določanje vsebnosti nespecifičnih ali sumarnih parametrov ne zahteva poznavanja kemijske sestave posameznih odpadnih vod. **Sumarni parametri**, ki nam povedo koliko organskih snovi vsebuje odpadna voda, so biokemijska potreba po kisiku (BPK), kemijska potreba po kisiku (KPK), celotni organski ogljik (TOC – angl. Total Organic Carbon) in raztopljeni organski kisik (DOC – angl. Dissolved Organic Carbon). Adsorbljivi organski halogeni (AOX – angl. Adsorbable Organic Halogens) in celotni organski halogeni (TOX – angl. Total Organic Halogens) so merilo za vsebnost organskih halogenov prisotnih v vzorcu. Vsebnost neraztopljenih snovi (usedljivih in suspendiranih) je kriterij na osnovi katerega sklepamo o potrebnosti mehanskega čiščenja. Na

osnovi vsebnosti dušikovih in fosforjevih spojin je mogoče sklepati ali je potrebno pri biološkem čiščenju dodajati hraniva ali ne. Če je teh spojin v odplakah, ki odtekajo v vodotoke veliko, je potrebno predvideti njihovo odstranjevanje. Razgradljivost nam pove ali je mogoče odpadno vodo biološko očistiti. Prve informacije o razgradljivosti odpadne vode nam daje razmerje  $BPK_5/KPK$ . Vrednost razmerja  $BPK_5/KPK$  je za biološko razgradljive vzorce višja kot 0,5. Strupenostni testi nam povedo ali se lahko odpadno vodo čisti neposredno v biološki čistilni napravi ali je potrebno uvesti predhodno razstrupljanje ali v nekaterih primerih adaptacijo aktivnega blata. Na osnovi pH vrednosti se odloča o morebitni potrebnosti nevtralizacijskega postopka. V kolikor imamo opravka z obarvanimi vzorci se je potrebno lotiti tudi določanja spektralnega absorpcijskega koeficienta, ki je merilo za obarvanost.

Na osnovi rezultatov meritev, testov in analiz se lahko odločimo o nadaljnjem postopanju z odpadno vodo oz. o primernem čistilnem postopku. Omenjene analize metode pa so uporabne tudi za spremljanje čistilnih postopkov oz. za ugotavljanje njihove učinkovitosti.

## **7 METODE ČIŠČENJA ODPADNIH VOD IZ CELULOZNE IN PAPIRNE INDUSTRIJE**

### ***7.1 Biološko čiščenje***

Biološki način čiščenja odpadnih vod temelji na dejavnosti mikroorganizmov, ki razgrajujejo razgradljive organske snovi v raztopljenem in koloidnem stanju. Proces je identičen procesu samočiščenja, ki dejansko poteka tudi v naravi. Mikroorganizmi, ki so v površinskih vodah, so prisotni tudi v bioloških čistilnih napravah, le da je njihova koncentracija mnogo večja. Običajno se biološko obdelavo vode uporablja za odstranitev organskih snovi z nižjo molsko maso. Ločimo dva načina biološke razgradnje:

- aerobni
- anaerobni

V aerobnem načinu mikroorganizmi za svojo aktivnost potrebujejo kisik. Organski ogljik predelajo v  $CO_2$  in celično maso. Pri anaerobnem načinu, ki poteka v odsotnosti kisika, pa mikroorganizmi predelajo organski ogljik v metan,  $CO_2$  ter novo celično maso. Ponavadi se anaerobno čiščenje uporablja kot predčiščenje aerobnega čiščenja. Prednost takšnega predčiščenja je pridobitev plinov (metan), ki se jih lahko uporabi kot gorivo, in zmanjšanje

BPK, s čimer se zmanjša tudi potreba po kisiku v aerobnem reaktorju. Kombinacija obeh čiščenj se uporablja v papirnicah, kjer se procesno vodo vrača v proces. Da bi se izognili anaerobnim pogojem v povratni procesni vodi, anaerobnemu predčiščenju sledi aeracijski bazen in usedalnik. Nadalje se povratno procesno vodo očisti mikroorganizmov s peščenim filtrom ali pa z membranskimi procesi.

Postopek z aktivnim blatom je eden izmed najpogostejše uporabljenih postopkov za čiščenje več vrst industrijskih odpadnih vod. Shema biološkega čiščenja z aktivnim blatom je prikazana na *Sliki 1*.



*Slika 1: Shema biološkega čiščenja z aktivnim blatom*

Pri postopku z aktivnim blatom se vzdržuje veliko koncentracijo mikroorganizmov v suspenziji v prezračevalnem sistemu, odpadna voda pa se skozi sistem pretaka. Za biokemijsko razgradnjo odpadne vode in ohranjanje življenja aktivnega blata se dovaja v sistem zrak ali kisik. Sintetizirane celice (aktivno blato) se odstranjuje s sedimentacijo v t.i. naknadnem (sekundarnem) usedalniku. Del blata se vodi iz sistema čiščenja in se ga naknadno obdela, preostalo blato pa se vrne v prezračevalnik in tako vzdržuje zadostno koncentracijo mikroorganizmov. Za pravilno delovanje biološke čistilne naprave je pomembno, da odpadna voda poleg razgradljivih organskih snovi (substrata) vsebuje tudi dovolj anorganskih hranil (dušikove in fosforjeve spojine, mikroelemente), ki so hrana mikroorganizmom. Za optimalno delovanje čistilne naprave mora biti razmerje BPK<sub>5</sub>:N:P približno 100:5:1. Točno razmerje se ugotavlja z laboratorijskimi poskusi. Količina dovedenega zraka mora biti dovolj velika, da je v prezračevalniku koncentracija raztopljenega kisika 2 mg/l.

Pogoji za normalno delovanje čistilne naprave z aktivnim blatom:

- aktivno blato mora biti ves čas v suspenziji, da dosežemo največji kontakt med mikroorganizmi, organskimi snovmi in kisikom

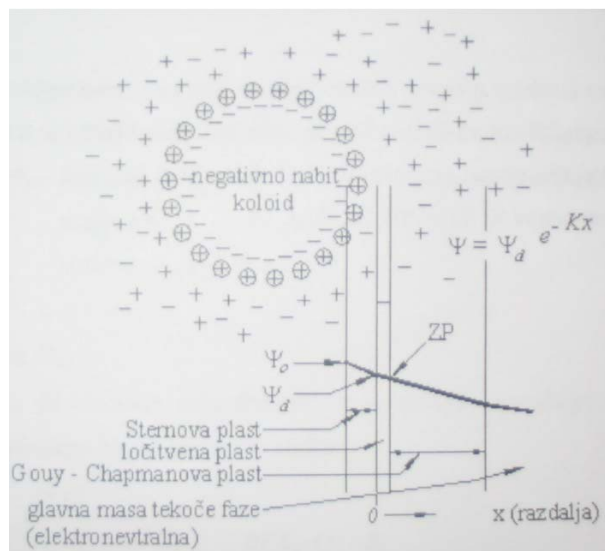
- zagotovljena mora biti zadovoljiva koncentracija raztopljenega kisika
- odpadna voda mora ostati vsaj določen čas v čistilni napravi (minimalni zadrževalni čas)
- iz odpadne vode morajo biti pred dotokom v prezračevalnik odstranjene strupene snovi

Parametri s pomočjo katerih ocenjujemo učinkovitost delovanja biološke čistilne naprave so poleg sumarnih parametrov navedenih v 4 točki še:

- koncentracija aktivnega blata  $X$  (g/l)
- usedljivost aktivnega blata  $VU$  (ml/l)
- volumski indeks blata  $VIB$  (ml/g)
- volumska obremenitev čistilne naprave  $B_v$  ( $\text{g O}_2/\text{l}_{\text{blata}}\text{dan}$ )
- obremenitev blata v prezračevalniku  $B_b$  ( $\text{g O}_2/\text{g}_{\text{blata}}\text{dan}$ )
- zadrževalni čas  $t_z$  (h)
- aktivnost blata (TTC test) ( $\mu\text{g}_{\text{formazina}}/\text{mg}_{\text{blata}}$ )

## ***7.2 Fizikalno – kemijsko čiščenje***

Odpadne vode so velikokrat suspenzije, katerih delci imajo povprečni premer od 5 do 200 nm. Za takšne suspenzije je značilno visoko razmerje med površino in maso, ki onemogoča proces sedimentacije. V vodi suspendirani delci so ponavadi negativno nabiti zaradi vezanih  $\text{OH}^-$  ionov. Zato se med seboj odbijajo, kar prav tako preprečuje njihovo agregacijo in usedanje. *Slika 2* prikazuje značilno porazdelitev ionskega naboja okoli koloidnega delca.



Slika 2: Porazdelitev ionskega naboja okoli koloidnega delca

Proces sedimentacije oz. odstranjevanje koloidnih delcev lahko dosežemo samo z zadostno destabilizacijo sicer stabilnega disperznega sistema in ustrezno aglomeracijo. Destabilizacijo dosežemo na dva načina, in sicer s koagulacijo in/ali flokulacijo. S koagulacijo znižamo elektrostatični naboj na površini dispergiranih koloidnih delcev z dodajanjem ionov z nasprotnim nabojem. Ta proces lahko poteka po več mehanizmi, npr.:

- po mehanizmu elektrostatične koagulacije
- pri reakciji s funkcionalnimi skupinami koloidov
- z adsorpcijo/agregacijo
- "sweep" koagulacijo

**Elektrostatična koagulacija** temelji na zeta potencialu oz. razliku v potencialu na ločitveni ravni, ki ločuje Sternovo plast od difuzne Gouy-Chapmanove plasti (Slika 2). Zeta potencial je odvisen predvsem od ionske moči raztopine. Število ionov, ki so potrebni za elektrostatično koagulacijo, lahko določimo s Schulze-Hardyjevim pravilom:

$$n_i \cong \left( \frac{1}{q_i} \right)^6$$

pri čemer je  $q_i$  naboj ionov.

**Zeta potencial:** električni potencial na imaginarni površini, ki ločuje trdno vezano tekočino (elastično obnašanje) od ostale tekočine (viskozno obnašanje). Ko je zeta potencial večji od 50 mV so disperzije zelo stabilne, če je manjši pride do koagulacije.



Pri **reakciji koloidnih delcev s koagulant** se tvorijo netopni ali slabo topni produkti. Takšen mehanizem je značilen za odstranjevanje barvil. Uvajanje nasprotno nabitih delcev vodi do nevtralizacije naboja koloida in posledično do znižanja zeta potenciala (npr. do vrednosti nič). Pod temi pogoji lahko koloidni delci koagulirajo. Reakcija je odvisna od pH.

V primeru **adsorpcijsko agregacijske kagulacije** se koagulant (pozitivno nabiti delci) adsorbirajo na površino negativno nabitih koloidov. Posledica je nevtralizacija naboja, ki omogoči koagulacijo in sedimentacijo oz. usedanje. Praktične izkušnje kažejo, da je mogoče dobiti dobre rezultate tudi v primeru, ko zeta potencial še ne doseže vrednosti nič. To ugotovitev je mogoče razložiti z mostnim modelom avtorjev Stumma in O'Melia. Polimerna molekula se na več mestih adsorbira na koloid. Ostali del molekule ostane v raztopini. Za adsorpcijo so odgovorne predvsem polarne skupine koloida in koagulant (npr. hidroksilne in karboksilne skupine).

Optimalno destabilizacijo s pomočjo adsorpcije dosežemo, ko dostopna adsorpcijska mesta na koloidu niso polno zasedena. Preostala mesta so namreč na voljo za mostno koagulacijo.

Adsorpcija je obratno sorazmerna temperaturi. Več polimerov se adsorbira pri nižji temperaturi.

**"Sweep" koagulacija** je mehanizem soobarjanja med usedanjem flokulanta. Značilen je za uporabo kovinskih soli, ki v vodi reagirajo z alkalijami in pri tem tvorijo slabo topne kovinske hidrokside. Najboljše rezultate procesa koagulacije/flokulacije dobimo v primeru najnižje topnosti kovinskih hidroksidov (npr.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ali  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ). Le ti omrežijo koloidne delce v vodi in absorbirajo še ostale snovi, vključno z raztopljenimi organskimi snovmi. "Sweep" koagulacija je prav tako osnovni mehanizem značilen za koagulacijo s Ca/Mg solmi, ki tvorijo netopni oborini  $\text{CaCO}_3$  in  $\text{MgO}$ .

Pri flokulaciji pa je destabilizacija posledica povezovanja delcev preko mostov, ki jih sestavljajo linearne verige molekul. Učinkovitost procesa je odvisna od pH, temperature in predvsem od izbire ustreznega flokulanta. Običajno se uporabljajo sintetični organski polimeri, ki omogočajo združevanje najmanjših delcev, ne da bi bistveno zmanjšali njihov zeta potencial.

Glede na polarne skupine ločimo naslednje flokulante:

- neionogene polimere, ki vsebujejo neionogene skupine (-OH), npr. polivinil alkohol, poliakrilonitril, polietilenoksid, Na-karboksimetilceluloza
- anionske polimere, ki vsebujejo anionske skupine (-COOH, -SO<sub>3</sub>H, -OSO<sub>3</sub>H), npr. natrijev poliakrilat, polietilenoksid, Na-karboksimetilceluloza,...
- kationske polimere, ki vsebujejo kationske skupine (-NH<sub>2</sub>=N), npr. polietilenimin, vinilpiridinski kopolimeri,...
- amfoterne polimere, ki hkrati vsebujejo anionske in kationske skupine, npr. poliakrilamid, proteine,...

Po destabilizaciji je potrebno zagotoviti premikanje delcev z namenom, da bi zagotovili veliko srečanj med posameznimi delci oz. trkov med njimi. Le tako lahko pride do združevanja delcev v skupke takšnih dimenzij, da jih je mogoče izločiti iz vode.

### **7.2.1 Princip in potek čiščenja s koagulantami in flokulanti**

Učinkovitost fizikalno – kemijske koagulacije oz. flokulacije se laboratorijsko oceni s t.i. jar testom. S pomočjo jar testa se določa vrsto in množino dodanih koagulantov in flokulantov, pogoje dodajanja flokulantov, trajanje mešanja, sedimentacijske lastnosti nastalih kosmov in odvisnost dodatkov ter čiščenja odpadne vode od pH vrednosti in temperature. Spremlja se tudi nastajanje skupkov (hitrost tvorbe kosmov, velikost kosmov, sposobnost filtriranja, zgoščevanje sedimentov) in kvaliteto očiščene vode.

Učinek čiščenja s koagulacijo oz. flokulacijo se najpogosteje zasleduje z meritvami motnosti, zeta potenciala, specifične prevodnosti, pH vrednosti, TOC, KPK in BPK<sub>5</sub>. Na osnovi meritev se izračuna % čiščenja pri določenih dodatkih koagulantov in flokulantov.

## **8 ZAKLJUČEK**

Celuložno-papirna industrija je največji industrijski porabnik vode, ki večji del le-te vrača v okolje onesnaženo in močno obremenjuje okolje. Da bi zmanjšali porabo vode in preprečili onesnaževanje le-te, so potrebne tehnološke izboljšave proizvodnje ter učinkovitejše čiščenje procesne in odpadne vode. Zagotoviti je potrebno tudi gospodarno ravnanje z odpadnim papirjem in embalažo, da bi zmanjšali uvoz, stroške in ne nazadnje onesnaževanje okolja.

## 9 LITERATURA

- 1 J. K. Donlagić, Tehnološke vode in odplake, Maribor 2001
- 2 [http://www.arso.gov.si/podrocja/industrijsko\\_onesnazevanje/](http://www.arso.gov.si/podrocja/industrijsko_onesnazevanje/)
- 3 Uredba o emisiji snovi pri odvajanju odpadnih vod iz objektov in naprav za proizvodnjo papirja, kartona in lepenke (Uradni list RS, št. 10/99)
- 4 Uredba o emisiji snovi pri odvajanju odpadnih vod iz objektov in naprav za proizvodnjo celuloze (Uradni list RS, št. 10/99)