

MIODRAG STANISAVLJEVIĆ¹, IVAN KRSTIĆ²,
LJILJANA TAKIĆ³, VESNA LAZAREVIĆ⁴

Originalni naučni rad
UDC :628.316.24 :678

Projektna rešenja za prečišćavanja otpadnih voda u proizvodnji celuloze i papira

Fabrika celuloze i papira "FOPA" iz Vladičinog Hana spada u najveće zagađivače površinskih voda u Srbiji, čiji uticaj se preko reke Južne Morave negativno odražava na reku Dunav. U otpadnim vodama su utvrđene značajne koncentracije lako taloživih (sedimentnih) i suspendovanih materija, kao i veliko organsko zagađenje (HPK iz KMnO_4 i $_{20^\circ\text{C}}\text{BPK}_5$), zatim velike koncentracije sulfita, fenola i tanina. Kvalitativno - kvantitativne karakteristike otpadnih voda, kao i proračunati potrebni stepeni prečišćavanja po relevantnim polutantima, od 97,8% za $_{20^\circ\text{C}}\text{BPK}_5$ do 99,98% za fenole, ukazuju nam na pogrešnu lokaciju fabrike, zbog male prijemne moći Južne Morave na ovom profilu. U tom smislu, u radu će biti prikazana projektna rešenja postrojenja za konvencionalno prečišćavanje zbirnih otpadnih voda, sa ozonizacijom kao završnim procesom i nekonvencionalno prečišćavanje, primenom membranskih separacionih procesa.

Ključne riječi: proizvodnja celuloze i papira, otpadne vode, prečišćavanje.

UVOD

Tehnološki proces proizvodnje celuloze i papira zahteva upotrebu velike količine ulazne vode. To ima za posledicu nastanak otpadnih voda, koje se javljaju u vidu crnih ("crni lug") i belih otpadnih voda. "Crni lug" sadrži veliku koncentraciju organskih materija ($\text{HPK}=8000 \text{ mgO}_2/\text{l}$ i $_{20^\circ\text{C}}\text{BPK}_5=2000 \text{ mg O}_2/\text{l}$), fenola, tanina, lignina itd. Bele vode se javljaju kao posledica obrade starog papira sa ciljem dobijanja papirne mase. Karakteristike belih otpadnih voda je veliki sadržaj vlaknastih materija, a ujedno mala koncentracija rastvorenih organskih materija.

S obzirom na potrošnju velike količine tehnološke vode, potrebno je izvršiti njenu recirkulaciju, što omogućuje tehnologija sa ozonizacijom u terciarnom tretmanu. U cilju ostvarivanja efikasnih, ekoloških i ekonomski opravdanih tehnologija, za prečišćavanje otpadnih voda treba primeniti membranske separacione procese (ultrafiltracija i reverzna osmoza). Primenom ovih procesa, osim recirkulacije vode, vrši se i rekuperacija sirovina.

EKSPERIMENTALNI DIO

Višegodišnje fizičko-hemijske analize karakteristika zbirnih otpadnih voda Fabrike omotnog papira i ambalaže "FOPA" iz Vladičinog Hana ukazuju na velike koncentracije polutanata. Rezultati fizičko-hemijskih analiza koji su dobijeni eksperimentalno obrađeni su srednje-kvadratnom aproksimacijom, tabela 1.

Adrese autora:¹Visoka tehnička škola strukovnih studija Požarevac, ²Fakultet zaštite na radu, Niš, ³Tehnološki fakultet, Leskovac, ⁴Zavod za preventivnu medicinsku zaštitu, Niš

Rad primljen: 20. 07. 2011.

Iz tabele 1 uočavamo značajne koncentracije lako taloživih (sedimentnih) i suspendovanih materija, kao i veliko organsko zagađenje (HPK iz KMnO_4 i $_{20^\circ\text{C}}\text{BPK}_5$), zatim velike koncentracije sulfita, fenola i tanina - lignina.

S obzirom na veliki maseni protok ($G_{\text{stv.}}$, tabela 2) relevantnih polutanata u otpadnim vodama DD FOPA, a u odnosu na prijemnu moć Južne Morave ($_{\text{min}}Q_{95\%}=1,45 \text{ m}^3/\text{s}$) i $\text{FMDK}=0,35$ na profilu Vladičinog Hana, utvrđen je proračunom potreban stepen prečišćavanja po metodologiji Katastra zagađivača.

Iz tabele 2. uočavamo veoma visoke potrebne stepene prečišćavanja i to od 97,8% za $_{20^\circ\text{C}}\text{BPK}_5$ do 99,98% za fenole. Upravo nam ovo ukazuje na pogrešnu lokaciju velikog zagađivača, zbog male prijemne moći Južne Morave na ovom profilu.

U odnosu na kvalitativno-kvantitativne karakteristike otpadnih voda, kao i potrebne stepene prečišćavanja po relevantnim polutantima, prvi pristup je primena postrojenja za prečišćavanje zbirnih otpadnih voda sa ozonizacijom kao završnim procesom, slika 1.

Zbog velike efikasnosti koju treba da ostvari postrojenje, tehnološka shema treba da sadrži: prethodno, stimulirano primarno, sekundarno i terciarno prečišćavanje.

Prethodno prečišćavanje se sastoji od mehaničkog uklanjanja grubo dispergovanih čestica finim rešetkama (sitima), što omogućava dalje nesmetan rad postrojenja. Da ne bi bio oštećen, merač protoka je na liniji vode posle grubog mehaničkog prečišćavanja.

Tabela 1 - Fizičko - hemijske karakteristike zbirnih otpadnih voda DD "FOPA" iz Vladičinog Hana

Pokazatelji	Jed. mere	Minimalne vrednosti	Maksimalne vrednosti	Srednje vrednosti
Temperatura vode		10	20	10-20
Boja vode (izgled)		Svetlo braon	Mrka	Svetlo braon-mrka
Plivajuće materije		Ima	Ima	Ima
pH vrednost		7	9,5	7-9,5
Sedimentne mat. za 2h	ml/l	30	60	45
Suspend.mat. na 105°C	mg/l	502	1341	921,5
HPK iz KMnO ₄	mgO ₂ /l	7286	11318	9302
BPK ₅	mgO ₂ /l	920	1919	1419
HPK (iz K ₂ Cr ₂ O ₇)	mgO ₂ /l	3748	4332	4040
Hloridi	mg/l	45	70	57,5
Sulfati	mg/l	460	1018	739
Sulfiti	mg/l	137	204	170,5
Fenoli	mg/l	13,84	54,5	37,17
Tanini (lignini)	mg/l	140	1472	806

Tabela 2 - Potreban stepen prečišćavanja otpadnih voda po relevantnim polutantima iz DD FOPA Vladičin Han ($_{min}Q_{95\%} = 1,45 \text{ m}^3/\text{s}$ i $FMDK = 0,35$)

Parametar	C _{sr} (mg/l)	G _{stv} (kg/h) za Q _{otp.v.} =234 m ³ /h	G _{dozv} (kg/h)	PSP (%)	C _{oček.} (mg/l)	MDK	Rang
²⁰ C BPK ₅	1419	332,046	7,308	97,8	63,61	4	I
HPK iz KMnO ₄	9302	2176,668	21,924	98,99	416,98	12	I
Sulfiti	170,5	39,897	0,0913	99,77	7,64	0,05	I
Tanini	806	188,604	0,9135	99,52	36,13	0,50	I
Fenoli	34,17	7,995	0,00182	99,98	1,53	0,001	I

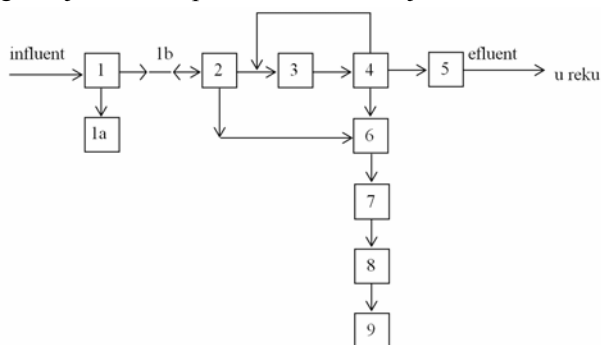
Stimulisano primarno prečišćavanje se izvodi u primarnom taložniku, pri čemu se korekcija pH i taloženje vrši i kalcijumhidroksidom uz dodavanje koagulantata (Al₂(SO₄)₃) i flokulanta (PAA). Cilj primarne faze prečišćavanja je da se ukloni deo ukupnog organskog zagađenja (50-70%) i poboljša mala biorazgradivost (15,25%) organskih materija, što bi omogućilo efikasnu primenu sekundarne faze prečišćavanja.

Za sekundarnu fazu prečišćavanja otpadnih voda ove industrije mogu se koristiti sledeći tehnološki postupci:

- Postupak bez recirkulacije aktivnog mulja – postupak potpunog mešanja: kratkotrajna intenzivna aeracija i visoka koncentracija aktivnog mulja (efikasnost po ²⁰C BPK₅ do 80%)
- Postupak sa recirkulacijom aktivnog mulja – postupak kratkotrajne aeracije: kratko zadržavanje u aeratoru sa visokom koncentracijom aktivnog mulja, reaktivacija povratnog mulja aeracijom pre ulaza u bioaeracione bazene.

Treća faza prečišćavanja ima za cilj dodatno uklanjanje organskog zagađenja, kao i uklanjanje slabo

biološki razgradivih organskih materija (fenoli, tanini i dr.). Kao završna faza za oksidaciju organskog zagađenja može se primeniti ozonizacija.



Linija vode:

influent - neprečišćene zbirne otpadne vode iz industrije za proizvodnju celuloze i papira;

- 1 mehaničko prečišćavanje finom rešetkom;
- 1a kontejner za materijal uklonjen rešetkom, koji se odlaže na komunalnu deponiju;
- 1b merač protoka;
- 2 primarni taložnik u kome se vrši korekcija pH i taloženje pomoću $\text{Ca}(\text{OH})_2$ uz dodavanje $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ i eventualno PAA;
- 3 bioeracioni bazen sa aktivnim muljem;
- 4 sekundarni taložnik iz koga se deo mulja reaktivira i recirkuliše u bioeracioni bazen, a višak mulja ide na preradu sa muljem iz primarnog taložnika;
- 5 reaktor za oksidaciju ozonom (ozonizator) i efluent – prečišćene zbirne otpadne vode iz industrije za proizvodnju celuloze i papira koje se upuštaju u reku II klase.

Linija mulja:

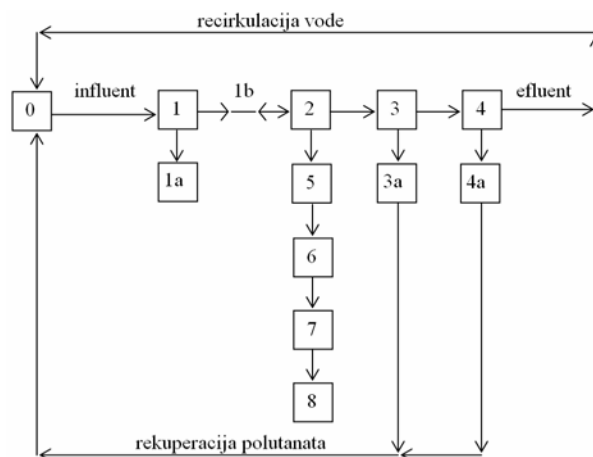
- 6 zgušnjivač mulja;
- 7 digester mulja (anaerobni reaktor) - dobijanje biogasa (CH_4 i CO_2);
- 8 polja za sušenje mulja i
- 9 transport i dispozicija stabilizovanog mulja (može se koristiti kao đubrivo u poljoprivredi ili slobodno odlagati na komunalnu deponiju).

Slika 1 - Tehnološka shema konvencionalnog postrojenja za prečišćavanje zbirnih otpadnih voda iz proizvodnje celuloze i papira, sa ozonizacijom kao završnim procesom

U cilju ostvarivanja potpunog prečišćavanja otpadnih voda iz tehnološkog procesa proizvodnje celuloze i papira, sa recirkulacijom vode i rekuperacijom sirovina, koriste se membranski separacioni procesi (ultrafiltracija i reverzna osmoza).

Ultrafiltracijom se vrši uklanjanje organskih makromolekula primenom modula sa šupljim vlaknima, posle mehaničkog (prethodnog) i primarnog prečišćavanja, a pre reverzne osmoze koja se koristi za uklanjanje rastvorenih materija primenom modula cevnog tipa.

Na slici 2. prikazana je tehnološka shema postrojenja za potpuno prečišćavanje zbirnih otpadnih voda iz tehnološkog proces proizvodnje celuloze i papira, primenom membranskih separacionih procesa (ultrafiltracija i reverzna osmoza).



Linija vode:

0 tehnološki proces proizvodnje celuloze i papira (zagađivač);

influent - neprečišćene zbirne otpadne vode iz tehnološkog procesa proizvodnje celuloze i papira;

- 1 mehaničko prečišćavanje finom rešetkom;
- 1a kontejner za materijal uklonjen rešetkom, koji se odlaže na komunalnu deponiju;
- 1b merač protoka;
- 2 primarni taložnik u kome se vrši korekcija pH i taloženje pomoću $\text{Ca}(\text{OH})_2$ uz dodavanje $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ i eventualno poliakrilamida (PAA);
- 3 ultrafiltracija sa modulima od šupljih vlakana;
- 3a rezervoar za koncentrovani tok koji je nastao separacijom ultrafiltracijom. Ovaj koncentrat se spaja sa koncentratom nastalim separacijom reverznom osmozom i vraća se u tehnološki proces proizvodnje (rekuperacija polutanata);
- 4 reverzna osmoza sa cevnim modulima;
- 4a rezervoar za koncentrovani tok (koncentrat) koji je nastao separacijom reverznom osmozom. Ovaj koncentrat se spaja sa koncentratom nastalim separacijom ultrafiltracijom i vraća se u tehnološki proces proizvodnje (rekuperacija polutanata) i efluent - prečišćene zbirne otpadne vode iz tehnološkog procesa proizvodnje koje se ponovo vraća u tehnološki proces (recirkulacija vode).

Linija mulja:

- 5 zgušnjivač mulja;
- 6 centrifuga za dehidraciju mulja (centrifugalni dekanteri);
- 7 polja za sušenje mulja i
- 8 spaljivanje osušenog mulja u kotlovima sa ugljem u pogonu energane.

Slika 2 - Tehnološka shema postrojenja za potpuno prečišćavanje zbirnih otpadnih voda iz proizvodnje celuloze i papira primenom membranskih separacionih procesa

REZULTATI I DISKUSIJA

S obzirom na veliki maseni protok relevantnih polutanata u otpadnim vodama "FOPE", a u odnosu na prijemnu moć Južne Morave ($_{\min}Q_{95\%}=1,45 \text{ m}^3/\text{s}$) i $FMDK=0,35$ na profilu Vladičinog Hana, po metodologiji Katastra zagađivača utvrđen je potreban stepen prečišćavanja po osnovu HPK iz $KMnO_4=98,99\% \approx 99\%$. Prosečna koncentracija HPK iz $KMnO_4$ je $9302 \text{ mg O}_2/\text{l}$ u zbirnim otpadnim vodama.

Ako znamo da se parcijalna i konačna efikasnost postrojenja izračunava po jednačini:

$$E(\%) = \frac{C_u - C_i}{C_u} \cdot 100\%$$

Gde je:

C_u - koncentracija posmatranog polutanta na ulazu u postrojenje (influent) ili u određenu fazu prečišćavanja na postrojenju i

C_i - koncentracija posmatranog polutanta na izlazu iz postrojenja (efluent) ili iz određene faze prečišćavanja na postrojenju.

Pošto je utvrđeno koju efikasnost treba da ostvari postrojenje po relevantnim polutantima (PSP(%)), cilj je izračunati izlaznu koncentraciju iz postrojenja (efluent) kao i parcijalne izlazne koncentracije iz svake faze prečišćavanja u odnosu na njihovu efikasnost za posmatrane relevantne polutante.

$$C_i = C_u - (E \cdot C_u)$$

Ako primenimo prethodnu jednačinu za ulaznu koncentraciju ukupnog organskog zagađenja C_{HPK} iz $KMnO_4=9302 \text{ mgO}_2/\text{l}$ i zahtevanu efikasnost od 99%, dobija se izlazna koncentracija (efluent) koja će zadovoljavati propisane kriterijume za prijemnik (reku Južnu Moravu).

$$C_i = 9302 \text{ mgO}_2/\text{l} - (0,99 \cdot 9302 \text{ mgO}_2/\text{l})$$

$$C_i = 9302 \text{ mgO}_2/\text{l} - 9209 \text{ mgO}_2/\text{l}$$

$$C_i = 93 \text{ mgO}_2/\text{l}$$

Analiza parcijalnih efekata prečišćavanja po fazama na postrojenju u odnosu na ukupno organsko zagađenje (HPK iz $KMnO_4$) je za:

- mehaničko prečišćavanje finom rešetkom manje od 5%, usvajamo efekat uklanjanja 2%. Kada umanjimo ulaznu koncentraciju HPK iz $KMnO_4$ koja je $9302 \text{ mgO}_2/\text{l}$ za 2% izlazna koncentracija nakon proceđivanja otpadne vode na rešetki biće $9116 \text{ mgO}_2/\text{l}$. Ova izlazna koncentracija predstavlja ulaznu koncentraciju za narednu fazu prečišćavanja (primarno prečišćavanje);

- stimulisano primarno taloženje ($Ca(OH)_2$, $Al_2(SO_4)_3$ i PAA) u opsegu od 70% do 90%, usvajamo minimalni efekat uklanjanja od 70%. Kada umanjimo ulaznu koncentraciju u primarni taložnik za 70% izlazna koncentracija nakon stimulisano primarnog taloženja biće $2735 \text{ mgO}_2/\text{l}$. Ova izlazna koncentracija predstavlja ulaznu koncentraciju za narednu fazu prečišćavanja (sekundarno prečišćavanje);
- sekundarno prečišćavanje (bioaeracioni bazen sa sekundarnim taložnikom) u opsegu od 60% do 70%, usvajamo efekat uklanjanja od 65%. Kada umanjimo ulaznu koncentraciju u sekundarnom prečišćavanju za 65% izlazna koncentracija nakon sekundarnog taložnika biće $957 \text{ mgO}_2/\text{l}$. Ova izlazna koncentracija predstavlja ulaznu koncentraciju za narednu fazu prečišćavanja (tercijarno prečišćavanje) i
- tercijarno prečišćavanje (reaktor za oksidaciju ozonom - ozonizator) u opsegu od 95% do 99%, usvajamo minimalni efekat uklanjanja od 95%. Kada umanjimo ulaznu koncentraciju u tercijarnom prečišćavanju za 95% izlazna koncentracija nakon reaktora u kome se vrši oksidacija ozonom, tj. efluenta biće $48 \text{ mgO}_2/\text{l}$. Zahtevana izlazna koncentracija ukupnih organskih materija (HPK iz $KMnO_4$) iz postrojenja je $93 \text{ mgO}_2/\text{l}$, a ostvarena prema datoj analizi biće $48 \text{ mgO}_2/\text{l}$ što u potpunosti zadovoljava postavljene kriterijume ($C_{oček.}$, $G_{dozv.}$ i PSP).

Prednosti prečišćavanja zbirnih otpadnih voda korišćenjem membranskih separacionih procesa ogledaju se u sledećem:

- Ultrafiltracijom koja se koristi za uklanjanje organskih makromolekula primenom modula sa šupljim vlaknima, posle mehaničkog (prethodnog) i primarnog prečišćavanja, a pre reverzne osmoze koja se koristi za uklanjanje rastvorenih materija primenom modula cevnog tipa, postiže se potpuno prečišćavanje otpadnih voda iz proizvodnje celuloze i papira i omogućava recirkulacija vode i rekuperacija sirovina (polutanata).
- Upotrebom modula cevnog tipa, iz otpadnih voda koje su imale ${}_{20^\circ C}BPK_5$ $3870 \text{ mgO}_2/\text{l}$, dobijena je bistra voda koja se može vratiti u tehnološki proces proizvodnje.

ZAKLJUČAK

Poštovanjem nauke i struke, a u skladu sa savremenim tendencijama u prečišćavanju otpadnih voda industrije celuloze i papira rad daje sveobuhvatnu karakterizaciju i projektna rešenja najvećeg pojedinačnog zagađivača poršinskih voda u Republici Srbiji

- Fabrike omotnog papira "FOPA" iz Vladičinog Hana. Prikazane su višegodišnje fizičko-hemijske analize otpadnih voda urađene eksperimentalno, a rezultati obrađeni srednje-kvadratnom aproksimacijom. Utvrđeno je veliko organsko zagađenje (HPK iz $KMnO_4$ i $20^\circ C BOD_5$), zatim velike koncentracije opasnih materija: sulfita, fenola i tanina - lignina (tabela 1). Na osnovu tabele 1, a korišćenjem metodologije katastra zagađivača proračunati su: stvarni maseni protok, dozvoljeni maseni protok, očekivana koncentracija nizvodno nakon potpunog mešanja otpadne i rečne vode i utvrđen je rang zagađenja. Kao sublimacija prethodnih proračuna definisan je potreban stepen prečišćavanja po relevantnim polutantima (tabela 2).

Na osnovu prethodnih istraživanja data su projektna rešenja tehnologija prečišćavanja zbirnih otpadnih voda koja su detaljno analizirana i diskutovana. Projektmo rešenje sa ozonizacijom, kao završnim procesom, omogućuje zadovoljavajući kvalitet efluenta i recirkulaciju vode. Takođe se može izvršiti reciklaža organskih materija kroz dobijanje biogasa (CH_4 i CO_2) u anaerobnom reaktoru. Posebno važna je primena inovativnog projektnog rešenja na bazi membranskih separacionih procesa (reverzna osmoza i ultrafiltracija) koja predstavlja oblast od velikog praktičnog značaja sa aspekta prečišćavanja otpadnih voda, recirkulacije vode, rekuperacije sirovina i kontrole zagađivanja vodotokova. Primena ovih procesa, uz adekvatno prethodno i primarno prečišćavanje,

omogućuje zatvaranje ciklusa zagađivanja i ostvarivanja totalnih tehnologija prerade.

REFERENCE

- [1] Stanisavljević, P.M., Tehnologije prerade otpadnih voda i industrijskog opasnog otpada, Visoka tehnička škola strukovnih studija Požarevac, 2010, pp 322-352.
- [2] Metcalf and Eddy, Wastewater Engineering, Treatment and Reuse, McGraw-Hill: New York, San Francisco, St. Louis, International Edition, 2003, pp 1112-1126
- [3] Petrovic,B.,Gardic,V., Zastita materijala 51, pp 35-43, 2010.
- [4] Cvetkovski,V.,Conic,V.,Cvetkovska,M., Zastita materijala 49, pp 35-40, 2008.
- [5] Stanisavljević, P.M., Veljković N., Raumverteilung Der Verunfeinigung Aus Zellulose Und Verparkungspapier - Fabrik Langs Morava Flusses Als Donau Zuflusses, 32. Konferenz der IAD, Wien - Osterreich, Wissenschaftliche Referate, 1997, pp 481-484
- [6] Pinguli,E.,Xhagolli,L., Zastita materijala 51, pp 165-170, 2010.
- [7] Vijayalakshmi, A., Lawrence Arockiasamy, D., Nagendran, A., Mohan, D., Separation and Purification Technology 62, pp 32-38, 2008.
- [8] Spasovski,O., Mitev,T., Eftimov,M., Petrov,D., Zastita materijala 51, pp 19-24, 2010.
- [9] Grujic,R.,Novakovic,V.,Gligoric,M., Zastita materijala 49, pp 60-65, 2008.

ABSTRACT

DESIGN SOLUTIONS FOR THE TREATMENT OF WASTEWATER FROM THE PRODUCTION OF CELULOSE AND PAPER

Cellulose and paper factory "FOPA" from Vladičin Han is one of the biggest pollutants of surface waters in Serbia, whose influence through the South Morava River reflects negatively on the river Danube. Wastewaters were found to have significant concentrations of easily sedimented and suspended matter, as well as high organic pollution (COD from $KMnO_4$ and $20^\circ C BOD_5$), then a high concentration of sulphites, phenols and tannins. Qualitative - quantitative characteristics of wastewater, as well as calculated required degrees of purification by the relevant pollutants, from 97.8% to $20^\circ C BOD_5$ to 99.98% for phenols, show the wrong location of the factory due to the low receiving power of South Morava in this profile. In this sense, the paper will represent the plant design solutions for conventional collective wastewater treatment, the ozonization process as a final and non-conventional treatment, the application of membrane processes.

Key words: production of cellulose and paper, wastewater, treatment plant

Paper received:20. 07. 2011.