



GVE za vode za sektor: proizvodnja celuloze i papira prerada tekstila i kože

doc. dr Milena Bećelić-Tomin

UNIVERZITET U NOVOM SADU

PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET NOVI SAD,

DEPARTMAN ZA HEMIJU, BIOHEMIJU I ZAŠTITU ŽIVOTNE SREDINE

WW 2011

Škola za zaštitu životne sredine

Water workshop

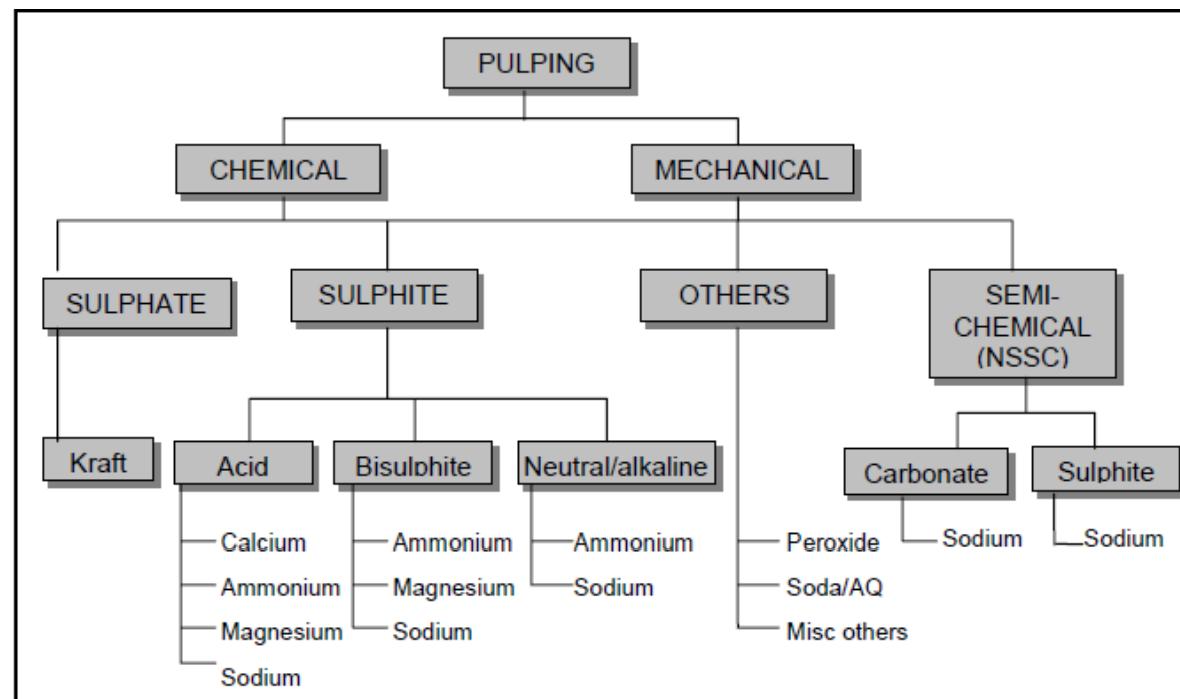
KVALITET VODA

Novi Sad

6-9. septembar, 2011.

Glavne operacije proizvodnje pulpe

- hemijska proizvodnja pulpe:
 - sulfatni proces,
 - sulfitni proces,
- mehanička i semi-mehanička proizvodnja pulpe,
- pravljenje papira i sl. procesi.



- Otpadna voda nastala u proizvodnji pulpe, papira i kartona zavisna od:
- tipa korišćenog sirovog materijala (tvrdi drvo, meko drvo, jednogodišnje biljke, itd.);
- tipa proizvedene pulpe (kaša, bi/monosulfit);
- serije izbeljivanja



Oslobađanje zagađujućih materija u vodu, vazduh zemljište

<u>SOURCE RELEASES</u>																
To:	Air	Water	Land													
	A	W	L													
Sulphides, methane & mercaptans	-	AW	AW	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(AW)	AW		
Oxides of sulphur	A	A	A	A	-	-	-	-	-	-	-	-	W	-	-	
Oxides of nitrogen & carbon	-	A	A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	A	
Particulate/TSS	W	AW	AW	W	W	W	W	W	-	W	W	W	W	W	-	
Alcohols, fatty & resin acids	W	W	W	W	-	-	-	-	-	-	W	W	W	W	-	
Lignin, lignin degradation products & other wood organics	W	W	W	W	W	W	W	W	-	W	W	W	W	W	-	
Cadmium	W	W	W	W	W	W	W	W	-	W	W	W	W	W	-	
Mercury	W	W	W	W	W	W	W	W	W	W	W	W	W	W	-	
Other heavy metals	W	W	W	W	W	W	W	W	-	W	W	W	W	W	-	
Chlorine	-	-	-	-	A	-	-	-	AW	A	-	-	-	-	-	
Chloroform & bromoform	-	-	-	-	AW	AW	AW	-	AW	AW	-	-	-	-	AW	
Pentachlorophenol	W	W	W	W	W	-	-	-	-	W	-	-	-	-	W	
Other biocides	-	-	-	-	-	-	-	-	-	W	-	-	-	-	W	
Dioxins & furans and/or PAH	-	A	A	-	W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Other chlorinated organics	-	-	-	-	W	W	W	-	-	W	-	-	-	-	W	
Fibres & inorganic fillers	W	W	W	W	W	W	W	W	-	W	W	W	W	W	-	
Dispersants & surfactants	-	-	-	-	-	-	-	-	-	W	-	-	-	-	W	
Coatings, sizes, defoamers, dyes & dye additives, optical brighteners, wet & dry strength agents & dichloropropanol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	W	-	-	-	-	W	
Formaldehyde	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	AW	
Phosphates & nitrates	W	W	W	W	-	-	-	-	-	-	-	W	W	W	W	
Sulphites & sulphates	W	W	W	W	-	-	-	-	-	W	-	W	W	W	-	
Ammonia	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	W	
Sludges	-	-	-	-	-	-	-	-	-	L	-	-	-	-	L	
Bark and wood waste	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	L	-	-	-	-	

Recirkulacija vode

- Filtrati koji ulaze u tok recikliranja unutar mehaničkog procesa dobijanja pulpe
- Akumulacija nepoželjnih jedinjenja u tokovima vode su posledica predtretmana drveta, prerađe i izbeljivanja itd. ili su sastojci vlakana
- Pravilan izbor vode za ponovnu upotrebu je komplikovan, na primer, boja procesne vode, pH vrednost, sadržaj rastvorenih i suspendovanih materija uključujući i ostatke upotrebljenih hemikalija za razvlaknjivanje, mogu izazvati neželjene hemijske reakcije, ili čak povećano trošenje hemikalija za razvlaknjivanje

Tretman otpadnih voda

- **Specifičan pred-tretman.** Zavisno od tipa fabrike papira (sa ili bez proizvodnje pulpe), korišćenog sirovog materijala (nova pulpa ili recikliran papir) i tipa papira koji se proizvodi (novinski, za magazine, za štampanje i pisanje, svileni papir, premazani, specijalni itd.) sledeći specifični predtretmani:
 - običan papir za fotokopiranje, karton od recikliranog papira: **fino filtriranje za uklanjanje plastike, spajalica, različitog otpada;**
 - integrisane aktivnosti (mehanička pulpa, hemijsko-mehanička pulpa): **rešetke, sita, uklanjanje nečistoća (komadića drveta, peska, itd.);**
 - impregniran papir: **predtretman jedinice za premazivanje – konce-ntrisanjem premaza u vodi dok se ne razbije emulzija;**
 - uklanjanje mastila: **flotacija primenjena na vodi iz procesa uklanjanja mastila, obezvodnjavanje mulja iz kog je uklonjeno mastilo.**

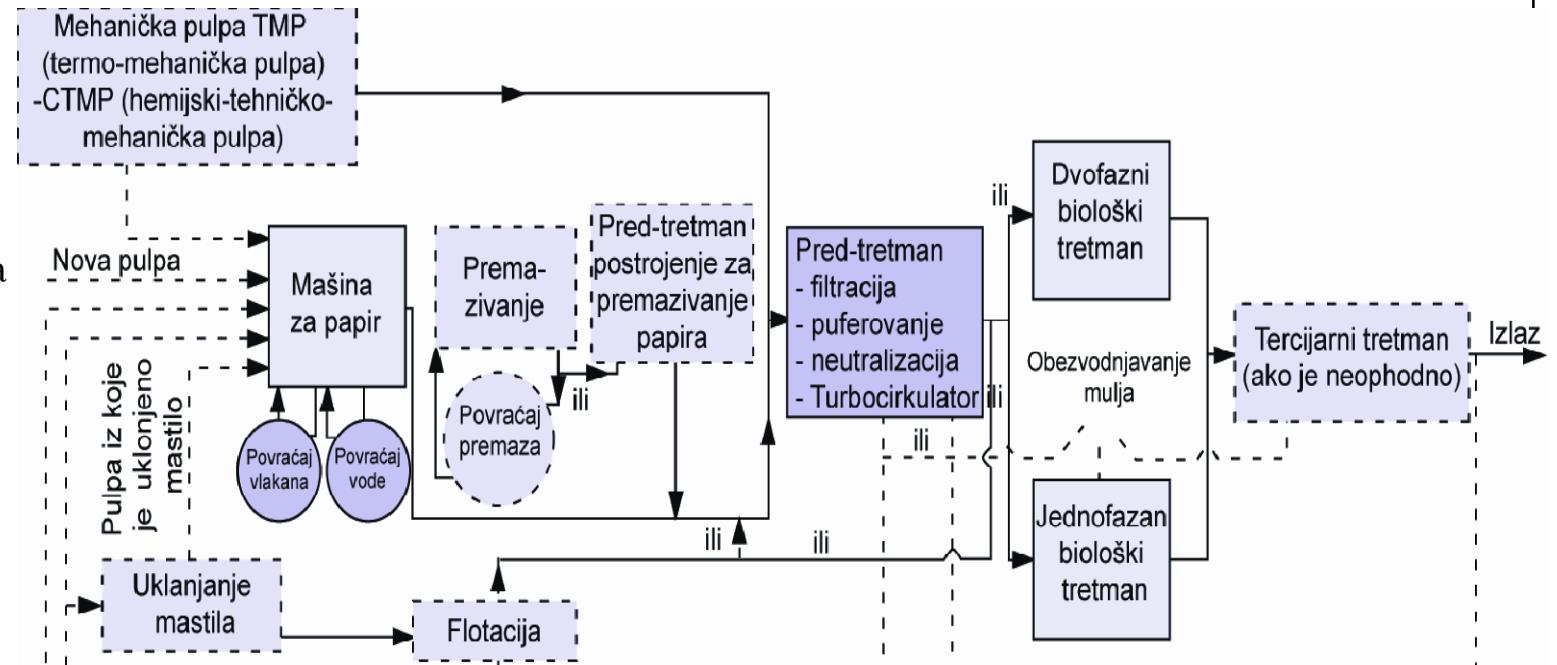
- **Biološki tretman.** Kako ciklus izbeljivanja sve češće koristi čiste kiseonične procese, upotreba čistog kiseonika u procesu sa aktivnim muljem ima sledeće prednosti:
 - bolji učinak (HPK, AOX...)
 - bolja sedimentacija mulja;
 - može se postići veće opterećenje uređaja.

- **Tercijarni tretman.** U slučaju fabrika papira i kartona, dodatni tretman se može pokazati neophodan, posebno radi smanjenja: suspendovanih čvrstih čestica, teškog razgradljivog i koloidnog HPK, boje, AOX.
- Kad god je to moguće:
 - unutrašnji tretman i reciklaža (kratka kružna linija),
 - specifičan pred-tretman,
 - optimizirani krajnji proces tretmana (voda + mulj) uključujući bilo kakvo recikliranje (dugačak kružni tok).

Tretman otpadnih voda fabrike papira (sa ili bez integracije)

Fabrike papira mogu da koriste pulpu koja je:

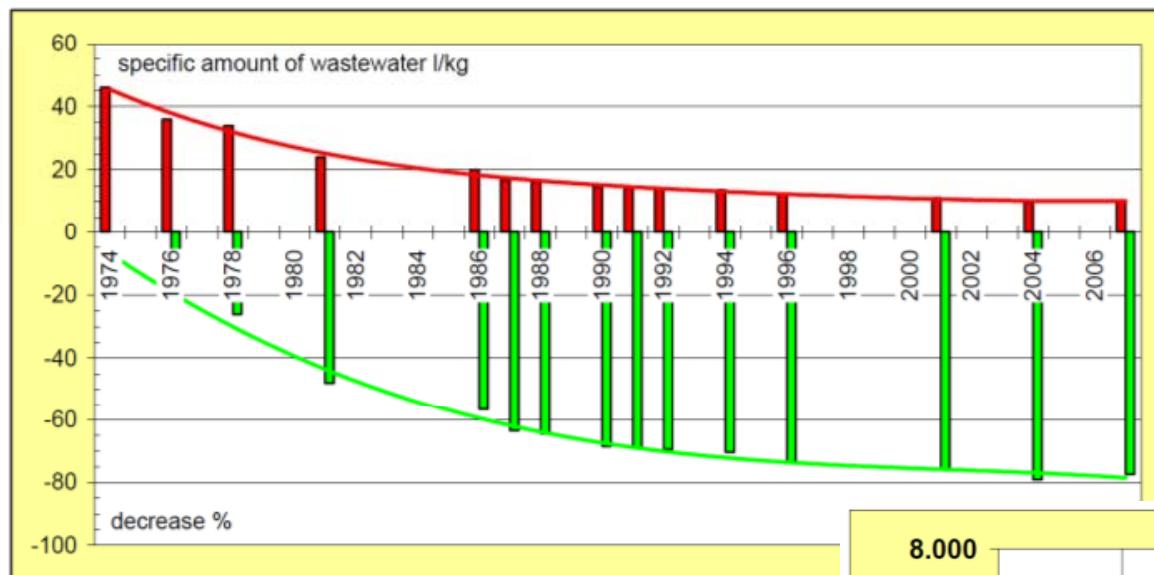
- proizvedena na dugom lokalitetu ili
- u sklopu fabrike papira



Ekonomski aspekt

Activity	Size	Capital (£M)	Operational (£M/y)	Comment
Membrane filtration as a save-all	5000 m ³ /d	0.195/m ³	0.091/m ³	Source - BREF Based on ultrafiltration Operational costs include service, maintenance, membrane changes, energy and washing chemicals
Membrane filtration for coating recovery	2 m ³ /hour	0.13 - 0.2		Source - BREF Based on ultrafiltration 1-2 yr payback based on saving of coatings, (10-50 t/d)
Membrane filtration for coating recovery	200-400 m ³ /d	0.33 - 1.0	0.65	Source - BREF Based on ultrafiltration
Pre-treatment of coating effluent by flocculation	1000 ADt/d	0.8 - 0.9	0.5-1.0 + landfill costs	Source - BREF
Water storage	1000 ADt/d mill two towers 2000 m and 3000 m 2 nd broke tower for coated broke	0.65 - 0.8 0.25 - 0.33		Source - BREF
Better machine controls	300 ADt/d mill saving 1 7 min break /week	£0.17 M/yr lost production as well as environmental damage		Source - BREF Payback on equipment typically <1 yr especially on older mills
Primary effluent treatment	1000 ADt/d mill	2.2 - 3	0.25-0.4	Source - BREF Includes pumping, clarifier, sludge dewatering, chemical dosing

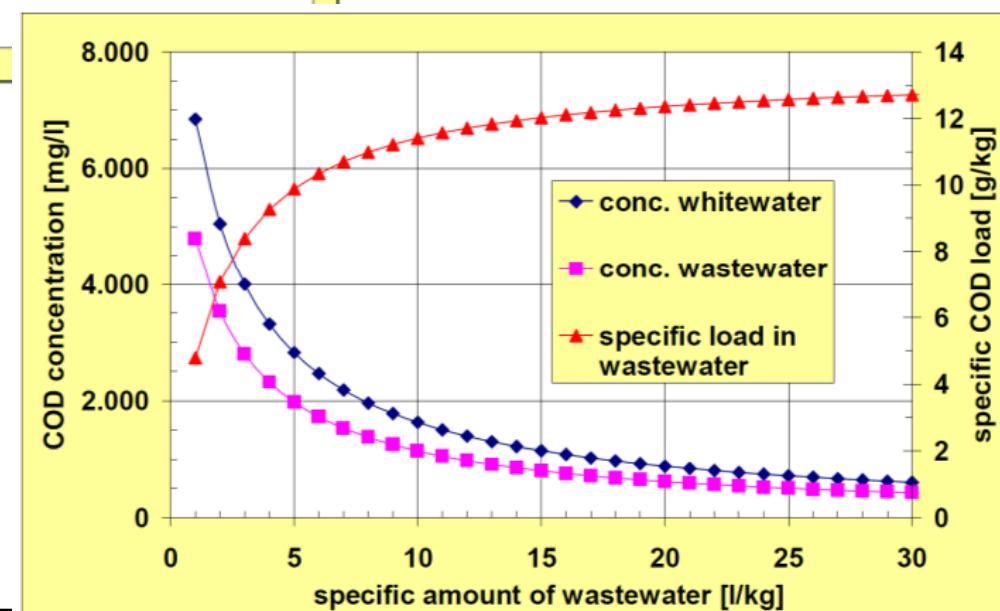
Redukcija količine otpadne vode u industriji papira u Nemačkoj



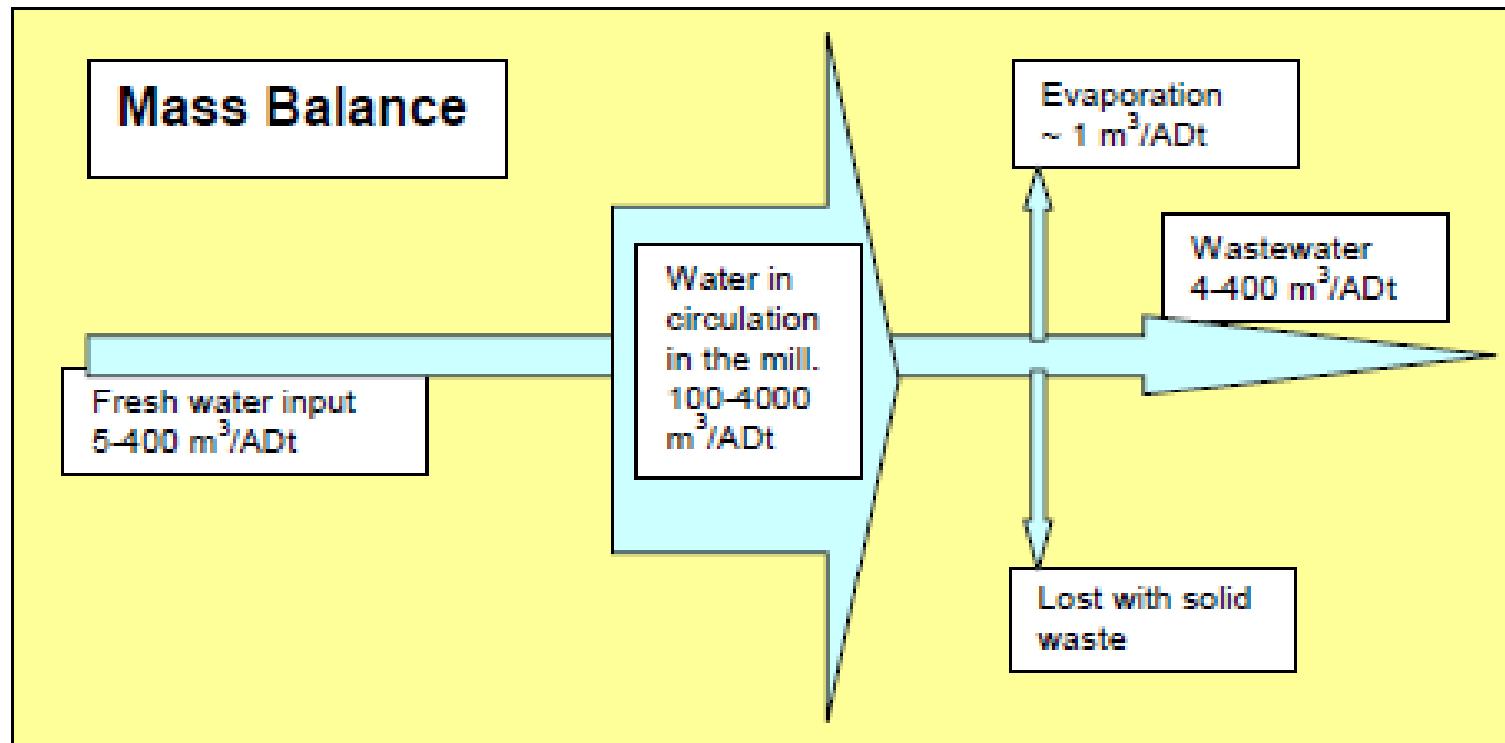
Preduslov za smanjene troškove
prečišćavanja

Preporučeno:

Višestepeni biološki proces prečišćavanja
Unapređeni, tercijaran tretman: tercijarni
biofilteri, membranski procesi, evaporacija,
taloženje i koagulacija, unapređeni oksidativni
procesi



Zašto je potrebno efikasno korišćenje vode i šta je problem?



Air dried tonne of paper (paper contains around 7% water under ambient conditions)

Granične vrednosti emisije za otpadne vode iz postrojenja i pogona za proizvodnju pulpe za papir

- Opterećenje zagađujućim materijama treba održavati na nivou koja dozvoljavaju sledeća merenja, nakon ispitivanja situacije za svaki slučaj posebno:
 - uklanjanje površinskog sloja otpadne vode;
 - optimizovanje uklanjanja vlakana iz drveta (intenzivno ključanje, delignifikacija kiseonikom);
 - zatvoreno pranje i sortiranje nebeljene pulpe;
 - sakupljanje najmanje 98% organskih supstanci, rastvorenih tokom uklanjanja vlakana, putem postupka pranja sa uštedom vode;
 - recikliranje nusprodukata pranja pulpe;
 - neutralizacija i otparavanje rastvora za pranje;
 - recikliranje koncentrata otparavanja (zgusnuta tečnost) i regenerisanje hemikalija za uklanjanje vlakana;
 - „striping“ i ponovna upotreba visoko koncentrisanog kondenzata otparavanja;
 - primena izbeljivača koji ne sadrže elementarni hlor i hemikalija koja ispuštaju hlor, izuzev hlor-dioksida, u proizvodnji (pulpa koja ne sadrži elementarni hlor) sulfatne pulpe; i
 - izbegavanje primene i zadržavanja organskih kompleksirajućih agenasa kojima se ne postiže 80% degradacije rastvorenog organskog ugljenika nakon 28 dana.

Granične vrednosti emisije iz postrojenja i pogona za proizvodnju pulpe za papir na mestu ispuštanja u površinske vode

Parametar	Jedinica mere	Granična vrednost ^(I)
Temperatura	°C	30
pH		6,5-9,0
Suspendovane materije	mg/l	35
Biohemijska potrošnja kiseonika (BPK ₅)	kg O ₂ /t ^(IV)	3
Hemijska potrošnja kiseonika (HPK)	kg O ₂ /t ^(IV)	40
Adsorbujući organski halogenidi (AOX)	kg/t ^(IV)	1 ^(II)
Ukupni neorganski azot (NH ₄ -N, NO ₃ -N, NO ₂ -N)	mg/l	10 ^(VI)
Ukupni fosfor	mg/l	2
Toksičnost za ribe (T _F)		2

^(I) Vrednosti se odnose na 24-časovni srednji uzorak.

^(II) Trenutni uzorak.

^(IV) Vrednosti specifičnog proizvodnog opterećenja se odnose na 24-časovni kapacitet proizvodnje (računato na krajnji proizvod celulozu koja je sušena na vazduhu).

^(VI) Standard definisan za ukupni azot se smatra ispunjenim ukoliko se izmereni standard slaže sa ukupnim vezanim azotom.

Granične vrednosti emisije za vode iz postrojenja i pogona za proizvodnju papira i kartona

Parametar	Jed. mere	Granične vrednosti za navedene proizvodnje						
		1	2	3	4	5	6	7
Suspendovane materije	mg/l	50	50	50	50	-	-	-
Hemijačka potrošnja kiseonika (HPK) (II)	kg O ₂ /t	3	6	9	9	2	3(5)	5
Biohemijačka potrošnja kiseonika (BPK ₅)	mg O ₂ /l	25	25	25	-	25	25	25
Ukupni neorganski azot (NH ₄ -N, NO ₃ -N, NO ₂ -N)	mg/l	10	10	10	-	10	10	10
Ukupni fosfor	mg/l	2	2	2	2	2	2	2
Adsorbujući organski halogenidi (AOX) (II)	kg/t	0,0 4	0,0 4	0,0 4	0,0 25	0,0 2	0,0 1	0,0 12

- 1.Папири и картони (лепенка) где се не користи дрво као сировина.
- 2.Остали папири и картони где се не користи дрво као сировина.
- 3.Јако обојени папири, картони од чисте целулозе, и специјални папири код којих се на годишњем просеку бар једнанпут дневно мења врста у производњи.
- 4.Прави пергамент.
- 5.Бездрвни и други папири са премазом (са нешто више од 10 грама премаза по m²).
- 6.Папир који се производи од дрвета (из интегралне производње дрвене пулпе, претежно од примарних влакана).
- 7.Папир и картон произведен претежно од отпадног папира.

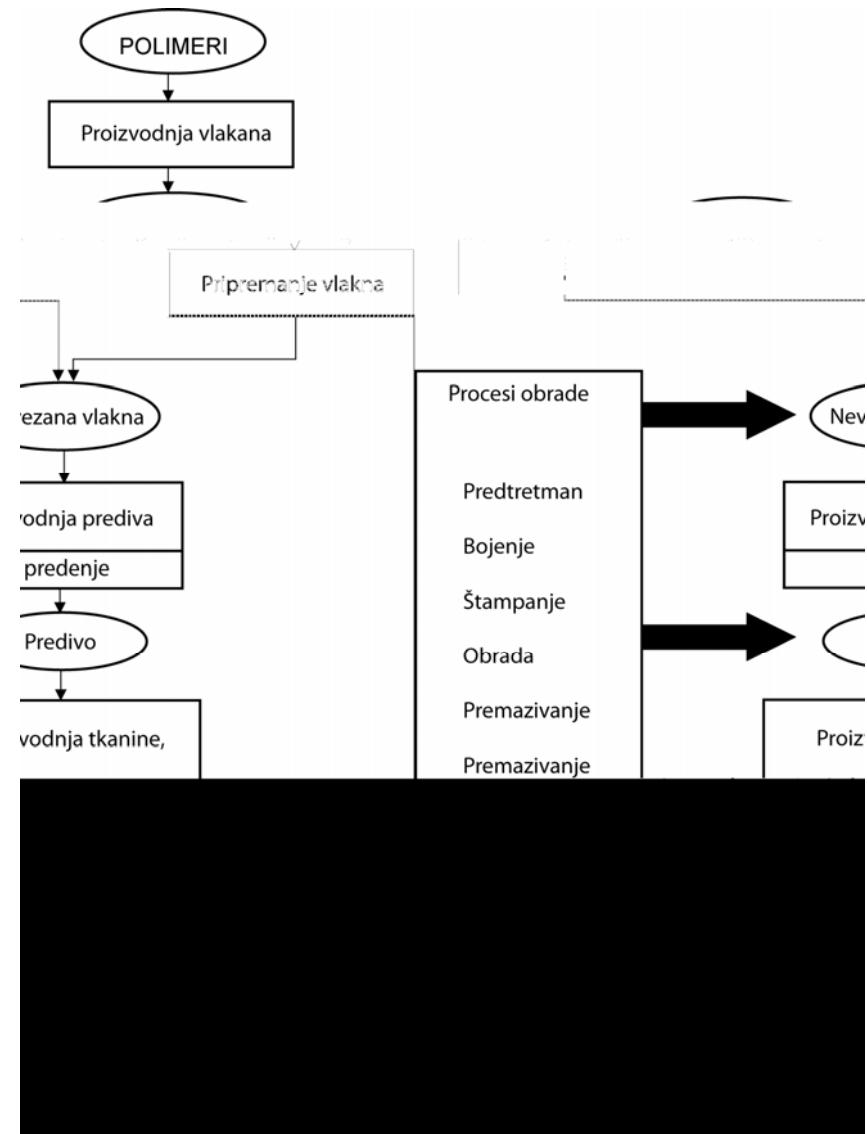
Proizvodnja tekstila



- Tekstilna industrija sadrži širok broj podsektora, koji pokrivaju ceo proizvodni ciklus od:
- proizvodnje sirovina (veštačkih ili sintetičkih vlakana),
- polu-obrađenih proizvoda (prediva, tkane i pletene tkanine sa svojim dorade) i
- gotovih proizvoda (tepisi, kućni tekstil, odeća i tekstila za industrijsku upotrebu).



Proizvodnja tekstila



Karakteristike otpadnih voda tekstilne industrije

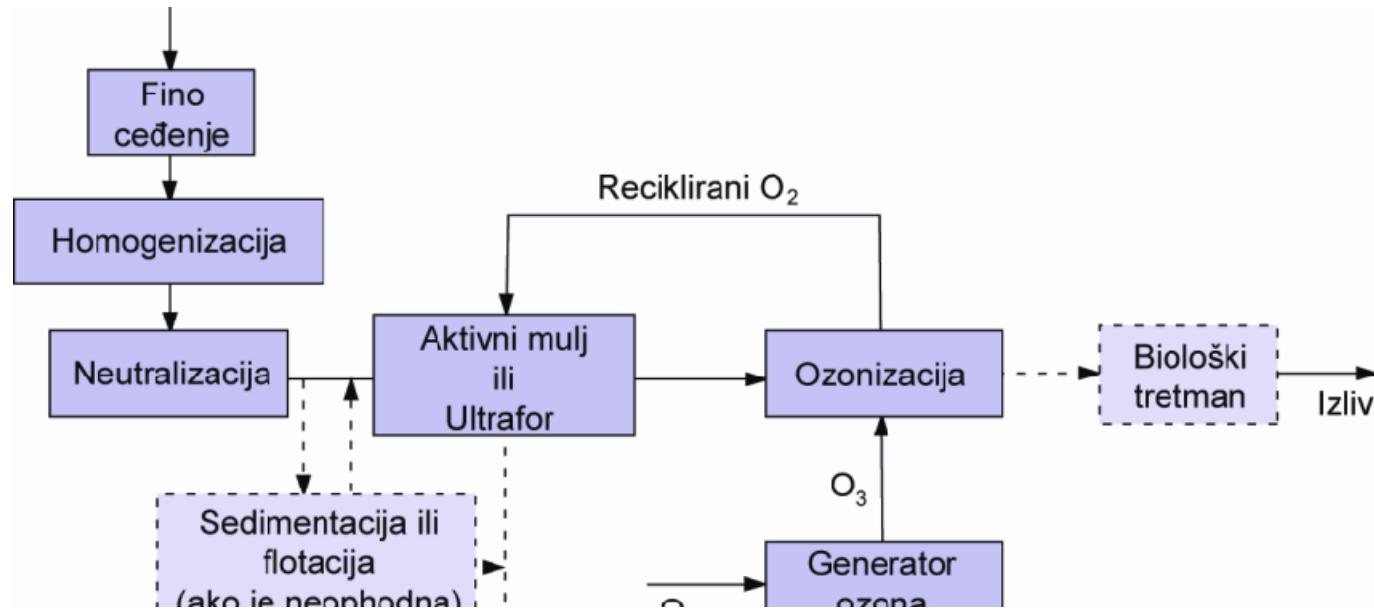
- Rezultat kombinacije različitih kompleksnih faktora kao što su:
 - vrsta vlakana i način obrade,
 - tehnike koje se primenjuju i
 - vrste hemikalija i aditiva koji se koriste u procesu.
- Najveći problem u tekstilnoj industriji sa ekološkog aspekta su površinski aktivne materije koje se koriste za različite namene u tekstilnoj industriji (npr. deterdženti, maziva itd.)
- Neke površinski aktivne materije se smatraju problema-tičnim zbog loše biodegradabilnosti i toksičnosti za vodene ekosisteme. Zbog toga se trenuto razmatra primena i zamena APEO (alkilfenoletoksilat) i NPE (nonil-fenoletoksilat).
- Glavna alternativa za APEO su masni alkoholetoksilati. U tim slučajevima mora se voditi računa da su nova sredstva lako biorazgradljiva i da se u toku biološke razgradnje ne formiraju toksični metaboliti.

Tretman otpadnih voda

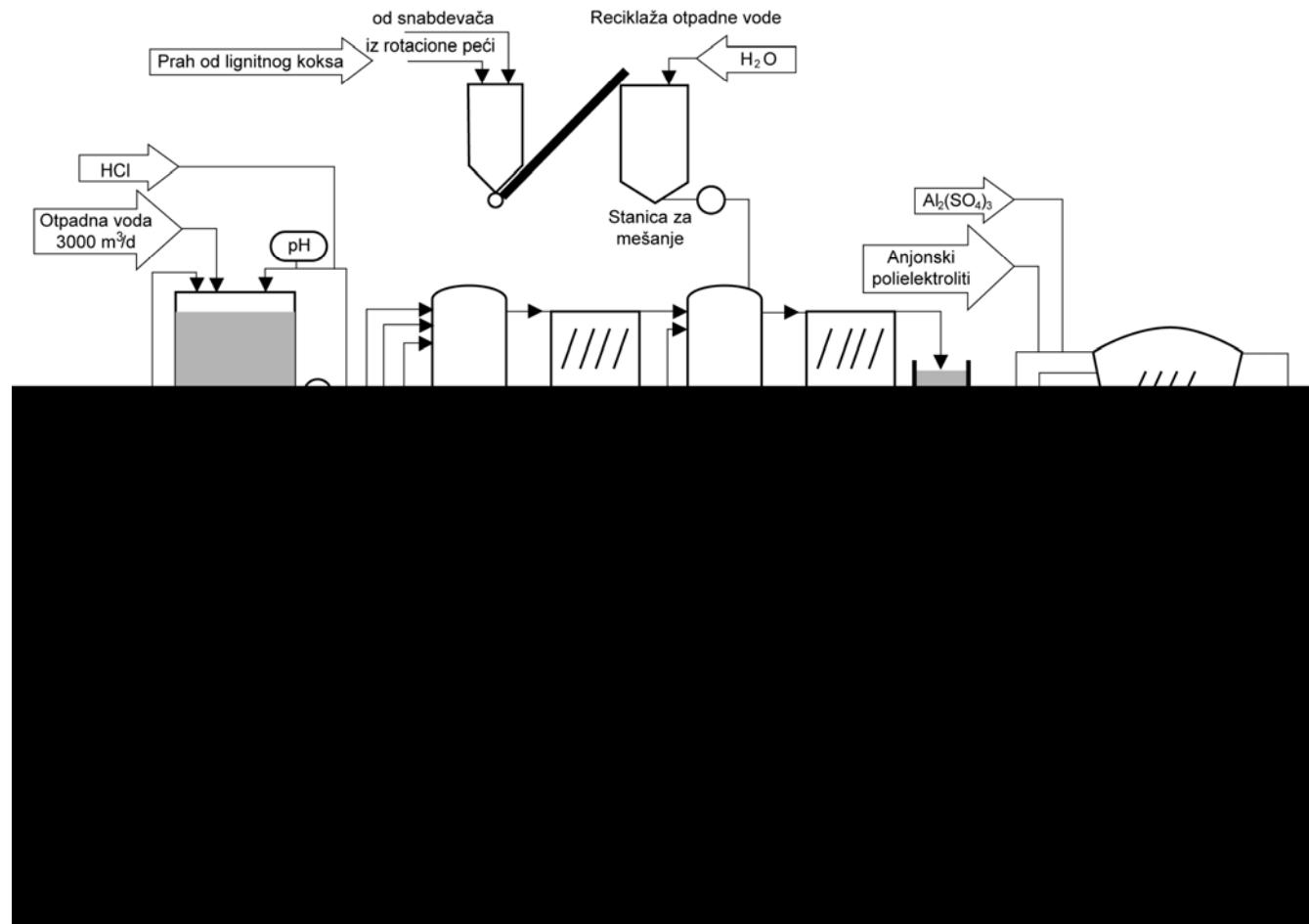
- **Predtretman:**
- fino ceđenje da se eliminišu vlakna (pamuk, vuna...);
- tank za izjednačavanje (egalizaciju) korišćenog da reguliše protok koji obično veoma varira; redukcija pH fluktuacije; pred-aeracija i oksidacija sulfida;
- finalna neutralizacija
- U nekim slučajevima može biti zahtevano primarno izbistravanje (sedimentacija ili flotacija).

- **Biološki tretman** koji koristi nisko opterećeni aktivni mulj za uklanjanje što je više moguće HPK.
- Efikasnost uklanjanja HPK je tipično 70 – 90% kada je HPK/BPK odnos sirove otpadne vode između 2 i 4 , što je uglavnom neadekvatno i zahteva dodatni tercijarni tretman.
- Kada je HPK sirove otpadne vode dovoljno visoka (približno $\geq 2\text{g/l}$), membranski bio-reaktor predstavlja idealno rešenje.

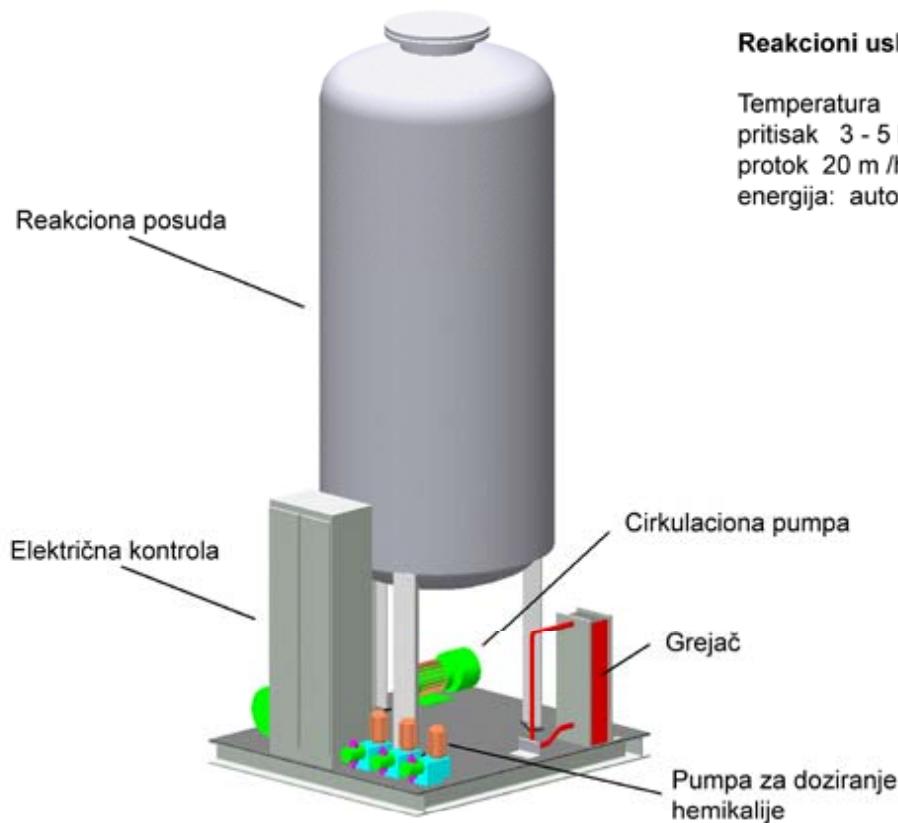
- **Tercijarni tretman.** Glavna svrha tercijarnog tretmana je uklanjanje boje, teškog razgradljivog HPK i redukcija suspendovanih čvrstih čestica.
- Najčešće korišćene tehnike:
- koagulacija-flokulacija, čiji su nedostaci dodatni troškovi za reagense i produkcija dodatnog mulja;
- ozonizacija ili ozonizacija praćena biološkom razgradnjom koji ima brojne prednosti: kompaktност; visoka efikasnost; malo ili nimalo produkcije mulja; kada je ozon proizveden iz čistog kiseonika, suvišan kiseonik se vraća i re-injektuje u biološki aeracioni tank, čime se smanjuje potrošnja energije prilikom aeracije.



Tretmana na licu mesta mešavine otpadnih voda tekstilne industrije sa delimično recikliranim tretiranim efluentom



Reaktor za tretman katalitičkom oksidacijom "Toplotni Fenton proces"



Reakcionali uslovi:

Temperatura 80 - 130 °C
pritisak 3 - 5 bar
protok 20 m /h
energija: autotermička

Rezultati pojedinih istraživanja

POREĐENJE EFIKASNOSTI UKLANJANJA PRIMENOM RAZLIČITIH ELEKTRODNIH MATERIJALA I POČETNIH KONCENTRACIJA ACID RED

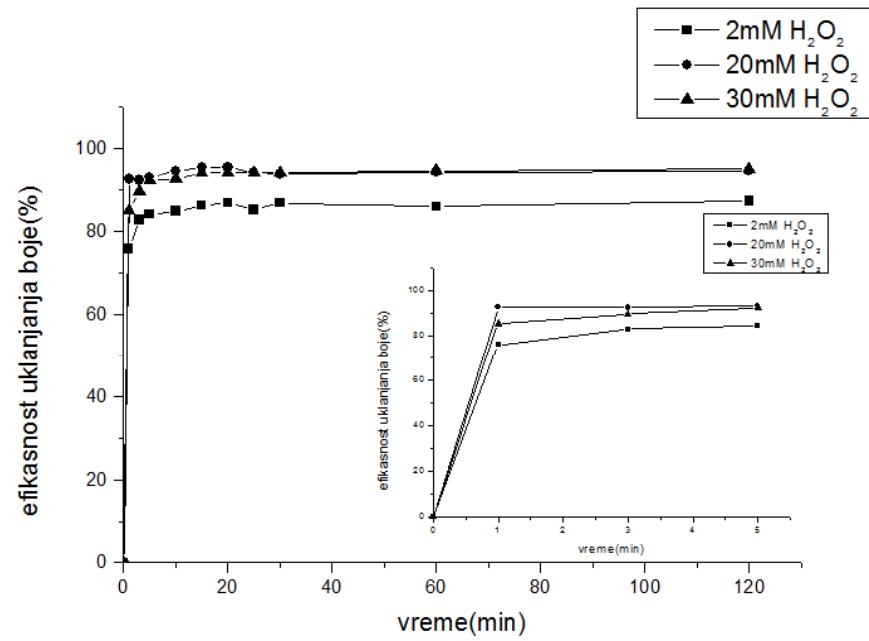
Elektrode	Koncentracija (mg/l)	% uklonjene boje (493,3 nm)	% uklonjene boje (303,8 nm)
Al	100	96,4	96,2
Fe	100	99,9	97,0
Al/Fe	100	99,5	97,9
Al	250	95,3	95,7
Fe	250	98,8	93,4
Al	500	98,1	97,3
Fe	500	95,8	88,3

Eksperimenti su trajali 60 min. Gustina struje je bila 2 mA/cm².

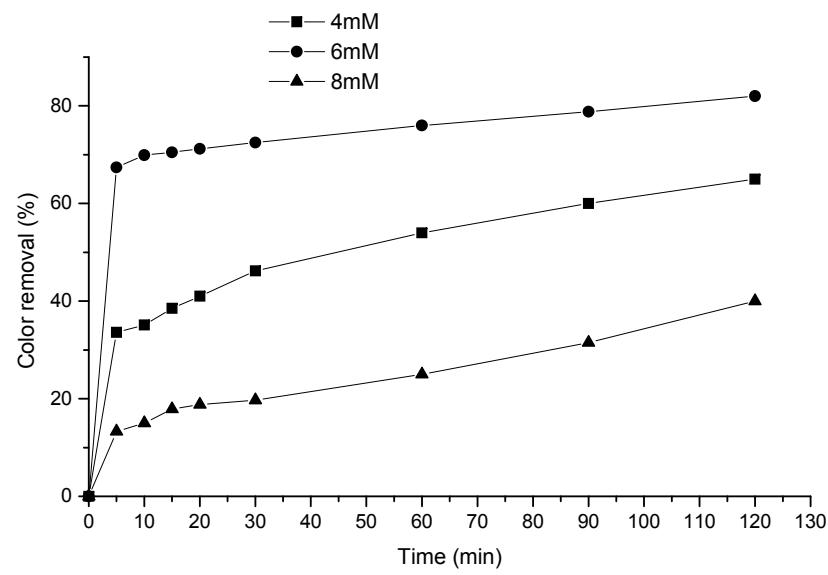
POREĐENJE EFIKASNOSTI UKLANJANJA PRIMENOM PRIMENOM RAZLIČITE GUSTINE STRUJE

Gustina struje (mA/cm ²)	% uklonjene boje (493,3 nm)	% uklonjene boje (303,8 nm)	Uklonjeno TOC-a
1	99,6	98,1	80%
2	96,4	96,2	70%
3	99,6	97,0	69%

Eksperimenti su trajali 60 min. Elektrode su bile Al. Koncentracija boje je bila 100 mg/l.



Homogeni Fenton proces



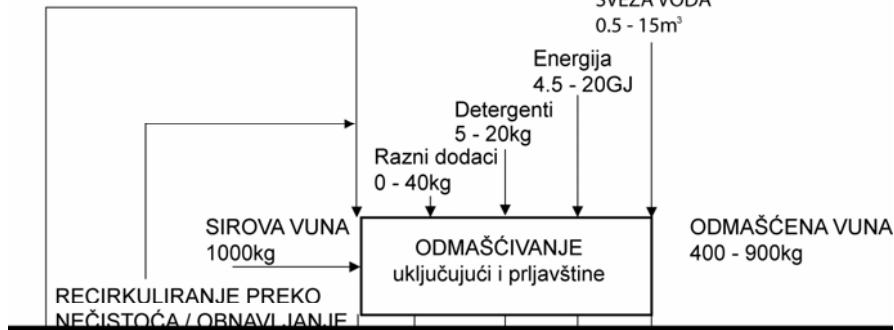
Heterogeni Fenton proces

Granične vrednosti na mestu ispuštanja u površinske vode

Parametar	Jedinica mere	Granična vrednost ^(II)
Temperatura	°C	30
pH		6,5-9,0
Suspendovane materije	mg/l	80
Biohemija potrošnja kiseonika (BPK ₅)	mg O ₂ /l	30
Hemija potrošnja kiseonika (HPK)	mg O ₂ /l	200 ^(III)
Ukupni organski ugljenik	mg/l	60 ^(IV)
Mineralna ulja	mg/l	10
Adsorbujući organski halogenidi (AOX)	mg Cl/l	0,5
Lakoisparljivi hlorovani ugljovodonici (VOX)	mg/l	0,1
Fenoli	mg/l	0,1
Zbir anjonskih i nejonogenih deredženata	mg/l	1,0
Aluminijum	mg/l	3,0
Bakar	mg/l	0,5
Cink	mg/l	2,0
Kadmijum	mg/l	0,1
Kobalt	mg/l	0,5
Kalaj	mg/l	2,0
Hrom ukupni	mg/l	0,5
Hrom VI	mg/l	0,1
Nikal	mg/l	0,5
Olovo	mg/l	0,5
Aktivni hlor	mg/l	0,3
Ukupni hlor	mg/l	0,5
Amonijak (kao NH ₄ -N)	mg/l	20 ^(V)
Ukupni neorganski azot (NH ₄ -N, NO ₃ -N, NO ₂ -N)	mg/l	20 ^(V)
Ukupni fosfor	mg/l	1,0 ^(VI)
Sulfati	mg/l	1000
Sulfidi	mg/l	1
Sulfiti	mg/l	1,0
Toksičnost za ribe (T _F)		2

Granične vrednosti emisije pre mešanja sa ostalim otpadnim vodama na nivou pogona

Parametri	Jedinica mera	Granična vrednost ^(I)
Cink	mg/l	2
Sulfidi	mg/l	1
Ukupni hrom	mg/l	0,5
Bakar	mg/l	0,5
Nikal	mg/l	0,5
Kalaj	mg/l	2
AOX (adsorbujući organski halogen) ^(II)	mg/l	0,5



Prerada vune (predionice vune)

laz iz procesa odmašćivanja i postrojenje za tretman efluenta

Granične vrednosti emisije na mestu ispuštanja u površinske vode

Parametar	Jedinica mere	Granična vrednost ^(II)
Temperatura	°C	30
pH		6,5-9,0
Suspendovane materije	mg/l	35
Biohemija potrošnja kiseonika (BPK ₅)	mg O ₂ /l	10
	kg O ₂ /t	0,1 ^(III)
Hemija potrošnja kiseonika (HPK)	mg O ₂ /l	150
	kg O ₂ /t	1,5 ^(III)
Ukupni neorganski azot (NH ₄ -N, NO ₃ -N, NO ₂ -N) ^(IV)	mg/l	30
	kg/t	0,3 ^(III)
Ukupni organski i neorganski azot ^(III)	mg/l	40
	kg/t	0,4 ^(III)
Ukupni fosfor	mg/l	2
	kg/t	0,02 ^(III)
Toksičnost za ribe (T _F)		2
Toksičnost za dafnije (T _D) ^(V)		2

Zahtevi za otpadnu vodu na mestu nastajanja. Otpadna voda nakon postupka završne obrade ne sme sadržati hlor ili supstance koje oslobađaju hlor.

Postrojenja za štavljenje kože

- Prerada obuhvata brojne hemijske, fizičko-hemijske i mehaničke obrade, a može se podeliti u tri faze:
 - pripremanje,
 - štavljenje i
 - dorada



- Štavljenje je najvažniji proces prerađe sirove kože
- Prema vrsti upotrebljenog štavila postupci štavljenja mogu da se podele u četiri velike grupe.
- Prvi postupak je takozvano *crveno štavljenje* - kada se golica štavi biljnim ili sintetičkim organskim materijama.
- Drugi je *mineralno štavljenje* - kada se golica štavi jedinjenjima hroma ili aluminijumovim solima.
- *Masno štavljenje* je takav postupak po kome se golica štavi organskim uljima koja nisu biljnog porekla, kao što je riblje ulje.
- Golica se može štaviti *kombinovanim postupkom*: kombinovanjem biljnih, mineralnih i masnih štavila.

Granične vrednosti emisije na mestu ispuštanja u površinske vode

Parametar	Jedinica mere	Granična vrednost ^(II)
Temperatura	°C	30
pH		6,5-9,0
Suspendovane materije	mg/l	80
Biohemija potrošnja kiseonika (BPK ₅)	mg O ₂ /l	30 ^(III)
Hemija potrošnja kiseonika (HPK)	mg O ₂ /l	300 ^(IV)
Ukupni organski ugljenik	mg/l	^(V)
Adsorbujući organski halogenidi (AOX)	mg Cl/l	0,5
Aluminijum	mg Al/l	3,0
Hrom ukupni	mg Cr/l	1,0 ^(VII)
Hrom VI	mg Cr/l	0,1
Sulfati	mg/l	^(VI)
Sulfidi	mg/l	0,5 ^(VII)
Ukupan fosfor	mg/l	2,0
Amonijak (kao NH ₄ -N)	mg/l	15 (1.V-15.XI) 30 (16.XI-30.IV)
Nitrati	mg/l	^(V)
Ukupan azot	mg/l	^(V)
Toksičnost za ribe (T _F) ^(VIII)		2

Zahtevi pre mešanja sa ostalim otpadnim vodama

- Otpadna voda od natapanja, lepljenja i odlepljivanja, uključujući ispiranje ne sme da premašuje nivo od 2 mg/l sulfida u pogodnom slučajnom uzorku ili 2-časovnom kompozitnom uzorku.
- Otpadna voda od štavljenja, uključujući dehidrataciju, vodu od neutralizacije, ponovnog štavljenja, bojenja, punjenja, pri čemu svaka operacija uključuje ispiranje, ili od prerade kože, ne sme da prevaziđa nivo od 1 mg/l ukupnog hroma u odgovarajućem slučajnom uzorku ili 2-časovnom kompozitnom uzorku.



HVALA NA PAŽNJI!