

Odgovor leži prav tu.

Dobra kemija ni nujno tudi zapletena.

Večkrat je vse, kar potrebujemo, pogovor. V tesnem sodelovanju z vami analiziramo kemijske procese in obvladujemo izzive kemije voda. Povezovanje pravih tehnologij nam omogoča doseganje zastavljenih ciljev.



Doživite moč sodelovanja s solenis.com



OBDELAVA MULJA IN ODPADNE VODE IZ PROIZVODNJE PAPIRJA IN VLAKNIN

*THE TREATMENT OF SLUDGE AND WASTEWATER FROM
MANUFACTURING OF PAPER AND PULP*

Aleksandra RAČIČ KOZMUS¹, Andreja ŽGAJNAR GOTVAJN², Gregor Drago ZUPANČIČ³

IZVLEČEK

Velike količine muljev, ki nastajajo v integrirani proizvodnji grafičnih papirjev in recikliranih de-inking vlaknin, omejene možnosti predelave muljev v drugih sektorjih in visoki stroški obdelave muljev so glavni razlogi, da je energetska izraba mulja s sproizvodnjo toplote in električne energije ena izmed najboljših razpoložljivih tehnik ravnanja z mulji. Zaradi slabih izžemalnih lastnosti odvečnega aktivnega blata (AB) ni mogoče uporabiti kot gorivo brez predhodnega sušenja ali mešanja s primarnim muljem, biomaso ali drugimi gorivi. Da bi določili najbolj učinkovit postopek za zmanjšanje količin nastanka AB, smo raziskali aerobno in anaerobno obdelavo AB in anaerobno obdelavo odpadnih voda iz različnih virov papirnice. Z anaerobno in aerobno obdelavo AB smo zmanjšali njegovo količino samo za 23–26 %. S predobdelavo AB z ozonom ali alkalno hidrolizo smo pretvorili 5–12 % snovi iz AB v topno obliko. Pri tem so se sprostile snovi, ki zavirajo biorazgradnjo AB, dehidracijske lastnosti trdnega preostanka so se poslabšale. Najbolj učinkovito smo znižali količino odvečnega AB z anaerobno predobdelavo odpadne vode iz de-inking postopka ali skupnega iztoka iz papirnice po primarnem čiščenju in izločitvi suspendiranih snovi. S tem smo zmanjšali BPK₅ obremenitev aerobne stopnje za 55–78 % in količino biološkega blata za 49–71 %, kar omogoča energetska izrabo vseh količin blata znotraj papirnice in zmanjšanje obratovalnih stroškov papirnice do 5,2 evra na t papirja.

Ključne besede: anaerobna obdelava, aerobna obdelava, deinking, papirniški mulji, odpadne vode papirnice

ABSTRACT

Large amount of sludge, generated in graphic paper mills with integrated production of recycled fibre with de-inking, limited possibilities for sludge recovery in other sectors and high costs for sludge treatment are the main reasons that sludge energy recovery with heat and electricity cogeneration is one of the best available techniques for sludge management. Waste activated sludge (WAS) has poor dewatering properties and without drying or mixing it with primary sludge, biomass or other fuels, it is not possible to utilize it for energy recovery. To define the most efficient treatment option for WAS reduction and internal energy recovery of the entire WAS quantity, the aerobic and anaerobic degradability of WAS samples and the anaerobic degradability of different mill effluents were investigated. With anaerobic or aerobic WAS digestion total WAS quantity was reduced only by 23–26%. WAS pre-treatment with ozone and alkali hydrolysis solubilised 5–12% of WAS solids, releasing substances, which inhibit WAS biodegradation. Dehydration properties of solids residue decreased. The most efficient treatment option for WAS reduction was the anaerobic pre-treatment of the effluent from de-inking process or mill effluent after primary treatment and the elimination of suspended solids. This reduced the BOD₅ load of aerobic stage by 55–78% and biological sludge quantity by 49–71%, enabling the energy recovery of total mill sludge and reduction of mill operational costs for up to 5.2 € per ton of paper.

Keywords: anaerobic digestion, aerobic digestion, deinking, paper mill sludge, paper mill effluents

1 UVOD

V proizvodnji grafičnih papirjev iz recikliranih vlaknin (RCV) nastaja do 190 kg/t papirja primarnih muljev (PM), ki imajo nizko kalorično vrednost zaradi visoke vsebnosti anorganskih snovi [1, 2]. Zato je treba mulje pred energetska predelavo dehidrirati oz. jih posušiti. Odvečno aktivno blato (AB) papirnice običajno pri-mešajo PM, ki se zgošča in dehidrira [3]. Najprimernejši način zmanjšanja količine AB je z ukrepi in spremembami znotraj procesa, saj naknadna obdelava AB predstavlja večje obratovalne stroške in bolj kompleksno tehnologijo [4]. Anaerobna razgradnja je potencial za sočasno reševanje ekonomskih in okoljskih problemov [5]. Uporaba mulja in bioplina kot vira energije prispeva k zmanjšanju emisij toplogrednih plinov in povečanju splošne energetske učinkovitosti [2]. Ovine za širšo uporabo AN reaktorjev v papirni industriji so nihanja v sestavi odpadne vode, velike količine proizvedenega mulja in prisotnost anaerobnih inhibitorjev [5]. Aerobna

razgradnja AB je manj razširjena in se v glavnem uporablja na manjših ČN. Zaradi skopih podatkov o učinkovitosti biološke razgradnje AB in odpadnih voda (OV) iz proizvodnje papirja iz de-inking RCV smo raziskali različne tehnike obdelave AB in OV s ciljem določitve najprimernejšega načina, s katerim bomo učinkovito zmanjšali količine AB in izboljšali lastnosti vseh muljev za energetska predelavo.

2 MATERIALI IN METODE

Odpadne vode in AB smo vzorčili v proizvodnji papirjev iz recikliranih vlaknin VIPAP VIDEM KRŠKO pri proizvodnji časopisnih in grafičnih papirjev. Osnovna vhodna surovina papirnice so RCV, pridobljena z integriranim postopkom de-inking (70–95 %). 60–70 % OV papirnice predstavljajo OV iz proizvodnje DIP in 30–40 % OV predstavljajo OV iz proizvodnje papirja na treh papirnih strojih (PS). V papirnici obratuje aerobna čistilna naprava (ČN) za OV z razpršenim

AB velikosti 180.000 PE, ki ima primarno čiščenje s kemično mehansko obdelavo (KMČN). Na ČN se čistijo tudi komunalne odpadne vode (KOV) mesta Krško. Na primarnem delu ČN se iz OV odstranijo suspendirane snovi in koloidi večjih molekul kot primarni mulj (PM). PM se zmeša z delno količino odvečnega AB, mešanica obeh muljev (KMČN mulj) se nato dehidrira na vijačni stiskalnici do povprečno 50 % suhe snovi. KMČN mulj se predela kot gorivo, skupaj z muljem, ki nastaja v proizvodnji RCV po postopku de-inking (mulj DIP), na kurilni napravi, ki je integrirana v papirnici. Pri tem nastaja tehnološka para za proizvodnjo in za ogrevanje. Preostale količine AB pa se oddajajo v obdelavo zunaj podjetja [6, 7].

2.1 Predobdelava odvečnega AB z alkalno hidrolizo in ozonom

Alkalno hidrolizo AB smo izvedli s 5 M NaOH v 2 L laboratorijski čaši. Z dodat-

kom NaOH smo povečali pH AB na 12,0, nato pa smo vzorec 4 h kuhali na 70 °C med konstantnim mešanjem.

Predobdelava AB z ozonom je potekala v valjastem 3 L steklenem reaktorju pri pH 6,8–7,2. Ozon smo uvajali v reaktor kontinuirano skozi difuzor na dnu reaktorja s konstantnim pretokom 2 L_(STP)/min in s koncentracijo 166 mgO₃/L_(STP). Različne doze ozona smo dosegli s spreminjanjem kontaktnega časa ozona z AB od 2,0–20,5 min. Pretok ozona in koncentracijo ozona v plinski fazi smo določili na vstopu in izstopu iz reaktorja z merilnikom ozona.

2.2 Pilotni preizkus anaerobne obdelave (ANO) odvečnega AB

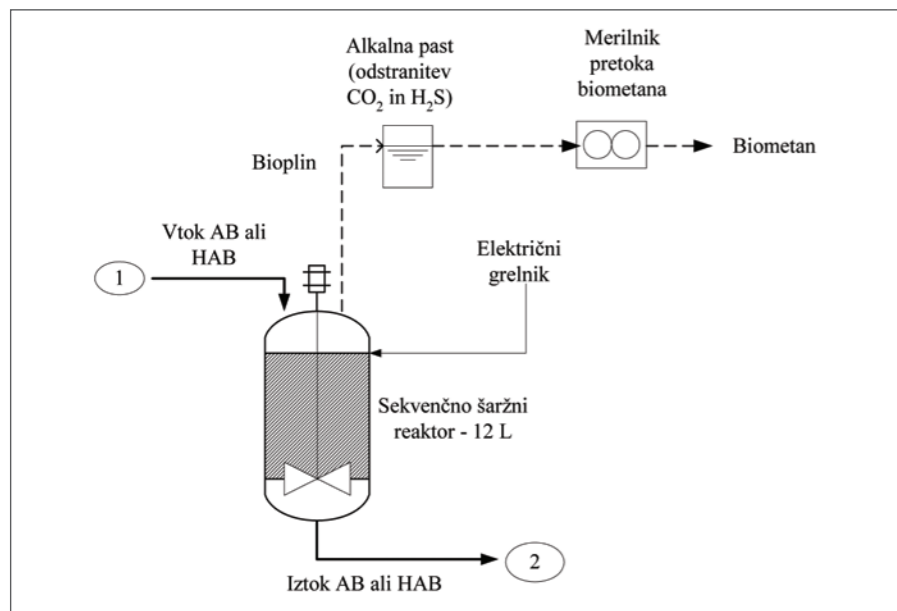
ANO AB in HAB smo izvajali v pilotnem anaerobnem sekvenčno-šaržnem reaktorju (SBR) z mešalom, volumna 12 L pri temperaturi 38 °C in pH 6,5–8,0 (Slika 1). Dnevno smo dodajali in odzvali 1 L

blata. Pred vsakim dodatkom svežega blata smo odvzeli enako količino obdelanega blata.

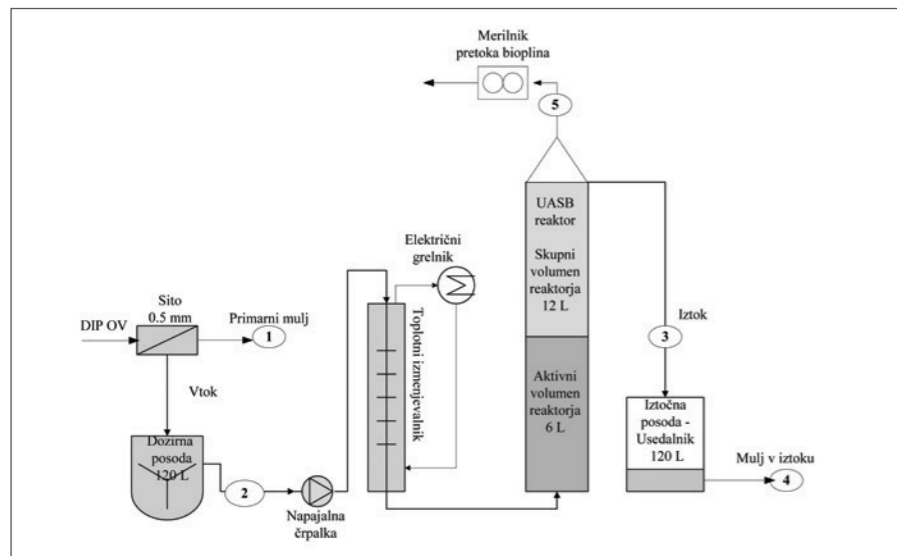
Količino biometana smo določili pri sobnih pogojih. Kot inokulum smo uporabili anaerobno blato iz gnilišča komunalnega blata s koncentracijo 15 g/L. Organska obremenitev reaktorja (OOR) je bila relativno nizka. Zadrževalni čas AB v reaktorju (SRT) je znašal 12 dni.

2.3 Laboratorijski preizkus aerobne obdelave odvečnega AB

Aerobno obdelavo smo izvajali na surovem AB in na AB po predobdelavi z ozonom v količini 16 mg O₃/gVSS_{AB}. Vse teste smo izvajali v laboratorijskih šaržnih reaktorjih z magnetnim mešalom, volumna 1,4 in 2,5 L, pri temperaturi 40 °C. Testi so trajali 7–10 dni. V reaktorje smo uvajali čisti kisik, koncentracijo raztopljenega kisika v blatu smo vzdrževali avtomatsko med 2–8 mg O₂/L.



Slika 1: Shema eksperimentalne postavitve ANO AB z vzorčnimi mesti 1–2.
Figure 1: Experimental set up of anaerobic treatment of WAS with sampling points 1–2



Slika 2: Shema eksperimentalne postavitve ANO OV z vzorčnimi mesti 1–5.
Figure 2: Experimental set up of anaerobic treatment of wastewater with sampling points 1–5.

2.4 Pilotni preizkus ANO OV

Pilotni preizkus ANO OV smo izvajali v 12 L laboratorijskem anaerobnem pilotnem reaktorju (UASB – Upflow Anaerobic Sludge Blanket) pri temperaturi 30–35 °C in pH 6,8–7,3 ter pretoku OV 20–100 L/dan (Slika 2). Za inokulum smo uporabili 6 L granularnega blata iz pivovarniške ČN s koncentracijo 51,97g/L. Dnevno smo spremljali in po potrebi spreminjali pretok OV, temperaturo in pH. Iztok iz reaktorja smo zbirali v iztočni posodi, ki je delovala tudi kot usedalnik. Proces je bil analiziran v petih točkah.

Količino nastalega bioplina smo merili pri sobnih pogojih. Sestavo bioplina smo analizirali na reprezentativnih vzorcih s plinsko kromatografijo (GC) in jo podali v volumskih procentih pri STP.

3 REZULTATI Z RAZPRAVO

3.1 Rezultati predobdelave odvečnega AB z alkalno hidrolizo in ozonom

Alkalna hidroliza je bila nekoliko bolj učinkovita od obdelave z ozonom, kar je bilo najbolj očitno pri večjem povečanju KPK v filtratu AB po obdelavi (Preglednica 1). Zmanjšanje skupnih suspendiranih snovi (TSS) AB je bilo v obeh primerih nizko (5–12 %). V obeh primerih se je zmanjšal predvsem organski del suspendiranih snovi (VSS). Po alkalni hidrolizi smo opazili izrazito izboljšanje usedanja AB, saj se je volumska usedljivost (VU) AB zmanjšala za 50 %, medtem ko se je po obdelavi z ozonom VU zmanjšala samo za 5 %. Zaradi 14-odstotnega zmanjšanja deleža organskih snovi v HAB hidroliza vpliva na zmanjšanje kalorične vrednosti suhega trdnega preostanka HAB z 11,99 na 9,66 MJ/kg. Ugotovili smo, da se po hidrolizi zmanjšajo tudi dehidracijske sposobnosti AB. AB lahko dehidriramo do vsebnosti suhe snovi 17 %, trdni preostanek HAB pa do 11 %.

3.2 Rezultati preizkusa aerobne in ANO odvečnega AB

AB je slabo biološko razgradljivo. Dinamika anaerobne razgradnje surovega AB se po dnevih ni bistveno spreminjala. Učinka razgradnje VSS in KPK sta bila približno enaka, kar pomeni, da je prisotna inhibicija v vseh fazah anaerobnega procesa (Preglednica 2). Temu primerna sta zelo nizki specifična proizvodnja metana (SPM) in metanska produktivnost (MPR). Pri ANO HAB se je skupna kemična in biološka razgradljivost AB glede na VSS in na TSS povečala, skupna razgradljivost KPK pa je ostala na istem nivoju, kot pri surovem AB. V primeru ANO HAB je bila hidroliza v anaerobnem reaktorju bistveno boljše in manj inhibirana, kot pri surovem AB. Metanogeneza pa je bila bistveno bolj inhibirana, kar se je pokazalo v nižji SPM in nižji MPR. SPM se je med anaerobno razgradnjo HAB znižala za

Preglednica 1: Učinkovitost obdelave AB z ozonom ali z alkalno hidrolizo.
Table 1: Efficiency of WAS pre treatment with ozone and alkali hydrolysis.

Parameter	Surovo AB	AB po hidrolizi (%)	Surovo AB	AB po obdelavi z ozonom	Učinek
pH (/)	7,1	9,0	7,1	7,23	/
KPKf (mg O ₂ /L)	159	5761	139	780	/
TSS (g/L)	10,76	9,45	10,53	10,02	5
VSS (g/L)	8,08	6,09	7,80	7,32	6
VSS/TSS (/)	75,1	64,5	74,1	73,1	1
VU (mL)	933	466	860	820	5

Opombe:
Hidroliza s 5M NaOH pri pH 12, 4h 70°C; Ozonacija z dozo O₃: 16 mg O₃/gVSS_{AB}/ni podatka

30 % v primerjavi s surovim AB, prav tako se je za enak delež znižal tudi učinek biološke razgradnje KPK AB. Razgradnja KPK je namreč stehiometrično povezana s proizvodnjo metana. Kot kaže, je kemična hidroliza boljše sprostila inhibitorne snovi v blatu, kar ima za posledico boljši učinek hidrolize in slabši učinek biološke razgradnje organskih snovi in proizvodnje bioplina v primerjavi s procesom obdelave surovega AB.

Aerobna obdelava na splošno ni pokazala bistvenih razlik med surovim AB in ozoniranim AB (Preglednica 2). Pri vseh vzorcih AB smo opazili, da se v prvih dveh dneh porabi večina organskih snovi v substratu, nato pa se prične endogena aktivnost. Proces se praktično konča v 7–10 dneh. Aerobna obdelava surovega in ozoniranega AB je povzročila povečanje koncentracije KPK v raztopini AB, najbolj izrazito pri ozoniranem AB, ter nekoliko zmanjšala VSS/TSS razmerje in koncentracije TSS. Koncentracija TSS se je zaradi biološke obdelave surovega AB zmanjšala za 23–26 %, z aerobno obdelavo ozoniranega blata pa za 20 %. Tudi z aerobno obdelavo nismo dosegli pomembnega zmanjšanja skupne snovi AB, niti njenega organskega dela, ozoniranje ni povečalo učinkov razgradnje snovi v AB.

Rezultati nakazujejo, da so v AB prisotne snovi, ki povzročajo inhibicijo razgradnje AB. Ta inhibicija je še bolj očitna po predobdelavi AB z ozonom ali z alkalno hidrolizo. Rezultati ANO so v okviru referenčnih vrednosti iz literature, rezultati aerobne obdelave pa so bistveno nižji od referenčnih vrednosti, ki so podane za AB iz komunalnih ČN.

3.3 Rezultati pilotnega preizkusa ANO OV

Na pilotnem reaktorju (Slika 2) smo prvih 83 dni preizkušali OV iz proizvodnje DIP (DIP OV) na premešanih in posednih vzorcih. V nadaljevanju pa smo 127 dni preizkušali OV po primarnem čiščenju na KMČN (KMČN iztok) z različnimi dodatki (1 vol % HAB, nutrienti, 18 vol % KOV). Ob vsaki spremembi smo proces stabilizirali 10 x HRT (25–30 h). Povprečne vrednosti

Preglednica 2: Rezultati aerobne in ANO surovega AB in AB po predobdelavi s hidrolizo ali z ozonom.
Table 2: Results of aerobic and anaerobic treatment of raw WAS and WAS, pre treated with hydrolysis or ozone.

Parameter	ANO AB			Aerobna obdelava AB		
	Surovo AB	HAB		Surovo AB	Ozonirano AB	
Enota	Učinek biol. razgr.	Učinek kem. in biol. razgr.	Učinek biol. razgr.	Učinek biol. razgr.	Učinek kem. in biol. razgr.	Učinek biol. razgr.
TSS	26	33	24	23–26 (do 50 %) ¹⁾	20 (50–80 %) ¹⁾	16
VSS	31 (21–55) ¹⁾	55 (28–62) ¹⁾	39	30–31	25	20
KPK	31	31	22	/	/	/
OOR (kgKPK/m ³ R/dan)	1,7	1,5		/	/	/
SPM (m ³ /tVSSvtok)	141 (40–200) ¹⁾	120 (11–249) ¹⁾		/	/	/
Spec. por. kisika (gO ₂ /g VSS porab.)	/	/		0,9–1,3	1,6	

Referenčne vrednosti: ¹⁾ [6]
Pojasnilo:
evra/t b. Pap. = evra na tono bruto papirja
m³/t VSS vtok = kubični meter na tono hlapnih suspendiranih snovi (volatile suspended solids) na vtoku

rezultatov celotnega eksperimenta so prikazane v Preglednici 3. Določili smo, da z ANO ne moremo razgraditi suspendiranih snovi (SS) v odpadni vodi, SS motijo proces v UASB reaktorju, znatno pa se poslabšajo tudi njihove dehidracijske lastnosti po prehodu skozi ANO, zato je SS iz vode najboljše odstraniti. Organska obremenitev reaktorja (OOR) se je med preizkusi gibala v območju 5–18 kgKPK/m³R/dan, hidravlični zadrževalni čas (HRT) pa v območju 3–14 h. Proces in proizvodnja bioplina sta bila konstantna do OOR 16 kgKPK/m³R/dan. Določili smo minimalni HRT 3 h. Pri večji OOR in manjšem HRT so se pojavili hidravlični problemi (mašitev ocevja, izpiranje biomase). Določili smo povprečni učinek čiščenja, specifično proizvodnjo bioplina (SPB) in delež metana v bioplenu.

Z odvzemom SS iz OV so hidravlične težave izginile, vendar se je znižal tudi učinek razgradnje OV in SPB. Ocenjujemo, da lahko zmanjšan učinek čiščenja v tem primeru v veliki meri pripisemo pomanjkanju nutrientov, ki so bili v vzorcu DIP OV dodani v proces s suspendiranimi delci, ki so imeli v tem smislu pozitivni vpliv na proces.

V nadaljevanju smo preizkušali štiri vzorce OV iztoka iz KMČN z različnimi dodatki. Proces je bil stabilen pri vseh vzorcih do OOR 10–12 kgKPK/m³R/dan. Pri višjih obremenitvah reaktorja je biomasa uhajala iz reaktorja v iztok. Sistem je učinkovito in

stabilno obratoval. Določili smo minimalni HRT za dobro delovanje sistema, ki je znašal 2,5 h. Povprečna učinkovitost odstranjevanja KPK je bila pri različnih vzorcih različna. Najnižji učinek čiščenja glede na KPK je bil dosežen pri vzorcu KMČN iztok brez dodatkov, in sicer 54,0 % in je porasel do 64,8 % pri vzorcu KMČN iztok z dodatkom nutrientov. Dodatek 1 v/v. % tekočega dela HAB v vzorec KMČN iztok je pozitivno vplival na učinkovitost odstranjevanja KPK, ki je porasla do 58,1 %. S tekočim delom HAB smo v proces doprinesli nutiente, kar je verjetno povečalo učinkovitost čiščenja. Določili smo tudi optimalno dozo dodatka nutrientov v vtoku, ki je znašala približno 70 % količin, ki jih dodajajo v papirnici pred aerobno stopnjo, podobno kot

navaja literatura [2]. Dodatek nutrientov je vplival na stabilnost delovanja reaktorja in njegovo učinkovitost, sorazmerno je naraščala tudi SPB. Delež metana je bil v vseh vzorcih visok, vsebnost H₂S pa je bila v vseh vzorcih pod mejo detekcije. Zaradi nizkega HRT in KPK na vtoku se del nastalega bioplina najbrž absorbira v tekočino in zapusti reaktor z iztokom, zato je vsebnost CO₂ in H₂S v bioplenu nizka.

Z dodatkom KOV na vtoku na ANO se je KPK vtoka nekoliko znižal, učinkovitost čiščenja glede na KPK in BPK5 pa se je obdržala na istem nivoju, kot v primeru optimalnega dodatka nutrientov, enako velja tudi za SPB. Z uvedbo KOV na ANO lahko pričakujemo še večje znižanje količin nastanka AB v aerobni stopnji, vse do 78 %. Dodatek KOV ima tudi pozitiven vpliv na manjšo potrebo po dodatku nutrientov, znižanje temperature tople tehnološke OV za 3–4 °C in zmanjšanje porabe električne energije za hlajenje.

Določili smo, da z ANO ne moremo razgraditi suspendiranih snovi (SS) v odpadni vodi, SS motijo proces v UASB reaktorju, znatno pa se poslabšajo tudi njihove dehidracijske lastnosti po prehodu skozi ANO, zato je SS iz vode najbolje odstraniti. Organska obremenitev reaktorja (OOR) se je med preizkusi gibala v območju 5–18 kgKPK/m³R/dan, hidravlični zadrževalni čas (HRT) pa v območju 3–14 h. Proces in proizvodnja bioplina sta bila konstantna do OOR 16 kgKPK/m³R/dan. Določili smo minimalni HRT 3 h. Pri večji OOR in manjšem HRT so se pojavili hidravlični problemi (mašitev ocvaja, izpiranje biomase). Določili smo povprečni učinek čiščenja, specifično proizvodnjo bioplina (SPB) in delež metana v bioplenu.

Z odvzemom SS iz OV so hidravlične težave izginile, vendar se je znižal tudi učinek razgradnje OV in SPB. Ocenjujemo, da lahko zmanjšanje učinek čiščenja v tem primeru v veliki meri pripišemo pomanj-

kanju nutrientov, ki so bili v vzorcu DIP OV dodani v proces s suspendiranimi delci, ki so imeli v tem smislu pozitivni vpliv na proces.

V nadaljevanju smo preizkušali štiri vzorce OV iztoka iz KMČN z različnimi dodatki. Proces je bil stabilen pri vseh vzorcih do OOR 10–12 kgKPK/m³R/dan. Pri višjih obremenitvah reaktorja je biomasa uhajala iz reaktorja v iztok. Sistem je učinkovito in stabilno obratoval. Določili smo minimalni HRT za dobro delovanje sistema, ki je znašal 2,5 h. Povprečna učinkovitost odstranjevanja KPK je bila pri različnih vzorcih različna. Najnižji učinek čiščenja glede na KPK je bil dosežen pri vzorcu KMČN iztok brez dodatkov, in sicer 54,0 % in je porasel do 64,8 % pri vzorcu KMČN iztok z dodatkom nutrientov. Dodatek 1 v/v. % tekočega dela HAB v vzorec KMČN iztok je pozitivno vplival na učinkovitost odstranjevanja KPK, ki je porasla do 58,1 %. S tekočim delom HAB smo v proces doprinesli nutriente, kar je verjetno povečalo učinkovitost čiščenja. Določili smo tudi optimalno dozo dodatka nutrientov v vtoku, ki je znašala približno 70 % količin, ki jih dodajajo v papirnici pred aerobno stopnjo, podobno kot navaja literatura [2]. Dodatek nutrientov je vplival na stabilnost delovanja reaktorja in njegovo učinkovitost, sorazmerno je naraščala tudi SPB. Delež metana je bil v vseh vzorcih visok, vsebnost H₂S pa je bila v vseh vzorcih pod mejo detekcije. Zaradi nizkega HRT in KPK na vtoku se del nastalega bioplina najbrž absorbira v tekočino in zapusti reaktor z iztokom, zato je vsebnost CO₂ in H₂S v bioplenu nizka.

Z dodatkom KOV na vtoku na ANO se je KPK vtoka nekoliko znižal, učinkovitost čiščenja glede na KPK in BPK5 pa se je obdržala na istem nivoju, kot v primeru optimalnega dodatka nutrientov, enako velja tudi za SPB. Z uvedbo KOV na ANO lahko pričakujemo še večje znižanje količin nastanka AB v aerobni stopnji, vse do 78 %. Dodatek KOV ima tudi pozitiven vpliv na manjšo potrebo po dodatku nutrientov, znižanje temperature tople tehnološke OV za 3–4 °C in zmanjšanje porabe električne energije za hlajenje.

S hidrolizo AB in uvajanjem tekočega dela HAB na ANO je možno povečati skupno znižanje AB za dodatne 3–4 %. Hidroliza pa pomeni dodatne zahteve po energiji, predvsem pa izrazito poslabša dehidracijske lastnosti trdnega preostanka HAB, zato ne izboljša kurilnih lastnosti skupnega mulja in ni primeren postopek za doseg zastavljenih ciljev.

Prirastek anaerobne biomase je znašal 3,65 % glede na maso razgrajenega KPK in je za 91 % nižji, kot je prirast AB v preiskovani ČN papirnici. Anaerobna biomasa ima kalorično vrednost suhe snovi 11,1 MJ/kg in je nekoliko nižja od AB (13,9 MJ/kg), ima pa boljše dehidracijske lastnosti kot AB, dehidrira se do 27,9 % vsebnosti suhe snovi. Lahko se jo primeša

PM, dehidrira in posledično uspešno uporabi kot gorivo.

Izdelali smo primerjavo stroškov in učinkov biološkega čiščenja OV papirnice danes in z uvedbo anaerobnega predčiščenja DIP OV brez SS z nutrienti ali pa KMČN iztoka z nutrienti ali s KOV. Določili smo znižanje BPK5 obremenitve na vstopu na aerobno ČN za 55–78 %, znižanje količin odvečnega biološkega blata za 49–71 %, kar omogoča energetsko predelavo vseh količin v mešanici s PM znotraj papirnice, znižanje HRT v aeraciji z 18 h na minimalno 3 h [6, 7], proizvodnja biometana 1–1,3 mio m³/leto, ki nadomešča zemeljski plin. Z uvedbo ANO OV smo določili možni prihranki v vrednosti 4,1 do 5,2 evra/t b. Pap.

4 SKLEPI

Z namenom zmanjšati nastanek odvečnega AB in zagotoviti 100-odstotno energetsko predelavo AB v mešanici s PM s pozitivno energijsko bilanco znotraj papirnice smo preiskali aerobno obdelavo surovega AB in predobdelanega AB z ozonom in ANO surovega AB ter HAB in različnih vzorcev OV iz procesa proizvodnje DIP ter iztok iz primarnega čiščenja OV papirnice. Ugotovili smo, da najbolj učinkovito znižamo količino odvečnega AB (55–78 %) z ANO OV. Aerobna obdelava AB in ANO AB na surovih ali predobdelanih vzorcih z ozonom

ali alkalno hidrolizo znižajo količino AB le za 20–33 %, kar ne zadostuje za pridobitev mešanice vseh muljev s pozitivno energijsko bilanco za zgorevanje. S hidrolizo znižamo količino AB za 12 %, vendar poslabšamo dehidracijske lastnosti HAB, zato hidroliza v tem primeru ni primeren postopek. Z ANO DIP OV ali skupnih OV po izločitvi suspendiranih snovi in z dodatkom optimalne količine nutrientov ali KOV pa dosežemo zastavljeni cilj in lahko znižamo stroške obratovanja papirnice do 5,2 evra/t papirja na račun manjše porabe fosilnih goriv, elektrike, nutrientov in nižjih stroškov ravnanja z mulji in tako vplivamo na trajnostno ravnanje z mulji in OV v papirnici.

ZAHVALA

Zahvaljujemo se podjetju VIPAP VIDEM KRŠKO, d. d., za sodelovanje v raziskavah in za sofinanciranje raziskav.

5 LITERATURA

- [1] Suhr M., Klein G., Kourti I.; Gonzalo M. R., Santonja G. G., Roudier S., Sancho L. D.; Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Pulp, Paper and Board. European Commission, Joint Research Centre, Seville, Spain, 2015.
- [2] Zhang L., Xu C.C., Champagne P., Warren M.; Overview of current biological and thermo-chemical treatment technologies for sustainable sludge management. Waste Management & Research 32 (7); 2014: 586–600.

[3] Bayr S., Kaparaju P., Rintala J.; Screening pretreatment methods to enhance thermophilic anaerobic digestion of pulp and paper mill wastewater treatment secondary sludge. Chemical Engineering Journal 223; 2013: 479–486.

[4] Mahmood T., Elliott A.; A review of WAS reduction technologies for the pulp and paper industry. Water Research 40; 2006: 2093–2112.

[5] Meyer T., Edwards E.A.; Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastewater and sludge. Water Research 65; 2014: 321–349.

[6] Račič Kozmus A. Ravnanje z mulji v integrirani proizvodnji recikliranih vlaknin in papirjev: magistrsko delo. Ljubljana, 2016, 107 str.

[7] Račič Kozmus A., Žgajnar Gotvajn A., Lobnik A., Novak N., Klasinc A., Zupančič G.D.; Anaerobic treatment to improve sludge recovery at a deinked fiber pulp and paper mill. Tappi Journal 15(2); 2016: 129–139.

mag. Aleksandra RAČIČ KOZMUS¹,
dr. Andreja ŽGAJNAR GOTVAJN², dr. Gregor
Drago ZUPANČIČ³

¹ ZEL-EN, razvojni center energetike, d. o. o.,
PE Krško-Vipap, Tovarniška 18, SI-8270 Krško,
Slovenija.

² Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo,
Univerza v Ljubljani, Katedra za kemijsko
procesno, okoljsko in biokemijsko inženirstvo,
Večna pot 113, SI-1000 Ljubljana, Slovenija.

³ Inštitut za okoljevarstvo in senzorje,
Beloruska 7, SI-2000 Maribor, Slovenija.

Preglednica 3: Povprečne vrednosti ANO OV na UASB reaktorju.

Table 3: Average values of wastewater anaerobic treatment in UASB reactor.

Parameter	Enota	Vzorec OV					
		DIP OV	DIP OV brez SS	KMČN iztok	KMČN iztok + 1 % HAB	KMČN iztok + nutrienti	KMČN iztok + 18 % KOV
Vtok OV (vzorčno mesto 2)							
TSS	g/L	0,56 (1,51) ²⁾	< 0,12	< 0,12	< 0,12	< 0,12	< 0,12
KPK	mg/L	2.146 (2.656) ²⁾	1.916	1.036	1.098	1.043	929
C/N/P ¹⁾	/	/0,05/ 0,04	100/0,03/0,04	100/0,05/ 0,05	100/0,12/ 0,04	100/0,5/0,2	100/0,4/0,2
Iztok OV (vzorčno mesto 3)							
TSS	g/L	0,56	< 0,12	< 0,12	< 0,12	< 0,12	< 0,12
KPK u.č. č.	%	67,6	58,2	54	58,1	64,8	65
BPK ₅ u.č. č.	%	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	74,4	78,9
Bioplin (vzorčno mesto 5)							
SPB	m ³ /t	440	441	435	463	496	489
SPM	KPKrazg.	386±85	379±16	405±74	425±84	456±36	445±16
CH ₄	v/v. %	87,8	90,3	92,9	91,6	92	91,1
CO ₂	v/v. %	12	9,7	7,1	8,4	8	8,9
H ₂ S	v/v. %	0,2	p.m.d.	p.m.d.	p.m.d.	p.m.d.	p.m.d.
Obratovalni pogoji ANO							
OOR	kgKPK/m ³ /dan	12–16		10–12			
min HRT	h	3		2,5			
V reakt. (papir.)	m ³	/	1.100	/	/	1.400	1.600
p.m.d.: pod mejo detekcije, n.d.: ni določena 1) C/N/P razmerje = KPK/ NH4 – N/T/P razmerje, 2) vzorec DIP OV pred prelivom skozi sito. Referenčne vrednosti za proizv. pap. iz RCV [5]: KPK u.č.č.: 58 – 86%, SPM: 240–400 m ³ /t KPKrazg.							

Sale ! Unopened original packaging !

<p>Manufacturer YUELI MACHINERY Machine PM6 Paper Machine Quantity 1 SETS Specification 6700mm Origin Taiwan</p>	<p>Manufacturer VALMET Machine PM6 Headbox Quantity 3 SETS Specification 6700mm Origin Finland</p>	<p>Manufacturer VALMET Machine PM7 HEADBOX Quantity 2 SETS Specification 6700mm Origin Finland</p>	<p>Manufacturer VALMET Machine PM8 HEADBOX Quantity 1 SETS Specification 5700mm Origin Finland</p>	<p>Manufacturer GapCon GmbH Machine PM6 Tandem Shoe Press Module Quantity 1 SETS Specification 6700mm Origin Germany</p>
<p>Manufacturer GapCon GmbH Machine PM7 Tandem Shoe Press Module Quantity 1 SETS Specification 6700mm Origin Germany</p>	<p>Manufacturer GapCon GmbH Machine PM8 Shoe Press Module Quantity 1 SETS Specification 6700mm Origin Germany</p>	<p>Manufacturer GapCon GmbH Machine PM6 Calender Quantity 1 SETS Specification 6700mm Origin Germany</p>	<p>Manufacturer GapCon GmbH Machine PM7 Calender Quantity 1 SETS Specification 6700mm Origin Germany</p>	<p>国机集团 SUMEC ZhaoHuiLiang Tel: +86-13451929797 Email: zhi@sumec.com.cn CuiYouJia Tel: +86-139213009484 Email: cuiyj@sumec.com.cn LiuZhen Tel: +86-13305173531 Email: liuzh@sumec.com.cn 地址: 南京市长江路198号苏奥达大厦9楼 9F SUMEC Building, 198 Chengjiang Road, Nanjing, China 天津滨海新区泰达大街57号苏奥达广场9楼909室 9F, Block B, Hedong Wanda Plaza, Jintan Avenue, Hedong District, Tianjin.</p>