Analiza tokova vode u proizvodnji celuloze i papira

Mamuzić, Davor

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:392808

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ANALIZA TOKOVA VODE U PROIZVODNJI CELULOZE I PAPIRA

ZAVRŠNI RAD

DAVOR MAMUZIĆ
Matični broj: 1181

Split, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

ANALIZA TOKOVA VODE U PROIZVODNJI CELULOZE I PAPIRA

ZAVRŠNI RAD

DAVOR MAMUZIĆ
Matični broj: 1181

Split, rujan 2020.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING

ANALYSIS OF THE WATER STREAMS IN CELLULOSE AND PAPER PRODUCTION

BACHELOR THESIS

DAVOR MAMUZIĆ
Parent number: 1181

Split, September 2020

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Studij Kemijske tehnologije; smjer Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada prihvaćena je na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj 25. rujna 2019.

Mentor: prof. dr. sc. Marina Trgo

ANALIZA TOKOVA VODE U PROIZVODNJI CELULOZE I PAPIRA

Davor Mamuzić, 1181

Sažetak:

U radu je izvedena analiza tokova vode u različitim postrojenjima za proizvodnju celuloze, papira i kartona. Utvrđeno je da ova postrojenja imaju iznimno veliku potrošnju vode, čak i do 40 000 m^3 na dan uz iznimno visoka opterećenja suspendiranim tvarima (do 5 000 mg/dm^3), KPK vrijednosti (do 2 000 mg/dm^3) i BPK_5 vrijednosti (do 700 mg/dm^3). Obrada ovakvih voda je nužna prije ispusta u sustav javne odvodnje, a posebice prilikom ispusta u površinske vode. Primjenom procesa pročišćavanja primarnim taloženjem, koagulacijom, flokulacijom, flotacijom i sekundarnom obradom moguće je ovakve vode pročistiti do zakonom propisanih vrijednosti. Značajno manja količina vode se koristi u proizvodnji kartona što ukazuje na potrebu prikupljanja i recikliranja otpadnog papira, čime se znatno smanjuje upotreba svježe vode, korištenje kemikalija i osigurava zaštita okoliša. Analizom rezultata kakvoće obrađene otpadne vode tvornice kartona utvrđeno je da dobivene vrijednosti prelaze one propisane zakonom. Pokazatelji kakvoće otpadne vode iz tvornice celuloze i papira pokazuju da se ovakve vode mogu ispustiti u sustav javne odvodnje.

Ključne riječi: obrada vode, proizvodnja celuloze, proizvodnja papira, zaštita okoliša

Rad sadrži: 35 stranica, 6 slika, 6 tablica, 8 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek - predsjednik
2. Doc. dr. sc. Ivona Nuić - član
3. Prof. dr. sc Marina Trgo - član, mentor

Datum obrane: 28. rujna 2020.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology in Split
Study Chemical technology; Chemical engineering

Scientific area: Technical sciences

Scientific field: Chemical engineering

Thesis subject Analysis of the water streams in cellulose and paper production was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 28. that was held on the 25th of September 2019.

Mentor: Marina Trgo, PhD, full prof.

ANALYSIS OF THE WATER STREAMS IN CELLULOSE AND PAPER PRODUCTION

Davor Mamuzić, 1181

Abstract:

The analysis of the water streams in different plants for cellulose, paper and cardboard production has been examined. These plants have extremely high water consumption, even up to 40 000 m^3 per day with extremely high loads of suspended solids (up to 5 000 mg/dm^3), COD values (up to 2 000 mg/dm^3) and BOD_5 values (up to 700 mg/dm^3). The wastewater treatment of these streams is obligatory before their discharge into the sewage systems, particularly in case of discharge into the surface water streams. Treatments with the primary sedimentation, coagulation, flocculation, flotation and secondary treatment, are suitable for achieving parameters subscribed by law. Significantly less water consumption is needed in the cardboard production, which indicates the need for collecting and recycling paper waste which would significantly reduce the use of fresh water and chemicals, as well as ensure environmental protection. The analysis of the quality of treated wastewater from cardboard production shows that the obtained values exceed those prescribed by the law. Indicators of the quality of wastewater from cellulose and paper production show that such water can be discharged into the public sewage system.

Key words: water treatment, cellulose production, paper production, environmental protection

Thesis contains: 35 pages, 6 figures, 6 tables, 8 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Mario Nikola Mužek – PhD, assistant prof. - chair person
2. Ivona Nuić – PhD, assistant prof. - member
3. Marina Trgo – PhD, full prof. – member, supervisor

Defence date: 28th September 2020

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za inženjerstvo okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Marine Trgo, u razdoblju od lipnja do rujna 2020. godine.

Zahvaljujem se mentorici, prof. dr. sc. Marini Trgo na izdvojenom vremenu, trudu i strpljenju.

Također se zahvaljujem roditeljima, sestrama, cijeloj obitelji, djevojci i prijateljima na podršci koju su mi pružali tijekom studiranja i na danom povjerenju.

Davor

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Izvršiti analizu tokova vode za različite izvedbe postrojenja za proizvodnju celuloze i papira.

Na temelju podataka u literaturi za postrojenje tvornice celuloze i papira *Belišće d.d.* izvršiti analizu ulaznih i izlaznih tokova vode.

Na temelju podataka u literaturi za postrojenje tvornice celuloze i papira *Natron-Hayat d.o.o.* izvršiti analizu ulaznih i izlaznih tokova vode.

Na temelju podataka u literaturi za postrojenje tvornice kartona *UMKA* izvršiti analizu potrošnje i tokova vode.

Podatke iz dobivenih postrojenja usporediti sa zakonskim propisima za ispust ovakvih voda u površinske vodotoke i u sustav javne odvodnje.

SAŽETAK

U radu je izvedena analiza tokova vode u različitim postrojenjima za proizvodnju celuloze, papira i kartona. Utvrđeno je da ova postrojenja imaju iznimno veliku potrošnju vode, čak i do 40 000 m^3 na dan uz iznimno visoka opterećenja suspendiranim tvarima (do 5 000 mg/dm^3), KPK vrijednosti (do 2 000 mg/dm^3) i BPK_5 vrijednosti (do 700 mg/dm^3). Obrada ovakvih voda je nužna prije ispusta u sustav javne odvodnje, a posebice prilikom ispusta u površinske vode. Primjenom procesa pročišćavanja primarnim taloženjem, koagulacijom, flokulacijom, flotacijom i sekundarnom obradom moguće je ovakve vode pročistiti do zakonom propisanih vrijednosti. Značajno manja količina vode se koristi u proizvodnji kartona što ukazuje na potrebu prikupljanja i recikliranja otpadnog papira, čime se znatno smanjuje upotreba svježe vode, korištenje kemikalija i osigurava zaštita okoliša. Analizom rezultata kakvoće obrađene otpadne vode tvornice kartona utvrđeno je da dobivene vrijednosti prelaze one propisane zakonom. Pokazatelji kakvoće otpadne vode iz tvornice celuloze i papira pokazuju da se ovakve vode mogu ispustiti u sustav javne odvodnje.

Ključne riječi: obrada vode, proizvodnja celuloze, proizvodnja papira, zaštita okoliša

SUMMARY

The analysis of the water streams in different plants for cellulose, paper and cardboard production has been examined. These plants have extremely high water consumption, even up to 40 000 m^3 per day with extremely high loads of suspended solids (up to 5 000 mg/dm^3), COD values (up to 2 000 mg/dm^3) and BOD_5 values (up to 700 mg/dm^3). The wastewater treatment of these streams is obligatory before their discharge into the sewage systems, particularly in case of discharge into the surface water streams. Treatments with the primary sedimentation, coagulation, flocculation, flotation and secondary treatment, are suitable for achieving parameters subscribed by law. Significantly less water consumption is needed in the cardboard production, which indicates the need for collecting and recycling paper waste which would significantly reduce the use of fresh water and chemicals, as well as ensure environmental protection. The analysis of the quality of treated wastewater from cardboard production shows that the obtained values exceed those prescribed by the law. Indicators of the quality of wastewater from cellulose and paper production show that such water can be discharged into the public sewage system.

Key words: water treatment, cellulose production, paper production, environmental protection

Sadržaj

Uvod ... 1

1. Opći dio ... 2

1.1. Proizvodnja celuloze i papira ... 3

1.1.1. Priprema drva ... 4

1.1.2. Proizvodnja celuloze ... 4

1.1.3. Pranje celuloze ... 8

1.1.4. Izbjeljivanje ... 8

1.1.5. Proizvodnja papira ... 9

1.2. Proizvodnja kartona ... 10

1.3. Uloga vode u proizvodnji celuloze i papira ... 11

1.4. Ulazni tokovi vode ... 13

1.5. Utjecaj otpadne vode na okoliš ... 16

2. Eksperimentalni dio ... 17

2.1. Analiza tokova otpadne vode u procesu proizvodnje celuloze i papira ... 18

2.1.1. Mehanička obrada ... 20

2.1.2. Primarna obrada ... 20

2.1.3. Sekundarna (biološka) obrada ... 22

2.1.4. Tercijarna obrada ... 24

3.Rasprava ... 26

4. Zaključak ... 33

5. Literatura ... 35

UVOD

Još od prapovijesnih vremena, način ljudskog izražavanja bio je pisani oblik. Tako je pračovjek slikao po zidovima špilja i pećina. Napredovanjem ljudske civilizacije, napredovali su način pisanja i sredstva po kojima se pisalo. Naime, slike pećinskog čovjeka vremenom su se oblikovale u slova, a pećinske zidove su zamijenile redom glinene pločice, papirusni smotuljci, pergamenti te na kraju papir. Razvojem tiskarskog stroja, porasla je potražnja za papirom pa su razna vlakna i procesne metode istraživane za korištenje u proizvodnji papira. U samim počecima potrage za kvalitetnim papirom, vlakna su se dobivala od tkanina. Međutim, u 19. stoljeću, potražnja za kvalitetom je bila prevelika, što kvaliteta vlakana iz tkanine nije mogla nadomjestiti. Stoga se otkrio novi način i prešlo se na dobivanje papira od drvenih vlakana. [1]

U današnje vrijeme, papir se dobiva gotovo sasvim od drveća. Međutim, samo polovinu mase cijelog drveća čini celuloza, a kako je industrijska proizvodnja napredovala, otkriveni su načini da se dobiveni nusproizvodi iskoriste. Tako se iz drveća, osim papira, mogu dobiti: terpentin za industriju boja i lakova, ulje za proizvodnju kemijskih intermedijera, lignosulfonati, kvasac, vanilin, octena kiselina, aktivni ugljen i alkohol. Pored papira, u industiji celuloze i papira, dobivaju se razni proizvodi poput kartona, šperploče, iverice i sličnih proizvoda. [1,2]

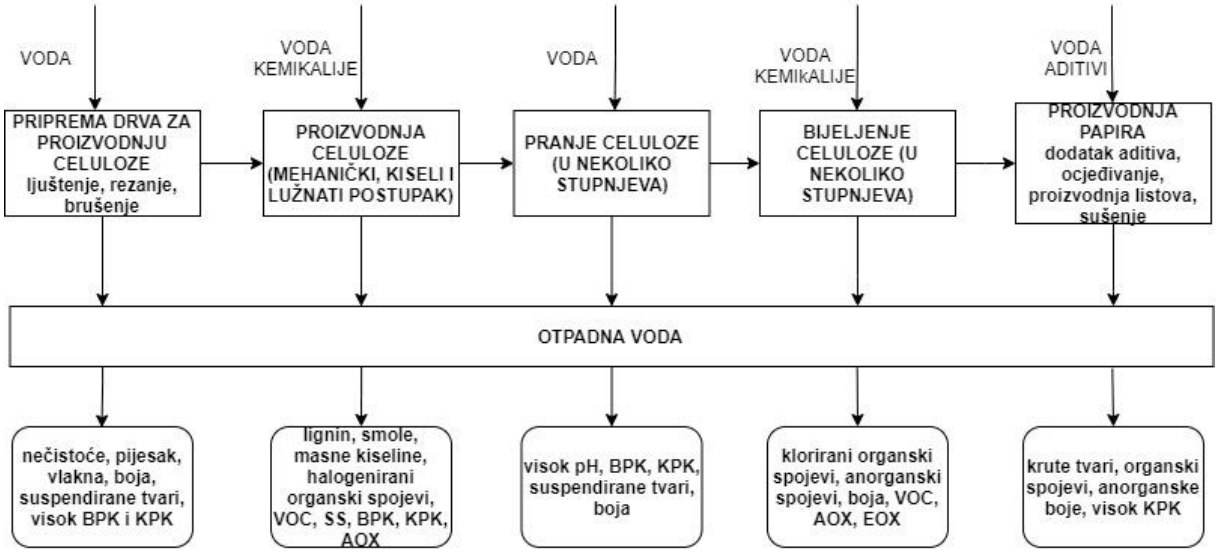
Cjelokupni proces dobivanja papira zahtijeva velike količine vode i kemikalija sve od pripreme drva pa do proizvodnje papira. Nakon svakog procesnog koraka tako nastaje jednaka količina otpadne vode koju je potrebno obraditi. Ta otpadna voda je smjesa od oko 240 do 250 različitih spojeva u kojima se mogu nalaziti nikal, bakar, krom, olovo, natrij, dušik, fosfor i sumpor. Također sadrži visoke koncentracije biološki nerazgradljivih organskih spojeva, masnih kiselina, kloriranih smola i fenola. Ispuštanje takve otpadne vode u najbliži prirodni recipijent bez prethodne obrade je najjeftiniji i najlakši način, ali je ujedno i najgore moguće rješenje za okoliš. Zbrinjavanje ovakvih otpadnih voda je složeno te zahtijeva kombinaciju različitih postupaka obrade kako bi se vode pročistile te kako bi se zadovoljili propisani zakonski kriteriji za ispust u okoliš. [1,2]

1. OPĆI DIO

1. OPĆI DIO

1.1. Proizvodnja celuloze i papira

Oko 93% ukupne svjetske proizvodnje celuloze, koja se koristi za izradu papira, dobiva se iz drva. Drvo koje se koristi su većinom višegodišnje biljke četinjača i listača, ali se isto tako mogu koristiti jednogodišnje biljke i stari papir. Proizvodnja celuloze i papira od drva se sastoji od nekoliko procesnih koraka prikazanih na *Slici 1.* [2]



Slika 1. **Procesni koraci tijekom proizvodnje celuloze i papira** [2][1]

Kao što se može vidjeti na *Slici 1.*, u svakom od ovih procesnih koraka se koristi svježa voda, koju je potrebno prije uvođenja u proces obraditi. Na kraju svakog procesa ta voda izlazi kao otpadna voda visokih vrijednosti KPK, BPK_5 i visokih koncentracija suspendiranih tvari, hlapljivih organskih spojeva, adsorbilnih organskih halogena i izlučivih organskih halogena. [2]

[1] BPK-biološka potrošnja kisika
KPK-kemijska potrošnja kisika
VOC-hlapljivi organski spojevi (eng. *Volatile Organic Compounds*)
SS-suspendirane tvari (eng. *Suspended Solid*)
AOX-adsorbilni organski halogeni (eng. *Absorbable Organic Halogen*)
EOX-izlučivi organski halogeni (eng. *Extractable Organic Halogen*)

1.1.1. Priprema drva

Za proizvodnju celuloze je najprije potrebno odvojiti od drva koru, likru i druge tvari. To se može provesti postupcima ljuštenja, trenja pomoću tvrdih predmeta ili međusobnim trenjem oblica. U ovom procesnom koraku se koristi voda, koja kruži u procesu, ali se dio vode iz ove procesne jedinice odnosi s korom drva. Tako nastaje 3-20 m^3 otpadne vode po toni obrađenog drveta, koja sadrži 15-50 kg suspendirane tvari te 5-10 kg BPK_5 po toni suhog materijala. Međutim, u novije vrijeme se koristi metoda tzv. suhog otkoravanja. Ovom metodom se, prilikom pripreme drva, utroši 0,1-0,5 m^3 vode po m^3 drva. Samim time nastane i manje otpadne vode (do 5 m^3 po toni drva), koja sadrži do 10 kg suspendirane tvari i do 3 kg BPK_5 po toni materijala koji se otkoruje. Od ukupne mase drva, 90% postaje celuloza koja se koristi u proizvodnji papira. Papir dobiven iz ove celuloze, bez poboljšavanja mehaničkih svojstava, loše je kvalitete i najčešće se koristi kao novinski papir, gdje čvrstoća i svojstvo starenja nisu ključni faktori. Drveni otpaci se briketiraju u ogrijevni briket. [1-3]

Otpadna voda u ovom procesnom koraku ima relativno niske vrijednosti KPK i BPK_5, ali su u njoj prisutni pijesak, vlakanca te organske tvari poput smolnih i masnih kiselina koje su štetne za vodene organizme. [2]

1.1.2. Proizvodnja celuloze

Nakon pripreme drva, prema *Slici 1.*, slijedi proizvodnja celuloze. Kroz povijest se proizvodnja celuloze poboljšavala i zbog toga danas postoji nekoliko načina dobivanja celuloze. Najvažniji postupci su: mehanička proizvodnja celuloze te kiseli i lužnati postupak. [1]

Mehanička proizvodnja celuloze je novi način dobivanja celuloze. Glavna prednost ovakve proizvodnje je reducirana upotreba kemikalija i vode te kvaliteta celuloze koja je usporediva s celulozom dobivenom kiselim ili lužnatim (kraft) postupcima. Sječka se ispire recikliranom vodom i potapa preko prese do homogeniziranog taloga dok kontinuirano prolazi kroz digestor koji se zagrijava parom. Na taj način se vlakna mekšaju i nakon toga izdvajaju. [1]

Kiseli i lužnati (kraft) postupci dobivanja celuloze su učinkovitiji postupci jer se dobiva celuloza visoke kvalitete, a potrošnja sirovine je znatno manja. Kemijskim postupcima dolazi do razvlaknjivanja sječke na pojedina vlakna te razlaganja i otapanja lignina[2], hemiceluloze[3] i ostalih organskih materijala, kojima je funkcija povezivanje vlakana. Ovim postupcima se vlakna izdvajaju kemikalijama, za razliku od mehaničke proizvodnje, gdje se vlakna dobivaju djelovanjem mehaničkog rada. Razlika kiselog i lužnatog postupka je u kemikalijama koje se koriste. Naime, za kiseli postupak koriste se sulfiti, a za lužnati slufati. Međutim, zbog ekoloških razloga, sulfitni postupak je sve manje u upotrebi. Tako prilikom sulfitnog postupka nastane 50 do 100% više efluenta[4] nego prilikom kraft procesa. [1,2]

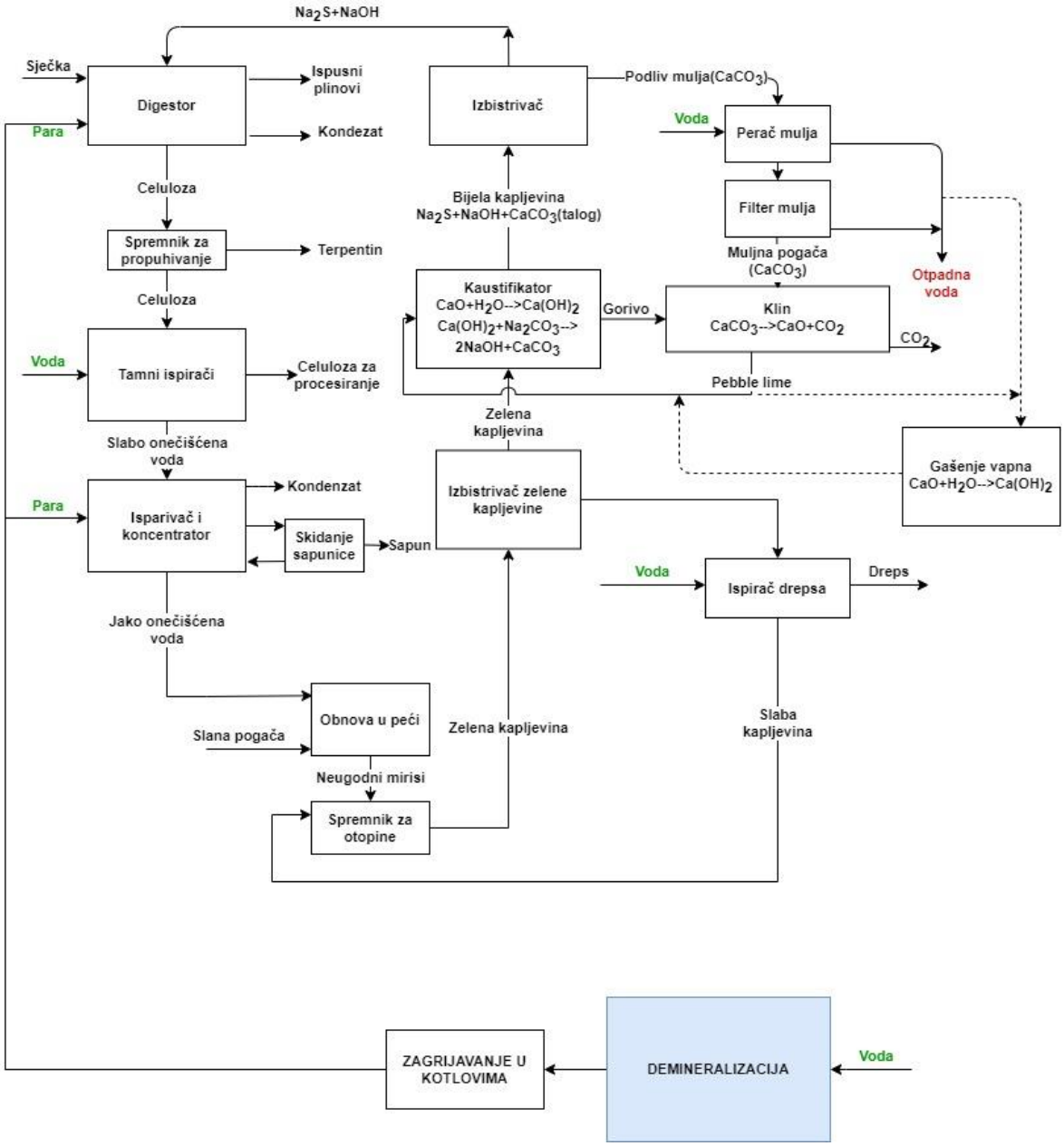
Korištenjem sulfata i sulfita u ovom postupku za očekivati je da će u otpadnim vodama biti prisutni sumporovi spojevi, koji stvaraju neugodne mirise. Stoga je potrebno primjenjivati odgovarajuću procesnu opremu, kako bi se izbjeglo onečišćenje zraka. Otpadne vode također imaju visoke vrijednosti KPK i BPK_5, što je uzrokovano sumporovim spojevima. Stoga je potrebno posebno pripaziti kako kapljevina iz celuloze ne bi dospjela u kanalizaciju, jer bi to opteretilo postrojenje za obradu otpadnih voda. [1]

U kiselom postupku pripremljene kemikalije se ubacuju u digestor, gdje se miješaju sa sječkom pri optimalnoj temperaturi. Nakon određenog vremenskog perioda, sječka se pretvara u celulozu. Nakon toga se celuloza izbacuje u rezervoar za bubrenje. Budući da je ta smjesa pod visokom temperaturom, dolazi do isparavanja vode i hlapljivih sastojaka. Zatim se celuloza ispire i odlazi na daljnu preradu. [1,2]

Kraft postupak prikazan na *Slici 2.* je primjer dobivanja celuloze kojim se proizvodi oko 90% od ukupne svjetske proizvodnje celuloze. Prikazani proces se može raščlaniti na dva glavna dijela: obradu sirovine i recirkulaciju vode. [1,2]

Prvi korak u kraft postupku je demineralizacija vode. To je postupak koji se primjenjuje kako bi se iz vode uklonili ioni koji bi se prilikom zagrijavanja vode taložili u kotlu i tako stvarali naslage, a i dodatan trošak.

[2] Polimer, glavni sastojak drva, funkcija mu je povezivanje celuloznih vlakana.
[3] Heterogena skupina dugolančastih polisaharida koji se razlikuju od celuloze. Zajedno s celulozom grade stanične stijenke biljaka i daju im čvrstoću.
[4] Tehničke otpadne vode koje se pročišćene ili nepročišćene ispuštaju u sustav javne odvodnje ili u površinske i otpadne vode sustava javne odvodnje.



***Slika 2*. Kraft postupak** [1]

Demineralizacija je složen i skup proces. Demineralizirana voda se najčešće dobiva dekarbonizacijom vapnom u flokulatoru dodavanjem željezova klorida pa zatim filtracijom preko filtera s kvarcnim pijeskom i onda se voda odvodi na liniju ionskih izmjenjivača. Tako dobivena demineralizirana voda odlazi u parne kotlove, gdje se zagrijava i pregrijava u vodenu paru, koja se koristi u kraft postupku. [1,3]

Nakon demineralizacije i zagrijavanja vode u parnom kotlu slijedi kuhanje sječke u digestoru (*Slika 2.*) pri 177 °C u vremenskom periodu od 2,5 do 3 sata. Kuhanje se provodi s ciljem razgradnje lignina, a kemikalije koje se koriste su natrijev hidroksid i natrijev sulfid. Prilikom kuhanja je potrebna para, koja se dobiva iz prethodno demineralizirane vode u parnim kotlovima, za što je potrebna veća količina električne energije. Produkti kuhanja su celuloza, ispusni plinovi i kondezat. Iz dobivene celuloze je potrebno ukloniti vodu. Taj proces se odvija u ispiračima, odakle se izdvaja celuloza, koja odlazi na izbjeljivanje, a onečišćena voda iz ovog procesa odlazi na daljnju obradu. [1,2]

Nastala onečišćena voda odvodi se na obradu kroz nekoliko procesnih koraka, gdje će se pripremiti za ponovnu upotrebu u procesu kuhanja sječke. Najznačajniji dio obrade ovakve vode je kaustifikator (*Slika 2.*) u koji se dovodi CaO. Dovedeni CaO reagira s vodom i s Na_2CO_3, pri čemu nastaju NaOH i $CaCO_3$. Nastali $CaCO_3$ se odvodi u klin (*Slika 2.*) na regeneraciju CaO, koji se ponovno vraća u proces. Voda, koja sadrži Na_2S, NaOH i talog $CaCO_3$, odlazi u izbistrivač, gdje se iz nje odvaja mulj. Tako izbistrena voda se vraća u proces kuhanja, a podliv mulja odlazi na ispiranje. Prilikom ispiranja mulja nastaje otpadna voda koja je obojena i sadrži razna onečišćenja poput komadića drva, topljivih sastojaka drvne tvari, smolne i masne kiseline, kemikalija koje se koriste tijekom kuhanja sječke te povišene vrijednosti BPK_5, KPK, adsorbilnih organskih halogena i hlapljivih organskih spojeva. [1,2]

Za razliku od sulfitnog postupka, otapanje hemiceluloze u kraft postupku je znatno manje, što pospješuje svojstva vlakana, a samim time i svojstva papira proizvedenog od takvih vlakana. Također, za razliku od kiselog postupka, kojim se prerađuju četinjače s manjim sadržajem smole (smreka i jela), ovaj postupak se koristi za sve vrste drveta. Nedostatak je nastajanje kemijskih spojeva, neugodnog mirisa, poput merkaptana[5], spojeva sumpora, hlapljivih organskih spojeva i terpena[6]. [1]

[5] Organski spojevi sumpora. R-SH
[6] Hlapljivi nezasićeni ugljikovodici. Ubrajaju se u jednostavne lipide, a sastoje se od izoprenskih jedinica.

1.1.3. Pranje celuloze

Nastalu celulozu je potrebno pročistiti (*Slika 1.*). Stoga, nakon kuhanja, slijede postupci pranja celuloznih vlakana koji se izvode u nekoliko stupnjeva. Svrha pranja je uklanjanje topljivih organskih i anorganskih tvari sa što manjom mogućom količinom vode. Takva otpadna voda, koja je nastala tijekom pranja, sadrži suspendirane tvari, visoke vrijednosti BPK_5 i KPK i tamne je boje. [2]

Prije nego ode na daljnju obradu, celuloza se provodi kroz čistače radi uklanjanja zaostalih komadića drva i ostalih nečistoća. Celuloza u ovom procesnom koraku nije bijela, ali su uklonjene nečistoće. Stoga je potrebno nakon ovoga koraka celulozu podvrgnuti izbjeljivanju. [2]

1.1.4. Izbjeljivanje

Izbjeljivanje je proces kojim se uklanjaju komponente, sadržane u nebijeljenoj celulozi zajedno s ligninom i njegovim raspadnutim produktima i smolama. U prošlosti su se u ovom procesnom koraku većinom kao kemikalije koristila sredstva na bazi klora. Danas se u većini slučajeva primjenjuju sredstva bez ili s vrlo malim sadržajem klora i njegovih spojeva. Tako se izbjegava nastajanje kloriranih spojeva pa se koncentracija adsorbilnih organskih halogena može smanjiti za 48-65%. [2]

Izbjeljivanje se najčešće provodi uz pomoć enzima, vodikovog peroksida, kisika, ozona, perkiselina te kelatnih agensa (EDTA). Postupak se provodi u nekoliko stupnjeva definiranih sredstvom za bijeljenje, njegovom koncentracijom, pH i temperaturom. Nakon svakog pojedinog stupnja celuloza se ispire kako bi se uklonio lignin i istrošene kemikalije. Nastala otpadna voda sadrži velike količine organskih tvari i suspendiranih krutina. Ukoliko se u postupku koristi klor, otpadna voda će sadržavati još i visoke koncentracije adsorbilnih organskih halogena, izlučivih organskih halogena, hlapljivih organskih spojeva te anorganskih spojeva klora. [2]

Nakon završenog izbjeljivanja slijedi pranje kako bi se uklonila boja i sredstva za bijeljenje iz celuloze. Nakon toga se radi sušenje celuloze sve dok udio vode ne bude 10-20% te pakiranje u bale od 200 kg. Otpadne vode sadrže suspendirane tvari, organske spojeve, anorganske boje te visoke vrijednosti KPK i BPK_5. Mogu se naći i

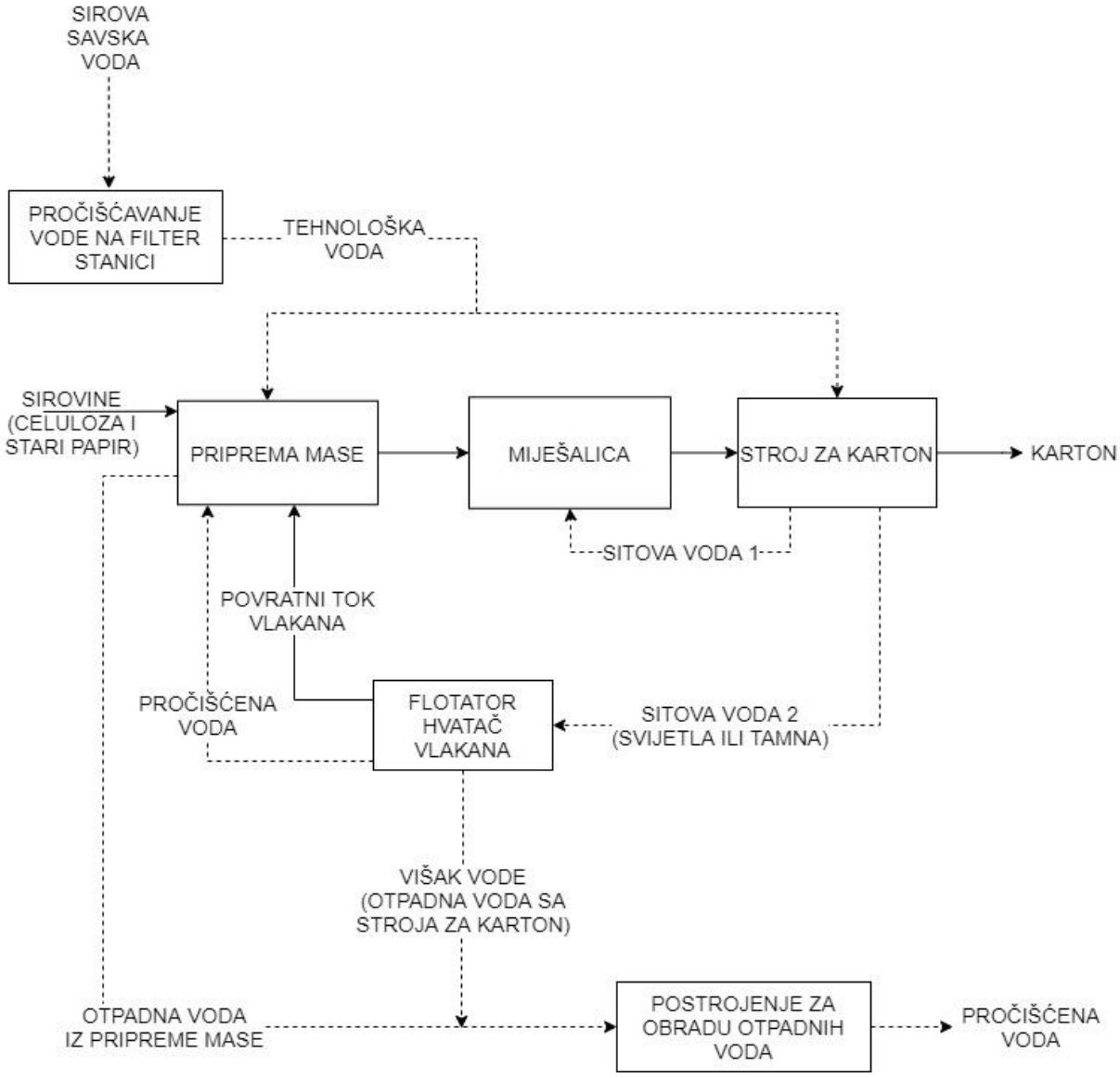
bakterije poput *Esheria coli* ili *Pseudomonas* te gljive poput *Aspergillus i Trichoderma.* [2]

1.1.5. Proizvodnja papira

Posljednji procesni korak sa *Slike 1.* je sama proizvodnja papira. Ovisno o namjeni papira, za proizvodnju se koriste vodene otopine vlaknaste sirovine (celuloze), uz dodatak određenih pomoćnih sredstava. Otpadne vode iz ovog procesa sadrže organske spojeve, anorganske boje te visoke vrijednosti KPK i BPK_5. [2]

1.2. Proizvodnja kartona

Budući se za proizvodnju kartona kao sirovine koriste stari papir i celuloza, ovaj proces bi mogao zamijeniti proces proizvodnje papira sa *Slike 1.* Na shematskom prikazu postrojenja na *Slici 3.* isprekidanom crtom označeni su tokovi vode, a punom tokovi materijala. Kao što se može vidjeti, za potrebe tvornice koristi se voda rijeke Save, koja ulazi u proces i priprema se kao tehnološka. Takva tehnološka voda koristi se u pripremi mase zajedno sa sirovinom. Iz te procesne jedinice navedena masa odlazi u miješalicu pa u stroj za karton, gdje nastaje gotov proizvod. [4]



Slika 3. **Tokovi vode i materijala u tvornici kartona UMKA [4]**

Prilikom pripreme mase i u stroju za karton nastaje otpadna voda. Otpadna voda odvodi se na postrojenje za obradu otpadnih voda, a voda iz stroja za karton najprije odlazi na flotator. U flotatoru se odvajaju otpadna voda, koja odlazi na postrojenje za obradu otpadnih voda, te vlakna koja se povratnim tokom vraćaju u procesnu jedinicu pripreme mase. Iz postrojenja za obradu otpadnih voda izlazi pročišćena voda koja se ispušta u prirodni recipijent, tj. rijeku Savu. [4]

1.3. Uloga vode u proizvodnji celuloze i papira

Proizvodnja celuloze i papira zahtijeva velike količine vode, zbog čega su prve tvornice bile smještene isključivo duž velikih rijeka. U tim prvim tvornicama, voda iz rijeka nije služila samo u procesu dobivanja celuloze i papira, nego čak i kao pokretačka sila za mlinove koji bi mljeli drvo. Današnje velike industrije i tvornice papira teže smanjenju količine vode koja se koristi u postupcima proizvodnje. Naime, što se veća količina vode koristi, nastaje više otpadne vode koju je potrebno obraditi. Potrebe suvremene tvornice su približno 63-83 m^3/toni papira. Tako, na primjer, tvornica koja dnevno proizvodi 907 tona papira, mora osigurati 75700 m^3 vode na dan za svoje potrebe. [1]

Uvođenjem recirkulacije vode u sustav proizvodnje papira i celuloze, pospješuje se racionalno korištenje vode i rasterećenje postrojenja za obradu vode koja se ispušta u prirodni recipijent. Osim toga, uvođenjem recirkulacije, povećava se stupanj iskorištenja, čime se smanjuje potrošnja osnovnih sirovina, kemikalija, vode i energije. Međutim, uvođenje recirkulacije može imati i prednosti i nedostatke, što je prikazano u *Tablici 1.* [4]

Tablica 1. **Moguće prednosti i nedostaci u procesu proizvodnje celuloze i papira primjenom recirkulacije vode** [4]

PREDNOSTI	NEDOSTATCI
• smanjenje potrošnje vode po kilogramu nastalog proizvoda • smanjenje volumena vode koji se pročišćava na postrojenju za pripremu procesne vode, a time i smanjenje troškova pripreme vode • poboljšano taloženje otopljenih materijala u papirnoj traci • smanjena potreba za energijom za zagrijavanje i pumpanje • manji investicijski troškovi za reduciranu opremu • ušteda sirovina zahvaljujući manjim gubicima • viši stupanj iskorištenja postrojenja za obradu otpadnih voda • smanjenje ukupnog volumena otpadnih voda koje se ispuštaju u recipijent • povećanje proizvodnje bez ograničenja u odnosu na kapacitet sustava za pročišćavanje otpadnih voda • povećanje temperature procesne vode (pozitivan utjecaj na odvodnjavanje papirne trake na situ).	• povećanje koncentracije otopljenih tvari, organskih i anorganskih koloida u vodi • povećanje sadržaja suspendiranih tvari u vodi • rizik od stvaranja sluzavih muljnih naslaga, što stvara opasnost od kidanja papirne trake • rizik od narušavanja kvalitete krajnjeg proizvoda (bjelina, čvrstoća, poroznost) • povećanje potrošnje pomoćnih sredstava i aditiva u proizvodnji • opasnost od korozije i taloženja kamenca • povećana opasnost od preopterećenja opreme, blokade pumpi, mlaznica na tuševima i sita • povećanje temperature procesne vode • problemi kontrole higijene za ambalažni papir za prehranu i papir za medicinske svrhe • složenije odvijanje proizvodnog procesa.

1.4. Ulazni tokovi vode

Vodu koja ulazi u proces proizvodnje celuloze i papira je potrebno obraditi s ciljem dobivanja tehnološke vode. Sirova voda se uzima iz rijeke te se čisti od grubih materijala poput lišća, plastike i dijelova drva prolaskom kroz rešetku. Nakon toga se vrši taloženje u bazenima dodavanjem aluminijevog sulfata. U *Tablici 2.* prikazana je količina vode po tehnološkim cjelinama u tvornici *Natron-Hayat d.o.o.* [5]

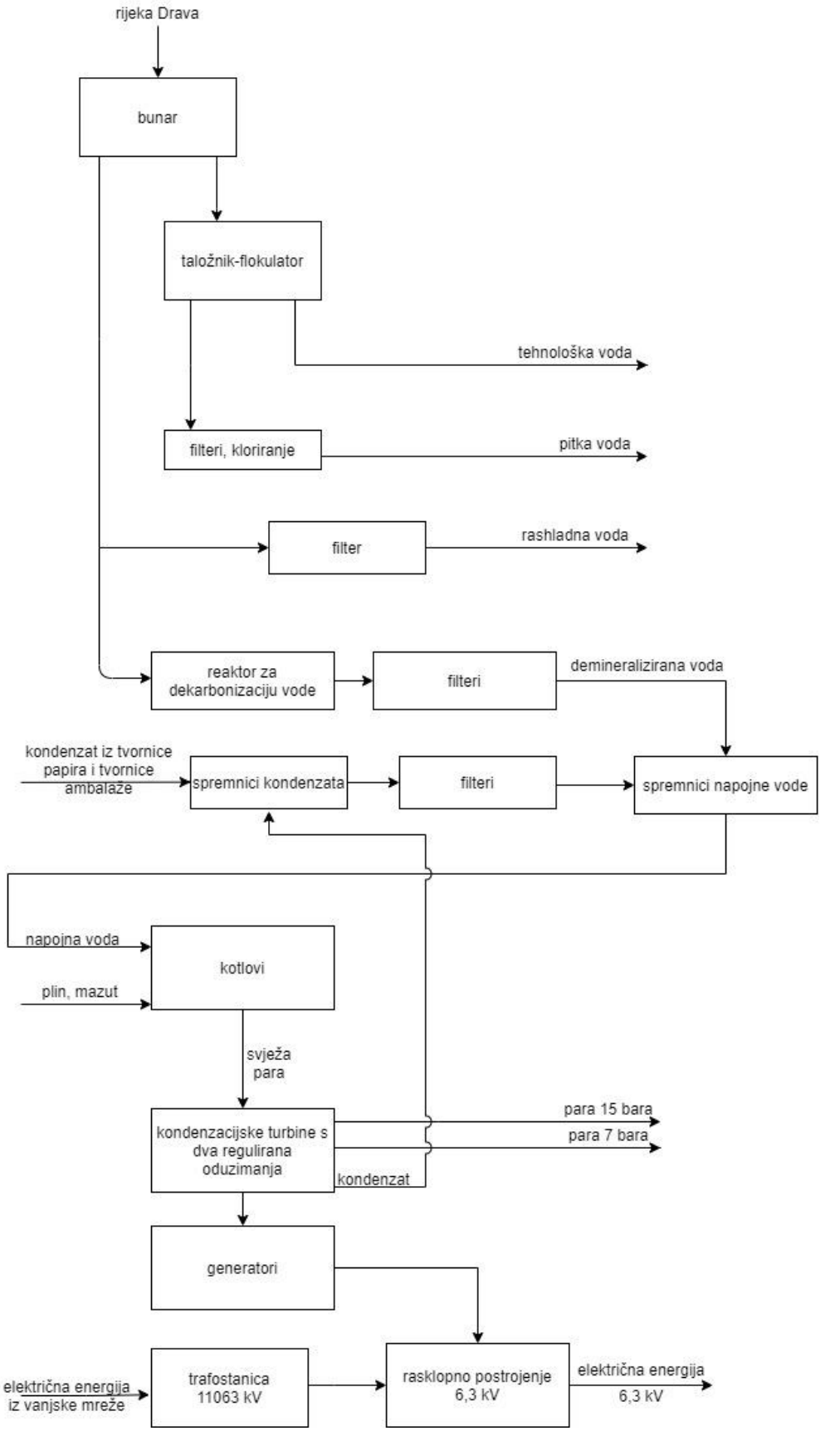
Tablica 2. **Potrošnja vode u tvornici *Natron-Hayat d.o.o. Maglaj*** [5]

TEHNOLOŠKA CJELINA	**POTROŠNJA VODE (m/h)**
Skladište sječke	16-18
Celuloza	400-500
Papir	65
Energana	400
Tvornica kartona i kartonske ambalaže	15-20
Tvornica vreća	50
Ostali potrošači	150

Prema podacima u *Tablici 2.* vidljivo je da se najveći dio vode koristi u energani i za dobivanje celuloze. Budući se u energani i postrojenju za dobivanje celuloze koristi para, vodu je za te procesne jedinice potrebno demineralizirati, što predstavlja dodatno ulaganje. Manja količina vode se koristi u procesnim jedinicama proizvodnje papira i kartona gdje voda služi kao medij putem kojeg se dodaju aditivi i kemikalije u svrhu poboljšanja proizvoda. [5]

Na *Slici 4.* je prikazan proces predobrade vode u tvornici celuloze i papira *Belišće d.d.*, gdje se voda crpi iz bunara u koji se doprema iz rijeke Drave. Zatim se odvodi u taložnik iz kojeg se dobiva tehnološka voda potrebna za proizvodnju celuloze. Tehnološka vode se dobiva flokulacijom vode rijeke Drave uz dodatak polihidroksialuminijklorida, poliakrilamida i klora. Kao rashladna voda koristi se sirova voda iz rijeke Drave koja prolazi kroz filtere radi pročišćavanja. Veliki pomak u odnosu

na ostale tvornice je taj što postrojenje tvornice *Belišće d.d.* dio vode iz rijeke Drave pretvara u pitku vodu i njom opskrbljuje obližnja naselja. [3]



Slika 4. **Tokovi vode u tvornici za proizvodnju papira** ***Belišće d.d.*** [3]

Pitka voda se dobiva procesom flokulacije te filtracije preko zatvorenih tlačnih pješčanih filtera i filtra s granuliranim aktivnim ugljenom. Pomoću plinovitog klora vrši se dezinfekcija putem uređaja koji automatski doziraju potrebnu količinu. Voda se u ovoj tvornici ne koristi samo za proizvodnju papira, nego se koristi i u energani. Naime, voda se nakon pročišćavanja zagrijava i pretvara u pregrijanu paru. Tako nastaje para od 7 i 15 bara kao što je prikazano na *Slici 4.* Dio pare se koristi u procesima otkoravanja drva, a dio za turboagregate. Za napajanje parnih kotlova koristi se demineralizirana voda te kondenzat pročišćen u ionskim izmjenjivačima. Demineralizirana voda se dobiva dekarbonizacijom vapnom uz dodatak željezovog klorida u taložniku, zatim filtracijom preko filtera s kvarcnim pijeskom te linijom ionskih izmjenjivača. [3]

1.5. Utjecaj otpadne vode na okoliš

Ispuštanjem otpadne vode u okoliš, bez prethodne obrade dolazi do onečišćenja, što predstavlja opasnost za biljni i životinjski svijet, kao i za ljude. Naime, dolazi do stvaranja sluzi, toplinskog onečišćenja, stvaranja pjene pomoću mikroorganizama, problema s obojenjem, neugodnim mirisom i okusom, što je uzrok smrti zooplanktona i riba. U neobrađenoj otpadnoj vodi se nalaze kemikalije koje se koriste tijekom procesa proizvodnje, komadići kore i drva, celulozna vlakna, otopljene organske tvari, ugljikohidrati, organske kiseline i alkoholi te cijeli niz toksičnih spojeva. Neka onečišćenja su vidljiva golim okom, a do nekih, poput eutrofikacije, dolazi nakon nekog vremena. Ona može dovesti do poremećaja koncentracije kisika u vodama, smanjenja biološke raznolikosti, narušavanja izgleda obale, smanjenja mogućnosti upotrebe voda te iscrpljivanja ribljih fondova. [2]

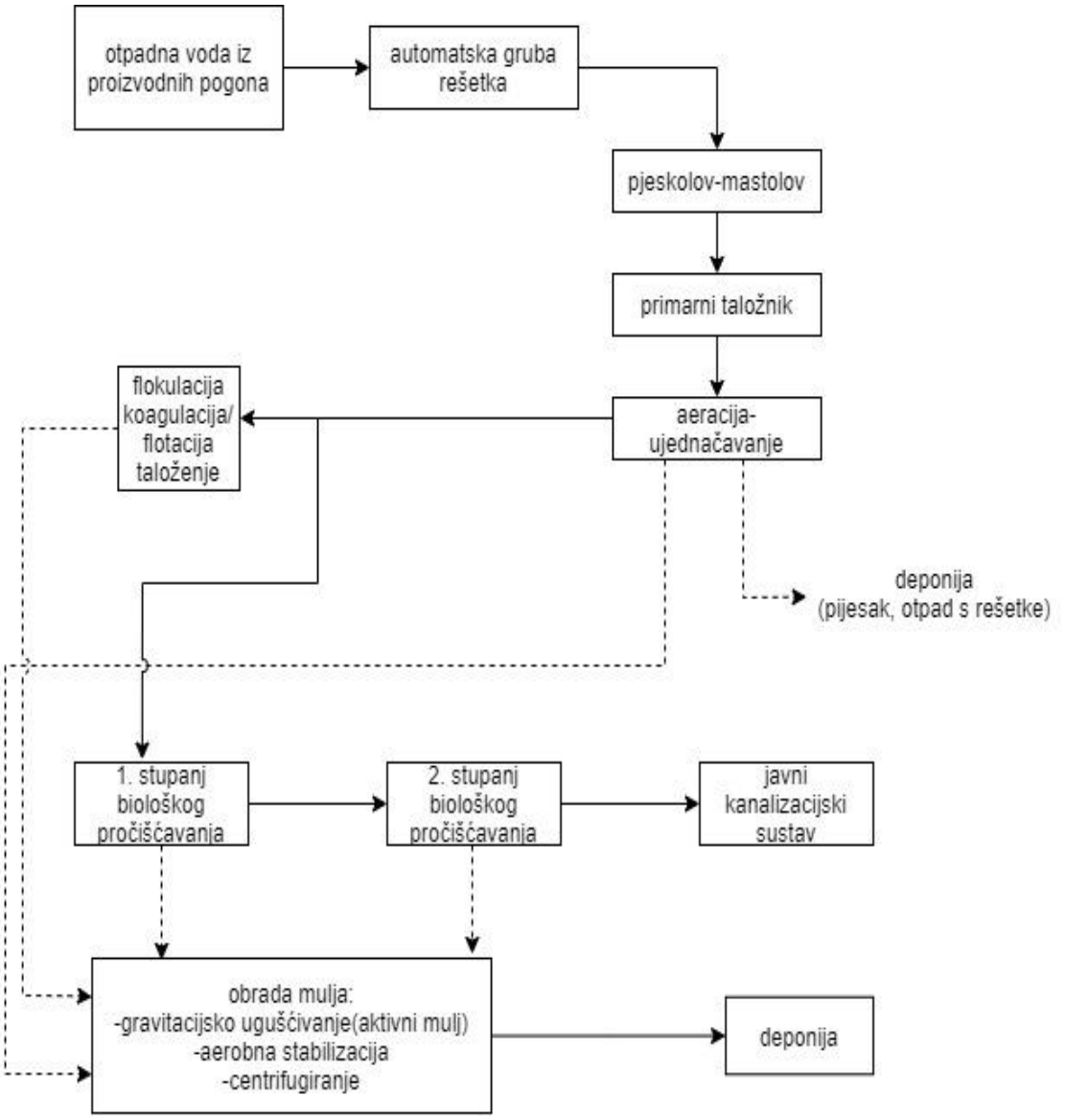
Štetne tvari anorganskog i organskog podrijetla u otpadnim vodama prisutne su u suspendiranom, otopljenom i koloidnom obliku. Suspendirane taložive tvari, u blizini ispusta, prekrivaju dno recipijenta, uništavajući bentoske organizme, koji su važna hrana za ribe i organizme koji razgrađuju organske tvari. Lebdeće čestice ugrožavaju respiratorni sustav viših organizama jer se talože na ribljim škrgama, što može izazvati pomor riba. Koloidi i suspendirane tvari povećavaju mutnoću vode i, sprječavajući prodiranje svjetlosti, usporavaju fotosintezu. Ispuštanje vode povišene temperature također utječe na živi svijet. Toplija voda sadrži i manje kisika te ubrzava metabolizam živih organizama u vodi, a može dovesti i do temperaturnog šoka organizama. Tako dolazi do uginuća organizama kojima je potrebno više kisika i počinje anaerobna razgradnja mrtve organske tvari. [2]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2. EKSPERIMENTALNI DIO

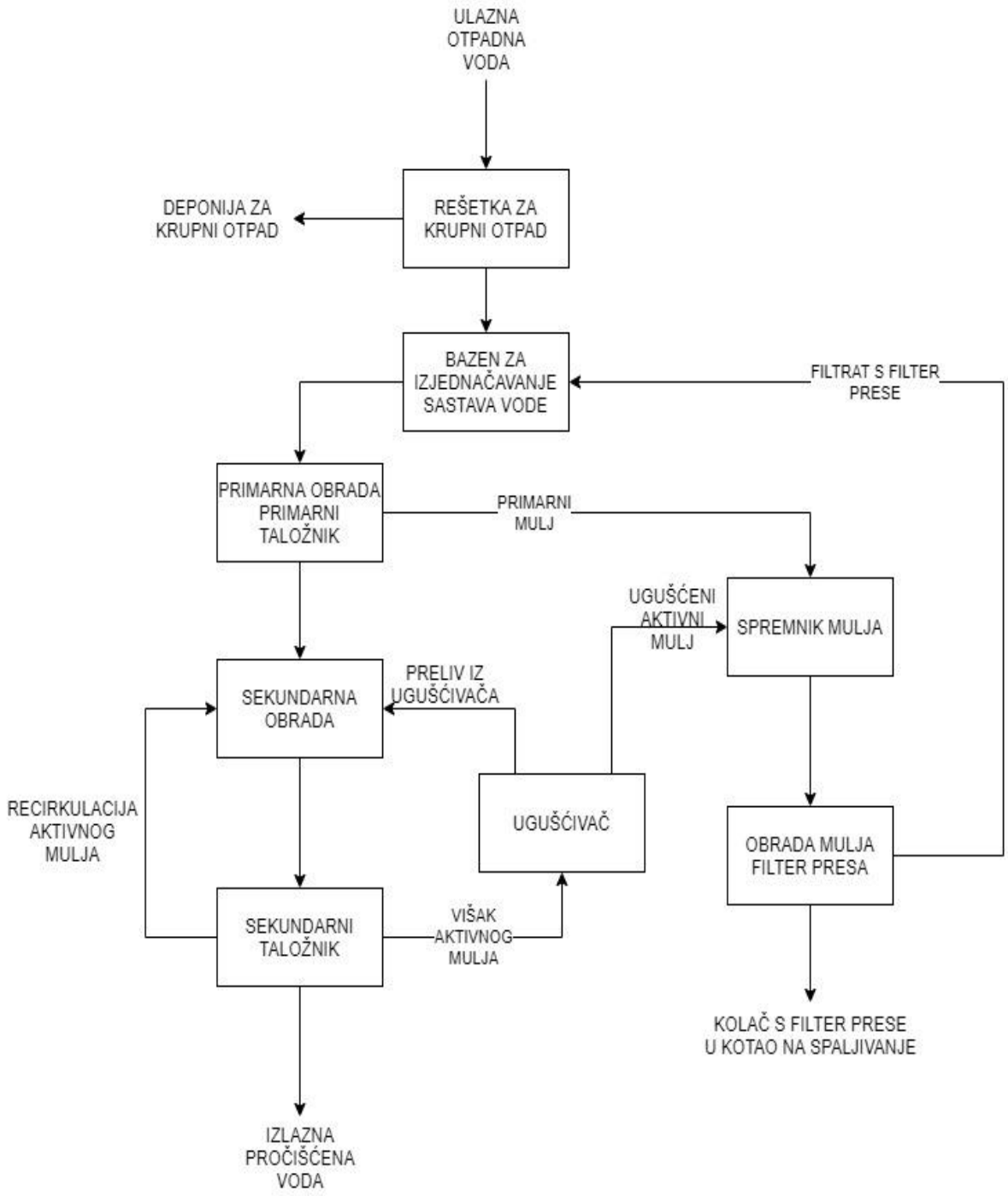
2.1. Analiza tokova otpadne vode u procesu proizvodnje celuloze i papira

Kakvoća otpadne vode koja nastaje u procesu proizvodnje celuloze i papira ovisi o tipu korištene sirovine, tipu proizvedene celuloze i seriji izbjeljivanja. Obrada otpadnih voda obuhvaća fizikalno-kemijske i biološke procese te kombinaciju tih procesa. Odabir odgovarajućih postupaka te njihov redosljed ovisi o vrsti pojedine otpadne vode. Glavni cilj obrade voda je zadovoljiti tri zahtijeva: ukloniti suspendirane čestice, otopljene tvari i toksičnost. Na *Slikama 5.* i *6.* prikazana su postrojenja za obradu otpadnih voda iz industrije celuloze i papira. [2,6]



Slika 5. **Obrada otpadne vode u tvornici** ***Belišće d.d.*** [3]

Fizikalno-kemijski postupci se koriste kao primarni ili tercijarni stupnjevi obrade za uklanjanje suspendiranih tvari, koloidnih čestica, plutajućih tvari, teških metala, postojanih organskih i anorganskih spojeva, boja i drugih toksičnih tvari. Biološki postupci se koriste kao sekundarna obrada i u njima se uz pomoć mikroorganizama razgrađuju otopljene organske i anorganske tvari te zaostale suspendirane čestice.



Slika 6. **Obrada otpadnih voda u tvornici celuloze i papira *Natron-Hayat d.o.o.* Maglaj [7]**

2.1.1. Mehanička obrada

Mehanička predobrada otpadne vode se provodi s ciljem uklanjanja grubih onečišćenja poput šljunka, pijeska, masnoće i ulja. Ovim postupkom se ujednačava sastav otpadne vode. Korištenjem ovog postupka, pospješuje se zaštita crpki i drugih dijelova opreme, ali se također pospješuje i djelotvornost daljnjih postupaka obrade. [2,3,7]

Prillikom mehaničke obrade prvi korak je prolazak otpadne vode kroz rešetku, odnosno kroz automatsku grubu rešetku na *Slici 5*. U tu svrhu se koriste grube (razmak između šipki 50-80 mm) i fine (razmak šipki 3-10 mm) rešetke. Brzina protjecanja otpadne vode je 0,3-1 m/s da ne bi došlo do taloženja suspendiranih čestica i tako stvaranja naslaga. Korištenjem sita s otvorima 0,5-6 mm moguće je ukloniti 25-50% suspendiranih tvari i smanjiti vrijednost BPK_5, a korištenjem mikrosita (otvori < 1 mm) moguće je smanjiti koncentraciju suspendiranih tvari za 20-80%. [2,3,7]

Za uklanjanje sitnijih čestica, poput pijeska i šljunka, koriste se pjeskolovi. Oni se izvode kao taložnici i u njima se odvija proces sedimentacije. Dakle, ulaskom vode u pjeskolov, smanjuje se brzina protjecanja i tako omogućava taloženje zrnatih čestica. Kako bi se ostvarila sedimentacija, mora se zadovoljiti uvjet da vrijeme protjecanja ne bude manje od trajanja taloženja čestica. Kako bi se spriječilo istovremeno taloženje čestica organskih tvari, nastoji se postići minimalna horizontalna brzina protjecanja od oko 0,3 m/s. Pri toj brzini se istalože sve čestice pijeska promjera većeg od 0,25 mm, a vrijeme zadržavanja je 45-90 sekundi. [2,3,7]

2.1.2. Primarna obrada

Primarnom obradom iz otpadne vode se uklanja 90-95% taloživih tvari i 25-30% vrijednosti BPK_5. Procesi koji se koriste prilikom primarne obrade su taloženje, koagulacija/flokulacija i flotacija. Mulj koji nastaje sastoji se od drvenih vlakana, produkata raspada lignina, punila, male količine kalija, magnezija, natrija i toksičnih metala. Nekada može sadržavati i pepeo te inertne tvari koje se odbacuju tijekom procesa oporavka kemijskih spojeva. [2,3]

Prvi proces primarne obrade je taloženje. To je najjednostavniji i najekonomičniji proces obrade. Brzina taloženja čestica ovisi o granulometrijskom sastavu, obliku i gustoći krutih čestica, tekućini iz koje se taloženje provodi, ali i o temperaturi. Taložnici mogu biti pravokutnog ili okruglog oblika, opremljeni zgrtačima mulja s dna i skupljačima plivajućih tvari s površine. Dimenzije taložnika ovise o potrebnom vremenu zadržavanja vode u njemu. Ovim postupkom se iz otpadne vode uklanja 50-65% suspendiranih tvari i 25-40% BPK_5 i KPK. Učinkovitost taloženja se može povećati dodatkom raznih koagulansa i flokulansa, što pospješuje taloženje suspendiranih i koloidnih čestica. [2,3]

Kako ne bi došlo do promjena u dinamici obrade otpadnih voda, provodi se ujednačavanje. To znači da je potrebno postići izjednačenje protoka i temeljnih značajki vode (pH, boja, mutnoća, koncentracija, BPK_5, KPK). Zbog većih promjena u fizikalnim, kemijskim i biološkim svojstvima vode, pojedini dijelovi uređaja ili cijeli uređaj mogu se preopteretiti, što bi smanjilo djelotvornost obrade. Prilikom ujednačavanja, radi sprječavanja taloženja i boljeg miješanja vode, koriste se mehaničke mješalice i primjenjuje aeracija. Time se pospješuje biološka i kemijska oksidacija otpadnih tvari i sprječava nastajanje neugodnih mirisa. Vrijeme zadržavanja prilikom procesa ujednačavanja je 8-10 sati, a uspješnost uklanjanja BPK_5 je 10-20%. [2,3]

Suspendirane čestice, uglavnom organskog podrijetla, uklanjaju se procesom flotacije. On se može odvijati zasebno ili kao nastavak na proces koagulacije/flokulacije. Proces se odvija u flotatorima i to prirodnim i stimuliranim isplivavanjem. Prirodno isplivavanje se odvija kod čestica kojima je gustoća manja od gustoće vode, a stimulirano se potiče upuhivanjem komprimiranog zraka. Naime, sitni mjehurići zraka se lijepe na čestice čija je gustoća veća od gustoće vode i izdižu ih na površinu. Vrijeme zadržavanja u flotatorima je 3-5 minuta, a brzina protjecanja iznosi 0,015 m/s. Korištenjem odgovarajućih kemikalija u ovom procesu, također je moguće ukloniti otopljene i organske koloidne tvari koje su veće od 0,2 μm. Unatoč tome, čestice manje od 0,2 μm zaostaju pa je potrebno koristiti neke od naprednih procesa za njihovo uklanjanje. [2,3]

2.1.3. Sekundarna (biološka) obrada

Ova obrada se koristi sama ili u kombinaciji s fizikalnim ili fizikalno-kemijskim postupcima. Koristi se radi isplativosti, veće učinkovitosti, te zbog nastajanja netoksičnih ili manje toksičnih produkata razgradnje. Temelji se na uporabi različitih mikroorganizama koji svojim metabolizmom i enzimima razgrađuju otopljene organske tvari te zaostale suspendirane čestice iz prethodnih procesa. Djelotvornost obrade ovisi o kakvoći i aktivnosti mikrobne biomase za razgradnju sastojaka koji čine onečišćenje, koncentraciji otopljenog kisika, vremenu provedbe procesa, pH vrijednosti, jesu li prisutne tvari biorazgradive, toksične i sl. Ovisno o podrijetlu otpadne vode, za njihovu obradu mogu se koristiti aerobni ili anaerobni procesi. [2,3,7]

Uspješnost sekundarne obrade voda najviše ovisi o pH vrijednosti. Stoga je u predobradi potrebno provesti neutralizaciju. Optimalnu neutralizaciju predstavlja postupak kojim bi se miješale kisele otpadne vode s lužnatim otpadnim vodama. Druga mogućnost je dodavanje reagensa, odnosno natrijeve lužine u kisele vode, a sumporne kiseline u lužnate vode. Izbor reagensa i njegova količina utvrđuju se eksperimentalno. [2,3,7]

Aerobni procesi

Aerobni procesi koriste se za otpadne vode s relativno niskim koncentracijama organskih tvari (KPK< 1000 mg/dm^3). Pri tome, aerobni organizmi, koji se nalaze u „aktivnom mulju“, uz prisutnost kisika razgrađuju otopljene organske tvari, uz nastajanje ugljikovog dioksida i vode. Prilikom procesa razgradnje, zaostaje nerazgradljivi ostatak. Kao reaktori se mogu koristiti aerirani stabilizacijski bazeni, aerirana laguna i sl. [2]

Anaerobni procesi

To su procesi kod kojih se otopljena organska tvar razgrađuje bez prisutnosti kisika. Za razliku od aerobnih procesa, anaerobnim procesima mogu se obraditi vode s većim organskim onečišćenjem (KPK>3000 mg/dm^3). Zbog sporijeg rasta mikroorganizama manja je proizvodnja mulja, a samim time je i manja potreba za hranjivim sastojcima. Sustav je zatvoren pa nema neugodnih mirisa, a metan koji nastaje prilikom anaerobne razgradnje kao nusprodukt može se koristiti kao gorivo za dobivanje energije. Nedostaci su niža djelotvornost od aerobnih procesa, nemogućnost oksidacije dušikovih spojeva, prisutnost hranjivih sastojaka s dušikom i fosforom i

velika osjetljivost na male promjene procesnih parametara. Anaerobni procesi, kao i aerobni, mogu se odvijati u nekoliko tipova reaktora. [2]

Bioremedijacija

Za uklanjanje boje i teško razgradljivih toksičnih spojeva, konvencionalni biološki procesi nisu dovoljni. Stoga je potrebno odabrati prikladne mikroorganizme, koji imaju visok enzimski potencijal za razgradnju organskih sastojaka složenih kemijskih struktura, kako bi se povećala djelotvornost biološke obrade. Potencijal takvih mikroorganizama potječe iz njihove raznolikosti, brojnosti i prilagodljivosti. Stoga se često koriste mikroorganizmi u kombinacijama, odnosno mješovite mikrobne zajednice, koje mogu biti suspendirane u vodi ili pričvršćene na nosaču. [2]

Jedna od poznatijih primjena je obrada pomoću gljiva. Naime, one luče enzime koji imaju sposobnost razgradnje lignina, fenola, boja te raznih ksenobiotika[7]. Neke gljive luče izvanstanične enzime, koji im omogućuju podnošenje toksičnih i nepogodnih uvjeta, što ih čini savršenima za bioremedijaciju. [2]

U procesu bioremedijacije, bakterije su specifične po njihovoj biokemijskoj aktivnosti i velikoj prilagodljivosti različitim uvjetima. Najčešće se koriste za biološku delignifikaciju. One luče izvanstaničnu kombinaciju enzima koja je u mogućnosti razgraditi lignin i druge aromatske spojeve u molekule manje molekulske mase. [2]

Obrada pomoću mikroalgi predstavlja ekonomičan i okolišno prihvatljiv način obrade voda. Osim sposobnosti obrade otpadnih voda, istovremeno nastaje biomasa koja je vrijedna sirovina za biogoriva, biokemikalije, farmaceutske pripravke i dodatke prehrani. Koriste se za smanjenje KPK i BPK_5 vrijednosti, uklanjanje dušika i fosfora, koliformnih bakterija i teških metala. Porast pH vode, uzrokovan fotosintezom, može dodatno ubrzati uklanjanje nutrijenata putem stripiranja amonijaka ili precipitacije fosfora. Prednost mikroalgi je ta što smanjuju emisiju stakleničkih plinova, a tijekom obrade nastaje manja količina mulja. [2]

[7] Tvar koja se u normalnim okolnostima ne nalazi u živome organizmu, niti je u sastavu normalne prehrane.

2.1.4. Tercijarna obrada

Nakon sekundarne obrade, za dodatno pročišćavanje otpadne vode, može se primijeniti tercijarna obrada. Time se osigurava daljnje uklanjanje organskog opterećenja, suspendiranih, hranjivih ili toksičnih tvari. Budući da se u otpadnoj vodi nalaze različiti teže razgradljivi spojevi, koji prežive prva dva stupnja obrade, tercijarna obrada je neophodna. Obuhvaća razne postupce, poput adsorpcije, naprednih oksidacijskih procesa, koagulacije/flokulacije, membranskih metoda i elektrokemijskih metoda. [2]

Adsorpcija

Ovaj postupak se koristi za uklanjanje raznih organskih onečišćujućih tvari, posebice onih koje su postojane, toksične i biološki nerazgradljive. Koristi se i za uklanjanje metalnih iona te tvari nepoželjnog mirisa i boje. Kao adsorbensi koriste se zeoliti, aktivni ugljen (u obliku praha ili granula), gline te razni sintetski polimeri.[2]

Elektrokemijski procesi

Ovi procesi podrazumijevaju primjenu električnog polja na jedan ili više setova elektroda, s ili bez korištenja polupropusnih membrana ili dodatnih elektrolita u svrhu uklanjanja onečišćenja prisutnih u otpadnoj vodi. Ovi postupci se ne razlikuju po mehanizmu obrade od flokulacije, flotacije i oksidacije, ali su posebani po tome što se potrebne tvari za vezanje onečišćenja stvaraju *in situ*, u elektrokemijskom reaktoru. Ova metoda obrade postiže visok stupanj uklanjanja organskih pokazatelja i boje. [2]

Membranski procesi

Membranski procesi se koriste za uklanjanje velikog broja organskih i anorganskih tvari prisutnih u otpadnoj vodi. Ovim procesima KPK se može smanjiti za 80-90%, za 70-80% ukloniti boje te suspendirane tvari za 90-100%. Mogu se koristiti u primarnim sekundarnim i tercijarnim postupcima obrade. Prednosti su kontinuirana provedba, laka kombinacija s drugim separacijskim procesima, provođenje pri blagim uvjetima, podešavanje membranskih svojstava, lako ugrađivanje u postojeće uređaje za obradu voda te nekorištenje aditiva. Nedostatak je onečišćenje membrana, pogotovo ako je sirovina meko drvo (jela, topola). Najčešći membranski procesi su mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija i reverzna osmoza. [2]

Napredni oksidacijski procesi (AOPs[8])

Imaju široku primjenu u obradi otpadnih voda s visokim organskim opterećenjem. Glavna prednost ovih procesa je njihova izrazito reaktivna priroda koja, zahvaljujući hidroksilnim radikalima, rezultira djelomičnom ili potpunom mineralizacijom organskih tvari. Najčešće korišten napredni oksidacijski proces je ozonacija, a postoji niz procesa koji se istražuju u laboratorijskom ili u poluindustrijskom mjerilu. Najčešće se koristi kombinacija ozona i UV zračenja, kao i kombinacija UV zračenja i fotokatalizatora te Fenton i Fentonu slični postupci. [2]

[8] eng. *Advanced Oxidation Processes*

3.RASPRAVA

3. RASPRAVA

Analizom različitih postrojenja za proizvodnju celuloze i papira utvrđeno je da ove tehnologije trebaju vrlo velike količine vode koja se obrađuje s ciljem dobivanja tehnološke vode i vodene pare. Vrlo često se pokazatelji kakvoće otpadne vode iz ovakvih postrojenja ne izražavaju u njihovim koncentracijama nego u kg/t proizvoda. Također i *Pravilnik* [8] koji tumači maksimalno dopuštene vrijednosti za ispust ovakvih voda koristi iste jedinice, što otežava usporedbu s drugim tehnologijama. Međutim, poznavanjem dnevne proizvodnje i dnevne potrošnje vode, može se izračunati i koncentracija štetnih tvari u otpadnoj vodi. U *Tablici 3.* su prikazane granične vrijednosti emisija otpadnih voda iz objekata i postrojenja za proizvodnju drvenjače, vlakana i papira, koje su propisane *Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda Republike Hrvatske*. [8]

Tablica 3. **Granične vrijednosti emisija otpadnih voda iz objekata i postrojenja za proizvodnju drvenjače, vlakana i papira prema *Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda Republike Hrvatske* [8]**

Pokazatelji	**Jedinica**	**Površinske vode**	**Sustav javne odvodnje**
	FIZIKALNO-KEMIJSKI POKAZATELJI		
Temperatura	°C	30	40
pH		6,5-9,0	6,5-9,5
Suspendirane tvari	kg/toni proizvoda	0,9	-
	ORGANSKI POKAZATELJI		
BPK_5	kg/toni proizvoda	0,9	Članak 5. Pravilnika
KPK_{Cr}	kg/toni proizvoda	3,9	Članak 5. Pravilnika
	ANORGANSKI POKAZATELJI		
Adsorbilni organski halogeni(AOX)	mg/dm^3	0,5	0,5
Ukupni dušik	mg/dm^3	15	Članak 5. Pravilnika
Ukupni fosfor	mg/dm^3	2	Članak 5. Pravilnika

Navedene vrijednosti većinom su zadane za ispuštanje obrađene otpadne vode u površinske tokove. Za vode koje se ispuštaju u sustav javne odvodnje vrijedi Članak 5. *Pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda Republike Hrvatske*. Tim člankom je određeno da se BPK_5, KPK_{Cr}, ukupni fosfor i ukupni dušik ne ograničavaju ukoliko uređaj za pročišćavanje otpadnih voda postiže stupanj pročišćavanja u skladu s *Pravilnikom*. Dakle, ukoliko je prisutna veća vrijednost za neke od navedenih parametara, komunalni uređaj mora biti u mogućnosti obraditi takvu vodu. Ukoliko komunalni uređaj nije u mogućnosti obraditi takvu vodu, ona se mora pročistiti u tvornicama do stupnja koji je prihvatljiv komunalnom uređaju. [8]

Podaci iz *Tablice 3.* mogu seusporediti s tvornicama celuloze i papira koje vrše analizu otpadnih voda. U sljedećim primjerima obradit će se podaci iz prije spomenute tvornice kartona *UMKA* i tvornice celuloze i papira *Natron-Maglaj d.o.o.* U *Tablici 4.* nalaze se parametri procesne vode iz tvornice kartona *UMKA*, čiji su tokovi prethodno opisani na *Slici 3*. [4,8]

Tablica 4.* Parametri procesne vode prije i nakon obrade u tvornici kartona *UMKA[4]

Voda iz procesnih jedinica	PARAMETRI			
	Temperatura (ºC)	pH	Suspendirane tvari mg/dm^3	Potrošnja $KMnO_4$ mg/dm^3
Sirova riječna voda	5,2	7,55	354	14,2
Tehnološka voda	5,9	7,7	49	9,7
Sitova voda 2 (gornji sloj-svijetla)	17,9	8,1	1015	270,2
Sitova voda 2 (srednji sloj-tamna)	20,2	7,7	4980	597,2
Pročišćena nakon flotatora	19,7	7,6	86	796,3
Ukupna otpadna voda prije postrojenja za obradu voda	17,8	7,8	2290	597,2
Pročišćena voda	17,7	7,4	175	625,7
Granične vrijednosti prema *Pravilniku*	**30**	**6,5-9,0**	**103**	**448**

Obrađena otpadna voda se iz ove tvornice ispušta u površinske tokove, odnosno u rijeku Savu i zato su navedene granične vrijednosti pripadajuće površinskim tokovima. Iako kroz proces temperatura vode naraste, ona ne prekoračuje graničnu vrijednost za ispust u površinske tokove. Isto tako vrijednost pH raste, ali ne prekoračuje graničnu vrijednost. Međutim, pri usporedbi parametara suspendiranih tvari i KPK s graničnim vrijednostima, mogu se uočiti određena prekoračenja. [4,8]

Budući da je protok otpadne vode koja nastaje u ovom postrojenju 8,7 m^3/t proizvoda, iz toga se može doći do podataka za granične vrijednosti propisane *Pravilnikom,* koje su navedene u *Tablici 3.* Tako je za suspendirane tvari granična vrijednost 103 mg/dm^3, a u pročišćenoj vodi nalazi se 175 mg suspendirane tvari po dm^3 obrađene vode. Iz *Slike 3.* je vidljivo da voda iz stroja za karton odlazi u flotator i hvatač vlakana. Iz *Tablice 3.* se može zaključiti da se ta voda u flotatoru pročisti od suspendiranih tvari sve do 86 mg/dm^3, što je prihvatljiva vrijednost. Međutim, na ulazu u postrojenje za obradu otpadnih voda, ta voda se miješa s otpadnom vodom iz pripreme mase, koja sadrži puno veću količinu suspendiranih čestica što objašnjava vrijednost od 2290 mg/dm^3 iz *Tablice 3.* U postrojenju za obradu otpadnih voda, ta vrijednost se snizi, ali ne dovoljno da bi odgovarala graničnim vrijednostima. [4,8]

Na isti način na koji se dođe do granične vrijednosti za suspendirane tvari može se doći i do granične vrijednosti za KPK. Uzevši u obzir protok otpadne vode od 8,7 m^3/t proizvoda, dolazi se do granične vrijednosti od 448 mg/dm^3. Iz *Tablice 3.* je vidljivo da se vrijednost KPK najviše povećava nakon flotatora i nakon postrojenja za obradu otpadne vode. U teoriji do toga ne bi trebalo dolaziti jer postrojenje za obradu otpadnih voda treba doprinijeti smanjenju KPK. Na kraju se u površinske vode ispušta voda kojoj je vrijednost KPK 625,7 mg/dm^3, odnosno preko granične vrijednosti. Iz *Tablice 3.* je također vidljivo da je vrijednost KPK svježe vode 14,2 mg/dm^3, što znači da se u izvor svježe vode vraća voda s 44 puta većom vrijednosti KPK. [4,8]

Temeljem *Pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda Republike Hrvatske*, ovakva voda se ne bi smjela ispuštati u Republici Hrvatskoj u površinske tokove zbog visoke koncentracije suspendiranih tvari i visoke vrijednosti KPK. [8]

Razlika između procesa pročišćavanja otpadnih voda u tvornici kartona *UMKA* i u tvornici celuloze i papira *Natron-Hayat d.o.o.* nisu velike. Obrada vode u tvornici celuloze i papira, prikazana je na *Slici 6.*, a pripadajući podaci su prikazani u *Tablicama 5.* i *6.* U *Tablici 5.* se nalaze podaci o tome kakva voda svakodnevno nastaje u postrojenju prilikom proizvodnje celuloze i papire te kakvi su njeni parametri prilikom ulaska u postrojenje za obradu otpadnih voda. [5,7]

Tablica 5.* Parametri otpadnih voda industrije celuloze i papira u tvornici *Natron-Hayat d.o.o. Maglaj [7]

Pokazatelji zagađenja	Crne vode	Bijele vode	ukupno
Protok (m^3/dan)	18 000	22 000	40 000
BPK_5 (kg/dan)	7 000 - 12 000	3 000 - 6000	10 000 - 18 000
BPK_5 (mg/dm^3)	**388 - 666**	**136 - 273**	**250 – 450**
KPK (kg/dan)	14 000 - 35 000	6 000-13 000	20 000 - 48 000
KPK (mg/dm^3)	**777 – 1 944**	**273 - 591**	**500 - 1200**
Suspendirane tvari (kg/dan)	3 500 - 7 000	6 000 - 13 000	9 500 - 20 000
Suspendirane tvari (mg/dm^3)	**194 - 389**	**273 - 591**	**238 - 500**
Maksimalna vrijednost BPK_5 (mg/dm^3)	700	350	-
Maksimalna vrijednost KPK (mg/dm^3)	2 000	750	-
Maksimalna koncentracija suspendiranih tvari (mg/dm^3)	400	750	-

Prilikom proizvodnje celuloze i papira nastaju crne i bijele otpadne vode. Crne vode nastaju prilikom procesa proizvodnje celuloze, a najveće količine nastaju ispiranjem celulozne mase i tamno smeđe su boje. Bijele otpadne vode nastaju prilikom proizvodnje papira. Iz *Tablice 5.* je vidljivo kako je na dnevnoj razini protok ukupne otpadne vode 40 000 m^3, što znači da se radi o ogromnoj količni vode koju je potrebno obraditi. Budući da je poznat dnevni protok otpadne vode, a u *Tablici 5.* zadane dnevne vrijednosti za KPK, BPK_5 i za suspendirane tvari, može se odrediti vrijednosti KPK, BPK_5 i suspendiranih tvari u standardnim mjernim jedinicama. Iz tih podataka može se zaključiti da bijela voda sadrži više suspendiranih tvari nego crne, dok su KPK i BPK_5 vrijednosti crne vode oko 2 puta veće u odnosu na navedene vrijednosti bijele vode. U *Tablici 5.* također su navedene maksimalno očitane vrijednosti za KPK, BPK_5 i za suspendirane tvari. Iako to nije realan prikaz karakteristika otpadne vode, daje uvid o kakvoj otpadnoj vodi se radi prije početka obrade. [7]

Vrijednosti iz *Tablice 5.* Možemo usporediti s vrijednostima iz *Tablice 4.* Naime, u *Tablici 4.* su prikazani podaci za KPK i suspendiranu tvar otpadne vode prije postrojenja za obradu voda. Uspoređujući vrijednosti KPK jedne i druge tvornice, može se zaključiti da su im vrijednosti poprilično slične. Međutim, koncentracija suspendirane tvari u tvornici kartona je veća od one u tvornici celuloze i papira. [4,7]

Crna i bijela otpadna voda u tvornici celuloze i papira *Natron-Hayat d.o.o.* obrađuju se u postrojenju koje je prikazano na *Slici 6.* U *Tablici 5.* može se uvidjeti koliko je onečišćenje takve otpadne vode. Međutim, u *Tablici 6.* prikazane su prosječne vrijednosti kontrolnih parametara koji su uzorkovani tijekom cijele godine. [5,7,8]

Tablica 6*. Parametri procesne vode prije i nakon obrade u tvornici *Natron-Hayat d.o.o. Maglaj [7]

Parametri	Ulazna vrijednost (prije primarne obrade)	Vrijednost nakon primarne obrade	Učinak obrade (nakon primarne obrade)	Izlazna vrijednost (na izlazu, nakon sekundarne obrade)	Učinak obrade (na izlazu, nakon sekundarne obrade)
KPK	913,343 mg O_2/dm^3	417,234 mg O_2/dm^3	54,3%	111,014 mg O_2/dm^3	87,8%
BPK_5	180,124 mg O_2/dm^3	-	-	12,642 mg O_2/dm^3	93,0%
Suspendirane tvari	615,819 mg/dm^3	54,213 mg/dm^3	91,2%	13,377 mg/dm^3	97,8%

Iz tih podataka se dobivaju realni rezultati i uvid o učinkovitosti postrojenja za obradu otpadnih voda. Vidljivo je kako vrijednosti KPK i koncentracije suspendiranih tvari opadaju nakon primarne obrade, a nakon sekundarne obrade, snižena je i vrijednost BPK_5. Budući da nisu dostupni podaci o količini proizvoda koja se proizvodi u ovoj tvornici, nemoguće je odrediti granične vrijednosti za zadane parametre prema *Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda Republike Hrvatske*. Međutim, navedeni podaci mogu se usporediti s podacima iz *Tablice 4.* Naime, u *Tablici 4.* se mogu pronaći podaci o kakvoći vode nakon što je voda pročišćena. U tvornici kartona *UMKA* vrijednosti KPK pročišćene vode su preko 5 puta veće nego u pročišćenoj vodi tvornice celuloze i papira *Natron-Hayat d.o.o.,* a koncentracija suspendiranih tvari u pročišćenoj vodi u tvornici *UMKA* je 13 puta veća nego u tvornici *Natron-Hayat d.o.o.* Iz toga se može zaključiti da je postrojenje za obradu voda u tvornici celuloze i papira *Natron-Hayat d.o.o.* učinkovito te je pozitivan primjer obrade otpadnih voda. [4,5,7,8]

4. ZAKLJUČAK

4. ZAKLJUČAK

Analizom tehnoloških procesa proizvodnje celuloze i papira te usporedbom vrsta onečišćenja i njihovih koncentracija u otpadnim vodama, mogu se donijeti sljedeći zaključci:

Proces proizvodnje celuloze i papira zahtijeva veliku potrošnju vode (do 40 000 m^3 dnevno) što podrazumijeva pripremu tehnološke vode, kao i obradu otpadne vode složenog sastava.

Količina utrošene vode u ovim procesima, kao i toksičnost tvari koje opterećuju otpadnu vodu moguće je smanjiti modifikacijom procesa. Stoga se danas najviše koristi kraft postupak, kojim se smanjuje količina sirovine potrebne za proces, a tako i količina vode.

Proizvodnja kartona troši značajno manje količine vode (do 8,7 m^3 po toni proizvoda) što dodatno ukazuje na potrebu za recikliranjem papira i kartona.

Analizom ulaznih tokova vode u ovim postrojenjima utvrđeno je da demineralizacija predstavlja najvažniju fazu pripreme, budući da vodena para predstavlja oko 80% ulazne vode.

Analizom proizvodnje tvornice celuloze i papira *Natron-Hayat d.o.o.* i tvornice kartona *UMKA*, utvrđeno je da recirkulacija obrađene otpadne vode ima značajnu ulogu u smanjenju potrošnje vode.

Vrijednosti obrađenih otpadnih voda iz tvornice kartona *UMKA* su uspoređene s vrijednostima propisanim *Pravilnikom o graničnim emisijama otpadnih voda* te se može zaključiti da voda nije u skladu s *Pravilnikom* (koncentracija suspendiranih tvari – 175 mg/dm^3; vrijednost KPK – 625,7 mg/dm^3). Usporedbom rezultata dobivenih za obrađenu vodu iz tvornice celuloze i papira *Natron-Hayat d.o.o.*, može se zaključiti da je takva voda u skladu s *Pravilnikom* (BPK_5 – 12,64 mg/dm^3; KPK – 111,01 mg/dm^3; suspendirane tvari – 13,38 mg/dm^3).

5. LITERATURA

1. Kemer, F., *Nalkov priručnik za vodu*, JINA, Novi Sad, 2008., 621-652.
2. Zrnčević S., *Obrada industrijske otpadne vode iz proizvodnje celuloze i papira*, Hrvatske vode **27** (2019) 110, 317-342.
3. Bakula M., *Tehničko-tehnološko rješenje Belišće d.d., Belišće*, Zagreb, 2012.
4. Žarković D., Krgović M., Rajaković Lj., *Racionalizacija potrošnje vode u industriji papira*, Hemijska industrija. **58**(7-8) (2004) 327-337.
5. Ibrahimefendić S., Duraković H., Havić I., *Mogućnost smanjenja uticaja industrije celuloze i papira na zagađenje okoline*, 4. Naučno-stručni skup sa međunarodnim učešćem "KVALITET 2005"Fojnica, 2005.
6. Bečelić-Tomin M., *GVE za vode za sektor: proizvodnja celuloze u papira, prerada tekstila i kože*, Prirodno-matematički fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu, 2011.
7. Buštalić I., Botonjić Š., Halilović A., *Pozitivni primjeri efikasnosti prečišćavanja otpadnih voda u fabrici „Natron-Hayat" d.o.o. Maglaj*, Fakultet za metalurgiju i materijale, Univerzitet u Zenici, 2016.
8. *Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda*, Ministarstvo zaštite okoliša i energetike, NN 26/2020-622