

# Najlepsze Dostępne Techniki (BAT)

Branża celulozowo-papiernicza



Narodowy Fundusz  
Ochrony Środowiska  
i Gospodarki Wodnej

Sfinansowano ze środków Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej pochodzących z opłat rejestracyjnych na zamówienie Ministra Środowiska

---

Ministerstwo Środowiska  
Warszawa, grudzień 2006 r.

## 1. Wstęp

Przemysł celulozowo-papierniczy był tradycyjnie uważany za poważne źródło zanieczyszczenia odbiorników wodnych. W ciągu ostatnich 15-20 lat, dzięki znacznym usprawnieniom technologii w kierunku ograniczenia zrzutu zanieczyszczeń ściekowych oraz coraz szerszemu stosowaniu biologicznego oczyszczania ścieków, przemysł ten stał się znacznie mniej uciążliwy. Jednakże, nadal można znaleźć w literaturze opinię, że ścieki celulozowo-papiernicze zaliczają się do najważniejszych ścieków przemysłowych, które mają ograniczoną podatność na oczyszczanie metodami biologicznymi [1-4]. Niektóre strumienie odcieków z procesów wytwarzania mas celulozowych i papieru zawierają znaczne ilości związków organicznych i nieorganicznych pochodzących z drewna, chemikaliów procesowych oraz powstających w wyniku reakcji składników drewna z chemikaliami.

W ściekach celulozowo-papierniczych występują związki o wysokiej trwałości i niskiej podatności na degradację biologiczną; są to przede wszystkim wysoko-cząsteczkowe związki ligninowe (lignina). Ponadto występują nisko-cząsteczkowe związki toksyczne dla organizmów wodnych, w tym mikroorganizmów osadu czynnego: kwasy żywicze oraz związki chloroorganiczne, głównie chlorofenolowe. Lignina oraz kwasy żywicze stanowią aktualnie dwie grupy związków „trudnych” w tradycyjnych procesach oczyszczania ścieków [5-9]). Jeżeli chodzi o związki chloroorganiczne, w tym dioksyny i furany, to obecnie, wskutek zmian technologicznych (eliminacja bielenia mas celulozowych chlorem elementarnym), stężenia dioksyn w ściekach z instalacji bielenia spadły do poziomu niewykrywalnego jak również znacznemu obniżeniu uległy stężenia związków chlorofenolowych [10-14]. Również w polskich wytwórniach mas celulozowych, z uwagi na specyfikę stosowanych technologii, tworzenie się i emisja związków chloroorganicznych i chlorofenolowych są bardzo zminimalizowane; stężenia tych związków w ściekach są najczęściej na poziomie kilku ppb ( $\mu\text{g/l}$ ), a w ściekach odprowadzanych do odbiornika poniżej 1 ppb. Związki te nie stanowią zatem poważnego problemu środowiskowego [14, 15].

Stosowana powszechnie w przemyśle celulozowo-papierniczym praktyka oczyszczania ścieków obejmuje metody mechaniczne (sedymentacja) i biologiczne najczęściej aerobowe (metody stawów napowietrzanych i osadu czynnego) ewentualnie wspomagane strącaniem chemicznym, które jest związane z wprowadzaniem dodatkowych chemikaliów, często o nieznanym działaniu toksycznym. Za miarę skuteczności procesu oczyszczania ścieków w oczyszczalni biologicznej przyjmuje się zazwyczaj redukcję wskaźnika ChZT. Badania wykazały, iż tradycyjne oczyszczanie biologiczne nie usuwa równie skutecznie związków toksycznych jak ogólnej zawartości związków organicznych (jako ChZT) a nawet może prowadzić do powstawania metabolitów o jeszcze większej trwałości i toksyczności [15-17]. Stwierdzono, że wysoka zawartość kwasów żywiczych w ściekach doprowadzanych do oczyszczalni biologicznej wpływa ujemnie na metabolizm osadu czynnego, obniżając ogólną skuteczność działania oczyszczalni, również w odniesieniu do redukcji ChZT [6, 7, 15].

Wzrastające wymagania wynikające z ochrony środowiska zmuszają do poszukiwania nowych oraz usprawniania istniejących metod ograniczania zrzutu zanieczyszczeń do odbiorników wodnych. Obiecującym sposobem podejścia do problemu oczyszczania ścieków zawierających trwałe i odporne na degradację biologiczną związki jest technologia kilkietapowa, w której etapem pierwszym jest obróbka metodami fizykochemicznymi najbardziej zanieczyszczonych strumieni, a końcowym etapem jest oczyszczanie biologiczne ścieków łączonych. Wśród metod fizykochemicznych bardzo obiecujące są procesy

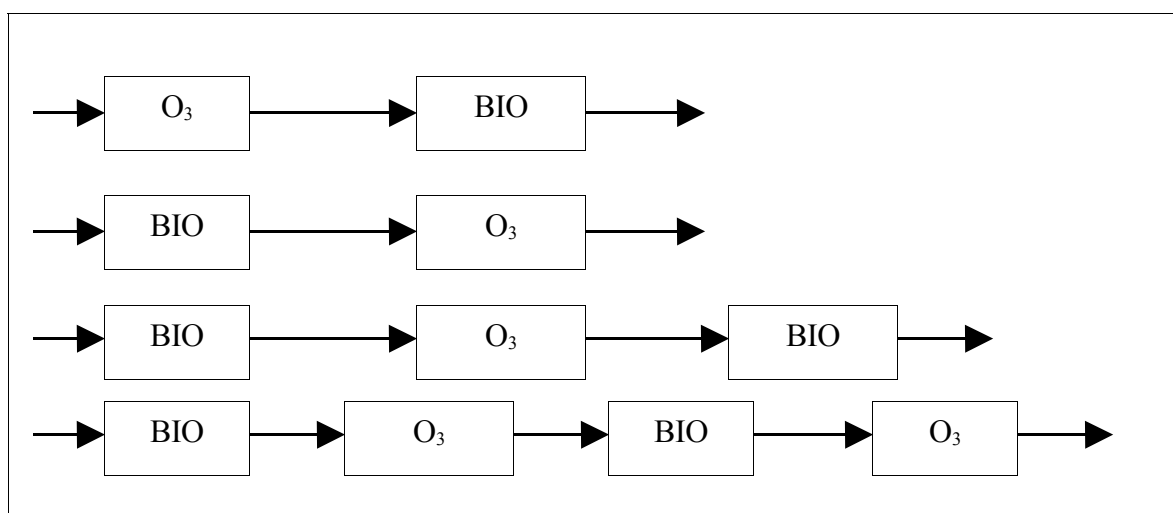
pogłębionego utleniania (AOP) z zastosowaniem ozonu, ozonu i promieniowania UV,  $H_2O_2$  i  $O_3$  oraz wszystkich trzech czynników jednocześnie.

## 2. Zastosowanie ozonu do oczyszczania ścieków przemysłowych

Najwcześniejsze zastosowania ozonu związane były z jego działaniem jako bardzo efektywnego dezynfektanta, co wykorzystano w procesach uzdatniania wody pitnej. Dalsze zastosowania ozonu są związane z oczyszczaniem wód technologicznych (np. obiegowych), wody basenowej, ścieków komunalnych oraz przemysłowych. Jedną z głównych zalet stosowania ozonu w procesach związanych z ochroną środowiska jest korzystny wpływ na środowisko naturalne. Produkty reakcji ozonu ze związkami chemicznymi stanowiącymi zanieczyszczenia wody są najczęściej nietoksyczne oraz biodegradowalne [18]. Sam ozon rozkłada się tworząc tlen, a więc substancję występującą naturalnie w środowisku przyjazną i potrzebną.

Ścieki przemysłowe są zazwyczaj złożoną mieszaniną o szerokim zakresie stężeń różnych związków chemicznych. Obróbka takich ścieków poprzez ozonowanie lub innymi metodami z grupy pogłębionego utleniania powinna doprowadzić do unieszkodliwienia toksycznych związków, częściowego utlenienia substancji nie ulegających biodegradacji do formy biodegradowalnych (wzrost BZT) oraz do likwidacji barwy [19, 20]. Wysokie koszty związane ze stosowaniem ozonu powodują, że oczyszczanie ścieków na skalę przemysłową nie jest na razie zbyt powszechne, jednakże istnieją przykłady takich zastosowań, głównie w odniesieniu do odcieków ze składowisk odpadów a także ścieków włókienniczych i celulozowych.

Interesującym rozwiązaniem przyszłościowym technologii oczyszczania ścieków przemysłowych zawierających trudno-rozkładalne i / lub toksyczne związki organiczne jest stosowanie układów kilkietapowych chemiczno-biologicznych [18, 20]. Efektem etapu chemicznego w takim układzie powinien być wzrost biodegradowalności szkodliwych składników. Przykłady możliwych rozwiązań przedstawia rysunek 1.



Rysunek 1. Schematy możliwych rozwiązań procesów kilkietapowego oczyszczania ścieków

Metody określania efektywności procesu oczyszczania ścieków polegają zwykle na pomiarze parametrów charakteryzujących zanieczyszczenie ścieków przed procesem (ścieki surowe) oraz na wyjściu z procesu (ścieki oczyszczone). Do powszechnie wykorzystywanych parametrów charakteryzujących ścieki w układach oczyszczania należą:

- ⇒ chemiczne zapotrzebowanie tlenu – ChZT,
- ⇒ biologiczne zapotrzebowanie tlenu – BZT,
- ⇒ całkowity węgiel organiczny – OWO.

Za miarę podatności ścieków na biodegradację często przyjmuje się wartość stosunku BZT/ChZT, który dla podatnych na rozkład biologiczny ścieków bytowych wynosi około 0,65-0,7. Jednocześnie wartość współczynnika BZT/ChZT = 0,4 uważa się za punkt graniczny pomiędzy ściekami podatnymi i nie podatnymi na rozkład na drodze biologicznej [20]. Celem wstępnego traktowania ścieków metodami pogłębionego utleniania powinno być podniesienie współczynnika BZT/ChZT do jak najwyższej wartości, co z kolei umożliwiłoby ich dalsze oczyszczanie w systemie biologicznym.

Badania możliwości i efektów zastosowania metod pogłębionego utleniania do degradacji „trudnych” związków zawartych w ściekach celulozowo-papierniczych są prezentowane w wielu publikacjach naukowych [2, 6, 21-30]. Wynika z nich, że ozonowanie i ozonowanie wspomagane promieniowaniem UV są efektywnymi procesami odbarwiania ścieków z celulozowni (degradacja ligniny) oraz utleniania trwałych związków organicznych. Poprzez rozkład związków wysoko-cząsteczkowych do nisko-cząsteczkowych kwasów organicznych i zmianę struktury cząsteczkowej, ozonowanie może poprawiać biodegradowalność tych związków.

Takie wstępne uzdatnienie ścieków pozwala na zintensyfikowanie pracy złoza lub osadu czynnego poprzez zniszczenie, w etapie chemicznym, struktur toksycznych i odpornych na rozkład biologiczny. Etap biologiczny staje się wtedy bardziej stabilny i efektywny a mniej podatny na wszelkiego rodzaju zakłócenia. Etap obróbki fizykochemicznej może być traktowany jako przedłużenie procesów produkcyjnych; w pewnych warunkach podczyszczone w tym etapie ścieki mogą być zwracane do procesu jako źródło wody technologicznej.

W przypadku ścieków charakteryzujących się początkową dobrą podatnością na rozkład biologiczny ( $BZT/ChZT \geq 0,6$ ) proponowany jest układ oczyszczania, w którym ozonowaniu poddaje się ścieki po wstępnym oczyszczaniu biologicznym [23, 24, 25, 29].

### **3. Przykłady rozwiązań systemów oczyszczania ścieków celulozowo-papierniczych z zastosowaniem procesu ozonowania**

Klasyczna technologia oczyszczania ścieków celulozowo-papierniczych, uznana za BAT w dokumencie referencyjnym BREF z 2001r składa się z dwóch etapów:

- Etap pierwszy (primary treatment) – oczyszczanie wstępne lub mechaniczne, polega na usunięciu cząstek stałych (zawiesiny).
- Etap drugi (secondary treatment) - oczyszczanie biologiczne z zastosowaniem technik złoza biologicznego lub osadu czynnego.

Napowietrzane laguny nie są w tym etapie oczyszczania uważane za BAT.

Przez okres ostatnich ok. 10 lat obserwuje się rozwój technik pogłębionego oczyszczania ścieków celulozowo-papierniczych, mający na celu dalszą poprawę jakości ścieków oczyszczonych i/lub umożliwienie zwracania ścieków do procesów jako źródło wody technologicznej. W zależności od realizowanego celu oczyszczania ścieków, omawiane techniki mogą stanowić trzeci (końcowy) etap oczyszczania (tertiary treatment) lub etap wstępny zastosowany do wybranych strumieni ścieków lub do całości ścieków technologicznych.

### **3.1. Zastosowanie kombinacji procesu ozonolizy i degradacji biochemicznej w reaktorach ze stałym złożem biologicznym (Fixed Bed Biofilm Reactors)**

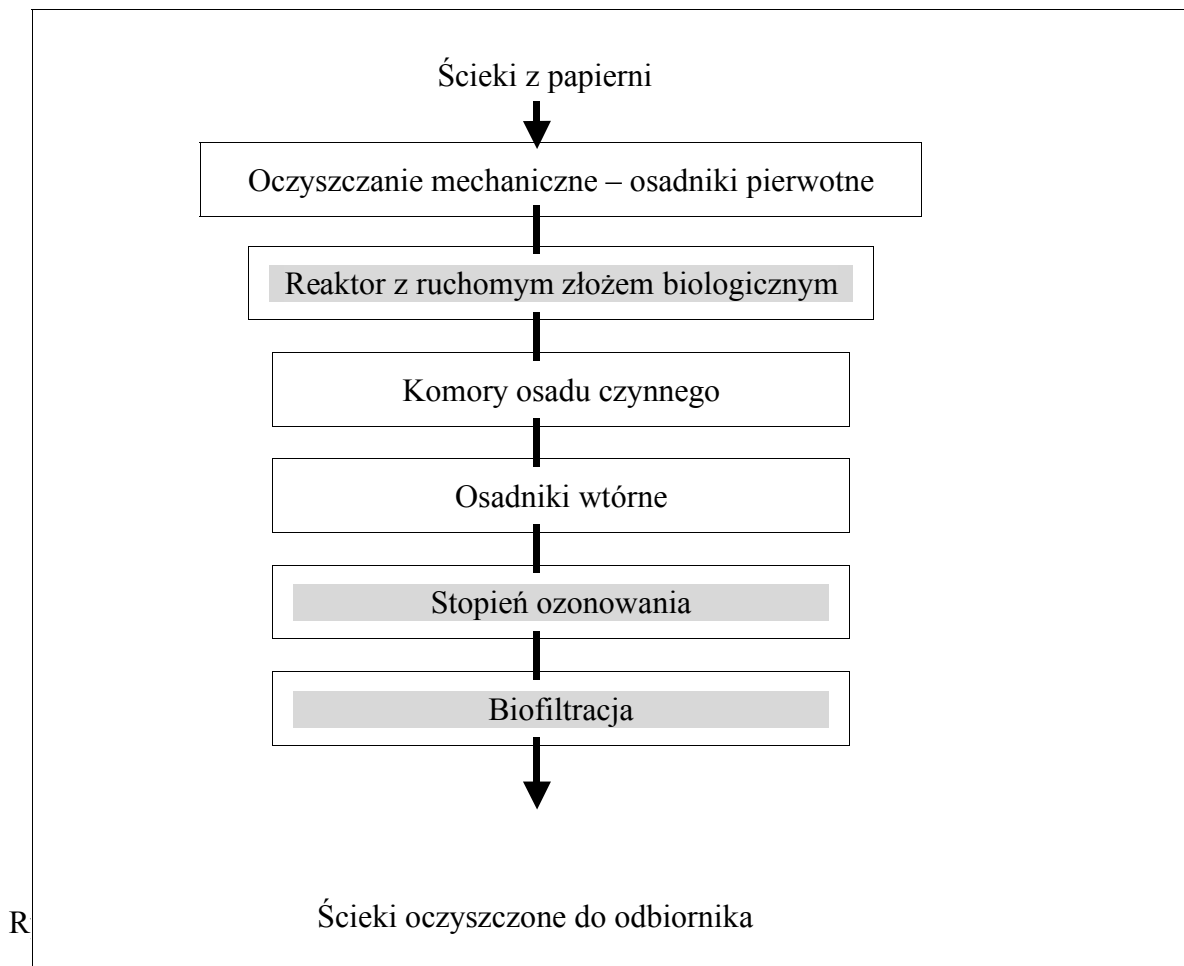
Proponowana technologia [23] może być zdefiniowana jako połączenie procesów utleniania chemicznego i biochemicznego. Połączenie procesu ozonolizy i reaktorów ze stałym złożem biologicznym stanowi jedno z najbardziej efektywnych rozwiązań końcowego (trzeciorzędowego) oczyszczania ścieków celulozowo-papierniczych, pozwalającym na uzyskanie maksymalnej redukcji ChZT, barwy i AOX przy minimalnej dawce ozonu. Kluczowymi parametrami stopnia ozonolizy są: wielkość i rozdział pęcherzyków ozonu, czas reakcji i parametry hydrodynamiczne instalacji. Parametry te są decydujące o efektywności usuwania ze ścieków pewnych rodzajów materiału organicznego poprzez zamianę trwałego "hard" ChZT na związki biodegradowalne.

Instalacja oczyszczania ścieków wykorzystująca procesy Ozonolizy – Biofiltracji pracuje od początku 1998r w jednej z niemieckich papierni, która była zobowiązana spełnić ostre wymagania dotyczące jakości odprowadzanych ścieków [23]. Proces biofiltracji jest realizowany w instalacji modułowej BIOFOR – technologii kompaktowej zapewniającej oszczędność miejsca oraz wysoką skuteczność redukcji węgla organicznego, amoniaku, azotu i fosforu.

### **3.2. Zwiększenie przepustowości i efektywności istniejącej oczyszczalni biologicznej**

W papierni SCA Graphic Laakirchen AG, zlokalizowanej w Austrii, posiadającej tradycyjną biologiczną oczyszczalnię ścieków z osadem czynnym, zainstalowano dodatkowe stopnie oczyszczania w celu zwiększenia przepustowości i skuteczności redukcji ChZT oraz usunięcia barwy ścieków [28].

Kolejność stopni oczyszczania w rozszerzonym układzie oczyszczalni przedstawiono schematycznie na rys.2. Nowo-zainstalowane stopnie oczyszczania wyróżniono przez zacielenie.



Uzyskane wyniki oczyszczania wskazują, że dzięki zastosowaniu wstępnego stopnia biofiltracji (technologia MBBR - Moving Bed Biofilm Reactor), redukcja ChZT w istniejącej instalacji osadu czynnego może wzrastać nawet o ponad 100%. Oczyszczanie w stopniach Ozonowanie + Biofiltracja daje wzrost redukcji ChZT o dalsze 20-90% w stosunku do odpływu ścieków z komór osadu czynnego. Trzeci etap oczyszczania ścieków w stopniach ozonowania oraz biofiltracji daje bardzo istotne, następujące korzyści:

- praktycznie całkowite usunięcie barwy ścieków,
- wysoka i kontrolowana redukcja ChZT,
- utlenienie i redukcja trwałych (nie podatnych na biodegradację) związków organicznych,
- niższe koszty niż byłyby wymagane w przypadku istotnej rozbudowy tradycyjnej oczyszczalni biologicznej z osadem czynnym.

Warto w tym miejscu zauważyć, że technologia MBBR (wstępny stopień biofiltracji ścieków) została zainstalowana w dwóch krajowych zakładach celulozowo-papierniczych i pracuje z powodzeniem w sposób ciągły od kilku lat.

### **3.3. Oczyszczanie ścieków z placu drzewnego za pomocą połączenia procesów biologicznych oraz obróbki ozonem**

Wody odpływowe z placu drzewnego pochodzą z opadów atmosferycznych, hydrotransportu drewna a także z procesów wstępnej obróbki drewna, np. korowania, rozdrabniania itp. Ścieki te mogą być obciążone znacznymi ładunkami zanieczyszczeń, np.:

- \* ChZT w granicach 2400 – 8700 mg/l,
- \* BZT<sub>5</sub> w granicach 190 – 1900 mg/l,
- \* taniny i ligniny 160 – 2500 mg/l,

oraz często charakteryzują się wysoką toksycznością ostrą dla mikroorganizmów wodnych EC<sub>50</sub> (Microtox): 2% - 27% v/v.

Badania nad oczyszczaniem tych ścieków z zastosowaniem stopnia ozonowania prowadzili badacze kanadyjscy Zenaitis i Duff oraz ich współpracownicy [29, 30]. Oceniono skuteczność stopnia ozonowania w układzie przed i po oczyszczeniu biologicznym.

#### **Ozonoliza ścieków jako stopień wstępny przed oczyszczaniem biologicznym**

Stopień ozonowania pozwalał uzyskać redukcję toksyczności ścieków w granicach 70-90% oraz redukcję zawartości tanin i lignin o 70-95%. Redukcja ChZT była znacznie niższa – w granicach <10% - 35%. oraz redukcja BZT<sub>5</sub>: od <10% do 25%. Stwierdzono również, że znaczna część ładunku ChZT pozostałego w ściekach po stopniu ozonowania stanowiła związki nie podatne na rozkład biologiczny.

#### **Ozonoliza ścieków oczyszczonych biologicznie**

Badania wykazały, że uzyskuje się tą drogą dalszą poprawę jakości ścieków z obróbki świeżego drewna. W stopniu ozonowym, zastosowanym do ścieków wstępnie oczyszczonych biologicznie, obserwowano redukcję ChZT na poziomie 22% oraz zawartości tanin i lignin – 68%. Występował wzrost parametru BZT na poziomie ok. 38% w wyniku konwersji nie biodegradowalnych związków (ChZT) do związków podatnych na rozkład biologiczny.

Wyniki uzyskane przez badaczy kanadyjskich wskazują, że najbardziej efektywny układ oczyszczania dla tego rodzaju ścieków powinien obejmować sekwencję procesów: Oczyszczanie biologiczne – Ozonoliza – Końcowy stopień biologiczny np. biofiltracja ze stałym złożem.

## **4. Źródła informacji**

1. Çeçen F. : Investigation of substrate degradation and nonbiodegradable portion in several pulp bleaching wastes, Wat. Sci. Tech. 40 (11-12), 305-312, (1999)
2. Nakamura Y., Sawada T., i in.: Microbial treatment of kraft pulp wastewater pretreated with ozone, Wat. Sci. Tech. 35 (2-3), 277-282, (1997)
3. Ali M., Sreerishnan T.R.: "Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents; a review", Advances in Environmental Research 2001, 5, 175-196

4. Wright G., Smith D.W., El-Din M.G.: Advanced oxidation for the treatment of resin and fatty acids – Sustainable Forest Management Network, Final Project Report 2003-1 – <http://sfm-1.biology.ualberta.ca>
5. Fretheim K.: Heavy metals and low molecular weight substances in wood: Consequences for certain properties of paper/board products and effluents/wastes from pulp making – a condensed review sponsored by the Confederation of European Paper Industries, Brussels, (1994)
6. Roy-Arcand L., Archibald F.: Selective removal of resin and fatty acids from mechanical pulp effluents by ozone, *Wat. Res.* 30 (5), 1269-1279, (1996)
7. Zhongtang Yu., Mohn W.W.: Bioaugmentation with resin acid degrading bacteria enhances resin acid removal in sequencing batch reactors treating pulp mill effluents, *Wat. Res.* 35 (4), 883-890, (2001)
8. Michniewicz M., Nałęcz-Jawecki G., Stufka-Olczyk J., Sawicki J.: “Comparison of chemical composition and toxicity of wastewaters from pulp industry”[w]: Persoone G., Janssen C., De Coen Eds. *New Microbiotests for Routine Toxicity Screening and Biomonitoring*, 401-411, Kluwer Academic/Plenum Publ. London 2000
9. Makris S. P., Banerjee S.: Fate of resin acids in pulp mill secondary treatment systems, *Water Research* 36, 2878-2882 (2002)
10. O'Connor B.I., Kovacs T.G., Voss R.H., Van Lierop B.: A laboratory assessment of the environmental quality of alternative pulp bleaching effluents, *Pulp and Paper Canada* 95(3), 47-56, (1994)
11. Stinchfield A.E., Woods M.G.: Reducing chlorinated organic compounds from bleached kraft pulp mills through first stage substitution of chlorine dioxide for chlorine, *Tappi J.* 78(6), 117-125, (1995)
12. Pryke D.C., Swanson S.M., Bourree G.R. i in.: Environmental improvements at Grande Prairie and ecosystem response, *Pulp Paper Canada* 96 (11), 41-49, (1995)
13. Adams T.N.: Impact on recovery of pulping and bleaching changes to meet the EPA Cluster Rules, *Tappi J.* 78 (12), 29-36, (1995)
14. Michniewicz M., Stufka-Olczyk J.: “Wpływ technologii wytwarzania mas włóknistych na zrzuty związków toksycznych do ścieków” - materiały XIII Międzynarodowej Konferencji Papierniczej PROGRESS'99, s.16, SPP-NOT, Łódź, 1999
15. Stufka-Olczyk J.: Wpływ sposobu wytwarzania masy celulozowej na zawartość toksycznych składników w ściekach przemysłu celulozowo-papierniczego – rozprawa doktorska, Politechnika Łódzka, (1996)
16. Graves J., Jameel H., Joyce T.W.: Removal of chlorophenolics from an aerated lagoon, *Tappi J.* 78(5), 99-104, (1995)
17. Neilson A.M., Allard A.S., i in.: The environmental fate of chlorophenolic constituents of bleachery effluents, *Tappi J.* 73 (3), 239-247, (1990)
18. Biń A. K.: Ozon i ozonoliza, Zaawansowane techniki utleniania w ochronie środowiska - praca zbiorowa pod redakcją R. Zarzyckiego, PAN o/Łódź, 2002, str.5-12
19. Perkowski J., Kos L.: Wykorzystanie ozonu w technologii oczyszczania ścieków, Zastosowanie ozonu – monografia pod redakcją J. Perkowskiego i R. Zarzyckiego, PAN o/Łódź, 2005, str. 19-21
20. Solecka M., Ledakowicz S.: Integracja procesów ozonowania i biologicznego oczyszczania ścieków, Zastosowanie ozonu – monografia pod redakcją J. Perkowskiego i R. Zarzyckiego, PAN o/Łódź, 2005, str. 170-178, 189-191



21. Bentivenga G., Bonini C. i inni: Singlet oxygen mediated degradation of Klason lignin, *Chemosphere*, 39 (14), 2409-2417, (1999)
22. Tanaka K., Calanag R.C.R., Hisanaga T.: Photocatalyzed degradation of lignin on TiO<sub>2</sub>, *Journal of Molecular Catalysis A.: Chemical* 138, 287-294, (1999)
23. Helble A., Schlayer W. i in.: Advanced effluent treatment in the pulp and paper industry with a combined process of ozonation and fixed bed biofilm reactors, *Wat. Sci Tech.* 40(11-12), 343-350, (1999)
24. Hostachy J.C., Lenon G., i in.: Reduction of pulp and paper mill pollution by ozone treatment, *Wat. Sci Tech.* 35 (2-3), 261-268, (1997)
25. Zhou H., Smith D.W.: Process parameter development for ozonation of kraft pulp mill effluents, *Wat. Sci. Tech.* 35 (2-3), 251-259, (1997)
26. Oeller H-J, Demel I., Weinberger G.: Reduction in residual COD in biologically treated paper mill effluents by means of combined ozone and ozone/UV reactor stages, *Wat. Sci. Tech.* 35 (2-3), 269-276, (1997)
27. Laari A., Korhonen S., Tuhkanen T. i in.: Ozonation and wet oxidation in the treatment of thermomechanical pulp (TMP) circulation waters, *Wat. Sci Tech.* 40 (11-12), 51-58, (1999)
28. Kaindl N., Tillman U., Möbius C.H.: Enhancement of capacity and efficiency of a biological waste water treatment plant, *Wat. Sci Tech.* 40 (11-12), 231-239, (1999)
29. Zenaitis M. G., Sandhu H., Duff S. J.B.: Combined biological and ozone treatment of log yard run off, *Water Research* 36, 2053-2061 (2002)
30. Zenaitis M. G., Duff S. J.B.: Ozone for removal of acute toxicity from logyard run off, *Ozone Sci. Eng.* 24, 83-90 (2002).