

ZEL-EN

razvojni center energetike, d.o.o.



VIPAP
VIPAP VIDEM KRŠKO

APLIKATIVNE RAZISKAVE OBDELAVE PAPIRNIŠKEGA MULJA ZA ENERGETSKO IZRABO

Aleksandra Račič Kozmus, univ.dipl. inž.kem.inž., Vipap Videm Krško d.d.
Breda Ogorevc, inž. kem. teh., ZEL-EN d.o.o.

41. mednarodni letni simpozij DITP
Bled, 19.-20. november 2014



CILJ

V integrirani proizvodnji grafičnih RCF papirjev in deinking vlaknin je ravnanje z mulji pomembno vprašanje zaradi velikih količin muljev 180-190 kg s.s./t pap.

Omejene možnosti predelave muljev v drugih industrijskih sektorjih (proizvodnja cementa, keramike in opeke, kompostiranje), visoki transportni stroški, specifična sestava sekundarnega mulja, ki se razlikuje od mulja iz KČN, so glavni razlogi za izvedbo aplikativnih raziskav z namenom določitve ekonomsko najugodnejšega sistema ravnanja z mulji.

Energetska predelava gorljivih odpadkov in soproizvodnja pare in elektrike je best available technique (BAT) za proizvodnjo papirja in vlaknin.

SODELAVCI NA RAZISKAVAH

- Raziskave je izvajala družba ZEL-EN d.o.o. v okviru podprojekta L2: Razvoj tehnologij za energetska izkoriščanje biomase in odpadnih surovin v papirniški industriji (delno financiran iz EU).
- Preiskovali vzorce mulja in vod iz podjetja VIPAP VIDEM KRŠKO d.d.
- Raziskave potekale v sodelovanju s strokovnimi institucijami IOS Maribor in Istrabenz Plini Koper, ter laboratorijem SIAD Bergamo.

PREDSTAVITEV PROIZVODNJE

Vipap Videm Krško d.d. proizvaja 200.000 t časopisnih in grafičnih papirjev/leto.

Glavna vhodna surovina za izdelavo papirjev so:

1. reciklirana vlakna odpadnega papirja pridobljena po deinking postopku,
2. manjši delež predstavljajo lesovinska vlakna pridobljena po TGW postopku,
3. in nabavljena celuloza.

Trend: povečevanje vnosa recikliranih vlaken do 95% deleža pri časopisnih papirjih

Čiščenje OV: primarno: kemijsko mehanska ČN, sekundarno čiščenje: aerobna ČN z razpršenim aktivnim blatom

Glavna surovina za proizvodnjo recikliranih (deinking vlaknin) je odpadni papir: časopisi, revije, odrezki iz tiskarn.

70% skupne obremenitve procesnih odpadnih vodah glede na KPK prihaja iz proizvodnje recikliranih (deinking) vlaknin.

Produkcija različnih tipov papirjev z različnimi vnosi vlaknin na posameznih strojih in menjave programov → nihanje kemijske in hidravlične obremenitve odpadnih voda.

VRSTE ODPADNIH MULJEV

V proizvodnji RCF papirjev nastajajo:

Primarni mulji:

- mulji iz procesa proizvodnje recikliranih vlaknin iz odpadnega papirja (DIP mulji) 81 m. %
- mulji iz čiščenja odpadnih voda na kemijsko mehanski čistilni napravi 15 m. %

Sekundarni mulji:

- iz čiščenja odpadne vode na aerobni ČN z razpršeno biomaso 4 m %

LASTNOSTI MULJEV

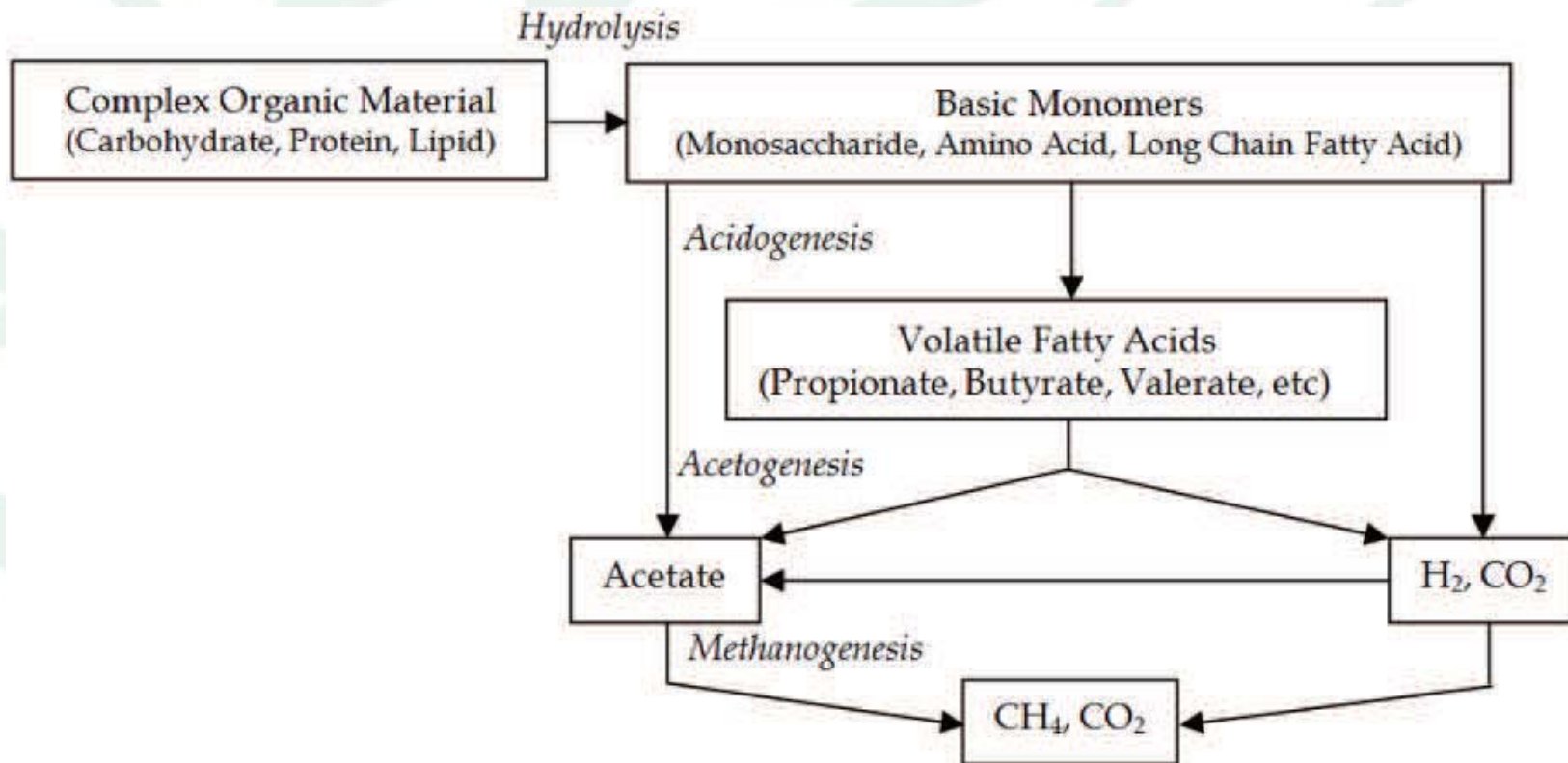
- Papirno vlakno se v Evropi v povprečju reciklira 3,5 krat, zato se kvaliteta recikliranih vlaknin slabša, v odpadnih muljih se večja delež anorganskih snovi, zaradi krajših vlaken se slabšajo dehidracijske lastnosti muljev.
- Primarni mulji imajo kljub visoki vsebnosti anorganskih snovi (50%-68% v suhi snovi) še dovolj visoko kurilno vrednost, da se lahko uporabljajo kot gorivo (6- 9 MJ/kg v s.s.) na energetskih napravah.
- Sekundarni mulji imajo slabše dehidracijske lastnosti, kljub visoki kalorični vrednosti (12-16 MJ/kg v s.s.) jih z mehanskimi postopki ni možno dehidrirati do 30-40% deleža suhe snovi za toplotno avtonomnost tega odpadka. Za sušenje pa je potrebno vložiti več kot polovico energije, ki se pri zgorevanju sprosti.

PREGLED IZVEDENIH RAZISKAV

1. Laboratorijski testi anaerobne razgradljivosti in določitve biometanskega potenciala (BMP),
2. Pilotni test anaerobne stabilizacije sekundarnega mulja,
3. Laboratorijski test aerobne stabilizacije sekundarnega mulja,
4. Pilotni testi anaerobnega čiščenja odpadnih voda DIP in skupnih voda po KMČN na UASB reaktorju,
5. Pilotni testi aerobnega čiščenja anaerobno obdelanih skupnih odpadnih voda.

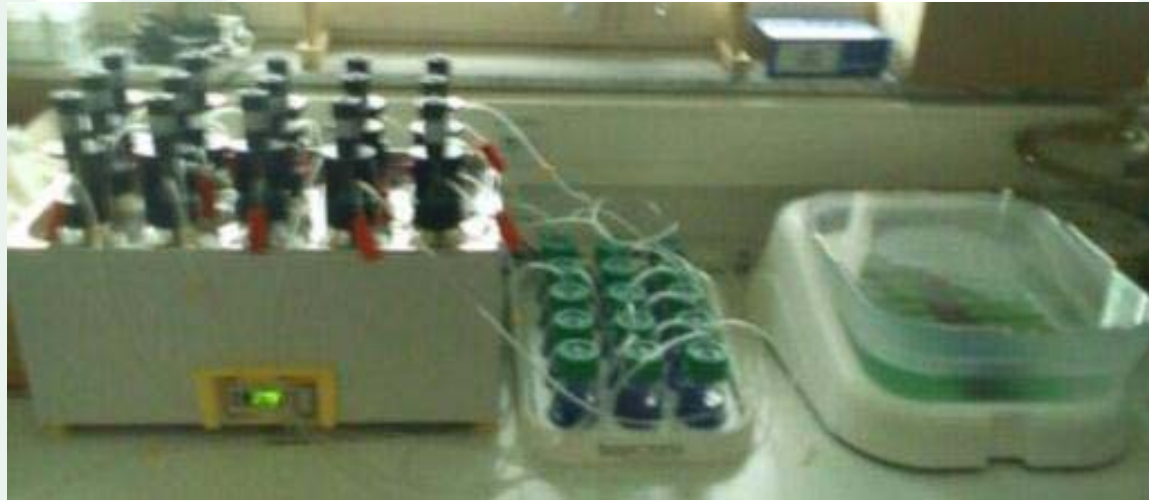
MEHANIZEM ANAEROBNE RAZGRADNJE

Je kompleksen več stopenjski proces. Organska snov se razgradi do enostavnih monomerov, organskih kislin, acetata, na koncu do metana, brez prisotnosti kisika, v štirih stopnjah: Hidroliza, Acidogeneza, Acetogeneza, Metanogeneza. Hidroliza določa skupno hitrost reakcije.

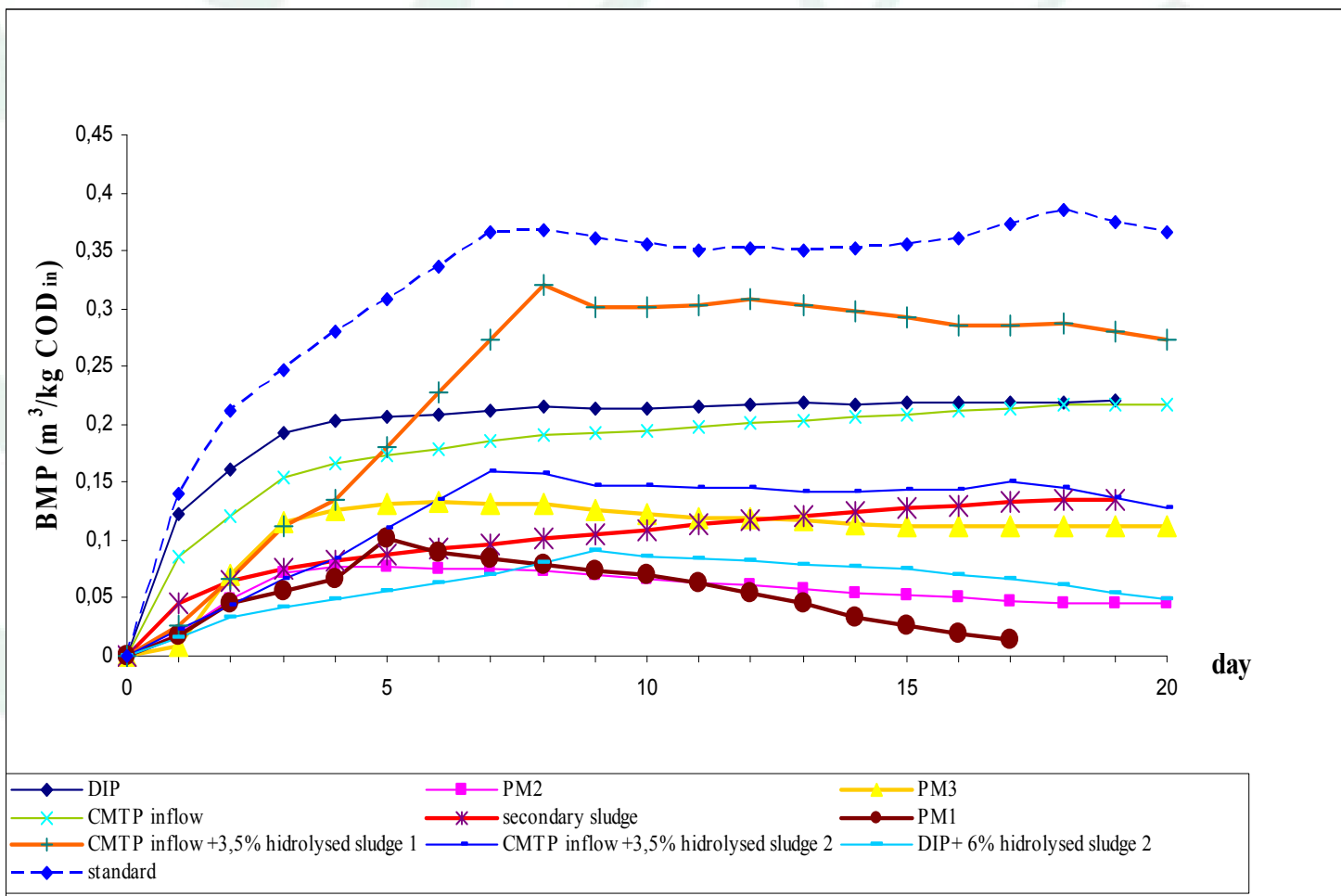


LABORATORIJSKI TESTI ANAEROBNE (ANA) RAZGRADLJIVOSTI

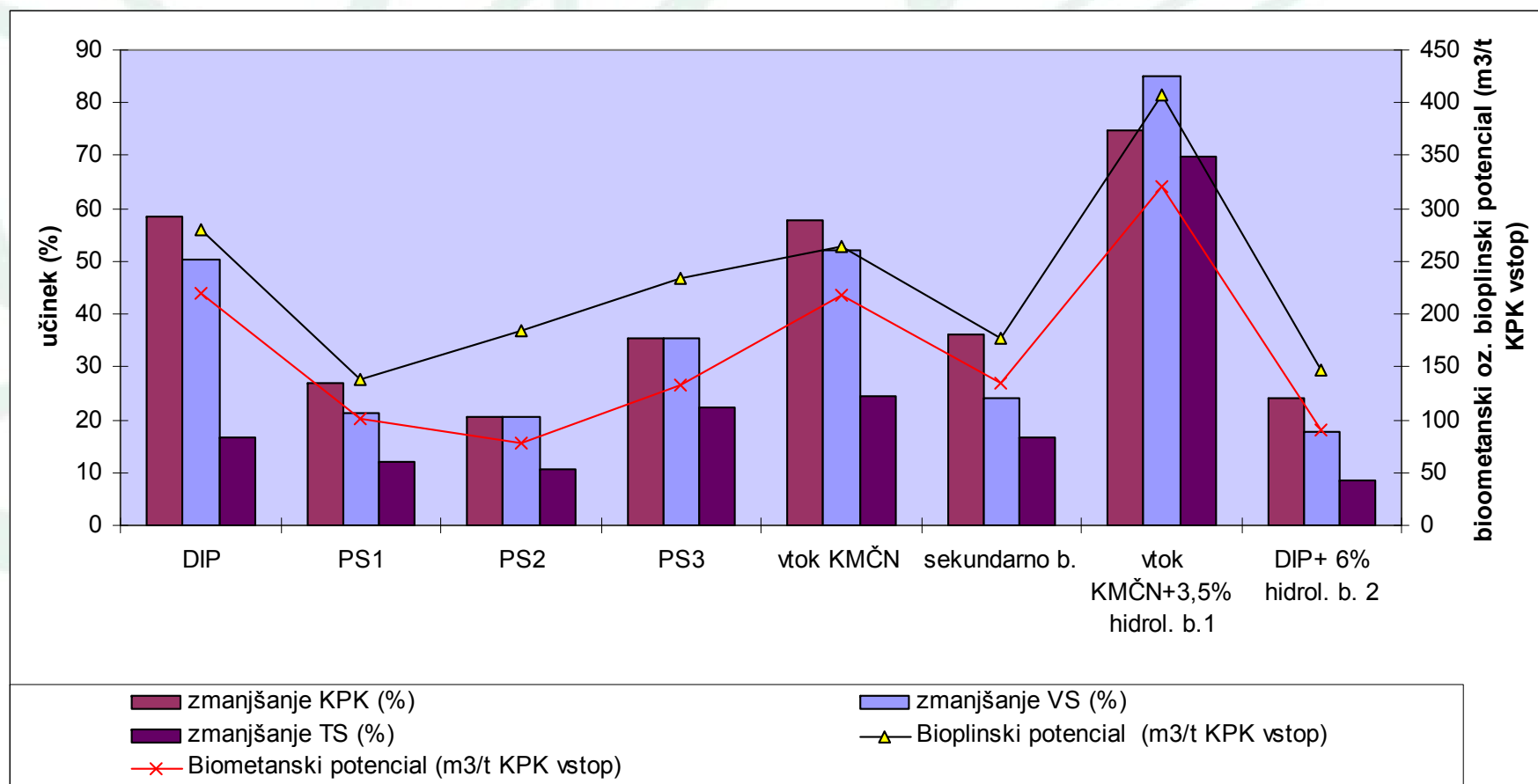
- Preskusi opravljani po modificirani metodi SIST EN ISO 11734:1999: »Vrednotenje končne anaerobne biorazgradljivosti organskih spojin v presnovljenem substratu – Metoda z merjenjem nastalega bioplina«.
- Preskus pri mezofilnih pogojih ($T = 37\text{ °C}$) na aparatu AMPTS II (Bioprocess Control). On line meritev bioplina in biometana. Uporabljeni standard glukoza. Inokulum: anaerobno blato iz pivovarne.



BIOMETANSKI POTENCIAL VSEH VZORCEV



REZULTATI TESTA ANAEROBNE RAZGRADLJIVOSTI



ZAKLJUČKI TESTA ANA BIORAZGRADLJIVOSTI

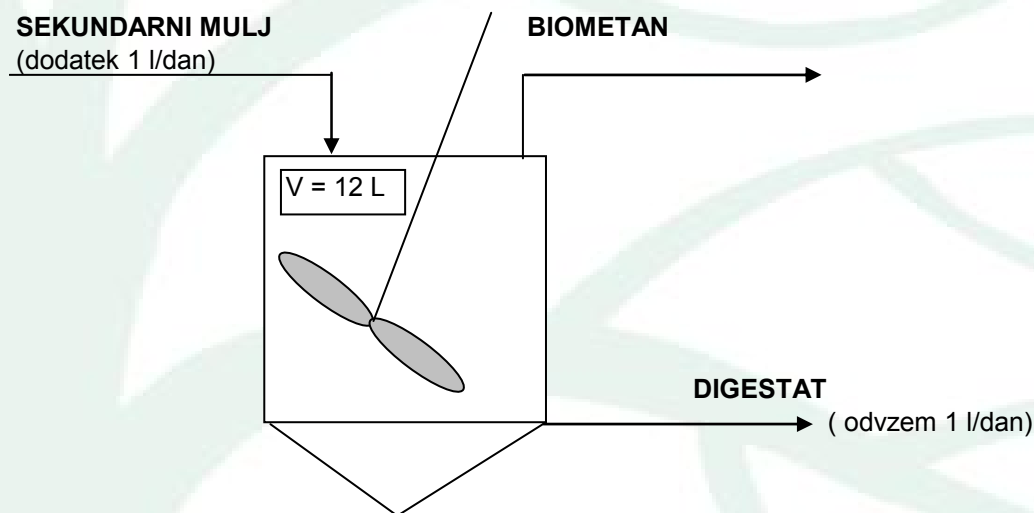
- Testi ANA biorazgradljivosti pokazali največji potencial za pridobivanje bioplina in najvišji učinek redukcije KPK na vzorcih OV iz DIP in na skupnih tehnoloških OV (vtok KMČN).
- Na teh vzorcih tudi najvišji učinek redukcije TS in VS → redukcija primarnega mulja, vendar slabša kalorična vrednost.
- Uspešna alkalna hidroliza sekundarna mulja (NaOH, 70°C, pH 12), dodatek tekočega hidrolizata v vodo pred ANA obdelavo poveča BP potencial in učinkovitost redukcije KPK in VS.
- Popolna hidroliza sekundarnega mulja kaže inhibitorne učinke (verjetni razlog so aromatske snovi sproščene med hidrolizo, njihova degradacija zahteva daljši prilagoditveni čas biomase).
- Dejanska proizvodnja bioplina na vzorcu vtok KMČN za 30% višja od izračunane po posameznih virih → sinergijski učinek.

PILOTNI TEST ANAEROBNE STABILIZACIJE SEKUNDARNEGA MULJA

Preskus na surovem mulju in na predobdelanem mulju z alkalno hidrolizo (NaOH, 70°C, pH 12).

Pogoji:

Sekvenčno šaržni reaktor, T 38 °C, obremenitev reakt. nizka 1,5-1,8 kg/m³_R/dan, merili količino nastalega bioplina. pH: 6,5-7,8. Inokulum: anaerobno blato iz KČN.



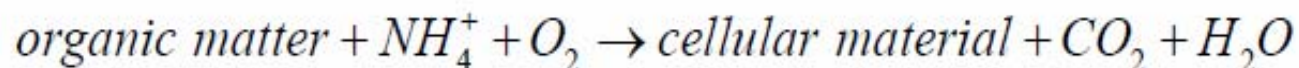
REZULTATI ANAEROBNE STABILIZACIJE SEK. MULJA

- Slaba biorazgradljivost sek. mulja v primerjavi z mulji iz komunalnih ČN, inhibicija prisotna na vseh stopnjah ANA procesa.
- Predobdelava s hidrolizo ne izboljša skupnih učinkov, hidroliza mulja se izboljša, vendar nižja produkcija biometana zaradi inhibitornih spojin, ki se sprostijo med hidrolizo.
- Druge proizvodnje papirja in vlaknin: CH₄ potencial: 30-200 m³/tVS feed, VS redukcija: 21-55%. Ni znane povezava med biorazgradljivostjo mulja in tipom proizvodnega procesa.

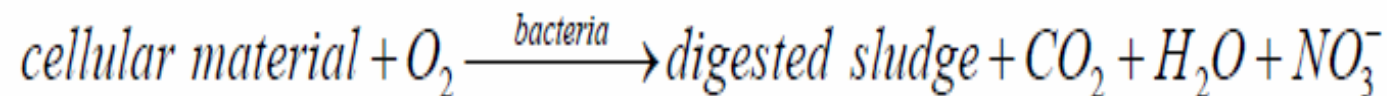
| | ANA stabilizacija | | ANA stabilizacija | |
|---|-------------------|----------|---------------------------------|----------|
| | Surovi mulj | Digestat | Hidroliziran mulj ¹⁾ | Digestat |
| TSS (g/l) | 21,0 | 15,6 | 18,5 | 14,0 |
| VSS (g/l) | 17,5 | 12,1 | 12,7 | 7,8 |
| KPK (g/l) | 19.885 | 13.654 | 17.565 | 13.686 |
| VSS/TSS (g/g) | 0,83 | 0,78 | 0,69 | 0,56 |
| suhota (%) | 15-20 | | 9-12 | |
| TSS zmanjšanje (%) | 25,8 | | 24,3 | |
| VSS zmanjšanje (%) | 30,9 | | 38,6 | |
| KPK zmanjšanje (%) | 31,3 | | 22,1 | |
| ORL (kg COD/m ³ R/d) | 1,7 | | 1,5 | |
| Dodatek N | ne | | ne | |
| CH ₄ potencial (m ³ /tCOD _{feed}) | 124 | | 87 | |
| CH ₄ produkcija (m ³ /m ³ _R /d) | 0,289 | | 0,128 | |
| ¹⁾ Alkalna predobdelava, pH 12 z 5M NaOH, 5h 70 °C | | | | |

MEHANIZEM AEROBNE RAZGRADNJE

- Aerobnih heterotrofni MO v okolju, ki vsebuje vir organskega materiala in kisik odstranijo in uporabijo večino tega materiala za sintezo novih MO, kar povzroči povečanje biomase. Preostali material se pretvori v CO₂, H₂O in topen inertni materialom.



- Aerobna razgradnja biološkega mulja je nadaljevanje procesa aktivnega mulja v endogenih pogojih. Ko je zunanji vir organskega materiala izčrpan, MO začnejo z endogeno respiracijo. Celični material se oksidira za izpolnjevanje zahtev po življenjski energiji. V daljšem časovnem obdobju, bo celotna količina biomase znatno zmanjša, preostali del pa bo obstajal pri tako nizkem energijskem stanju, da se lahko šteje kot biološko stabilen.



TESTI ANAEROBNE RAZGRADLJIVOSTI SEKUNDARNEGA MULJA

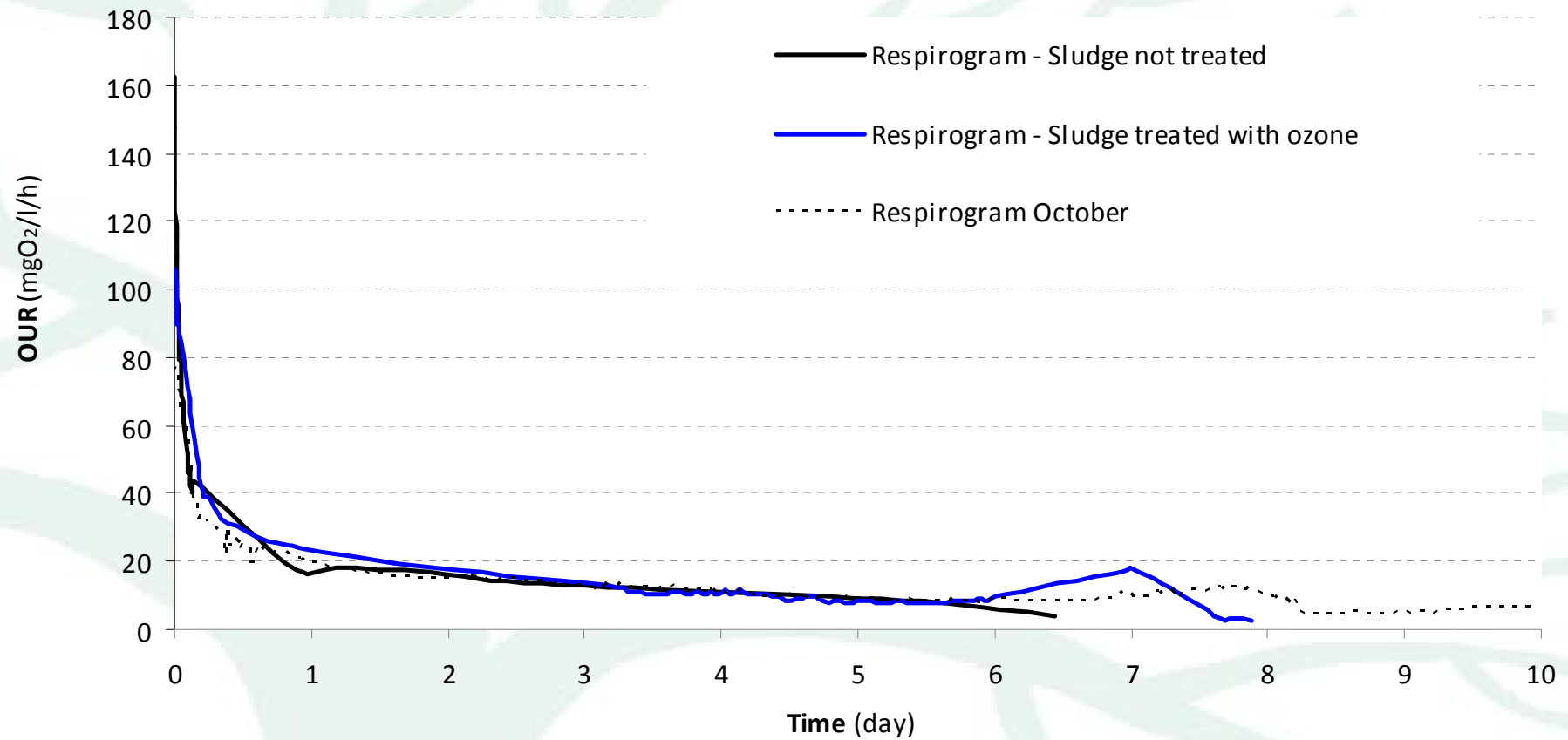
- Izvedeni na surovem sekundarnem mulju in na sekundarnem mulju, pred-obdelanem z ozonom z dozo 16 mgO₃/gVSS.
- Laboratorijski reaktor (1-2,5 L), 40°C, 7-10 dni. Uvajanje čistega kisika v reaktor, konc. razt. kisika med testom 6-7 - mgO₂/l. On line spremljanje porabe kisika. pH: 7-8.



REZULTATI AEROBNE STABILIZACIJE SEK. MULJA

- Slaba aerobna biorazgradljivost surovega sek. mulja in ozoniranega mulja.
- Respirogram $\text{mgO}_2/\text{l/h}$ praktično enak na obeh muljih, v 8-ih dneh poraba O_2 pade na $5 \text{ mgO}_2/\text{l}$, kar kaže, da je proces končan.
- Mulj vsebuje težko razgradljive organske snovi.
- Mulj po obdelavi z ozonom in aerobno obdelan surov ali ozoniran mulj ima slabše dehidracijske lastnosti od surovega sekundarnega mulja, aerobna stabilizacija vpliva na poslabšanje lastnosti posedanja.

RESPIROGRAMI AEROBNE STABILIZACIJE SEK. MULJA

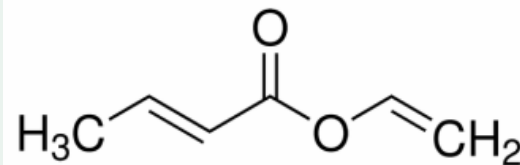


UČINKI AEROBNE STABILIZACIJE SEKUNDARNEGA MULJA

| dan vzorčenja/analize | Surovi mulj 1. vzorec | | | | Surovi mulj 2. vzorec | | | Ozonirani mulj 2. vzorca | | |
|---|-----------------------|-------|-------|--------|-----------------------|-------|-------|--------------------------|-------|-------|
| | To | 3 dan | 7 dan | 10 dan | To | 2 dan | 6 dan | To | 3 dan | 7 dan |
| pH | 6,92 | 7,43 | 7,48 | 7,3 | 7,1 | 7,43 | 7,59 | 7,23 | 8,16 | 7,97 |
| sKPK (mg/l) | 167 | 206 | 286 | 367 | 139 | 444 | 856 | 780 | 828 | 1044 |
| TSS (g/l) | 10,01 | 8,78 | 8,32 | 7,39 | 10,53 | 9,70 | 8,15 | 10,02 | 8,59 | 8,40 |
| VSS (g/l) | 7,58 | 6,55 | 5,99 | 5,34 | 7,80 | 6,85 | 5,42 | 7,32 | 6,16 | 5,86 |
| VSS/TSS (g/g) | 0,76 | 0,75 | 0,72 | 0,72 | 0,74 | 0,71 | 0,67 | 0,73 | 0,72 | 0,70 |
| NH ₄ -N (mg/l) | 0,233 | 27,4 | 50,3 | 1,94 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| NO ₂ -N (mg/l) | 0,039 | n.d. | n.d. | 72 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| NO ₃ -N (mg/l) | 0,71 | n.d. | n.d. | 10 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| PO ₄ -P (mg/l) | 0,227 | 2,96 | 8,97 | 9,2 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| TSS zmanjšanje (%) | | 12% | 17% | 26% | | 8% | 23% | | 14% | 16% |
| VSS zmanjšanje (%) | | 14% | 21% | 30% | | 12% | 31% | | 16% | 20% |
| Specifična poraba kisika (gO ₂ /gVSS porab.) | 1,32 | | | | 0,9 | | | 1,6 | | |

GC-MC ANALIZA SEKUNDARNEGA MULJA

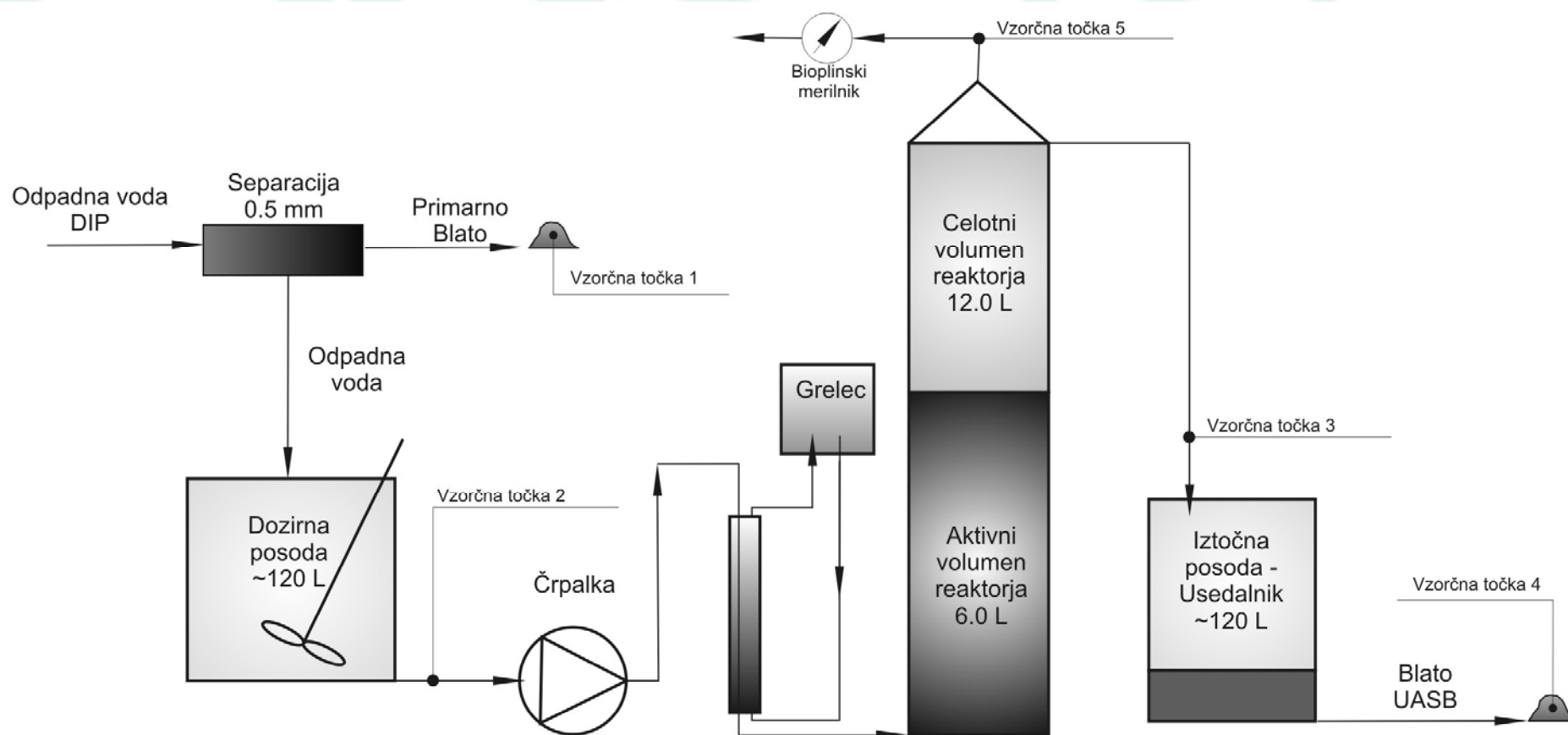
- Izvedena z namenom določiti substance, ki inhibirajo aerobno in anaerobno stabilizacijo.
- Ekstrakcija sekundarnega mulja bila izvedena z diklormetanom in acetonom in predpripravo vzorca s SPE (solid phase extraction)
- Z vsemi analizami ugotovljeno, da je glavna spojina v mulju ester VINIL KROTONATE, določili tudi toluen, etilen metakrilat in isobutil krotonate.
- Kopolimeri Vinil krotonata se zaradi optimalnih premaznih lastnosti uporabljajo v barvah in črnilih in so dobro topni v alkalnih vodnih raztopinah.



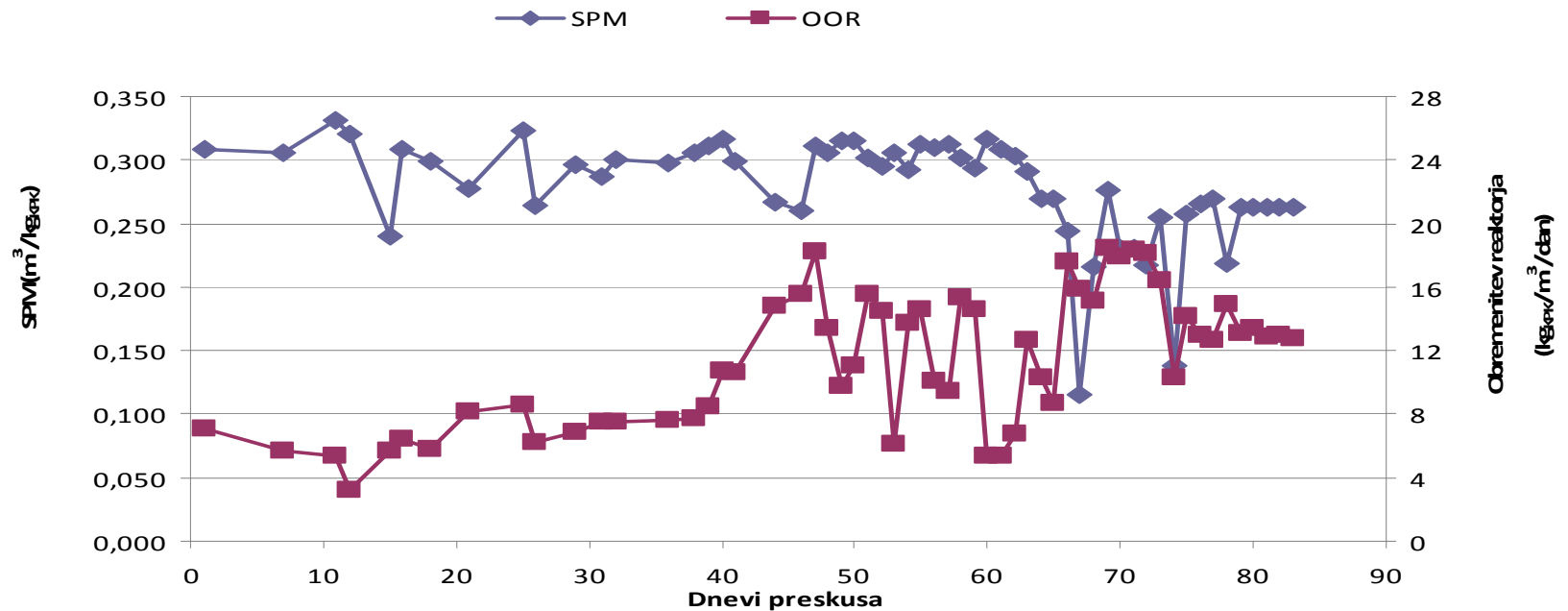
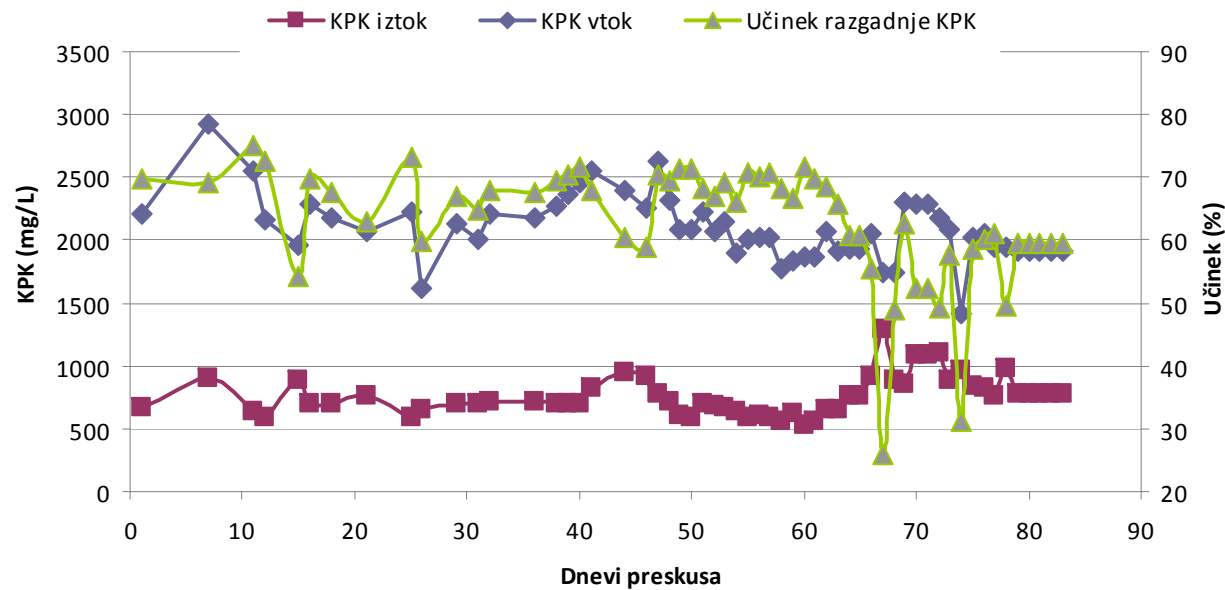
Strukturna formula vinil crotonata

PILOTNI TEST ANA OBDELAVE VODE IZ DIP

- Izveden na 12 L UASB reaktorju, T 30-35°C, brez dodatka nutrientov
- Vstopna voda filtrirana na situ z velikostjo por 0,5 mm
- Proces analiziran v 5-ih točkah, on line meritev bioplina, bioplin analiziran na GC, inokulum: anaerobno blato iz KČN, testiranje 90 dni.



REZULTATI ANA RAZGRADNJE DIP VODA

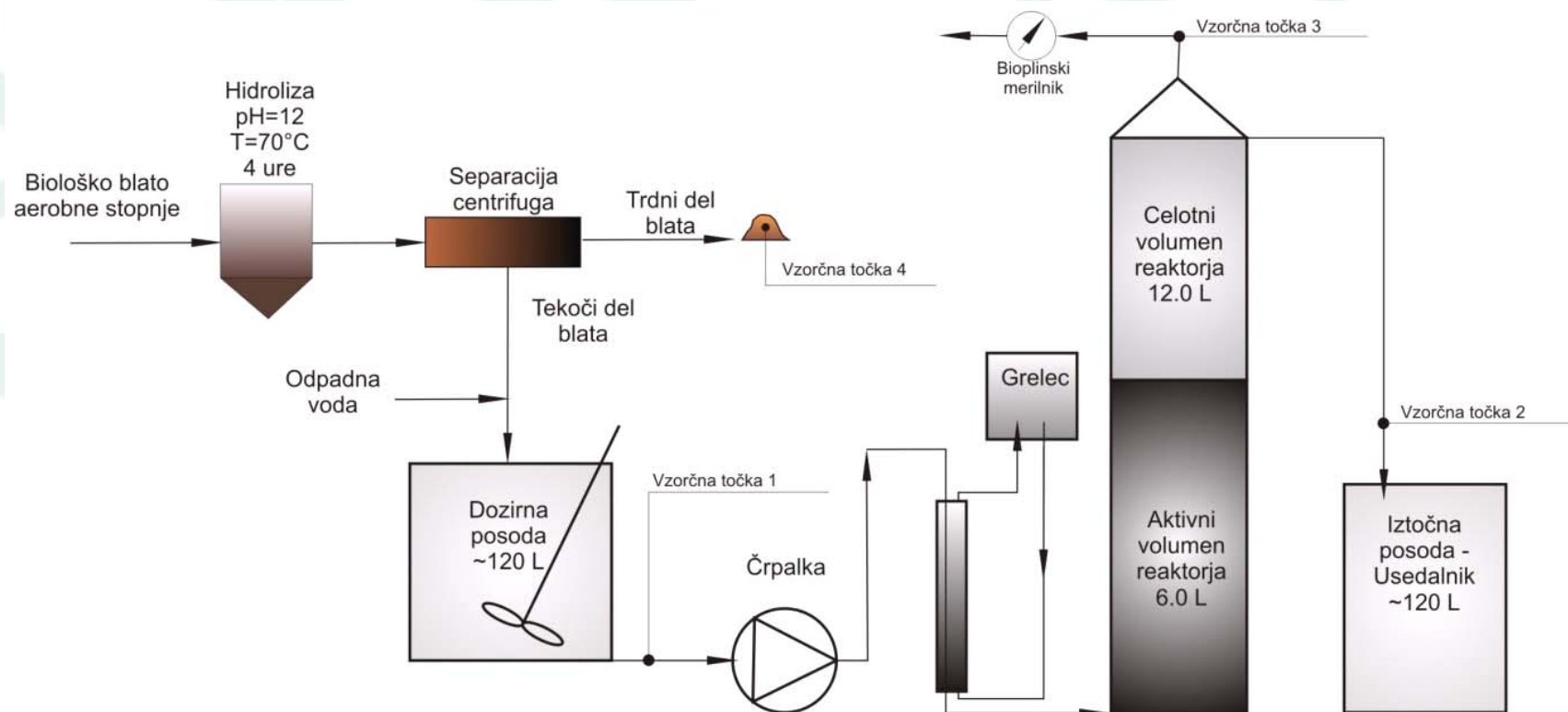


ZAKLJUČKI ANAEROBNE OBDELAVE DIP VODA

- Proces je stabilen do OOR $16 \text{ kg}_{\text{KPK}}/\text{m}^3/\text{dan}$, HRT=3 h.
- Učinek KPK razgradnje $68 \pm 4,32\%$ pri vsebnosti TSS 200-300 mg/l (do 68 dneva), z odstranitvijo TSS $<100 \text{ mg/l}$ se učinek zmanjša (pomanjkanje nutrientov).
- SS v vodi povzročajo mašenje cevi, v reaktorju se pri visokih obremenitvah minimalno razgradijo, njihove izžemalne lastnosti se poslabšajo, prispevajo pa nutriente in povečajo učinek razgradnje.
- SPBP je $0,240\text{-}0,330 \text{ m}^3/\text{kg}_{\text{KPK}_{\text{vstop}}}$ povp. vsebnost metana $87,2\%$, vsebnost H_2S je nizka ($<0,1\%$). Ocenjena letna proizvodnja $1,1 \text{ mio m}^3$ biometana.
- Zmanjšanje sekundarnega mulja na BČN za $50\text{-}60\%$, zmanjšanje primarnega mulja: zanemarljivo.
- Potreben volumen ANA reaktorja $800\text{-}900 \text{ m}^3$.

PILOTNI TEST ANA OBDELAVE VSEH VODA PO PRIMARNEM ČIŠČENJU

- Izveden na 12 L UASB reaktorju, T 30-38⁰C
- Na vstopu dodana komunalna voda, oz. tekoči del hidroliziranega sekundarnega mulja, oz. nutrienti (ureja, fosforna k.)
- Proces analiziran v 4-ih točkah, on line meritev bioplina, bioplin analiziran na GC, testiranje 130 dni pri razl. pogojih.



REZULTATI ANAEROBNE RAZGRADNJE VSEH VODA PO PRIMARNEM ČIŠČENJU

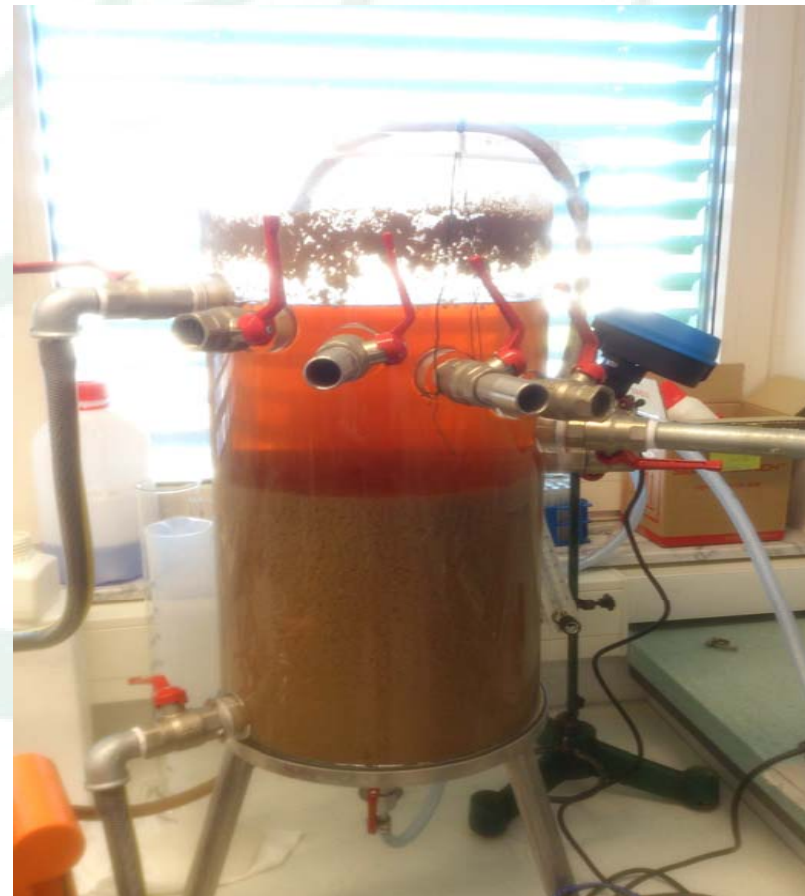
| | Vzorčna točka 1 | Vzorčna točka 2 | Vzorčna točka 3 |
|--|--|--|--|
| Opis vzorca | Vtok v reaktor | Iztok iz reaktorja | Bioplin |
| Analizni podatki celotna voda | KPK: 1036±106 mg/L TOC: 282±70 mg/L C/N/P razmerje: 576/12/1 | KPK: 475±44 mg/L, uč. čišč.:54,0±3,4 % TOC: 158±39 mg/L C/N/P razmerje: 324/9/1 | CH ₄ : 92,9 % (vol) CO ₂ : 7,1 % (H ₂ S<0,1 %) Specifična proizvodnja: 0,263±0,017 m ³ /kg _{KPK vst} |
| Analizni podatki celotna voda in celotna voda + hidrol. sekundarni mulj | KPK: 1098±115 mg/L TOC: 402±125 mg/L C/N/P razmerje: 884/17/1 | KPK: 465±94 mg/L, uč. čišč.:58,1±4,9 % TOC: 127±25 mg/L C/N/P razmerje: 272/17/1 | CH ₄ : 91,6 % (vol) CO ₂ : 8,4 % (H ₂ S<0,1 %) Specifična proizvodnja: 0,282±0,025 m ³ /kg _{KPK vst} |
| Analizni podatki celotna voda +nutrienti ali komunalna voda | KPK: 1017±80 mg/L BPK ₅ : 493±75,9 mg/L TOC: 367±32 mg/L TSS: 116±41,1 mg/L C/N/P razmerje: 216/9/1 | KPK: 367±40 mg/L, uč. čišč.:64,8±3,0 % BPK ₅ : 110±38,5 mg/L, uč. čišč.: 76,5±6,6 % TOC: 122±33 mg/L TSS: 42±18 mg/L C/N/P razmerje: 80/8/1 | CH ₄ : 91,7 % (vol) CO ₂ : 8,3 % (H ₂ S<0,1 %) Specifična proizvodnja: 0,316±0,013 m ³ /kg _{KPK vst} |
| Vzorčna točka 4: Trdni del hidroliziranega blata | Kurilna vrednost: 9,67±2,5 MJ/kg _{ss} Koncentracija suhe snovi po centrifugiranju: 10,5±1,5 % Žaroizguba (% SS): 46,8±2,5 % | Anaerobna biomasa | Kurilna vrednost: 10,31 MJ/kg _{ss} Koncentracija suhe snovi po centrifugiranju: 27,9 % Žaroizguba (% SS): 44,74 % |

ZAKLJUČKI ANAEROBNE OBDELAVE VSEH VODA

- Proces je stabilen do OOR 10-12 kg $KPK/m^3/dan$, HRT=2,5 h.
- Učinek KPK razgradnje $64,8 \pm 3,0\%$ z dodatkom nutrientov in/ali komunalne vode.
- SPBP je $0,316 m^3/kg KPK_{vstop}$, povp. vsebnost metana $>90\%$, vsebnost H_2S je nizka ($<0,1\%$). Ocenjena letna proizv. 1 mio m^3 biometana.
- Prirast ANA blata $3,65\%$
- Zmanjšanje priraslega sek. mulja na BČN za 70% , s hidrolizo sek. mulja do 80%
- Potreben volumen ANA reaktorja $1.200 m^3$.

AEROBNI PILOTNI PREISKUS ANAEROBNO OBDELANE VODE

- CILJ: ugotoviti vpliv anaerobnega predčiščenja OV na skupno učinkovitost BČN.
- Pilotni SBR reaktor 30 L, inokulom aktivno blato iz Vipap, šaržno obratovanje, več ciklov



ZAKLJUČKI SBR PRESKUSOV

- Skupni učinki ANA in AER biološkega čiščenja tehnološke in komunalne OV Vipap so 82-88% glede na KPK in 93-99% glede na BPK5 → ostajajo na ravni sedanjih učinkov na AER stopnji Vipap, voda je biološko popolnoma razgrajena $BPK_5 < 10 \text{ mg/l}$.
- KPK možno dodatno znižati z dodatkom koagulanta v iztočni vodi.
- Potreben HRT aerobne stopnje, se zmanjša za 65%
- Vsaj 40% nižja poraba EE na BČN
- 30% manjša poraba nutrientov na BČN.
- Ocena nastanka bio metana 1 mio m^3/leto , nižji stroški ravnanja z odvečnim muljem.
- Vračljivost investicije: 3 leta

POVZETEK

- Obdelava sekundarnega mulja z aerobno ali anaerobno stabilizacijo zmanjša količino mulja do 25%. Mulj vsebuje inhibitorne snovi, učinki se s pred obdelavo blata z alkalno hidrolizo ali ozonom ne izboljšajo.
- Z anaerobno obdelavo vseh odpadnih voda po primarnem čiščenju za 70% znižamo količino priraslega sekundarnega mulja, pridobimo bioplin, zmanjšamo porabo EE (puhala, hlajenje OV) zaradi nižje obremenitve in nižjega HRT na aerobni stopnji.
- Anaerobna pred obdelava skupnih odpadnih voda je ukrep, ki omogoča ekonomsko ugodnejše ravnanje z mulji.

ZEL-EN

razvojni center energetike, d.o.o.



Naložba v vašo prihodnost
OPERACIJO DELNO FINANCIRA EVROPSKA UNIJA
Evropski sklad za regionalni razvoj

VIPAP
VIPAP VIDEM KRŠKO



HVALA ZA VAŠO POZORNOST