

STABILIZACIJA IN UPORABNOST BIOLOŠKIH BLAT IZ PAPIRNIC

STABILIZATION AND APPLICABILITY OF BIOLOGICAL SLUDGES FROM PAPER MILLS

Janja Zule¹, Edvard Podobnik², Franc Černec³

IZVLEČEK

Zmes lesnega pepela in biološkega blata iz proizvodnje 100-odstotno recikliranega papirja v utežnem razmerju 65:35 smo okarakterizirali glede na kemijske lastnosti, izlužljivost, biološko stabilnost in geomehanske karakteristike. Analiza kompozitne zmesi je pokazala, da se novo pripravljeni material s časom stabilizira in da so parametri izlužljivosti v mejah, ki jih predpisuje zakonodaja o odlaganju nenevarnih odpadkov. Laboratorijski test geomehanskih lastnosti je pokazal, da je stabiliziran kompozit podoben naravni glini, zato bi ga lahko uporabljali kot zaščitni sloj na odlagališčih oziroma za različne namene v gradbeništvu. S pripravo uporabnih kompozitnih zmesi iz odpadkov, kot sta pepel in biološko blato, lahko pomembno prispevamo k reševanju okoljske problematike in vzpostavitvi ekonomičnejše proizvodnje.

Ključne besede: biološko blato, lesni pepel, kompozitna zmes, izlužljivost, biološka stabilnost, geomehanske lastnosti, prekrivanje odlagališč.

ABSTRACT

Mixture of wood ash and biological sludge from the production of 100 % recycled paper was prepared in weight proportion 65:35. The new composite material was characterized according to its chemical and geomechanical properties, leachability and biological stability. The analyses indicated that the mixture stabilized with time while its leachability parameters never exceeded limit values, prescribed by current environmental legislation. According to its geomechanical properties the material was comparable to natural clay so it could replace it in landfill covering layers and for other construction purposes. By conversion of waste, such as ashes and biological sludge into secondary raw materials an important contribution to better environment and more economic production is ensured.

Keywords: biological sludge, wood ash, composite mixture, leachability, biological stability, geomechanical properties, landfill covering.

1. Uvod

V papirnicah se zaradi čedalje strožje okoljske zakonodaje in ekonomskih razlogov odločajo za biološko čiščenje procesnih in odpadnih vod, ki je v primerjavi z mehanskimi in kemijskimi postopki čiščenja učinkovitejša, saj omogoča odstranjevanje topnih, razgradljivih organskih nečistoč iz tehnološkega sistema. Slednje imajo znaten vpliv na kakovost vode, in jih z običajnimi metodami, kot so na primer filtracija, sedimentacija in flotacija, ni mogoče odstraniti. Biološke naprave za obdelavo vod izkoriščajo delovanje mikroorganizmov, ki razgrajujejo topne organske nečistoče, ki jim predstavljajo hrano. Pri tem rastejo, se razmnožujejo in odmirajo. Produkt mikrobiološke aktivnosti sta očiščena voda in odmrlo neaktivno blato, ki ga sestavlja predvsem mikrobn biomasa. To so biološke celice, ki vsebujejo precej vode ter primesi anorganskih in organskih delcev. Tipične značilnosti biološkega blata so nizka vsebnost suhe snovi, težavno zgoščevanje, neprijeten vonj in izrazito organski značaj. Predstavlja

problematičen odpad, ki ni primeren za deponiranje. V papirnicah in lesno predelovalni industriji nastajajo tudi precejšnje količine pepela, in sicer pri sežigu lesnih odpadkov, rejektov in primarnih blat za energetske namene, pri čemer se volumen odpadnega materiala znatno zmanjša. Pepel sestavljajo predvsem kovinske soli, oksidi in silikati. Nastali pepel večinoma odlagajo na deponijah, lahko ga pa uporabljamo tudi v kmetijstvu in za sanacijo zemljišč, če njegova sestava ustreza predpisanim standardom. Preliminarni poskusi so pokazali, da dobimo z mešanjem obeh vrst papirniških odpadkov, to je biološkega blata in pepela nov material z bistveno drugačnimi lastnostmi. S primesjo pepela se znatno poveča suhota organskega blata, hkrati pa se zvišata tudi njegova biološka in kemijska stabilnost, saj se ob dodatku pepela zviša pH vrednost, kar zavre nadaljnjo mikrobiološko aktivnost in s tem povezan razkroj snovi ter širjenje neprijetnega vonja, ki nastaja zaradi tvorbe lahko hlapnih razkrojnih produktov, kot so amonijak, vodikov disulfid in druge

žveplove spojine ter hlapne organske kisline, aldehidi in ketoni. Novonastale, stabilizirane kompozitne zmesi so potencialno uporaben produkt, in sicer predvsem v gradbeništvu ali kot prekrivni sloj pri zapiranju odlagališč nenevarnih odpadkov. Njihova uporabnost je neposredno odvisna od njihove biološke stabilnosti ter fizikalnih, kemijskih in geomehanskih lastnosti (1-8). Namen raziskav je bil določiti fizikalno-kemijske lastnosti in mikrobiološko stabilnost značilne zmesi biološkega blata in pepela v odvisnosti od časa ter na osnovi izmerjenih lastnosti oceniti njegovo uporabnost kot prekrivnega ali podložnega sloja v gradbeništvu.

2. Eksperimentalni del

2.1. Vzorci in metode

Biološko blato smo vzorčili na biološki čistilni napravi v papirnici, ki proizvaja 100-odstotno recikliran papir, medtem ko je bil pepel lesnega izvora. Na osnovi preliminarnih poskusov smo pripravili optimalno sestavljeno kompozitno

zmes lesni pepel - blato v razmerju 65:35, ki smo jo nato homogenizirali v laboratorijskem homogenizatorju in starali 150 dni v cilindričnih plastičnih posodah (50 l), tako da smo jo prekrili s plastjo zemlje, s čimer smo simulirali značilne pogoje na deponiji. Vzorce pepela, biološkega blata ter sveže in starane kompozitne zmesi (30, 90 in 150 dni) smo kemijsko in posredno tudi mikrobiološko ovrednotili, prav tako pa smo določili tudi značilne geomehanske lastnosti.

2.2. Analize

Vsem vzorcem smo določili vsebnost suhe snovi in pepela pri 550 °C ter pripravili vodne izlužke v skladu s standardno metodo DIN 38414-S4. V vodnih izlužkih smo določili vsebnost težkih kovin, in sicer arzena, barija, kadmija, kroma, bakra, živega srebra, molibdena, niklja, svinca, antimona, selen in cinka s tehniko atomske absorpcijske spektroskopije (AAS) na aparatu Varian SpectraAA 220, pri čemer smo uporabili predpisane standardne metode. Določili smo tudi pH, redoks potencial in DOC vrednosti (topni organski ogljik) izlužkov ter vsebnost amonija, klorida, sulfata, nitrata in hlapnih organskih kislin (glikolne, mlečne, mravljinčne, očetne, propionske in maslene) z ionsko kromatografsko metodo na aparatu Metrohm 761 Compact IC. Pri analizi kloridov in sulfatov smo uporabili naslednje eksperimentalne pogoje: kolona Metrosep Anion Dual 2, eluent 2,0 mmol NaHCO₃/1,8 mmol Na₂CO₃, 15-odstotni aceton, pretok 0,8 ml/min, supresorska raztopina 50 mmol H₂SO₄, injiciran volumen vzorca 20 µl in detektor za merjenje električne prevodnosti. Pri analizi hlapnih organskih kislin so bili eksperimentalni pogoji naslednji: kolona Metrosep Organic acids eluent 0,5 mmol HClO₄, pretok 0,5 ml/min, supresorska raztopina 10 mmol LiCl, injiciran volumen vzorca 20 µl in detektor za merjenje električne prevodnosti. Koncentracije posameznih ionov smo izračunali iz umeritvenih krivulj odgovarjajočih standardnih spojin. DOC v izlužkih smo določali po standardni metodi ISO 8245 na aparatu Shimadzu, vsebnost amonija pa po standardni metodi SIST ISO 7150/1 na UV/VIS spektrofotometru Varian Cary 50.

Vse analize so bile izvedene v treh ponovitvah. Dobljeni rezultati so povprečne vrednosti posameznih meritev. Na Zavodu za gradbeništvo Slovenije (ZAG) so izmerili tudi nekatere geomehanske lastnosti kompozitnega materiala, in sicer naravno vlažnost, prostorninsko maso v zgoščenem stanju, enoosno tlačno trdnost, modul stisljivosti, strižno trdnost in koeficient propustnosti vode. Vse analize so bile izvedene po predpisanih standardnih metodah.

3. Rezultati in diskusija

Sveže biološko blato je imelo zelo neprijeten vonj in je vsebovalo le 16,8 % suhe snovi. Pri dodajanju pepela ob intenzivnem mešanju se je material zgoščeval, in se hkrati segreval. Karakterističen vonj je praktično izginil. Vsebnosti suhe snovi in pepela sta se v kompozitni zmesi precej povečali v primerjavi z blatom, prav tako pa sta se omenjena parametra povečevala tudi s časom staranja zmesi. Rezultati so prikazani v preglednici 1. Vodni izlužek svežega blata je imel pH vrednost 8,2 in je oddajal karakterističen, neprijeten vonj. Po mešanju s pepelom se je pH vrednost izlužka precej povečala, in sicer na okrog 12 in se s staranjem materiala praktično ni več spreminjala,

prišlo do porabe kisika znotraj vzorca, torej do oksidacije. Material se je počasi mineraliziral. Med anioni sta se najbolj izluževala klorid (Cl⁻) in sulfat (SO₄²⁻), katerih koncentracije v izlužkih so se povečevale s časom staranja kompozitne zmesi, medtem ko so v nasprotju z omenjenima zvrstema vsebnosti izluženega nitrata (NO₃⁻) in amonija (NH₄⁺) padale s časom, kar kaže na biološko stabilizacijo materiala. Koncentracije izlužljivih ionov iz svežega biološkega blata, lesnega pepela in kompozitne zmesi prikazuje preglednica 2. Rezultati so podani kot mg ionske zvrsti na kg suhega materiala.

DOC vrednosti oziroma izluževanje organskih snovi iz kompozitne zmesi se je

Preglednica 1. Vsebnost suhe snovi in pepela v svežem blatu, lesnem pepelu in kompozitni zmesi (sveža-0 in po 30, 90 in 150 dneh staranja)

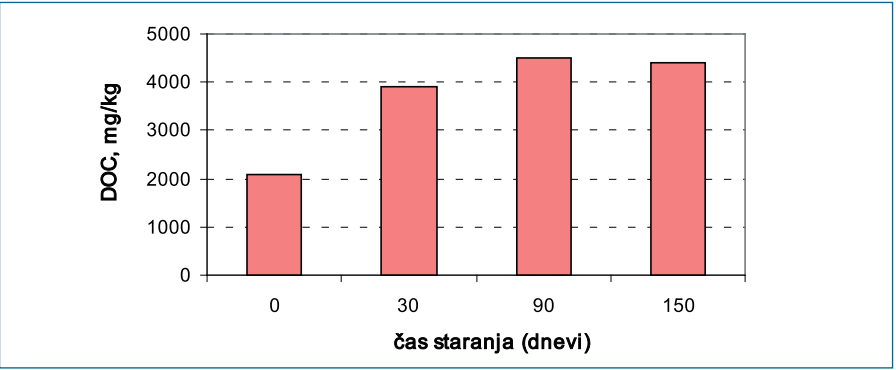
Vzorec	Suha snov	Pepel (550 °C)
Blato	16,8	45,2
Lesni pepel	97,2	98,4
Kompozit 0	73,5	88,5
Kompozit 30	78,1	91,7
Kompozit 90	82,1	92,5
Kompozit 150	82,4	94,8

hkrati pa je izginil tudi neprijeten vonj. Biološko blato se je ob dodatku pepela stabiliziralo, kar pomeni, da so se zaradi visokih pH vrednosti znižale mikrobiološka aktivnost in posledično tudi emisije snovi, torej koncentracije hlapnih, razgradnih produktov, ki povzročajo nastanek vonja. Redoks potenciali vodnih izlužkov kompozitne zmesi so se s časom nižali (od -50 mV na začetku do -79 mV na koncu staranja), kar pomeni, da je

najprej povečevalo in doseglo maksimalni nivo po 90 dneh, nakar so se vrednosti ustale v območju med 4.400 in 4.500 mg/kg, kar pomeni, da se razkroj organske snovi s časom stabilizira. Najverjetneje so se na začetku višje molekularne organske spojine pretvarjale v nižje, bolj topne, ki pa so se v nadaljevanju delno ali popolnoma razkrojile oziroma oksidirale in vzpostavilo se je dinamično ravnotežje. DOC vrednosti pri izluževanju osnovnih

Preglednica 2. Koncentracije izlužljivih ionov iz svežega blata, lesnega pepela in kompozitne zmesi (sveža-0 in po 30, 90 in 150 dneh staranja)

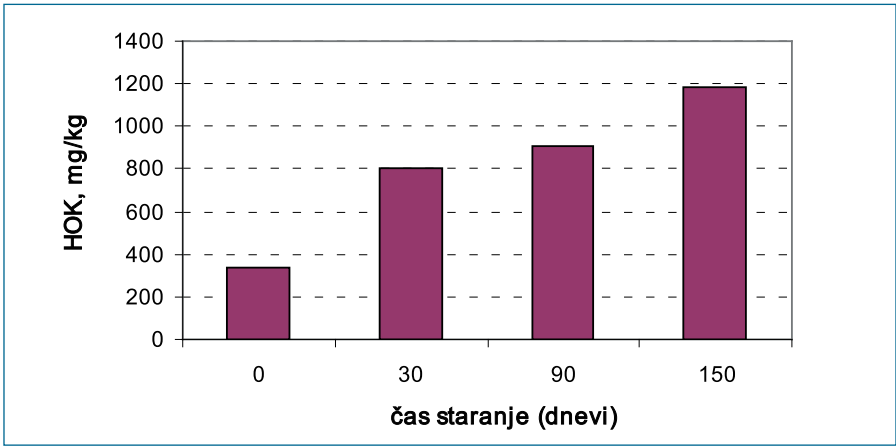
Vzorec	NH ₄ ⁺ mg/kg	Cl ⁻ mg/kg	SO ₄ ²⁻ mg/kg	NO ₃ ⁻ mg/kg
Blato	478	921	166	111
Lesni pepel	<1	1.795	3.204	<1
Kompozit 0	87	1.260	432	202
Kompozit 30	48	1.180	580	74
Kompozit 90	29	2.978	788	51
Kompozit 150	25	3.005	802	36



Slika 1. DOC vrednosti pri izluževanju kompozitnega materiala v odvisnosti od časa staranja

sestavin kompozitne zmesi, in sicer svežega biološkega blata in pepela so bile 5.800 mg/kg in 70 mg/kg. DOC vrednosti pri izluževanju kompozitne zmesi v odvisnosti od časa staranja so prikazane na sliki 1.

Izluževanje hlapnih organskih kislin iz kompozitnega materiala se je sicer v času trajanja eksperimenta povečevalo, vendar pa posamezne koncentracije niso dosegle vrednosti, ki bi povzročale širjenje neprijetnega vonja v okolico. To gre pripisat tudi dejstvu, da med sproščujočimi se kislinami ni bilo maslene, katere intenziven vonj se zazna že v zelo nizkih koncentracijah. Hlapne organske kisline nastajajo kot posledica biološkega razkroja razgradljivih organskih materialov, zato je njihova prisotnost posreden, a zelo dober pokazatelj biološke stabilnosti. Izluževanje hlapnih maščobnih kislin je prikazano na sliki 2.



Slika 2. Koncentracije hlapnih organskih kislin (HOK) pri izluževanju kompozitnega materiala v odvisnosti od časa staranja

Med sproščujočimi se kislinami sta prevladovali očetna in mravljinčna, ki nastajata pri mikrobiološkem razkroju ogljikovih hidratov, ki so prisotni v blatu. Rezultati izluževanja težkih kovin iz svežega blata, lesnega pepela in stabiliziranega kompozitnega materiala (po 150 dneh) so predstavljeni v preglednici 3, kjer so prikazane tudi dopustne mejne koncentracije, ki so predpisane za inertne odpadke (Uredba o odlaganju odpadkov na odlagališčih, Ur. list RS 32/06, priloga 2, točka 6, Zahteve za inertne odpadke, ki se odlagajo na odlagališču za inertne odpadke). Izlužljivost težkih kovin se s časom praktično ni spreminjala.

Iz preglednice je razvidno, da so koncentracije izlužljivih, toksičnih težkih kovin precej nižje od dovoljenih, kar je osnovni pogoj za uporabnost kompozitne zmesi za različne praktične namene. Pregled geomehanskih lastnosti je pokazal, da kaže kompozit podobne lastnosti kot glina, saj ima dobre strižne karakteristike, primerljivo stisljivost in zelo nizek koeficient prepustnosti vode. To so lastnosti, ki omogočajo njegovo uporabnost kot prekrivne plasti na odlagališčih nenevarnih odpadkov in za različne namene v gradbeništvu.

Preglednica 3. Izlužljivost težkih kovin iz svežega blata, lesnega pepela in stabiliziranega kompozita

Parameter	Pepel mg/kg	Bioblato mg/kg	Kompozit 150 mg/kg	Mejna vred. mg/kg
Arzen	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,5
Barij	12	19	2,4	20,0
Kadmij	< 0,003	0,021	0,0003	0,04
Celotni krom	1,75	0,04	0,011	10
Baker	< 0,05	0,147	0,836	2,0
Živo srebro	< 0,01	< 0,01	< 0,001	0,01
Molibden	< 0,1	< 1	< 0,1	0,5
Nikelj	< 0,05	0,09	0,036	0,4
Svinec	< 0,05	0,1	0,017	0,5
Antimon	< 0,01	< 0,1	< 0,01	0,06
Selen	< 0,1	< 0,1	< 0,01	0,1
Cink	< 0,5	0,7	<0,05	4,0

LITERATURA

1. BENSON C. H., and WANG. X., Hydraulic Conductivity Assessment of Hydraulic Barriers Constructed with Paper Sludge. Geotechnics of High Water Content Materials, ASTM STP 1374, Edil, T. B. and Fox, P. J., eds., West Conshohocken, PA, 2000, str. 91–107.

2. CABAUTAN-FERNANDEZ, E., LAMASON, C. R. G., and DELGADO, T. S., »Housing Construction Material From Paper Mill Sludge.« Proceedings, Fifth International Workshop on the Use of Paper Industry Sludges in Environmental Geotechnology and Construction, May 23–25, 2001, Manila, Philippines, str. 37–49.

3. International Workshop on the Use of Paper Industry Sludges in Environmental Geotechnology and Construction, Saarela, J. and Zimmie, T. F., eds., August 11–16, 1997, Helsinki, Finland, str. 60–66.

4. GUSTAVSON, M., WILBERG, K., and ÖBERG-HÖGSTA, A. L., Characterization of Pulp and Paper Waste Materials and Their Field of Application. Proceedings, Third International Workshop on the Use of Paper Industry Sludges in Environmental Geotechnology and Construction, Haavikko, L., Saarela, J. and Zimmie, T.F., eds., June 1–4, 1999, Helsinki, Finland, str. 116–124.

5. IZU, P., ZULUETA, A., and SALAS, O., Laboratory Testing of Several Paper Sludges as Raw Materials for Landfill Covers. Proceedings, First International Workshop on the Use of Paper Industry Sludges in Environmental Geotechnology and Construction, Saarela, J. and Zimmie, T. F., eds., August 11–16, 1997, Helsinki, Finland, str. 23–29.

6. MOO-YOUNG, H. K., Jr., Evaluation of Paper Mill Sludges for Use as Landfill Covers, Ph.D. Thesis, Rensselaer Polytechnic Institute, 1995, Troy, NY.

7. QUIROZ, J. D., and ZIMMIE, T. F., Paper Mill Sludge Landfill Cover Design, Proceedings, Second International Workshop on the Use of Paper Industry Sludges in Environmental Geotechnology and Construction, Saarela, J. and Zimmie, T. F., eds., June 2–5, Rensselaer Polytechnic Institute, 1998, Troy, NY.

8. ZIMMIE, T. F., Utilizing a Paper Sludge Barrier Layer in Municipal Landfill Covers, Proceedings, First International Workshop on the Use of Paper Industry Sludges in Environmental Geotechnology and Construction, Saarela, J. and Zimmie, T. F., eds., August 11–16, 1997, Helsinki, Finland, str. 9–22.

¹dr. Janja Zule, ²Edvard Podobnik, ³dr. Franc Čermec, Inštitut za celulozo in papir

POVZETKI IZ TUJE STROKOVNE LITERATURE

ABSTRACTS FROM FOREIGN EXPERT LITERATURE



Pregled možnosti uporabe ročnih senzorjev kot pokazateljev delovanja sistema
Reviewing the potential of hand-held sensors as performance indicators

Procesne meritve in hitro diagnosticiranje so zelo pomembni dejavniki v papirništvu. Papirnice znižujejo število zaposlenih, zato je vse več analiz potrebno izvesti na avtomatiziran način. Na kontrolnih mestih izvajajo kontinuirane meritve ključnih parametrov kakovosti. Z ročno upravljanimi instrumenti hkrati pomembno dopolnjujejo avtomatske meritve, pri čemer dobijo nujno potrebne dodatne informacije o stanju sistema. Ročno izvajane meritve so na primer določanje koncentracije halogenov, amonija in raztopljenega kisika. Te analize se lahko opravijo na nekaterih ključnih mestih v sistemu pri poskusnih obratovanjih in pri reševanju tehnološke problematike.

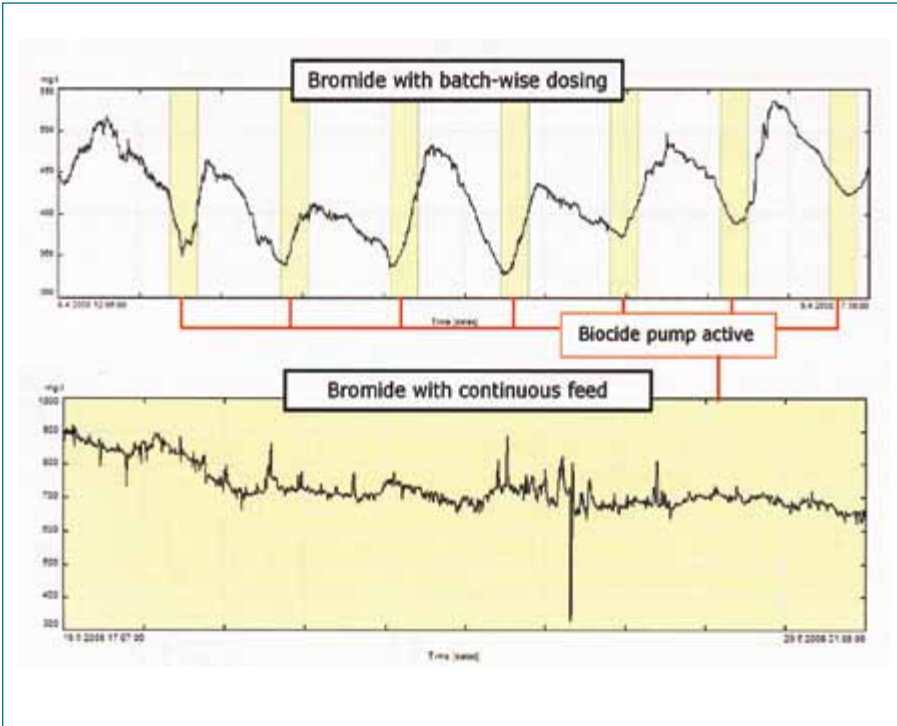
IPW 1/2011, str. 17–23

Obdelava kotelne vode z amini, ki tvorijo filmsko zaščitno plast
Film-forming amines in boiler feed water treatment

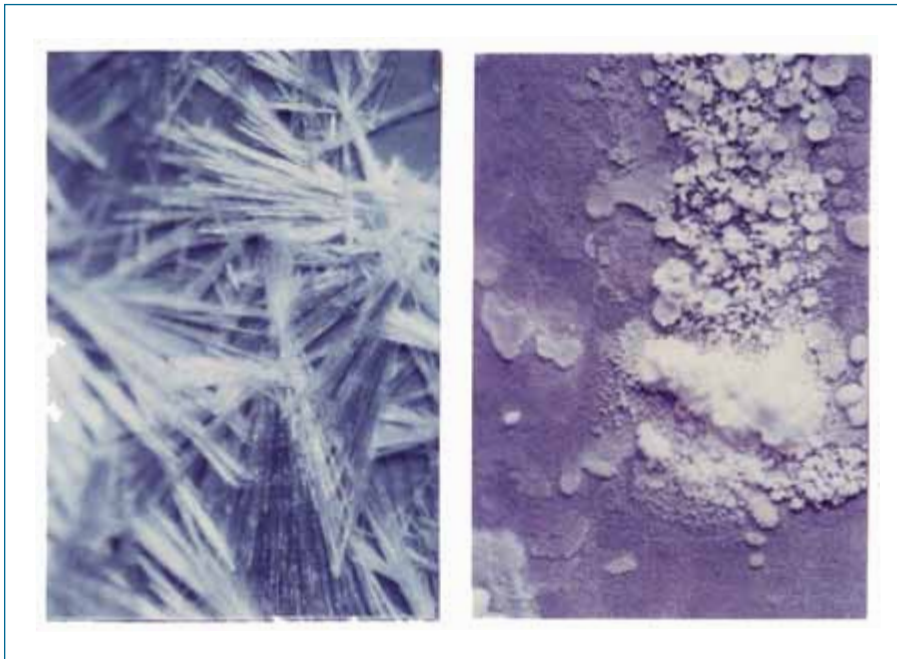
Večina papirnic uporablja parne generatorje različnih vrst in zmogljivosti za proizvodnjo pare za kritje energetskih potreb. Napajalno kotelno vodo je potrebno ustrezno obdelati, da se zagotovi nemoteno delovanje. Da bi se izognili poškodbam materiala in s tem učinkovitosti delovanja zaradi korozije in tvorbe oblog, je potrebno surovo vodo kondicionirati in ji dodajati ustrezne kemikalije. Članek obravnava inovativno tehnologijo, ki pri obdelavi kotelne vode uporablja amine za tvorbo zaščitnega filma na površini kotelnega materiala. Opisane so prednosti nove tehnike pri optimiziranju proizvodnje.

IPW10-11/2010, str. 12–16

dr. Janja Zule, Inštitut za celulozo in papir



Slika 1. Sprememba koncentracije bromida zaznana s halogensko elektrodo med doziranjem biocida.



Slika 2. Kristali kalcijevega karbonata brez (levo) in z (desno) dodatkom amina za tvorbo zaščitnega filma