

OBRADA INDUSTRIJSKE OTPADNE VODE IZ PROIZVODNJE CELULOZE I PAPIRA

dr. sc. Stanka Zrnčević,
red. prof. u miru
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije
Sveučilište u Zagrebu
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb
szmce@fkit.hr

Kompleksnost sastava i dokazana toksičnost otpadnih voda nastalih u industriji celuloze i papira (engl. *Pulp and Paper Mill Wastewater* - PPMW) predstavlja veliku opasnost za sve sastavnice okoliša. Zbrinjavanje takvih voda je vrlo specifično i složeno te redovito zahtijeva kombinaciju različitih postupaka obrade kako bi se ove vode učinile neškodljive te zadovoljili propisani zakonski kriteriji za ispušt u okoliš.

U ovom su radu prikazani procesi proizvodnje celuloze i papira koji direktno utječu na količinu i kakvoću nastalih otpadnih voda. Navedeni su podatci o sastavu otpadne vode, njihov utjecaj na akvatični ekosustav i učinak toksičnih sastojaka na različite testne organizme.

Prema objavljenim rezultatima istraživanja, opisani su fizikalno-kemijski i biološki postupci obrade i navedeni su podatci o njihovoj učinkovitosti u smanjenju opterećenja.

Nadalje, predstavljena su nova saznanja vezana za obradu otpadnih voda industrije celuloze i papira koja mogu poslužiti kao osnova za daljnja istraživanja u tom području.

Ključne riječi: industrijske otpadne vode, kemijski sastav, toksični učinci, obrada

1. UVOD

Proizvodnja celuloze i papira jedna je od najvećih i najbrže rastućih industrija na svijetu. Prema dostupnim podacima u 2016. godini proizvedeno je oko 181 mil. tona celuloze te 411 mil. tona papira i kartona gdje primarna vlakna sudjeluju s 43 %, sekundarna s 46 %, a pigmenti i kemikalije s 11 %. Najveći svjetski proizvođači su Kina, USA i Japan koji proizvode više od polovice svjetske proizvodnje papira (Statista 2018.). Značajni proizvođač je i Europa u kojoj se proizvodi oko 41 mil. tona celuloze, što iznosi oko četvrtinu svjetske proizvodnje. Glavni europski proizvođači celuloze su Švedska, Finska, Norveška, Portugal i Španjolska koji sudjeluju s oko 90 % u ukupnoj europskoj proizvodnji

celuloze (CEPI, 2017.). U Hrvatskoj je proizvodnja ovih materijala relativno mala i u 2016. godini je iznosila oko 40 tisuća tona celuloze i više od 340 tisuća tona papira (DZS RH, 2018.). Glavnina se proizvodnje odnosi na ambalažni papir (~ 90 %) te nešto na pisači, tiskarski i higijenski papir. Uslijed intenzivnog ulaganja, tijekom zadnjih nekoliko godina, ova industrijska grana ima razvijene tehnološke kapacitete, što može biti bitna pretpostavka za intenzivniji rast proizvodnje i izvoza te smanjenje uvoza.

Smatra se da je industrija celuloze i papira jedna od najvećih korisnika prirodnih resursa (lignoceluloznog materijala i vode) i energije (fosilna goriva i električna

energija), ali i jedna od najvećih onečišćivača okoliša nakon industrije nafte, cementa, kože, tekstila i čelika, koja godišnje u okoliš ispušta oko 100 milijuna tona različitih toksičnih spojeva (Ince i sur. 2011.; Dey i sur., 2013.; Hossain i Ismail, 2015.; Madan i sur., 2018.). Ekološki problemi ove industrijske grane ne leže samo u velikoj potrošnji sirove vode, koja u razvijenim zemljama unatoč modernoj tehnologiji i BAT konceptu iznosi od 30 do 70 m³ po toni papira proizvedenog iz drveta te 8 do 10 m³ po toni proizvedenog iz recikliranog papira, već i u velikim količinama visoko opterećenih otpadnih voda (20 - 40 m³ t⁻¹) čiji sastav, količina i koncentracija u najvećoj mjeri ovise o vrsti sirovine koja se prerađuje, o procesu i količini vode koja se rabi, stanju opreme, recirkulaciji vode u procesu, vrsti papira koji se proizvodi te kemikalijama koje se dodaju tijekom procesa (EC, 2015.; Lindholm-Lehto i sur., 2015.). Ovaj je problem još veći u zemljama u razvoju, gdje potrošnja vode iznosi ~ 273 - 455 m³ t⁻¹, a količina otpadne vode ~ 220 - 380 m³ po toni proizvedenog papira (Badar i Farooqui, 2011.; Hubbe i sur., 2016.; Ebrahimi i sur., 2016.; Madan i sur., 2018.). Pri tome se oko 70 % ukupne količine vode rabi tijekom tehnološkog procesa, a ostatak je potreban za hlađenje, transport materijala, čišćenje uređaja te proizvodnju pare koja je potrebna u procesu. Problem stvara i čvrsti otpad kao što je, primjerice, vapneni mulj, zrnca gašenog vapna, talog zelenog luga, uključujući i mulj koji nastaje tijekom obrade voda te emisije u zrak (Kaizar i Norli, 2015.).

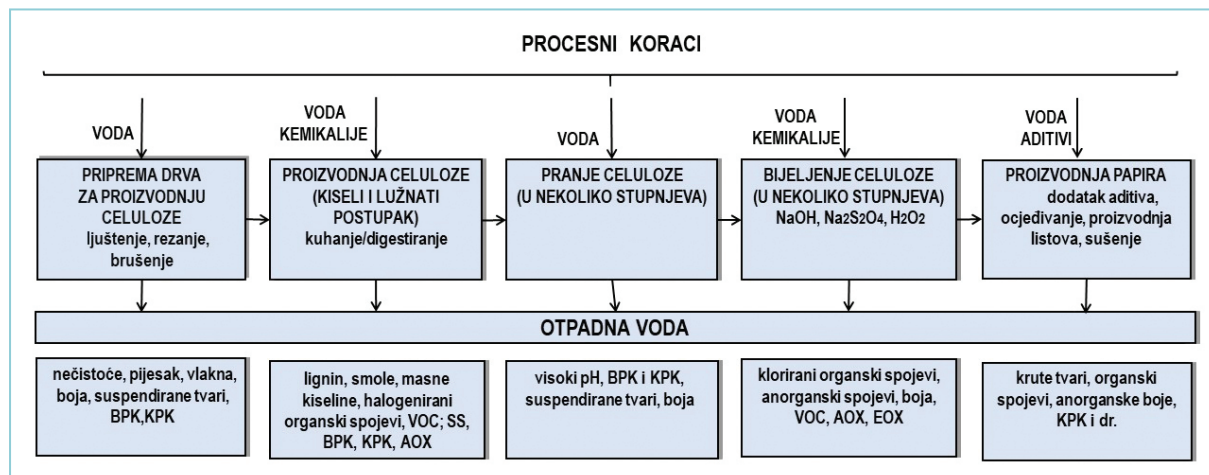
Otpadna voda koja nastaje u svim segmentima proizvodnog lanca smjesa je od oko 240 do 250 različitih elemenata i spojeva poput nikla, bakra, kroma i olova, natrija, dušika, fosfora te sumpora i njihovih spojeva, biološki nerazgradivih organskih spojeva, masnih kiselina kao i kloriranih smola, fenola i ugljikovodika koji se mjere kao adsorbilni organski halogeni (AOX). Neki od navedenih onečišćujućih tvari su prirodni ekstraktivi poput terpena, fenolnih spojeva, smolnih kiselina, eteričnih ulja, kaučuka, škroba, šećera, bjelanjčevina, mineralnih tvari

i dr. Poznato je da su mnogi od ovih spojeva akutni ili kronični toksini, kako za ljude tako i za životinje (Chandra i Sankhwear, 2011.; Sarma, 2014.; Lindholm-Lehto i sur., 2015.; Sing i sur., 2017.; Sing i sur., 2019.; Hossain i Ismail, 2015.; Sing i sur. 2019.). Karakterizirane su visokim vrijednostima kemijske (KPK) i petodnevne biokemijske potrošnje kisika (BPK₅) te ukupnih otopljenih (TDS) i suspendiranih tvari (SS). Osim toga, za ove je vode karakteristična visoka elektrovodljivost, relativno visoka ili niska pH vrijednost, ovisno o rabljenom procesu, tamno smeđa boja zbog prisutnosti lignina i njegovih derivata, mutnost te intenzivan miris (Saadia i Ashfaq, 2010.; Kesalkar i sur., 2012.; Kumar i sur., 2015.; Barapatre i Jha, 2016.).

Direktno ispuštanje otpadnih voda bez prethodne obrade u obližnju rijeku, jezero ili more te na okolno zemljište je najjeftiniji i najlakši način, ali je za okoliš najnepovoljnije rješenje. Stoga, u svrhu smanjenja rizika za sastavnice prirode i okoliša zahtijevaju visok stupanj obrade kako bi se učinile neškodljivim te zadovoljili zakonski propisi za ispušt u prirodne vode. Osim obavezne obrade postavlja se i zahtjev za što kvalitetnijim efluentom kako bi se mogao ponovo upotrijebiti (Parsongsuka i sur., 2009.; Chandra i sur., 2011.; Kaizar i Norli, 2015.).

2. PROCES PROIZVODNJE CELULOZE I PAPIRA I IZVORI ONEČIŠĆENJA

Oko 93 % ukupne svjetske proizvodnje celuloze, koja se rabi za izradu papira, dobiva se iz drva. Uglavnom su to višegodišnje biljke četinjača i listača. Međutim, s obzirom na količinu sirovine za izdvajanje celuloznih vlakana potrebnih papirnoj industriji te na prekomjernu eksploataciju šuma, nužno je pronaći nove izvore primarnih celuloznih vlakana. Tako se, primjerice, vlaknata sirovina može dobiti i iz jednogodišnjih biljki te od polutvorina i starog papira (Gavrilescu i sur., 2009.; Alila i sur., 2013.; Plazononić i sur., 2016.). Iako recikliranje papira ima predznak ekološki prihvatljivog



Slika 1: Prikaz onečišćenja nastalih tijekom proizvodnje celuloze i papira.

procesa, zanemaruje se sam proces recikliranja, koji za posljedicu ima široki spektar onečišćujućih tvari, kao i proizvodnja papira iz sječke (Zwain i Dahlan., 2014.).

Proizvodnja celuloze od drveta kao najvažnije sirovine za izradu papira sastoji se od pet osnovnih stupnjeva: otkoravanje te priprema sječke ili brušenje oblica, proizvodnja, pranje i bijeljenje celuloze te proizvodnja papira (slika 1). Svaki se od ovih procesa može provesti na nekoliko različitih načina, stoga je i konačni efluent smjesa otpadnih voda različitog sastava nastalih u različitim dijelovima postrojenja (Kazir i Norli, 2015.; Singh i sur., 2016.). Količina otpadne vode nastale u pojedinom procesu gotovo je jednaka količini proizvedene celuloze u tom procesu (The World Bank Group, 1999.).

Priprema drveta za proizvodnju celuloze sastoji se u otkoravanju drva kako bi se uklonila kora, liko i druge supstance. Ovaj se proces može provesti ljuštenjem, trenjem pomoću tvrdih predmeta ili međusobnim trenjem oblica. Voda koja se rabi kruži tijekom procesa, pri čemu se jedan dio gubi zbog odnošenja kore iz uređaja. Pri mokrom otkoravanju nastaje između 3 – 20 m³ otpadne vode po toni obrađenog drveta koja sadrži 15 – 50 kg suspendiranih tvari (SS) te 5 – 10 kg BPK₅ po toni suhog materijala. U novije je vrijeme raširenije tzv. suho otkoravanje. Prednost postupka je manja potrošnja vode (0,1 – 0,5 m³ po m³ drva) te posljedično manja količina otpadne vode (0 – 5 m³ t⁻¹) koja sadrži 0 – 10 kg SS po toni te 0 – 3 kg BPK₅ po toni materijala koji se otkoruje (Nilsson i sur., 2007.). Osim toga, uklonjena kora je manje vlažna, što je posebice važno ako se kora kasnije spaljuje, čime se pridonosi boljoj energetskej bilanci procesa (Kazair i Noril, 2015.; Bajpai, 2010.). Otpadna voda ovog procesa ima relativno niske vrijednosti KPK (1275 mg dm⁻³) i BPK₅ (556 mg dm⁻³), a sadrži pijesak, vlakanca i organske tvari poput smolnih i masnih kiselina koje su štetne za vodene organizme (Avšar i Demirer, 2008.; Swamy i sur., 2011.).

Da bi se dobila celuloza za proizvodnju papira, drvo se uglavnom prerađuje kemijski, a rjeđe mehaničkim raščlanjivanjem drveta brušenjem, uz moguću kemijsku i termičku predobradu. Prvim se postupkom dobiva celuloza i poluceluloza, a drugim drvenjača. Tijekom mehaničkog procesa iskorištenje na produktu je znatno veće (90 – 95 %) u odnosu na kemijski postupak (40 – 50 %). Međutim, kakvoća proizvoda dobivenog mehaničkim postupkom znatno je slabija, a vlakna su kratka i žučkasto smeđe boje. Stoga se za proizvodnju celuloze najčešće rabi kemijski postupak (Ince i sur., 2011.).

2.1. Kemijska celuloza

Za potrebe kemijske proizvodnje celuloze, drvo se usitnjava kako bi nastali komadići ujednačene veličine (sječka). Time se povećava učinkovitost procesa i kvaliteta celuloze te smanjuje potrošnja sirovine. Pri obradi usitnjenog drveta dolazi do razvlaknjivanja sječke na pojedina vlakna te razlaganje i otapanja lignina,

hemiceluloza (lioza ili nisko molekularnih celuloza) te ostalih pratećih sastojaka, a zaostaje celuloza različitog stupnja čistoće. Kemijska celuloza može biti sulfitna ili kisela i sulfatna (kraft) ili lužnata, a razlikuje se po kemikalijama i vrstama postupaka koji se rabe tijekom procesa.

Zbog ekoloških razloga sulfitni postupak kemijske obrade sječke sve se rjeđe rabi, budući je ukupna količina efluenta za 50 do 100 % veća od ukupne količine efluenta koji nastaje pri sulfatnom postupku (IPPC, 2001.). Ovim se postupkom u 2013. godini proizvelo svega 2,4 % od ukupne svjetske proizvodnje kemijske celuloze (FAO, 2015.; Cabrera, 2017.). Sulfitna se celuloza dobiva kuhanjem sječke u kiselom mediju (otopina kalcijevog i magnezijevog bisulfita uz dodatak sumporaste kiseline), čime se postiže prevođenje lignina u topive spojeve i time omogućava delignifikacija. Osim lignina, kuhanjem se otapaju i hemiceluloze. Iskorištenje na celulozi u odnosu na ulaznu sirovinu iznosi od 45 do 50 %. Kiseli se postupak rabi za dobivanje celuloze iz četinjača s manjim sadržajem smole (smreka i jela) te iz listopadnog drveća. Od sulfitnih postupaka najzanimljiviji je magnefitni postupak, budući se njegovom uporabom dobiva jača celuloza. Prednost postupka je i u mogućnosti djelomične regeneracije rabljenih kemikalija, čime se smanjuje negativan utjecaj na okoliš (EC, 2015.).

Sulfatnim ili kraft postupkom se proizvodi većina od ukupne svjetske proizvodnje celuloze (~ 90 %). I kod ovog se postupka kuhanje sječke provodi s ciljem razgradnje lignina, a aktivne kemijske tvari koje sudjeluju u reakciji kuhanja su natrijev hidroksid i natrijev sulfid. Međutim, otapanje hemiceluloza je znatno manje nego kod kiselog postupka, što pozitivno utječe na mehanička svojstva vlakana, a time i papira proizvedenog od istih. Iskorištenje na celulozi u odnosu na suhu drvenu sječku slično je kao i kod sulfitnog postupka i iznosi do 50 %. Proces se može rabiti za obradu svih vrsta drveća, ima razvijen i implementiran regeneracijski sustav kemikalija te zbog modernije tehnologije predstavlja manju opasnost za okoliš (Cabrera, 2017.). Nedostatak ovog procesa je nastajanje kemijskih spojeva neugodnog mirisa poput merkaptana, spojeva sumpora, hlapljivih organskih spojeva i terpena. Otpadna voda koja nastaje u ovom stupnju procesa je obojena i većinom sadrži komadiće drva, topive sastojke drvene tvari, smolne i masne kiseline, BPK₅, KPK, AOX (engl. *Adsorbable Organic Halides*), VOCs (engl. *Volatile Organic Compounds*) te kemikalije koje se rabe tijekom kuhanja sječke (Kaizar i Norli, 2015.; Hube i sur., 2016.; Ebrahimi i Busse, 2016.).

Bez obzira rabi li se za razvlaknjivanje i delignifikaciju kiseli ili lužnati postupak, dobivena celuloza nije čista te se provode postupci čišćenja. Nakon kuhanja slijedi pranje celuloznih vlakana koje se izvodi u nekoliko stupnjeva. Cilj je pranja da se uklone topive organske i anorganske tvari i to sa što je moguće manjom količinom svježe i reciklirane vode. Otpadna voda nastala tijekom pranja sadrži suspendirane tvari, visoke vrijednosti BPK₅

Tablica 1: Značajke otpadnih voda nastalih u različitim procesima proizvodnje celuloze i papira

Proces	Parametri							
	pH	BPK, mg dm ⁻³	KPK, mg dm ⁻³	TS, mg dm ⁻³	TDS, mg dm ⁻³	TSS, mg dm ⁻³	SS, mg dm ⁻³	Literatura
Priprema drva (otkoravanje i sjeckanje)	7	556	1275			7160		Avsar i Demirer, 2008.
Pranje sječke	5,5	9800	20226	17545			5500	James i Walker, 1993.
Sulfitni postupak (nebijeljena celuloza)	2,5	2000-4000	4000-8000					Ashrafi i sur., 2015.
Sulfitni postupak (bijeljena celuloza)	10-11		10300-12000					Ebrahimi i sur., 2015.
Kraft postupak (nebijeljena celuloza)	8,2	175		1200		1333		Pokhrel i Viraraghavan, 2004.
Kraft postupak (bijeljena celuloza peroksidom)	6,71	1035			1470	1524		Subashini i Kanmani, 2013.
Kraft postupak (bijeljena celuloza -ECF*	7,1	386	1148			1133		Chaparro i Pires, 2011.
Recikliranje papira	6,2-7,8	1650-2565	3380-4930	3530-6163	1630-3025	1900-3138		Zwain i Dahlan, 2014.
Integrirani proces (Kraft celuloza i papir)	9,21	580	1286				901	Altiin i sur., 2017.
Integrirani proces (Kraft celuloza i papir)	7-8,5	250-350	600-1000		1000-1400	120-170		Kumar i sur., 2014.
Proizvodnja papira (mali pogon)	8,2	670,8	2664,2		2621,3	1185,2		Tripathi i sur., 2013.
Proizvodnja papira (veliki pogon)	9,4	600,8	1566,7		1637,5	301,7		Tripathi i sur., 2013.
Proizvodnja papira	8,2	261,3	418,2		1673,3	967		Khan i sur., 2016.
Proizvodnja papira iz recikliranog papira	6.8-7.1	268-387	1110 –1272		1043-1293		1160-1380	Kesalkar i sur., 2012.
Proizvodnja papira (agro ostatci)	9,4	1349,3	2720		2393	1175,33		Tripathi, 2017.
Integrirani proces (recikliranje i proizvodnja papira)	7,4	1237	2903			2175		Kwan i Kasim, 2011.

*celuloza bez elementarnog klora (ECF, engl. *Elementary Chlorine Free*)

(2440 mg dm⁻³) i KPK (9065 mg dm⁻³) i tamne je boje (Avšar i Demirer, 2008.). Prije daljnje obrade celuloza prolazi kroz čistače da se iz nje uklone zaostali komadići nerazvlaknjenog drva, kvрге i ostala nečistoća. U toj fazi obrade celuloza još uvijek nije bijela. Stoga se vlakna nakon kuhanja mogu podvrgnuti i bijeljenju kako bi se povećao stupanj bjeline budućeg papira.

Bijeljenje je proces dodatne delignifikacije koji uključuje odstranjivanje, odnosno modifikaciju nekih komponenata sadržanih u nebijeljenoj celulozi zajedno s ligninom i njegovim raspadnutim produktima te smolama. Između procesa bijeljenja sulfitne i sulfatne celuloze nema razlike, ali alkalnim postupkom raščinjeni se materijal teže bijeli. Danas se iz ekoloških razloga u većini slučajeva primjenjuju postupci bijeljenja sredstvima bez ili s vrlo malim sadržajem klora i njegovih spojeva. U tom se slučaju izbjegava nastajanje kloriranih spojeva pa se AOX može smanjiti za 48 – 65 % (Kostamo i sur. 2004.). Bijeljenje se najčešće provodi uporabom enzima, vodikovog peroksida, kisika, ozona, perkiselina te kelatnih agensa kao što je primjerice EDTA (Craciun i sur., 2010.; Leduc i sur., 2010.; Gavrilescu i sur. 2012.). Neka od tih sredstava bijele celulozu razgradnjom obojenih primjesa, a druga samo prevode obojene primjese u bezbojne. Sam postupak se provodi u nekoliko stupnjeva (5 ili 6) koji su definirani sredstvom za bijeljenje i njegovom koncentracijom, pH vrijednošću, temperaturom te vremenom trajanja postupka. Između svakog se stupnja celulozno vlakno pere kako bi se uklonio lignin i istrošene kemikalije rabljene tijekom bijeljenja. Otpadna voda koja iznosi 85 % od ukupnog nastalog PPMW, sadrži velike količine organskih tvari te suspendiranih krutina, većinom vlakana (Cabrera, 2017.). Ako se tijekom bijeljenja rabe sredstva s klorom, u tom će slučaju otpadna voda uz organske tvari i suspendirane krutine sadržavati i AOX, EOX (engl. *Extractable Organic Halogen*), VOCs (primjerice aceton, kloroform, klormetan, metilen klorid, trikloretan, ugljični bisulfid) te anorganske spojeva klora (Ebrahimi i Busse, 2016.). U slučaju da se ove otpadne vode zajedno s vodama koje nastaju tijekom kuhanja drveta ne obrade, predstavljaju najveću opasnost za okolni ekosustav (Pokhrel i Viraraghaval, 2004.).

Po završenom bijeljenju slijedi pranje, kako bi se iz celuloze uklonila boja i sredstva koja su se rabila tijekom bijeljenja. Zadnja faza proizvodnje je odvodnjavanje. Ako se celuloza i papir proizvode na istom mjestu (integrirani proces), celuloza se odvodni 5 do 6 % i kao takva se rabi za izradu papira. Priprema li se celuloza za transport do drugih tvornica papira (neintegrirani proces), slijedi odvodnjavanje i stiskanje celuloze na suhoću od 80 do 90 % te pakiranje u 200 kg teške bale.

Željene značajke papira različitih namjena postižu se miješanjem vodene otopine vlaknaste sirovine s određenim pomoćnim sredstvima, poput kaolina, CaCO₃, talka i/ili TiO₂ (kako bi papir poprimio bijelu boju), punila (škrob, lateks), keljiva, bojila i nekih drugih dodataka. Navedeni se dodatci mogu dodavati tijekom proizvodnje

papira u masu, no ponekad se nanose na gotov papir u obliku površinskog premaza (Mahiout i sur., 2006.). Otpadne vode nastale tijekom procesa uglavnom sadrže partikulski otpad, organske spojeve i anorganske boje te visok KPK i BPK. U otpadnim se vodama mogu naći i bakterije, primjerice *Acromonas*, *Escheria coli* i *Pseudomonas* te gljive *Aspergillus* i *Trichoderma* (Jerusik, 2010.).

U tablici 1 navedene su neke od važnijih značajki otpadnih voda nastalih u različitim procesima proizvodnje celuloze i papira. Kao što se vidi karakteriziraju ih visoke vrijednosti KPK, BPK₅, TS, TDS, TSS, SS te pH od 2,5 do 11.

Osim toga, ove otpadne vode mogu imati varijabilan karakter i po kakvoći i po količini, koja može varirati u širokom rasponu, kako tijekom dana tako i u dužem vremenskom periodu. Posebno se ističu tzv. „udarna ispuštanja“ koja predstavljaju ispuštanja veće količine otpadne vode u relativno kratkom vremenu.

3. UTJECAJ NA OKOLIŠ

Kao što je ranije spomenuto, zbog kompleksnog sastava te dokazane toksičnosti, otpadne vode industrije celuloze i papira predstavljaju ozbiljnu opasnost za vodene ekosustave, ali i za okoliš u cjelini. Ispuštanjem u prirodne recipijente bez prethodne obrade uzrokuju nastajanje sluzi, toplinsko onečišćenje, stvaranje pjene pomoću mikroorganizma kao što je *Sphaerotilus sp.* (Pellegrin i sur., 1999.), probleme s obojenjem, neugodnim mirisom i okusom, estetski narušavaju okoliš te prouzrokuju smrt zooplanktona i riba (Lindholm-Leto i sur., 2015.). Sadrže kemikalije koje se rabe tijekom proizvodnje celuloze i papira, komadiće kore i drveta, nečistoće, celulozna vlakna, otopljene organske tvari poput lignina i njegovih derivata, ugljikohidrate, organske kiseline i alkohole te cijeli niz postojećih i toksičnih spojeva poput smolnih kiselina, kloriranih lignina, fenola, zasićenih masnih kiselina, diterpenskih alkohola, produkata raspada lignina (npr. lignosulfonate), fungicide (npr. smjesa kloriranih ugljikohidrata), živine i cinkove spojeve i dr. (Saadia i Ashfaq, 2010.; Kaizar i Norili, 2015.; Azimvand i Mirshokraie, 2016.; Singh i sur., 2019.). Posljedice ispuštanja PPMW koje sadrže spomenute tvari su različite, od onih vidljivih s trenutnim učinkom poput obojenja vode i stvaranje pjene na mjestu ispusta do onih koje će se tek očitovati u godinama koje slijede (eutrofikacija koja može dovesti do znatnog smanjenja korisnosti voda smanjenjem biološke raznolikosti, narušavanjem izgleda obale i iscrpljivanjem ribljih fondova).

Čvrste tvari organskog i anorganskog podrijetla prisutne u ovim otpadnim vodama nalaze se u suspendiranom, otopljenom i koloidnom stanju. Suspendirane taložive tvari gomilaju se u blizini ispusta smanjujući razinu vode. Prekrivajući dno prijemnika (rijeke, jezera ili mora) u koje se ispuštaju uništavaju bentonske organizme koji su važna hrana za ribe i druge životinje koje žive u otvorenim vodama, ali i organizme

koji razgrađuju organske tvari te na taj način povećavaju sterilnu zonu (Diaz i Rosenberg, 2008.; Swamy i sur., 2011.; Laws, 2018.). Lebdeće čestice mogu ugrožavati dišni sustav viših organizama jer se talože na ribljim škrgama, što smanjuje respiracijske mogućnosti te izaziva uginuće riba. Koloidi i suspendirane tvari povećavaju mutnoću voda čime se sprječava prodiranje svjetlosti, što usporava fotosintezu (Kamali i Khodaparast, 2015.). Potrošnja kisika u dubljim vodama, gdje se raspadnute organske tvari mogu nakupiti, može dovesti do pomora akvatičnih organizama, smanjiti kakvoću ribljih staništa te potaknuti razmnožavanje riba koje su prilagođene na uvjete s manje kisika.

Premda je prisutnost hranjivih tvari u otpadnim vodama ove industrijske grane relativno mala i ovisi o vrsti drva koje se prerađuje, ipak može dovesti do eutrofikacije koja se manifestira povećanom produkcijom fitoplanktonske biomase (Slade i sur., 2004.). Prekomjeran rast akvatičnih biljaka dovodi do porasta koncentracije organske tvari koja se bakterijski razlaže, stvarajući neugodne mirise, trošeći kisik i utječući na razvoj drugih vodenih organizama.

Višestruki utjecaj na akvatične organizme može imati i termalno onečišćenje vode koje nastaje kao posljedica ispuštanja procesnih otpadnih voda s višom temperaturom. Nagla promjena temperature koja se događa u neposrednoj blizini ispusta može izazvati trenutačnu smrt (letalni efekt) ili stres te fiziološke poremećaje (subletalni efekti). Toplija voda sadrži manje otopljenog kisika, ubrzava metabolizam živih organizama, kisik se brže troši, čime se smanjuje njegova koncentracija. Zbog toga se mijenjaju životni uvjeti staništa, postupno iščekavaju organizmi koji trebaju više kisika i počinje anaerobna razgradnja mrtve organske tvari.

Problem procesnih voda industrije celuloze i papira je i obojenost. Tamna boja koja nastaje tijekom kemijske prerade drva posljedica je prisutnosti visokih koncentracija otopljenog lignina, njegovih razgradnih produkata te polimeriziranih tanina koji su toksični i teško se razgrađuju zbog prisutnosti C - C difenil veze (Singh i sur., 2019.). Obojenju voda doprinosi i industrija papira koja rabi sintetska bojila kako bi se potisnula žućkasta boja papira (optička bjelila) ili proizveo obojeni papir. Čak su i male koncentracije bojila u vodi ($> 1 \text{ mg dm}^{-3}$) intenzivno vidljive. Prisutnost bojila u prirodnim vodama smanjuje njenu kakvoću, narušava estetiku ekosustava te onemogućava prodiranje svjetlosti u dublje slojeve vode. Na taj se način remeti fotosinteza, što rezultira smanjenom koncentracijom kisika te manjom produktivnošću vodene sredine. Mnoga su bojila i njihovi razgradni produkti kancerogeni, mutageni i/ili toksični za organizme. Zbog visoke kemijske i termalne fotostabilnosti, bojila se dugo zadržavaju u okolišu te narušavaju metaboličke procese u stanicama mikroorganizama te biljnih i životinjskih organizama prisutnih u ekosustavu (Gupta i Suhas, 2009.).

Teški metali (Zn, Cu, Cr, Pb, Cd, Fe) prisutni u ovim otpadnim vodama obično potječu iz tri izvora. To su kemikalije koje se rabe tijekom prerade drveta, dodatci u proizvodnji papira te produkti korozije opreme. Neki od tih metala su u malim količinama potrebni za razvoj organizama, međutim, u većim količinama postaju toksične tvari s vrlo nepovoljnim posljedicama (Apler i sur., 2019.).

Brojne tvari prisutne u PPMW su toksične za vodene organizme te ovisno o tipu i količini onečišćenja mogu uzrokovati bolest organizma, nenormalno ponašanje, kancerogene i genetičke promjene, fiziološke smetnje, fizičke deformacije te smrt. Neki od spojeva prisutnih u otpadnoj vodi su bio-nerazgradivi te se nakupljaju u tkivu živih organizama u sve većim količinama, što je vrsta više u prehrambenom lancu akvatičnog sustava (Singh i sur., 2019.). Akumulacija štetnih tvari u mesu riba i školjaka mogu štetno djelovati i na zdravlje ljudi (Kumara Swamy i sur., 2011.; Kamali i Khodaparast, 2015.). Neki od organskih halida poput kloroguaiakola zbog svoje postojanosti detektirani su na udaljenosti većoj od 100 km od mjesta ispusta te i tada predstavljaju opasnost za akvatične organizme (Grimvall i sur., 1991.).

Otpadne vode mogu sadržavati i visoke koncentracije koliformnih bakterija koje nisu nužno opasne za ljudsko zdravlje i okoliš, osim ako ne sadrže patogene poput *Camphylobacter*, *Salmonella*, *Escherichia coli* (O157:H7), *Shigella*, *Klebsiella* i dr. U vodi mogu biti prisutni i *Streptococci* (*Enterococci*), ako se PPMW miješa sa sanitarno-fekalnim otpadnim vodama (Singh i sur., 2016.).

Ispuštanje neobrađene otpadne vode na okolno zemljište, osim lošeg mirisa može imati poguban utjecaj ne samo na klijavost, rast i kakvoću poljoprivrednih kultura te mikrobiološku aktivnost tla, nego i na njegove fizikalno-kemijske značajke (Roa i sur., 2012.; Giri i sur., 2014.; Ekka i sur., 2015.; Gupta i sur., 2016.). Tako, primjerice, može doći do zakiseljavanja i umjerenog povećanja saliniteta kao i smanjenja infiltracije i hidrauličke vodljivosti uslijed sodifikacije tla, promjene boje i teksture, smanjenja koncentracije kisika te poremećaja ravnoteže mikro i makro elemenata u tlu (Hazarika i sur., 2007.; Medhi i sur., 2011.; Kumar i sur., 2015.; Hubbe i sur. 2016.; Singh i sur. 2019.). Otpadna voda može prodrijeti do dubljih slojeva tla i u podzemlje te na taj način ugroziti podzemne i površinske vode te ih učiniti nepovoljnim za piće i opasnim za zdravlje ljudi.

Toksičan učinak otpadnih voda iz različitih procesa proizvodnje celuloze i papira potvrđen je i na brojnim testnim organizmima. Tako su, primjerice, Rosa i sur. (2009.) rabili mikroorganizme kako bi istražili toksičnost otpadne vode nastale tijekom ECF - bijeljenja (engl. *Elemental Chlorine Free*) kraft-celuloze. Potvrđen je toksični učinak na slatkovodnim *Pseudokirchneriella subcapitata* (planktonska mikroalga - primarni proizvođač), *Daphnia magna* (planktonski račić - primarni potrošač) i morskim vrstama *Vibrio fischeri* (razlagač). Srednja učinkovita

koncentracija za spomenute vrste iznosila je 25 %, 55 % te 49 % volumnog udjela otpadne vode u mediju. Reyes i sur. (2009.) istražili su akutnu toksičnost efluenta iz drugog stupnja bijeljenja (alkalna ekstrakcija) celuloze dobivene kraft postupkom rabeći TIE (engl. *Toxicity Identification Evaluation*) metodu. Našli su da vrijednost LD₅₀ nakon 24-satne izloženosti račića *Daphnia magna* efluentu, iznosi 28 %, a toksični učinak pripisali su uglavnom bakru koji i pri malim koncentracijama djeluje kao otrov. Jak ekotoksični učinak otpadnih voda nastalih pri bijeljenju celuloze klorom (K), alkalnom ekstrakcijom (E), hipokloritom (H) te kombinacijom postupaka (KEH) potvrđen je na slatkovodnoj ribi *Cyprinus carpio* (Pandey i sur., 2012.). Nađeno je da nakon 96-satne izloženosti efluentu iz K stupnja bijeljenja LC₅₀ iznosi 40 - 50 %, iz E stupnja 30 - 40 %, iz H stupnja 57 - 65 %, a iz KEH stupnja 50 % otpadne vode u mediju. Iz rezultata se vidi da je najtoksičnija otpadna voda dobivena bijeljenjem celuloze alkalnom ekstrakcijom te autori sugeriraju da bi tu otpadnu vodu trebalo zasebno obraditi. Mishra i sur. (2011.) ispitali su sezonalnu promjenu toksičnosti PPMW na slatkovodnoj ribi *Mystus vittatus*. Na osnovi svojih istraživanja zaključuju da smrtnost riba kao i promjena u njihovom razvoju i razmnožavanju ovise o godišnjem dobu, temperaturi, vremenu izloženosti te kemijskom sastavu otpadne vode. Našli su da prosječna godišnja LC₅₀ za 24-satnu izloženost iznosi 60 %, za 48-satnu 53 %, za 72-satnu 49 % te 44 % za 96-satnu izloženost. Toksičnost PPMW potvrđena je i na mlađi ribe *Cyprinus carpio*. LC₅₀ za 24, 48, 72 i 96-satnu izloženost iznosila je 42, 25, 19 i 15 %, a pri subletalnoj dozi od 2,9 % volumnih udjela u mediju došlo je do anomalnih promjena jetre i škrge (Dey i sur., 2018.). Akutni toksični učinak PPMW potvrđen je i u radu Pathana i sur. (2009.). Vrijednosti LC₅₀ za 24, 48, 72 i 96 satnu izloženost slatkovodne ribe *Rasbora daniconius* iznosile su 11, 10, 10, i 9 % (v/v). Smrtnost organizama, kao i povećanje različitih promjena u ponašanju se povećavala s porastom koncentracije efluenta.

Zbog štetnog utjecaj na okoliš, kakvoća industrijskih otpadnih voda i maksimalno dopuštene količine opasnih i toksičnih spojeva u vodama regulirane su domaćim i međunarodnim zakonskim propisima. U Europskoj uniji obveze i standardi u upravljanju vodama propisani su Okvirnom direktivom o vodama (Direktiva 2000/60/EZ) na koju se vežu usmjerenije direktive kojima je cilj zaštita podzemnih voda od onečišćenja i pogoršanja stanja (Direktiva 2006/118 EZ), sprečavanje onečišćenja uzrokovanog ispuštanjem određenih opasnih tvari u vodni okoliš (Direktiva 2006/11/EZ), pročišćavanje komunalnih otpadnih voda (Direktiva 91/271/EEZ) te Direktiva 2010/75/EU koja je preinačena IPPC direktiva (96/61/EZ), a odnosi se na kontrolu industrijskih emisija (integrirano sprječavanje i nadzor onečišćenja). Ova direktiva objedinjuje kontrolu emisija i kompletan učinak koji industrija ima na okoliš, a kontrola se temelji na načelu najboljih raspoloživih tehnika (BAT- *Best Available*

Techniques) koje obuhvaćaju široki raspon industrijskih aktivnost kako u održavanju, tako i u gradnji, korištenju, ali i eliminaciji neprihvatljivih procesa (Suhr i sur., 2015.). Zakonom o vodama (NN 153/09, 63/11, 130/11, 56/13,14/14, 46/18, 66/19) u pravni poredak Republike Hrvatske prenesene su spomenute EU direktive, a granične vrijednosti emisija otpadnih voda iz industrije proizvodnje celuloze i papira navedene su u prilogu 11 (Granične vrijednosti emisija otpadnih voda iz objekata i postrojenja za proizvodnju drvenjače, vlakana i papira) Pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13, 43/14, 27/15, 3/16).

4. PROCESI OBRADNE OTPADNIH VODA

U industriji celuloze i papira ulaže se mnogo napora kako bi se smanjila količina i toksičnost otpadne vode na samom izvoru nastajanja. To se, primjerice, postiže suhim otkoravanjem drveta, regeneracijom kemikalija iz crnog luga, izdvajanjem celuloznih vlakna iz otpadne vode nakon bijeljenja, uporabom manje štetnih kemikalija, odvajanjem tehnološke vode prema njenom opterećenju, uporabom reciklirane vode te zatvaranjem njenog kružnog toka („interna obrada vode“). Postupci koji se pritom rabe su filtracija, flotacija te membranski separacijski procesi (BAT, 2015.; Hossain i Ismail, 2015.; Sudarshan i sur., 2017.). Međutim, i nadalje nastaju velike količine otpadne vode koju treba obraditi na kraju proizvodnog procesa kako bi se postigli standardi za njeno ispuštanje u okoliš („end-of-pipe tehnologija“).

U literaturi se navodi veliki broj različitih tehnologija za obradu PPMW koje uključuju različite fizikalno-kemijske i biološke procese te kombinaciju navedenih procesa. Odabir odgovarajućeg postupka ili njihova kombinacija te redosljed postupaka tijekom obrade voda mijenja se od slučaja do slučaja, a ovisi o izvoru, koncentraciji i tipu onečišćenja, o količini vode koju treba obraditi, stupnju obrade koji se želi postići kao i o ekonomskim čimbenicima. Međutim, sve primijenjene tehnologije trebaju zadovoljiti tri zahtjeva: moraju iz otpadne vode ukloniti suspendirane čestice, topive nečistoće te ukloniti akutnu toksičnost (Hube i sur., 2016.).

Fizikalno-kemijski procesi obrade PPMW rabe se za uklanjanje suspendiranih tvari, koloidnih čestica, plutajućih i lebdećih tvari, teških metala, postojećih anorganskih i organskih spojeva, boja i toksičnih tvari pomoću konvencionalnih i nekonvencionalnih metoda obrade. Postupci koji se mogu primijeniti su: rešetanje, sedimentacija, flotacija, koagulacija/flokulacija, neutralizacija, adsorpcija, membranska filtracija, oksidacija, ozonizacija te elektrokemijska obrada. Fizikalno-kemijski procesi obično se rabe kao preliminarni, primarni ili tercijarni stupnjevi obrade ili kao specifični zasebni postupci kako bi se omogućilo ponovno korištenje obrađene PPMW kao procesne vode (Ashrafi i sur., 2015.; Azimvand i Mirshokraie, 2016.).

Sekundarna obrada obuhvaća biološke postupke u kojima se djelovanjem mikroorganizama razgrađuju otopljene organske i anorganske tvari, te zaostale suspendirane čestice iz prethodnih procesa (Srivastava i Singh 2015.; Latha i sur., 2018.).

4.1. Prethodna (mehanička) obrada

Tijekom prethodne obrade koja se često naziva i mehaničkom obradom, PPMW prolazi kroz rešetke, sita i taložne spremnike gdje se iz influenta uklanjaju grube plivajuće tvari, šljunak, pijesak, masnoće i ulja te izjednačava sastav otpadne vode. Postupak se provodi s ciljem zaštite crpki i drugih dijelova opreme te postizanja bolje djelotvornosti daljnjih postupaka obrade (Ashrafi i sur., 2015.).

Rešetanje je prva obvezna operacija te ujedno najjednostavniji postupak koji se rabi za obradu PPMW. U tu se svrhu najčešće primjenjuju grube (razmak šipki 50 - 80 mm) i fine rešetke (razmak šipki 3 - 10 mm), a o dimenzijama otvora ovisi koje otpadne tvari se uklanjaju, a koje prolaze s otpadnom vodom na sljedeći proces. Brzina protjecanja otpadne vode kroz kanal s rešetkom kreće se od 0,3 - 1 m s⁻¹ (preporuča se 0,45 m s⁻¹) kako ne bi došlo do taloženja i stvaranja naslaga suspendiranih inertnih tvari. Plivajuće tvari i čestice manjih dimenzija uklanjaju se pomoću sita, koja se ponekad rabe kao zamjena za pjeskolov ili primarni taložnik, te za dodatno uklanjanje raspršenih tvari nakon sekundarne obrade vode. Uporabom sita otvora 0,5 do 6 mm iz otpadne je vode moguće ukloniti 25 - 50 % suspendiranih tvari i BPK₅, a s mikro-sitima (otvor < 1 mm), koja se obično rabe prije MBR reaktora, moguće je smanjiti koncentraciju suspendiranih tvari za 20 - 80 % (Mahiout i sur., 2006.; Thinzar i Htwe, 2014.).

Pjeskolovi. Za uklanjanje sitnijih čestica, poput pijeska i šljunka, primjenjuju se pjeskolovi u kojima se odvija proces sedimentacije. Izvode se kao taložnici, dakle kao spremnici u kojima se smanjuje brzina protjecanja vode i tako omogućava taloženje zrnatih čestica. Za taloženje čestica mora se zadovoljiti uvjet da vrijeme protjecanja ne bude manje od trajanja taloženja čestica. Radi sprječavanja istovremenog taloženja čestica organskih tvari, nastoji se kroz pjeskolov postići minimalna (horizontalna) brzina protjecanja od oko 0,3 m s⁻¹. Pri ovoj se brzini praktički istalože sve čestice pijeska promjera većeg od 0,25 mm. Vrijeme zadržavanja vode kroz pjeskolov kreće se od 45 do 90 sekundi.

Ujednačavanje. Postupak se provodi s ciljem ublažavanja ili izbjegavanja promjena u dinamici obrade otpadnih voda. Kako PPMW dnevno mijenja sastav, količinu i koncentraciju onečišćenja, važno je postići izjednačenje protoka i temeljnih značajki vode (pH, boje, mutnoće, koncentracije BPK₅, KPK i dr.) uz dodatne učinke zbog fizikalnih, kemijskih i bioloških promjena tijekom zadržavanja. Naime, pri većim promjenama pojedini dijelovi ili cijeli uređaj može biti preopterećen, što ima za posljedicu manju

djelotvornost obrade. Radi sprječavanja taloženja i postizanja boljeg miješanja vode upotrebljavaju se mehaničke miješalice te se primjenjuje aeracija, čime se potpomaže biološka i kemijska oksidacija otpadne tvari te sprječava nastajanje neugodnih mirisa. Primjerice, vrijeme zadržavanja PPMW u bazenu za izjednačavanje dubine 3 - 4 m, čiji se sastav mehanički miješa, iznosi 8 - 10 sati, a uklanjanje BPK₅ se obično kreće od 10 do 20 % (Mahiout i sur., 2006.).

Neutralizacija je jedan od temeljnih procesa za prethodnu obradu PPMW, budući o pH vrijednosti ovisi uspješnost sekundarne obrade voda. Najjednostavniji način podešavanja pH postiže se miješanjem otpadnih voda iz različitih procesa proizvodnje celuloze i papira, odnosno miješanjem kiselih s bazičnim otpadnim vodama. Tako se, primjerice, kisele vode iz procesa bijeljenja celuloze klorom mogu rabiti za porast pH vrijednosti alkalnih voda iz nekog drugog procesa (Kwan i Kasim, 2011.). Druga je mogućnost dodavanje reagensa, primjerice natrijeve lužine u kisele vode, odnosno sumporne kiseline u bazične vode. Izbor reagensa i količina (doziranje) utvrđuje se eksperimentalno (Kumar i sur., 2011.; Kang i sur., 2009.).

4.2. Primarna obrada

Primarnom se obradom dodatno poboljšavaju estetske i ekološke značajke PPMW tijekom koje se rabe fizikalni i/ili kemijski postupci kako bi se iz otpadne vode prije biološke obrade uklonile suspendirane i samotaložive čestice te koloidne disperzije. Ovim se stupnjem obrade iz otpadne vode može ukloniti 90 - 95 % taloživih tvari te 25 - 30 % vrijednosti BPK₅. Proces koji se najčešće rabe su taloženje, koagulacija/flokulacija te flotacija (Saadia i Ashfaq, 2010.).

Mulj koji nastaje tijekom ovog stupnja obrade PPMW sastoji se od drvnih vlakana (celuloze, hemiceluloze i lignina), produkata raspada lignina, punila (kaolina, CaCO₃ i TiO₂) koja se dodaju tijekom izrade papira te malih količina K, Mg, Na i toksičnih metala (Pontual i sur., 2015.). U nekim slučajevima sadrži i pepeo te inertne tvari koje se odbacuju tijekom procesa oporavka rabljenih kemijskih spojeva (Modolo i sur., 2011.).

Taloženje pod utjecajem gravitacije spada među najjednostavnije, najraširenije i najekonomičnije procese obrade PPMW (Ashrafi i sur. 2015.). Brzina taloženja ovisi o granulometrijskom sastavu, obliku i gustoći krutih čestica, tekućini iz koje se taloženje provodi, ali i o temperaturi. Prethodni taložnici imaju pravokutni ili okrugli tlocrt te su opremljeni zgrtačima mulja s dna i skupljačima plivajućih tvari s vodene površine. Dimenzioniranje taložnika provodi se prema standardnim smjernicama u odnosu na odabrano vrijeme zadržavanja vode u njoj, koje je u funkciji učinkovitosti uklanjanja otpadne tvari, dotoka i površinskog opterećenja taložnika za mjerodavne dotoke. Ovim se jednostavnim postupkom u dobro dizajniranom taložniku može ukloniti 50 - 65 % suspendiranih tvari te 25 - 40 % vrijednosti BPK₅ i KPK.

Odgovarajućom izvedbom i uporabom primarnog taložnika (promjer 9,5 m, dubina 3,7 m) za obradu otpadne vode iz tvornice papira Paliek, postignuto je smanjene koncentracije suspendiranih tvari s 220 mg dm⁻³ na 65 mg dm⁻³, BPK₅ s 396 mg dm⁻³ na 90 mg dm⁻³ i KPK sa 102 mg dm⁻³ na 46 mg dm⁻³ (Thinzar i Htwe, 2014.). Thompson sa sur. (2001.) također navodi da se uporabom primarnog taložnika iz PPMW može ukloniti više od 80 % suspendiranih tvari. Djelotvornost taloženja za obradu PPMW potvrđena je i u radu Saunamakia (1997.). Tijekom obrade otpadne vode iz industrije proizvodnje celuloze te proizvodnje papira pri površinskom opterećenju taložnice 1,4 m³ m⁻² h⁻¹ uklonjeno je prosječno 76 %, odnosno 91 % suspendiranih tvari. Elsergany sa sur. (2015.) usporedio je djelotvornost taloženja bez i uz uporabu kemikalija za obradu voda industrije papira. Smanjenje mutnoće, KPK, BPK₅ i SS uporabom alauna i sintetskog polimera iznosilo je 64 %, 22 %, 21 % i 68 %, dok je bez uporabe kemikalija bilo nešto manje (59 %, 31 %, 24 % i 58 %). Zaključili su da bi za neznatno poboljšanje djelotvornosti taloženja uz uporabu kemikalija dnevna potrošnja alauna i polimera iznosila 700 kg, odnosno 40 kg, što bi povećalo cijenu obrade za 69.000 USD, odnosno 60.000 USD. Nadalje, primarni mulj bi osim vlakana celuloze sadržavao i kemikalije rabljene tijekom taloženja, što bi promijenilo namjenu mulja te povećalo cijenu njegove obrade. Utjecaj površinskog opterećenja na djelotvornost kružnog i vertikalnog taložnika za obradu otpadnih voda kraft celuloze ispitana je u radu Munteanua i sur. (1969.). Našli su da uporabom kružnog taložnika s porastom površinskog opterećenja od 0,5 - 1 m³ m⁻² h⁻¹ uklanjanje suspendiranih tvari iznosi 60 - 72 %. Međutim, daljnjim povećanjem do 2 m³ m⁻² h⁻¹ djelotvornost taloženja postepeno opada do 58 %. Iskorištenje na mulju koji je sadržavao 90 - 98 % vode iznosilo je 1,5 %. Djelotvornost horizontalnog taložnika ispitali su pri površinskom opterećenju od 1 do 7 m³ m⁻² h⁻¹. Porastom opterećenja od 1 do 2 m³ m⁻² h⁻¹ djelotvornost uklanjanja SS iznosi 61 - 68 %, dok porastom površinskog opterećenja od 2 do 6 m³ m⁻² h⁻¹ djelotvornost postupka opada (68 - 63 %). Uspoređujući dobivene rezultate zaključili su da je uporabom vertikalnog taložnika pri dvostruko većem površinskom opterećenju moguće postići približno isto smanjenje SS kao i kod kružnog taložnika.

Učinkovitost taloženja može se povećati dodatkom različitih koagulanata/ flokulanta kako bi se iz vode uklonile tvrdokorne suspendirane i koloidne tvari.

Koagulacija/flokulacija je najčešće rabljen fizikalno-kemijski postupak za obradu PPMW kojim se može ukloniti mutnoća i obojenost vode, smanjiti KPK, TOC i do određene granice AOX spojevi. Kao sredstava za koagulaciju najčešće se rabe mineralne soli s polivalentnim kationima te prirodni i sintetski polimeri. Pri optimalno kontroliranim uvjetima obrade moguće je ukloniti 80 - 90 % suspendiranih tvari, 40 - 70 % organskih tvari te 80 - 90 % bakterija (Tociu i sur., 2017.). Primjenjuje se kao predobrada otpadnih voda prije biološke obrade, ali

i kao završna obrada za uklanjanje rezidualnih organskih tvari koje nisu podložne biorazgradnji.

Rashid i Hussain (2014.) su u svom radu pokazali da se iz PPMW uporabom koagulacije/flokulacije (aluminijev sulfat/ željezov klorid) može ukloniti oko 25 % BPK₅, KPK, TSS, klorida i sulfata te 20 % TDS. Kumar i sur. (2011.) su također istražili djelotvornost koagulanata (AlCl₃, PAC i CuSO₄) za uklanjanje KPK i boje iz otpadne vode iste industrijske grane. Maksimalno uklanjanje postignuto je pri pH 4, 5 i 6 i masi koagulanata 5, 5 i 8 g dm⁻³ za AlCl₃, CuSO₄ i PAC. Postotak smanjenja KPK i boje uz odgovarajući koagulant iznosio je 72 %, 74 % i 84 % te 84 %, 76 % i 92 %. Uklanjanje boje, TSS, KPK i BPK₅ iz PPMW obrađene u primarnom taložniku primjenom koagulacije/flokulacije istražili su Sudarshan i sur. (2016.). Pomoću smjese alauna i CPAM (kationski poliakrilamid) pri pH = 5,5 postignuto je uklanjanje boje te smanjenje TSS, KPK i BPK₅ za 83 %, 92 %, 81 % i 80 %, dok je uporabom PAC (polialuminij klorid) i CPAM to smanjenje pri pH = 6,3 iznosilo 89 %, 92 %, 84 % i 81 %. U svom radu Tripathi (2017.) navodi da je maksimalno uklanjanje KPK (79 %), BPK₅ (65 %), AOX (53 %) i boje (73 %) iz PPMW postignuto pri pH = 4 i masi koagulanata (FeCl₃) 550 mg dm⁻³. Zaključio je da djelotvornost obrade ovisi o pH vrijednosti i masi koagulanata. Mogućnost uporabe različitih kationskih i anionskih poliakrilamida kao flokulanata za obradu PPMW istražena je u radu Wonga i sur. (2017.). Našli su da je kationski poliakrilamid Organopol 5415 koji posjeduje najveću molekulsku masu i malu gustoću naboja, najdjelotvorniji flokulant koji je pri dozi od 5 mg dm⁻³ iz otpadne vode uklonio 98 % TSS, 93 % KPK i SVI (eng. *Sludge Volume Index*) te smanjio mutnoću vode za 95 %. Dobiveni rezultati ukazuju na činjenicu da se proces koagulacije/flokulacije može uspješno provesti samo uz uporabu polimernog flokulanta. Irfan i sur. (2017.) su rabili koagulaciju/flokulaciju za uklanjanje boje, KPK i TSS iz PPMW. Proces su provodili pri različitim pH vrijednostima (1 - 11) uporabom različitih koagulanata (stipsa, FeCl₃, AlCl₃, Fe₂(SO₄)₃, PAC) i flokulanata (anionski i kationski poliakrilamid, PAM) pojedinačno ili njihovom kombinacijom. Najbolje uklanjanja boje (95 %), KPK (76 %) i TSS (95 %) postignuto je pri pH < 3 kombinirajući anionski i kationski PAM sa FeCl₃ i AlCl₃.

Flotacija je proces koji se rabi zasebno ili kao nastavak procesu koagulacije/flokulacije Suspendirane čestice nečistoća, uglavnom organskog podrijetla, najčešće se uklanjaju u flotatorima i to prirodnim i stimuliranim isplivavanjem (Bolto i Xi, 2019.). Prirodno se isplivavanje ostvaruje kod čestica čija je gustoća manja od gustoće vode, a stimulirano najčešće uspuhivanjem komprimiranog zraka (DAF - engl. *Dissolved Air Flotation*) u sitnim mjehurićima koji se lijepe na čestice čija je gustoća veća od gustoće vode i potom se izdižu na površinu. Voda se u flotatorima zadržava od 3 do 5 min, a brzina protjecanja obično iznosi 0,015 m s⁻¹.

DAF flotacija se pokazala vrlo djelotvornim i ekonomski isplativim postupkom za obradu velikih količina otpadne vode iz proizvodnje recikliranog papira koja sadrži od 300 do 1500 mg dm⁻³ čvrstih tvari. Stimuliranim isplivavanjem moguće je ukloniti 80 – 98 % suspendiranih tvari kao i veliki broj različitih onečišćenja poput čestica boje i liofilnih ekstrakta (Ackermann, 2010.). Uporabom odgovarajućih kemikalija iz vode je također moguće ukloniti otopljene i koloidne organske tvari koje su veće od 0,2 μm. Međutim, čestice manje od 0,2 μm (koje doprinose oko 20 % KPK) ostaju u vodi pa se mora primijeniti neki od naprednih procesa kako bi se uklonile (Ben i sur. 2004.). Manago sa sur. (2016.) istražila je uporabu DAF flotacije za izdvajanje vlakana iz vode koja nastaje u procesu proizvodnje pisaćeg i visoko sjajnog papira. Dodatkom kationskog polimera (poli (dialil-dimetil-amonij klorid)) pri obradi vode iz proizvodnje sjajnog papira postignuto je smanjenje TSS za 99 %, boje za 97 %, mutnoće za 98 % i KPK za 49 %. Djelotvornost obrade voda iz procesa proizvodnje pisaćeg papira bila je nešto manja, što je pripisano različitom sastavu papira. Boja je smanjena za 73 %, mutnoća za 97 %, a TSS za 93 %. Sinergijsko djelovanje različitih anorganskih polialuminijevih (PAC, PACS, PANS) soli i organskih kationskih polielektrolita (PAM, PVA, PA) za obradu otpadnih voda nastalih tijekom recikliranja papira DAF flotacijom, ispitana je u radu Miranda i sur. (2009.). Najbolji rezultati dobiveni su modifikacijom polialuminijevih soli (PACS i PANS) s poliaminom (PA), pri čemu je postignuto 90 %-tno smanjenje mutnoće, 15 %-tno smanjenje KPK te 90 % smanjenje koncentracije kationskog polimera potrebnog za neutralizaciju negativnog naboja površine čestica (engl. *cationic demand*). Kisla i McKelvey (1978.) istražili su djelotvornost DAF flotacije uz dodatak različitih PA za uklanjanje boje iz procesa bijeljenja kraft celuloze. Našli su da je polimer PEI 18 (razgranati polietilenimin s molekulskom masom 1800 Da) najdjelotvorniji precipitant, uz koji je pri pH = 8,5 te koncentraciji PA = 550 – 800 mg dm⁻³ uklonjeno 85 – 90 % boje. DAF flotacija uz dodatak koagulant (PAC) te različiti kationskih i anionskih polimera istražena je u radu Quartariolie i sur. (2014.). Rabljena je kao post-tretman metoda PPMW nakon njegove biološke obrade s aktivnim muljem. Najbolji rezultati (90 % uklanjanja mutnoće, 89 % boje i 69 % KPK) postignuti su pri brzini miješanja od 9 cm min⁻¹, vremenu flokulacije 7 min te dozi PAC i kationskog polimera 175 mg dm⁻³, odnosno 50 mg dm⁻³. Miranda sa sur. (2013.) istražila je djelotvornost prirodnog kitozana i njegovih kvaternih soli u kombinaciji s anionskim mikro-česticama bentonita na uklanjanje onečišćenja iz otpadne vode proizvodnje papira pomoću DAF flotacije. Na osnovi dobivenih rezultata zaključili su da je najveće smanjenje mutnoće (83 – 89 %), ukupnih čvrstih tvari (18 – 22 %) te KPK (19 – 23 %) postignuto uz uporabu prirodnog kitozana i bentonita u količini od 50 mg dm⁻³ i 100 mg dm⁻³.

4.3. Sekundarna (biološka) obrada

Sekundarna ili biološka obrada (sama ili u kombinaciji s fizikalnim i/ili fizikalno kemijskim procesima) tradicionalno se rabi za čišćenje PPMW zbog svoje isplativosti, veće učinkovitosti te zbog nastajanja netoksičnih ili manje toksičnih produkata razgradnje (Madan i sur., 2018.). Temelji se na uporabi različitih vrsta mikroorganizama koji svojim metabolizmom i enzimatskim procesima razgrađuju otopljene organske i anorganske 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 vodenog okoliša, prisutnosti tvari u otpadnoj vodi koje jesu ili nisu biološki razgradive, toksične i sl. Ovisno o podrijetlu otpadne vode, za uklanjanje otopljenih sastojaka primjenjuju se aerobni i anaerobni postupci temeljeni na različitom odnosu mikroorganizama prema otopljenom kisiku. Pritom značajke otpadnih voda imaju važnu ulogu pri odabiru načina biološke obrade.

4.3.1. Aerobni procesi

Većina otpadnih voda koje sadrže relativno niske koncentracije organskih tvari (KPK < 1000 mg dm⁻³) mogu se učinkovito i ekonomično obraditi aerobnim procesima. Pri tom aerobni organizmi združeni u mješovitu mikrobnu zajednicu nazvanu „aktivni mulj“ uz prisutnost kisika razgrađuju otopljene organske sastojke, pri čemu nastaje ugljikov dioksid, voda i nerazgradiv ostatak. Aerobni procesi koji se najčešće rabe za obradu PPMW su postupak s aktivnim muljem (AS – *Activated Sludge*), aerirani stabilizacijski bazen (ASB – *Aerated Stabilization Basins*), aerirana laguna (AL – *Aerated Lagoon*) te različiti tipovi aerobnih reaktora.

Mnogi su autori svojim istraživanjima pokazali da je AS proces vrlo djelotvoran za obradu PPMW, unatoč velikoj količini mulja koji nastaje tijekom procesa. Saunamaki (1997.) je uporabom AS procesa iz otpadne vode proizvodnje celuloze uklonio 95 % BPK, 60 % KPK i 76 % SS, a iz otpadne vode industrije papira 94 % BPK₅, 82 % KPK te 91 % TSS. Prosječno uklanjanje AOX iznosilo je 45 – 65 %. Mahmood i Elliott (2006.) te Lerner i sur., (2007.) su također istražili obradu PPMW AS procesom. Našli su da se iz otpadne vode može ukloniti 70 % KPK, 90 % BPK te 40 – 60 % AOX. Uporaba ASB procesa za obradu otpadnih voda nastalih u različitim stupnjevima proizvodnje celuloze i papira istražena je u radu Achoka (2002.) te Mahmood i Paice (2006.). Zaključili su da se ovim procesom može ukloniti 50 – 70 % BPK te 30 – 40 % KPK. Također spominju da su nedostaci ASB procesa u usporedbi s AS procesom dugo hidrauličko vrijeme zadržavanja te potreba za velikim prostorom. Xavier sa sur. (2001.) istražila je djelotvornost AS i AL procesa za obradu otpadne vode nastale pri proizvodnji kraft celuloze. Našla je da se s oba procesa može ukloniti oko 60 % KPK i 99 % BPK te da se jedino

s AS procesom može djelomično ukloniti genotoksičnost efluenta i to ako brzina unosa organskih tvari iznosi $0,2 \text{ g}_{\text{KPK}} \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$. Utjecaj pH, aeracije i dodatka nutrienata (dušika i fosfora) na obradu PPMW ispitao je Chandra (2001.) rabeći AS proces. Našao je da se ovim procesom pomoću bakterija *Pseudomonas putida*, *Citrobacter sp.* i *Enterobacter sp.* unutar 24 sata može ukloniti više od 97 % boje, BPK, KPK, fenola i sulfida te 82 – 99 % teških metala. Welander sa sur. (1997.) u svom radu navodi da se obradom PPMW u laguni i pilotnoj laguni iz otpadne vode može ukloniti 30 – 40 % KPK, odnosno 60 – 70 % KPK vrijednosti. Prokapni filter (engl. *Trickling filters*) za obradu otpadne vode proizvodnje papira rabljen je u radu Rovela i sur. (1994.). Našli su da je ovim procesom postignuto smanjenje BPK, KPK, SS i AOX za 76 %, 62 %, 81 % i 48 %. Singh (2017.) je istražio djelotvornost SBR reaktora (eng. *Sequential Batch Reactor*) za smanjenje KPK, MLSS (eng. *Mixed Liquor Suspended Solids*), VSS, pH i ukupnog KPK iz PPMW. Pri različitim ulaznim vrijednostima KPK (320, 533, 800, 1000, 1200 mg dm^{-3}) djelotvornost obrade kretala se od 65 % do najviše 76 % zbog prisutnosti slabo razgradivih vrlo toksičnih organskih spojeva. Koncentracije aktivnog mulja (MLSS) i hlapive suspendirane tvari (VSS) rasle su s vremenom, a pH vrijednost efluenta snizio se s početnih 10,8 do za ispušt prihvatljivih 7,2. Isti tip reaktora rabili su Khan i sur. (2011.). U SBR reaktor dodan je mulj s uređaja za obradu komunalnih otpadnih voda koji je aklimatiziran s fenolom u trajanju od dva tjedna. Obrada vodom razrijeđene PPMW trajala je 24 sata tijekom koje je KPK smanjen za 87 %, mutnoća za 95 %, a pH vrijednost se kretala između 7 i 8. Kumar i Subramanian (2014.) ispitali su utjecaj različitih reakcijskih parametara VER (engl. *Volumetric Exchange Rate*), vremena aeriranja i temperature na djelotvornost obrade PPMW rabeći SBR reaktor. Pri brzini punjenja reaktora od $1,35 \text{ kg}_{\text{KPK}} \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ uklonjeno je 94 % KPK te 93 % BPK_5 . Prosječno smanjenje TDS i TSS iznosilo je oko 71 % pri brzini punjenja reaktora od $6,67 \text{ kg}_{\text{KPK}} \text{ m}^{-3} \text{ dan}^{-1}$. Pri vremenu zadržavanja efluenta u rektoru od 24 h, smanjenje KPK, BPK_5 , TDS i TSS iznosilo je 84 %, 83 %, 85 % i 88 %. Također je izostao uobičajen problem, kao što je stvaranje pjene, što otežava taloženje mulja. Erkan i Engin (2017.) rabili su bioreaktor s uronjenom membranom (SMBR – *Submerged membrane bioreactor*) za obradu otpadne vode industrije papira. Pri HRT = 35 sati i SRT = 40 dana uklonjeno je 98 % KPK, 93 % $\text{NH}_3\text{-N}$ te 96 % ukupnog fosfora. Tijekom obrade zamijećen je porast anorganske frakcije mulja kao rezultat akumulacije kalcija u reaktorom što je uzrokovalo onečišćenje (kalcifikaciju) membrane. Također je određena količina ekstracelularnih polimernih tvari (*Extracellular polymeric substance* – EPS = $44 \text{ mg g}_{\text{MLSS}}^{-1}$) te ukupnih topljivih mikrobnih produkata (*Soluble microbial product* – SMP = 66 %) koje luče mikroorganizmi tijekom biološke obrade. De Oliveira sa sur. (2015.) ispitao je djelotvornost obrade PPMW rabeći pilotni MBBR (engl. *Moving Bed Biofilm Reactor*).

Nakon preliminarnе obrade, podešavanja pH vrijednosti vode i dodatka nutrijenta, ovim aerobnim postupkom uklonjeno je 56 % KPK i 35 % BPK pri protoku vode $6,2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, $T = 317 \text{ K}$ i $\text{pH} = 7,9$. Tijekom provedbe procesa u trajanju od 3 mjeseca nije zamijećeno začepljenje/onečišćenje poletilenskog nosača (*Biofil ChipTM-P*) čiji je volumen iznosio 10 % od volumena reaktora.

4.3.2. Anaerobni procesi

Anaerobni procesi obrade otpadnih voda su biokemijski procesi u kojima se biorazgradivi organski spojevi razgrađuju mikrobiološkim procesima bez prisutnosti kisika. Neke od prednosti anaerobnih procesa obrade, u odnosu na aerobne, su mogućnost obrade visoko opterećenih otpadnih voda ($\text{KPK} > 3000 \text{ mg dm}^{-3}$), mala proizvodnja mulja, zbog sporijeg rasta mikroorganizama, manja potreba za hranjivim sastojcima, zatvoren sustav pa nema neugodnih mirisa te proizvodnja energije iz metana koji nastaje kao nusprodukt anaerobne razgradnje organske tvari. Nedostaci su niža djelotvornost od aerobnih procesa, nemogućnost oksidacije dušikovih spojeva, prisutnost hranjivih sastojaka s dušikom i fosforom u obrađenoj vodi te velika osjetljivost na male promjene procesnih parametara. Anaerobna obrada može se provoditi u različitim tipovima reaktora.

Buzzini i Pires (2007.) i Buzzini i sur. (2005.) rabili su UASB (engl. *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) reaktor za obradu otpadnih voda nastalih tijekom proizvodnje bijeljene i nebijeljene kraft celuloze. Rezultati ovih istraživanja su pokazali da je ovim postupkom moguće ukloniti 79 – 82 % KPK te 71 – 99 % kloriranih organskih spojeva. Također je uočeno da smanjenje HRT s 36 na 30 sati ne utječe značajno na smanjenje KPK. Djelotvornost istog tipa reaktora za obradu PPMW istražen je u radu Priyanka i sur. (2016.). Ispitan je utjecaj različitih reakcijskih parametara na osnovi kojih je zaključeno da se maksimalno smanjenje KPK (87 %) postiže pri $\text{OLR} = 0,71 \text{ kg}_{\text{KPK}} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$. Kwan i Kasim (2011.) ispitali su utjecaj OLR na djelotvornost obrade PPMW rabeći AUFFR (engl. *Anaerobic Upflow Fixed-Film Reactor*). Reaktor je bio ispunjen PVC ringovima inokuliranim muljem iz pročišćivača otpadne vode industrije papira. Našli su da s porastom OLR s 0,42 do $1,21 \text{ kg}_{\text{KPK}} \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ uklanjanje KPK i BPK_5 opada s 89 % na 84 %, odnosno s 53 % na 44 %. Chaparro i Pires (2011.) su rabili anaerobni reaktor s fiksnim slojem biokatalizatora (poliuretanska pjena imobilizirana s aktivnim muljem) za obradu otpadne vode iz procesa bijeljenja kraft celuloze. Ispitali su utjecaj obrade na smanjenje KPK, AOX i boje kao i toksičnost vode na testne organizme *Daphnia similis*, *Ceriodaphnia sp.* i *Allium cepa* L. Nakon obrade, KPK i AOX smanjeni su za 45 – 55 %, odnosno 40 – 45 %. Akutna toksičnost i kronični učinak, kao i citotoksični, genotoksični i mutageni učinak smanjivao se kako se smanjivala koncentracija biorazgradivih organskih spojeva. Tijekom obrade obojenost vode je

rasla kao rezultat nastanka topivih mikrobnih produkata (poput huminskih i fulvo kiseline, proteina, polisaharida, nukleinski, organskih i amino kiselina, ekstracelularnih enzima i strukturnih dijelova stanica) koje luče mikroorganizmi tijekom biološke obrade. Međutim, obojenost nije utjecala na porast genotoksičnosti efluenta, budući je bila mikrobnog podrijetla. Hemalatha sa sur. (2014.) proveo je obradu PPMW rabeći HUASBR reaktor (engl. *Hybrid Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor*) koji predstavlja kombinaciju reaktora sa suspendiranim i fiksnim slojem katalizatora. Maksimalno uklanjanje KPK (87 %) i TSS (68 %) postignuto je pri HRT = 16 d i OLR = 0,71 kg_{KPK} m⁻³ d⁻¹. Također je zamijećeno da se na dnu reaktora istaložilo oko 3 cm mulja, a na svakom od 32 polipropilenska nosača između 1 i 3 mm mulja. Deshmukh i sur. (2009.) rabili su UAF (engl. *Upflow Anaerobic Filter*) kako bi iz otpadne vode, nastale pri bijeljenju celuloze, uklonili AOX. Filter je bio ispunjen PVC mrežastim prstenovima inokuliranim s mikrobnim konzorcijem anaerobnih bakterija sposobnih za uklanjanje klorofenolnih spojeva i svježim stajskim muljem. Ispitali su djelotvornost obrade pri različitim koncentracijama AOX te uz dodatak acetata i glukoze kao elektron donora. HRT je iznosilo 20 dana. Pri konc. 28 mg_{AOX} dm⁻³, smanjenje AOX je iznosilo 88 %, dok je s porastom koncentracije (42 mg_{AOX} dm⁻³) iznosilo samo 28 %. Uklanjanje AOX značajno je poraslo kad je u vodu dodana glukoza (91 %), acetat (90 %) te smjesa glukoze i acetata (93 %). Chelliapan sa sur. (2012.) proveo je obradu otpadne vode tvornice papira rabeći UAR (engl. *Upflow Anaerobic Reactor*). Nedostatak nutrijenata u otpadnoj vodi nadoknađen je dodatkom makronutrijenata N 100 (proizvođač: Bio-Systems Corporation (Asia Pacific) Sdn. Bhd). Našli su da je maksimalno uklanjanje KPK (98 %) postignuto pri OLR 1,56 kg_{KPK} m⁻³ d⁻¹ (HRT = 1,6 d). Xie sa sur. (2010.) radio je SAMBR (engl. *Submerged Anaerobic Membrane Bioreactors*) reaktor za obradu kondenzata iz pogona za proizvodnju kraft celuloze. Pri OLR od 1 do 24 kg_{KPK} m⁻³ d⁻¹ smanjenje KPK iznosilo je od 93 do 99 %, a sadržaj metana u bioplinu bio je od 80 do 90 %.

4.3.3. Bioremedijacija

Konvencionalni biološki procesi nisu djelotvorni za uklanjanje boje i teško razgradivih toksičnih spojeva iz otpadnih voda industrije celuloze i papira (Swamy i sur., 2011.). Brojni autori navode kako se dodatkom prikladnih radnih mikroorganizama (izoliranih iz prirode ili genetički modificiranih), koji imaju visok enzimatski potencijal za razgradnju organskih sastojaka složenih kemijskih struktura, može povećati djelotvornost biološke obrade PPMW, uz istovremeno izdvajanje nusprodukata mikrobnog metabolizma (Tyagi i sur., 2014.; Hooda i sur., 2015.; Hossain i Ismail, 2015.; Costa i sur., 2017.; Janusz i sur. 2017.). Potencijal mikroorganizama (gljive, bakterije, alge) u uklanjanju onečišćujućih tvari proizlazi iz njihove raznolikosti, brojnosti te prilagodljivosti. Osim čistih kultura rabe se i mješovite mikrobne zajednice, pri

čemu je važno odabrati optimalnu kombinaciju radnih mikroorganizama koji mogu biti suspendirani u vodi ili pričvršćeni na prikladni nosač (Hube i sur., 2016.; De Gonzallo i sur., 2016.; Madan i sur., 2018.).

Obrada pomoću gljiva je zanimljiva alternativa konvencionalnim aerobnim postupcima obrade. Posebnu pozornost plijene gljive bijelog truljena koje izlučuju različite enzime poput hidrolitičkih (celulaze, pektinaze, ksilaze) i lignolitičkih enzima (lignin peroksidaze, mangan peroksidaze i lakaze) koji imaju sposobnost razgradnje lignina, fenola, boja te raznih drugih ksenobiotika. Neke gljive luče sva tri lignolitička enzima, dok je kod nekih uočena proizvodnja jednog ili dva enzima. Ti izvanstanični enzimi omogućuju gljivama bijelog truljenja podnošenje nepogodnih i toksičnih uvjeta, što ih čini savršenima za bioremedijacijske procese (Hossain i Ismail, 2015.).

Costa sa sur. (2017.) istražila je djelotvornost gljiva bijelog truljenja *Bierkandera adusta* i *Phenarochete chrysosporium* uzgojenih u različitim medijima za obradu sintetske i industrijske PPMW. Inokulacijom *Bierkandera adusta* i *Phenarochete chrysosporium* u sintetsku otpadnu vodu postignuto je 97 %-tno, odnosno 74 %-tno uklanjanje lignina. S obje gljive, tijekom 8 - 10 dana razgradnje, postignuta je 100 %-tna delignifikacija industrijskog PPMW te značajno smanjenje TOC-a (35 %). Djelotvornost razgradnje lignina iz crnog luga pomoću lignikolnih gljiva *Panerochaete chrysosporium*, *Trametes versicolor*, *Pleurotus ostreatus* i *Lentinus edodes* uzgojenih na nosaču (plastični ringovi) istražena je u radu Wu i sur. (2005.). Postignuto je 71 %-tno uklanjanje lignina i 48 %-tno smanjenje KPK, a djelotvornost pojedinih gljiva ovisila je o pH vrijednosti i koncentraciji nutrijenata u otpadnoj vodi. *P. chrysosporium* i *P. ostreatus* pokazale su najveći kapacitet za razgradnju lignina pri pH = 9 - 11, a dodatak 1 g dm⁻¹ glukoze i 0,2 g dm⁻¹ amonijevog tartarata je pozitivno utjecao na razgradnju lignina. Obrada PPMW i proizvodnja enzima uporabom gljive bijele truleži *Fibrodontia* sp. RCK783S istražena je u radu Kreetachat i sur. (2016.). Našli su da je lakaza glavni enzim koji je odgovoran za obezbojenje i detoksifikaciju otpadne vode. Tijekom 5 dana inkubacije uklonjeno je 62 % boje i 48 % TOC-a. Pri optimalnim uvjetima: C/N = 18, CuSO₄ = 0,0035 g dm⁻³ i uz dodatak 2,2256 g dm⁻³ L-aspargina proizvedeno je 5145 U dm⁻³ lakaze. Prasongsuk sa sur. (2009.) ispitao je djelotvornost termotolerantnih (koje su u mogućnosti rasti iznad 40 °C) gljiva bijele truleži *Daedaleopsis* sp., *Schizophyllum commune* PT i *S. commune* SL za obradu otpadne vode nastale tijekom proizvodnje celuloze (A voda: pH = 8,07, KPK = 4347 mg dm⁻³) te smjese otpadne vode nastale tijekom recikliranja papira i proizvodnje celuloze (B voda: pH = 6,9, KPK = 4000 mg dm⁻³) rabeći *P. chrysosporium* kao referentni uzorak. S *Daedaleopsis* sp. i *P. chrysosporium* postignut je najveći stupanj obezbojenja otpadne vode A (52%) i B (86%), dok su sve ispitane gljive smanjile

KPK vrijednost otpadne vode (A: 59 - 71 %, B: 66 - 83 %). Selvam sa sur. (2011.) je radio tri lignikolne gljive truležnice (*Polyporus hirsutus*, *Daedalea flavida* i *Phellinus* sp) za bioremedijaciju PPMW. Maksimalno uklanjanje boje (62 %) te KPK (42 %) postignuto je tijekom 10-to dnevne obrade vode s *Phellinus* sp., dok je u pilot eksperimentu tijekom 10 dana uz *Polyporus hirsutus*, KPK smanjen za 37 %, a obojenje za 66 %. Malaviya i Rathore (2007.) istražili su djelotvornost gljiva *Merilius aureus* syn. i *Phlebia* sp. iz poddjela Basidiomycota te gljive *Fusarium sambucinum* Fuckel MTCC 3788 iz poddjela Deuteromycota za obradu PPMW. Reakcija je provedena u aerobnom bioreaktoru s gljivama imobiliziranim na najlonsku mrežicu. Rezultati su pokazali da je konzorcij gljiva tijekom prva 24 sata obrade značajno smanjio el. vodljivost, TDS i salinitet vode, dok je nakon 4 dana razgradnje uklonjeno 79 % boje i lignina te 90 % KPK vrijednosti.

Obrada pomoću bakterija. Bakterije imaju značajnu ulogu u biološkoj obradi otpadnih voda zbog njihove biokemijske aktivnosti i velike prilagodljivosti različitim okolišnim uvjetima. Bakterije koje se najčešće rabe za biološku delignifikaciju PPMW su *Pseudomonas* sp., *Flavobacteriia*, *Xanthomonas* sp., *Bacillus* sp., *Aeromonas* sp., *Cellulomonas* spp., te *Chromobacteria*. Pri tom luče učinkovitu izvanstaničnu kombinaciju enzima koja je u mogućnosti razgraditi lignin i druge aromatske spojeve u molekule manje molekularne mase. To su bakterijska lakaza, glutation S-transferaza, dioksidgenaza za cijepanje aromatskog prstena, monoooksigenaza te fenol oksidaza (Janusz i sur., 2017.).

Obrada PPMW uz dodatak nativnih bakterija *Bacillus subtilis* i *Micrococcus luteus* izoliranih iz tla oko tvornice celuloze i papira, istražena je u radu Tyagi i sur. (2014.). Nađeno je da se inokulacijom ovih bakterijskih vrsta (2 %) u otpadnu vodu unutar 9 dana može iz PPMW ukloniti 87 % BPK₅, 95 % KPK, 97 % lignina te 82 % boje. Garg sa sur. (2012.) je pokazao da se deklorinacija klor organskih spojeva i dekolorizacija otpadne vode nastale tijekom bijeljenja kraft celuloze može pospješiti s aktivnim muljem bioaugmentiranim s *Pseudomonas putida* MTCC 10510 koja je gram-negativna bakterija. Uz dodatak ekstrakta glukoze i kvasca (ili peptona) tijekom 24 - 36 sati uklonjeno je 39 - 48 % boje te 80 - 84 % kloridnih iona. Bez dodatka bakterije uklanjanje boje bilo je 30 %, a vrijeme trajanja procesa iznosilo je 48 sati. Djelotvornost *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa* te njihove kombinacije za obradu PPMW sakupljene na izlazu iz UASB reaktora istražena je u radu Karthiga i sur. (2017.). Smanjenje vrijednosti KPK i BPK₅ za pojedinu vrstu bakterije iznosilo je 89 % i 84 %, odnosno 60 % i 51 %, dok je njihovom kombinacijom KPK smanjen za 87 %, a BPK₅ za 58 %. Maksimalno uklanjanje TS postignuto je uz *Bacillus subtilis* i iznosilo je 74 %. Inokulacija *Pseudomonas putida* i *Acinetobacter calcoaceticus* u otpadnu vodu nastalu tijekom proizvodnje kraft celuloze i papira rezultirala je uklanjanjem lignina za 70

- 80 % i boje za 80 % nakon 8 dana trajanja procesa (Murugesan, 2003.). Kumar i sur. (2014.) su rabili SBR reaktor za obradu PPMW pomoću konzorcija bakterija *Klebsiella* sp., *Alcaligenes* sp. i *Cronobacter* sp. Istražili su kako omjer F/M (omjer između mase hranjivih tvari i mase mikroorganizama u reaktoru) i DOC utječe na rast bakterija te uklanjanje polutanata, a proces su optimirali Taguchi metodom. Nakon biološke obrade, u trajanju od 14 h, postignuto je značajno smanjenje KPK (72 %), BPK₅ (91 %), boje (55 %), AOX (46 %), TDS (22 %) i TSS (87 %), a SVI je iznosio 52 cm³ g⁻¹. Djelotvornost dviju bakterijskih kultura *Bacillus cereus* (ITRC-S6) i *Serratia marcescens* (ITRC-S7), koje su u mogućnosti razgraditi pentaklorfenol (PCP) u PPME, istražena je u radu Chandra i sur. (2009.). Uz dodatak 1 % glukoze i 0,5 % peptona pri T = 30 °C, brzini okretaja miješala 120 o min⁻¹ te vremenu inkubacije od 168 sati uklonjeno je 45 - 52 % boje, 30 - 42 % lignina, 50 - 60 % KPK, 40 - 70 % BPK₅ i 32 - 40 % ukupnih fenola. Međutim, maksimalno uklanjanje boje (62 %), lignina (54 %), BPK₅ (70 %), KPK (90 %) te ukupnih fenola (90 %) postignuto je obradom vode sa smjesom obje kulture. Matofonova sa sur. (2006.) ispitala je mogućnost razgradnje 2,4-diklorofenola (2,4-DCP) pomoću bakterija *Bacillus cereus*. Reakcija je provedena u aerobnim uvjetima pri različitoj koncentraciji 2,4-DCP (20 - 560 μM), temperaturi 301 K, brzini miješanja 143 o min⁻¹ uz dodatak 0,5 % ekstrakta kvasca. Nakon dva dana inkubacije, djelotvornost razgradnje 2,4-DCP iznosila je 78 %, 65 % i 56 % pri konc. 2,4-DCP od 20, 160 i 200 μM. Međutim, pri koncentraciji 2,4-DCP većoj od 400 μM došlo je do inhibicije rasta bakterija. Hooda sa sur. (2015.) radio je gram pozitivnu bakteriju *Brevibacillus agri* izoliranu iz mulja, za obradu PPMW u šaržnom i polušaržnom reaktoru. Nakon 5 dana inkubacije u šaržnom reaktoru, KPK je smanjen za 69 %, boja za 47 %, lignin za 19 %, a AOX za 22 %, dok je provedbom procesa u polušaržnom reaktoru za samo 32 sata uklonjeno 62 % KPK, 37 % boje, 30 % lignina te 40 % AOX.

Obrada pomoću alga. Obrada otpadnih voda pomoću mikroalga predstavlja jeftin i okolišno prihvatljiv način obrade voda. Temelji se na njihovoj sposobnosti da za svoje metaboličke procese rabe onečišćenja kao izvor hranjivih tvari uz istovremeno stvaranje biomase koja predstavlja vrijednu sirovinu za proizvodnju biogoriva, biokemikalija, farmaceutskih pripravaka i dodataka prehrani (Hwang i sur., 2016.; Madan i sur., 2018.; Gurumoorthy, 2019.). Rabe se za smanjenje KPK i BPK vrijednosti otpadne vode, uklanjanja N i P, koliformnih bakterija te teških metala. Porast pH vrijednosti otpadne vode uzrokovane fotosintezom može dodatno ubrzati uklanjanje nutrijenata putem stripiranja amonijaka ili precipitacije fosfora. Mikroalge također smanjuju emisiju stakleničkih plinova, a tijekom obrade nastaje manja količina mulja (Wang i sur., 2016.).

Tarlan i sur. (2002.) istražili su djelotvornost miješane kulture alga (dominantne alge *Chlorella* i

Diatomeae) za obradu PPMW različitog opterećenja pri različitom intenzitetu osvjetljenja. Našli su da se pomoću alga može ukloniti oko 58 % KPK, 84 % boje te 80 % AOX te da promjena u sastavu vode i intenzitetu osvjetljenja nema značajnijeg utjecaja na KPK i obojenje vode, ali uvelike utječe na AOX. Obrada otpadne vode proizvodnje papira (sakupljenih iz različitih izvora: taložnik, laguna) pomoću cijanobakterije *Phormidium tenue* KMD33 izolirane iz solane, istražena je u radu Nagasathya i Thajuddina (2008.). Našli su da je nakon 20 dana inkubacije došlo do značajnog smanjenja koncentracije klorida (25 - 39 %), kalcija (50 - 60 %), nitrita (42 - 75 %), sulfata (93 - 99 %), KPK (23 - 46 %) i BPK (19 - 34 %), dok je pH, električna vodljivost i koncentracija kisika u vodi porasla i to koncentracija kisika za više od 4000 x. Također je opaženo značajno smanjenje obojenja vode (60 - 90 %). Chauhan i Ghosh (2018.) istražili su mogućnost primjene mikroalgi *Tetraselmis indica*, *Scenedesmus abundans*, *Spirulina sp.* i *Nostoc muscoru* za proizvodnju biomase i bioremedijaciju PPMW. Maksimalna proizvodnja biomase ($0,0258 \text{ g dm}^{-3} \text{ d}^{-1}$) i lipida ($0,0080 \text{ g dm}^{-3} \text{ d}^{-1}$), nakon 14 dana rasta, postignuta je uporabom mikroalge *Tetraselmis indica*. Istovremeno je iz otpadne vode uklonjeno 64 % nitrata, 61 % fosfata i $\text{NH}_3\text{-N}$ te 71 % TOC-a. Arora i sur. (2016.) proveli su fikoremedijaciju otpadne vode iz tvornice papira, uz istovremenu proizvodnju biomase, pomoću alge *Chlamydomonas debaryana* IITRIND3. Našli su da je nakon 20 dana inkubacije došlo do značajnog smanjenja iona Na^+ (84 %), Ca^{+2} (88 %), Mg^{+2} (90 %) i K^+ (77 %) kao i TN (73 %), TP (66 %), TOC (92 %) i KPK (63 %), dok je pH vrijednost vode porasla sa 7,4 na 8,4. Maksimalna proizvodnja biomase bila je $111,15 \text{ mg dm}^{-3} \text{ d}^{-1}$, dok je proizvodnja lipida, ugljikohidrata i ukupnih proteina iznosila 38 %, 30 % i 29 %.

4.4. Tercijarna obrada

Tercijarna obrada otpadne vode provodi se nakon sekundarne obrade, čime se osigurava daljnje uklanjanje organskog opterećenja, suspendiranih, hranjivih ili toksičnih tvari kada je neophodan visok stupanj obrade vode. Kako tijekom procesa delignifikacije i bijeljenja obično nastaju obojeni i teže biorazgradivi spojevi koji prežive prva dva stupnja obrade, u literaturi se navodi cijeli niz različitih postupaka za završno poliranje otpadne vode kako bi se postigli zahtjevi za ispušt PPMW u prirodne recipijente. Kao tercijarni stupanj obrade navode se postupci poput adsorpcije, naprednih oksidacijskih procesa, koagulacije/flokulacije, membranskih tehnologija te elektrokemijskih metoda.

4.4.1. Adsorpcija

Adsorpcija je postupak koji se rabi za obradu PPMW i to za uklanjanje različitih organskih onečišćujućih tvari, posebice postojanih, toksičnih i biološki nerazgradivih, kao i za uklanjanje metalnih iona te tvari nepoželjnog

mirisa i boje. Osim aktivnog ugljena (u obliku praha ili granula), kao adsorbensi se rabe zeoliti, gline te različiti sintetički polimeri. Mnogobrojna istraživanja provedena su s ciljem pronalaska jeftinih alternativnih materijala kao potencijalnih adsorbensa za obradu PPMW (Kakkar i sur., 2018.; Pongnam i Plermkamon, 2018.).

Devaki sa sur. (2017.) ispitao je adsorpcijski kapacitet aktivnog ugljena dobivenog iz stabla banane. Djelotvornost adsorpcije ispitana je u šaržnom reaktoru pri različitim vremenima zadržavanja, pH vrijednostima i masama adsorbensa (m_{ads}). Najbolji rezultati dobiveni su pri pH = 6, masi aktivnog ugljena $3 \text{ mg}/50 \text{ cm}^3$ i vremenu zadržavanja od 180 min. Djelotvornost uklanjanja boje i KPK, iznosila je 97 %, a TSS i TDS 83 %, odnosno 86 %. Shivayogimath i Joshi (2015.) ispitali su utjecaj vremena zadržavanja, mase adsorbensa (smjesa kokosovih ljuski i silikagela) te pH vrijednosti na djelotvornost uklanjanja organskih spojeve iz PPMW. Pri optimalnim uvjetima provedbe procesa (pH = 2, $m_{\text{ads}} = 50 \text{ g dm}^{-3}$ i $t = 45 \text{ min}$) postignuto je smanjenje mutnoće vode za 72,51 %, KPK za 88,1 %, boje za 91,92 % te TOC za 92,5 %. Shivayogimath i sur. (2014.) rabili su tikovu piljevinu za obradu PPMW. Pri pH = 2, $t = 6 \text{ h}$ i $m_{\text{ads}} = 6 \text{ mg}/200 \text{ cm}^3$ djelotvornost uklanjanja TDS, boje, mutnoće i KPK iznosila 73 %, 83 %, 85 % i 95 %. U svom radu Tripathi (2017.) navodi da je maksimalno smanjenje KPK (74 %), BPK_5 (64 %), boje (94 %) i mutnoće (58 %) iz otpadne vode postignuto pri pH = 7 i masi aktivnog ugljena 550 mg dm^{-3} . Također zaključuje da se uporabom ovog procesa kao predtretmana može u znatnoj mjeri smanjiti cijena obrade efluenta aktivnim muljem. Aprianti sa sur. (2018.) istražio je djelotvornost kompozitnog adsorbensa (zeolit/aktivni ugljen/keramika) za uklanjanje teških metala iz PPMW. Našli su da je pri optimalnim uvjetima zeolit : aktivni ugljen : keramika = 6 : 3 : 1 i vremena trajanja procesa 150 min koncentracija Cd smanjena s $0,65 \text{ mg dm}^{-3}$ na $0,03 \text{ mg dm}^{-3}$, Ba s $0,86 \text{ mg dm}^{-3}$ na $0,04 \text{ mg dm}^{-3}$ te Cu s $0,6 \text{ mg dm}^{-3}$ na $0,02 \text{ mg dm}^{-3}$.

4.4.2. Elektrokemijski procesi

Elektrokemijske metode (elektrokoagulacija, elektroflotacija, elektrooksidacija) podrazumijevaju primjenu električnog polja na jedan ili više setova elektroda sa ili bez korištenja polupropusnih membrana ili dodatnih elektrolita u svrhu uklanjanja anorganskog, organskog i mikrobiološkog onečišćenja prisutnog u vodi. Od klasične koagulacije, flotacije i oksidacije ne razlikuju se po mehanizmu obrade, već po tome što se potrebne tvari za vezanje onečišćenja stvaraju *in situ*, u elektrokemijskom reaktoru (Orešćanin, 2014.). Pokazalo se da se ovom metodom obrade postiže visok stupanj uklanjanja organskih pokazatelja i boje.

Sharma (2014.) je rabio elektrokoagulaciju za obradu PPMW. Dobio je da se uporabom aluminijske elektrode pri temperaturi 301 K i gustoći struje 25 mA cm^{-2} može ukloniti 92 % boje, 85 % BPK_5 te 89 % KPK. Senthilkumar i Akilamudhan (2016.) istražili su uporabu elektrokemijske

metode za obradu efluenta industrije papira. Na osnovi dobivenih rezultata su zaključili da djelotvornost uklanjanja KPK raste s porastom koncentracije elektrolita (s 35 % pri 1 g dm⁻³ do 49 % pri 4 g dm⁻³) i gustoće struje (s 28 % pri 0,5 A dm⁻² do 59 % pri 25 A dm⁻²), a opada s brzinom protoka kroz reaktor s 61 % pri 5 dm³ h⁻¹ na 27 % pri 40 dm³ h⁻¹. Primjenom elektrokoagulacije pomoću aluminijske i željezove elektrode pri optimalnim uvjetima provedbe procesa Rodrigues-Selares sa sur. (2019.) je iz otpadne vode industrije recikliranog papira uklonila 93 % boje, 91 % TSS, 70 % klorida, 67 % sulfata te 64 % KPK. Bhagwati sa sur. (2018.) je također pokazao da je elektrokoagulacija prikladna metoda za obradu PPME. Šaržni elektrokemijski reaktor sastojao se od ćelije $V = 1,5 \text{ dm}^3$ te četiri paralelne Al elektrode dimenzija 5x10x0,1 cm. Razmak između elektroda bio je 1 cm. Pri optimalnim uvjetima pH = 7, $t = 40 \text{ min}$ i naponu struje = 12 V postigao je značajno smanjenje KPK (89 %), mutnoće (96 %) i TOC (72 %). Shankar i sur. (2014.) ispitali su utjecaj reakcijskih parametara na uklanjanje KPK, TOC i boje iz PPMW. Pri optimalnim procesnim parametrima ($t = 75 \text{ min}$, pH = 7, gustoći struje 115 A m⁻² i razmaku Al elektroda 1,5 cm) metodom elektrokoagulacije postignuto je 77 %-tno uklanjanje KPK, 79 %-tno uklanjanje TOC te gotovo 100 %-tno uklanjanje boje. Tijekom procesa nastali mulj i pjena mogu se rabiti kao potencijalni izvor energije kao i oporabljeni aluminij. Zazouli sa sur. (2017.) ispitao je utjecaj pH (5, 7, 9) i naponu struje (20, 40, 60 mV) na djelotvornost elektrokoagulacije pomoću Fe i Al elektrode. Spomenuti su postupak rabili za obradu otpadne vode nastale tijekom recikliranja papira. Najveće smanjenje KPK i boje iznosilo je 92 %, odnosno 100 %, a postignuto je uporabom Fe elektrode te provedbom postupka pri pH = 7 i naponu struje 60 mV. Perng sa sur. (2007.) rabio je pulsnu elektrokoagulaciju za obradu otpadne vode nastale tijekom proizvodnje valovitog kartona. Reakcija je provedena u pilotnom reaktoru pri gustoći struje od 0 do 240 A m⁻², hidrauličkom vremenu zadržavanja 8 do 16 min te koncentraciji koagulant (anionski poliakrilamid) od 0 do 30 mg dm⁻³. Bez dodatka koagulant maksimalno uklanjanje vodljivosti, SS i KPK iznosilo je 48 %; 99 % i 75 %. Rabeći najveću dozu koagulant od 30 mg dm⁻³, postignuto je znatno veće smanjenje vodljivosti (55 %), SS (99 %) i KPK (93 %).

4.4.3. Membranski procesi

Membranski procesi su pogodni za uklanjanje velikog broja organskih i anorganskih tvari prisutnih u PPMW. U većini slučajeva mogu ukloniti 80 - 90 % KPK, 70 - 80 % boje, te 90 - 100 % suspendiranih tvari. Mogu se rabiti kao primarni, sekundarni ili tercijarni postupci obrade voda (Sumathi i Hung, 2004.). Prednosti membranske separacije su kontinuirana provedba, lako se kombinira s drugim separacijskim procesima, proces se provodi pri blagim uvjetima, membranska svojstva su varijabilna i mogu se podešavati, nema potrebe za aditivima te se lako

ugrađuju u postojeće uređaje za obradu voda. Međutim, nedostatak predstavlja onečišćenje membrana, posebice ako se obrađuje efluent nastao u preradi mekog drva, poput jele, topole, lipe i dr. (Chen i sur., 2015.). Najčešće rabljeni procesi su mikrofiltracija (MF), ultrafiltracija (UF), nanofiltracija (NF) i reverzna osmoza (RO).

De Pinho sa sur. (2000.) usporedio je djelotvornost ultrafiltracije i kombinacije ultrafiltracije i DAF flotacije za obradu PPMW. Rabeći UF smanjenje TOC, boje i SS iznosilo je 54 %, 88 % i 100 %, dok je uporabom UF+DAF postupka kvaliteta efluenta porasla samo 9 % za TOC, 2 % za boju i 0 % za SS. Dube sa sur. (2000.) je pokazao da se uporabom RO iz otpadne vode nastale u procesu bijeljenja celuloze može ukloniti 90 % KPK, što je usporedivo s rezultatima dobivenim u radu Faltha (2000.) koji je za obradu vode rabio UF. Ovi rezultati su pokazali da se za obradu vode može rabiti UF kojom se postiže slično smanjenje onečišćenja kao i s drugim membranskim procesima (primjerice RO) koji su znatno skuplji. Neves sa sur. (2017.) istražila je djelotvornost MF (PEI, $d_p = 0,4 \mu\text{m}$) i UF (PES, domena od 50 kDa) membrana na uklanjanje boje, KPK, mutnoće, lignina i TS iz PPMW nakon biološke obrade aktivnim muljem. Uporabom UF i MF membrana postignuto je smanjenje boje za 84 % i 75 %, KPK za 84 % i 80 %, lignina za 83 % i 77 % te 99 % mutnoće za obje membrane. Ovi su rezultati postignuti nakon 2 sata obrade efluenta pri $Re = 2043$ (turbulentno strujanje) i kritičnog tlaka od 0,75 bara te ispiranja membrane svakih 10 min s pulsom NaClO u trajanju od 30 sec. Uporaba membranskih procesa za obradu otpadnih voda iz procesa bijeljena sulfite celuloze ispitana je u radu Ebrahimia i sur. (2016.). U tu svrhu razvili proces koji se sastojao od serijski vezanih MF, UF, NF keramičkih tubularnih membranskih modula kako bi smanjili KPK te uklonili ostatke lignina prisutne u efluentu. Na osnovi rezultata zaključili su da je dvo-stupanjska konfiguracija koja se sastojala od MF i UF membranskih modula djelotvoran proces za smanjenje KPK (35 %) i ostataka lignina (70 %) iz efluenta. Gönder sa sur. (2011.) rabio je dvo-stupanjsku NF za obradu biološki obrađenog PPMW. Uporabom FM NP010 membrane pri pH = 10, $T = 298 \text{ K}$, $p = 12 \text{ bara}$ i VRF (engl. *Volume Reduction Factor*) = 4 iz efluenta je uklonjeno 91 % KPK, 92 % ukupne tvrdoće vode te 98 % sulfata, dok je prljanje membrane iznosilo svega 10 %. Efluent je također bio bezbojan i nije sadržavao suspendirane krutine, dok su kloridi i vodljivost bili djelomično uklonjeni. Bolji rezultati postignuti su u drugom stupnju obrade uz FM NP030 membranu.

4.4.4. Napredni oksidacijski procesi

Napredni oksidacijski procesi (AOPs) imaju široku primjenu u obradi otpadnih voda s visokim organskim opterećenjem. Glavna prednost AOPs-a, u odnosu na biološke, fizičko-kemijske i klasične kemijske procese je njihova izrazito destruktivna priroda koja zahvaljujući hidroksilnim radikalima rezultira djelomičnom ili potpunom mineralizacijom organskih tvari te

uklanjanjem nekih toksičnih metala koji su prisutni u otpadnim vodama (Maduna i Zrnčević, 2017., 2018.; Zhuang i sur., 2018.). Premda je na industrijskoj skali, ozonizacija najčešće rabljen AOP proces za obradu PPMW postoji cijeli niz procesa koji se najčešće istražuju u laboratorijskom ili poluindustrijskom mjerilu. U tu se svrhu najčešće rabi kombinacija ozona i UV zračenja, kao i kombinacija UV zračenja i fotokatalizatora te Fenton i Fentonu slični postupci.

Oksidacijom pomoću ozona Bierbaum i Oeller (2009.) su iz biološki obrađenog PPMW uklonili 51 % KPK. Freire sa sur. (2000.) je ozonizacijom iz otpadne vode nastale pri bijeljenju kraft celuloze alkalnom ekstrakcijom uklonio 70 % fenola, 35 % boje i 12 % TOC. Kumar sa sur. (2011.) istražio je fotokatalitičku obradu PPMW rabeći UV/TiO₂ i UV/TiO₂/H₂O₂ postupke. Pri pH = 7 i dozi oksidansa (0,5g dm⁻³ TiO₂) nakon 4 sata trajanja UV/TiO₂ procesa iz efluenta primarnog taložnika uklonjeno je 34 % BPK₅, 47 % KPK i 75 % boje, dok je iz efluenta nakon biološke obrade uklonjeno 37 % BPK₅, 65 % KPK i 79 % boje. Dodatkom vodikovog peroksida UV/TiO₂ procesu (15 mM dm⁻³ H₂O₂) djelotvornost obrade je znatno povećana te je pri istim reakcijskim uvjetima iz otpadne vode primarnog taložnika uklonjeno 43 % BPK₅, 53 % KPK i 89 % boje, dok je iz efluenta nakon biološke obrade PPMW, BPK₅ smanjen za 53 %, KPK za 75 %, a obojenost za 95 %. Djelotvornost UV/TiO₂, UV/H₂O₂ i UV/TiO₂/H₂O₂ procesa za uklanjanje KPK, boje i AOX iz efluenta nastalog tijekom bijeljenja celuloze istražena je u radu Subashini i Kanmani (2013.). Uporabom UV/TiO₂ procesa uklonjeno je 48 % KPK i 37 % boje, a uz UV/H₂O₂ proces KPK je smanjen za 52 %, a boja za 59 %. Najbolji rezultati dobiveni su uz uporabu kombiniranog UV/TiO₂/H₂O₂ procesa kojim je iz otpadne vode pri pH = 7 uklonjeno 76 % KPK, 78 % boje i 45 % AOX.

4.5. Kombinirani postupci obrade

Obzirom na veoma kompleksan sastav te prisutnost inhibitornih i toksičnih spojeva u PPMW, niti s jednim od prethodno navedenih postupaka se ne mogu postići izlazne vrijednosti efluenta koje bi zadovoljile kemijske i toksikološke kriterije za ispušt u okoliš. Stoga je potrebno primijeniti kombinaciju različitih metoda obrade.

Tako je Herath sa sur. (2011.) istražio djelotvornost ozonizacije te kombinaciju ozonizacije kojoj prethodi koagulacija/flokulacija ili adsorpcija za uklanjanje boje i fenolnih spojeva iz efluenta nastalog pri proizvodnji kraft celuloze. Zaključili su da je pH vrijednost glavni čimbenik uspješnosti obrade. Uporabom ozonizacije u trajanju od 3 h pri pH = 3 i pH = 10 postignuto je 78 %-tno, odnosno 67 %-tno uklanjanje boje te smanjenje fenola za 70 % i 50 %, što znači da je ozonizacija djelotvornija u kiselom području. Kada ozonizaciji prethodi koagulacija/flotacija (AlCl₃·2H₂O/ PAM) ili adsorpcija (aktivni ugljen) postignuto je znatno veće uklanjanje fenolnih spojeva (95 %) i boje (83 %). Djelotvornost aerirane lagune te kombinaciju fizikalno-kemijskog procesa i aerirane lagune za obradu PPMW ispitao je Yusup (2018.). Smanjenje

TSS, KPK i BPK₅ u aeriranoj laguni iznosilo je 30 - 60 %, dok je KPK i BPK₅ smanjen za 20 %. Međutim, uporabom koagulacije/flokulacije (5 - 10 % otopina NaOH i 0,1 % otopina kationskog polielektrolita) prije biološke obrade postignuto je značajno smanjenje TSS (97 %), KPK (88 %) i BPK₅ (85 %), dok je pH vrijednost porasla sa 6,2 na 7,7. Kishimoto sa sur. (2010.) usporedio je djelotvornost oksidacije i elektrolize te kombinaciju oba postupka za obradu PPMW. Na osnovi dobivenih rezultata zaključili su da elektroliza nije djelotvorna za uklanjanje boje i KPK iz vode, dok su ozonizacija te kombinacija ozonizacije i elektrolize djelotvorni postupci za uklanjanje obojenosti vode. Premda je, uz koncentraciju 550 mg dm⁻³ u vremenu od 2,5 h postignuto potpuno uklanjanje boje, nedostatak postupka je nastajanje veće količine bijelih suspendiranih krutina koje su Mg i Ca kompleksi karboksiliranih produkata ozonizacije. Uporabom kombiniranog postupka uklonjeno je najviše KPK i boje te je stvaranje SS znatno smanjeno. Obrada efluenta iz procesa proizvodnje kraft celuloze i papira pomoću elektro-Fentona/elektro-koagulacija (EF/EC) ispitana je u radu Altina i sur. (2017.). Optimalni reakcijski parametri, pri kojima je iz vode uklonjeno 92 % KPK, bili su: struja = 1,0 A, konc. H₂O₂ = 1000 mg dm⁻³ i pH = 2,5. Brzina taloženja mulja koji je nastao tijekom EF/EC procesa također ovisi o uvjetima provedbe procesa. Najveća brzina sedimentacije postignuta je pri pH = 2,3 - 3,2, struji ≥ 1,0 A te koncentraciji H₂O₂ između 400 i 1800 mg dm⁻³. Bennani sa sur. (2011.) istražila je djelotvornost kombiniranog postupka koji se sastojao od koagulacije, adsorpcije i nanofiltracije/reverzne osmoze (NF/RO) za obradu biološki obrađene otpadne vode nastale tijekom proizvodnje drvenjače. Koagulacijom s 0,8 g dm⁻³ AlCl₃·6H₂O i adsorpcijom uz 2,5 g m⁻³ modificiranog zeolita klinoptilolita uklonjeno je 67 % TC, 77 % TOC te 50 % anorganskog ugljika. Uporabom RO (CPA-3, LFC-1, XLE) i mikroporozne NF membrane (NF90) djelotvornost procesa iznosila je 98 %, a uporabom RO i makroporozne NF membrane (DK) 88 %. Zaključeno je da se nakon ovog kombiniranog procesa obrađena voda može recirkulacijom vratiti u proces ili sigurno ispustiti u okoliš. Obradu PPMW u slijedno povezanom anaerobnom i aerobnom bioreaktoru istražio je Singh (2007.) kako bi iz vode uklonio boju i klorirane organske spojeve. Anaerobnom obradom, u trajanju od 8 dana, iz otpadne vode je uklonjeno 50 % boje, 62 % lignina, 29 % KPK, 25% AOX i 29 % fenola. Nakon anaerobne obrade efluent je aerobno obrađen uz inokulaciju gljive *Paecilomyces sp.* i bakterije *Microbrevis luteum*. Uporabom *Paecilomyces sp.* iz vode je u roku od tri dana uklonjeno 80 % boje, 74 % AOX, 81 % lignina, 93 % KPK i 76 % fenola, a uz *Microbrevis luteum* 59 % boje, 71 % lignina, 86 % KPK, 84 % AOX i 88 % fenola. Promjena pH vrijednosti te masa nastalog mulja odgovarala je procesu koji je rabljen za obradu otpadne vode. Abedinzadeh sa sur. (2018.) rabio je kombinaciju biološke obrade i Fentonovog procesa za uklanjanje boje

i KPK iz PPMW. Pri optimalnim uvjetima (KPK = 1000 mg dm⁻³, MLSS = 3000 mg dm⁻³ i t = 24 h) provedbe procesa u SBR reaktoru uklonjeno je 75 % KPK i 53 % boje. Daljnjom obradom PPMW Fentonovim procesom pri koncentraciji Fe²⁺ = 3 mmol dm⁻³, H₂O₂ = 9 mmol dm⁻³, pH = 3 i vremenu trajanja postupka 30 min uklonjeno je 98 % KPK i 94 % boje.

5. ZAKLJUČAK

Kompleksnost sastava te dokazana toksičnost otpadnih voda koje nastaju u procesu proizvodnje celuloze i papira predstavljaju veliku opasnost za sve sastavnice okoliša, posebice za akvatične ekosustave. Stoga zahtijevaju visok stupanj obrade kako bi se učinile neškodljivim te kako bi se zadovoljili sve stroži zakonski propisi za ispušt u prirodne vode.

U literaturi se navodi veliki broj različitih fizikalno-kemijskih i bioloških procesa koji se mogu rabiti za obradu PPMW. Međutim, u uporabi je samo nekoliko njih i to zbog različitih ograničenja koja se odnose ne samo na cijenu koštanja, nego i na njihovu izvodljivost, učinkovitost, praktičnost, pouzdanost, poteškoću u izvedbi, utjecaju na okoliš, količinu proizvedenog mulja, potrebi za predobradom vode te stvaranja potencijalno toksičnih međuprodukata.

Taloženje je postupak koji se najčešće rabi za obradu otpadnih voda industrije celuloze i papira. Ovim se jednostavnim postupkom u dobro dizajniranom taložniku može ukloniti 50 - 65 % suspendiranih tvari te 25 - 40 % vrijednosti BPK₅ i KPK. Djelotvornost taloženja moguće je povećati dodatkom kemikalija. Međutim, u tom su slučaju troškovi obrade veći, a mulj, osim vlakana celuloze, sadrži i kemikalije. Na taj se način mijenja namjena mulja te povećava cijena njegove obrade.

Flotacija je postupak koji je također često u uporabi za obradu PPMW. Rabi se zasebno najčešće za terciarnu obradu efluenta ili kao nastavak procesu koagulacije/flokulacije. Stimuliranim isplivavanjem moguće je iz otpadne vode ukloniti 80 - 98 % suspendiranih tvari kao i veliki broj različitih onečišćenja poput čestica boje i liofilnih ekstrakta. Glavni nedostatak stimulirane flotacije je velika potrošnja energije, a time i cijene koštanja obrade otpadne vode.

Koagulacija/flokulacija je preferirani postupak u industriji proizvodnje celuloze i papira. Ovim se postupkom može ukloniti mutnoća i obojenost vode, smanjiti KPK, TOC te do određene granice AOX. Pri optimalno kontroliranim uvjetima obrade moguće je ukloniti 80 - 90 % suspendiranih tvari, 40 - 70 % organskih tvari te 80 - 90 % bakterija. Primjenjuje se kao predtretman otpadnih voda prije biološke obrade, ali i kao završna obrada za uklanjanje rezidualnih organskih tvari koje nisu podložne biorazgradnji. Nedostatak postupka je stvaranje mulja te visoka cijena koštanja njegove obrade, posebice ako se radi o velikim količinama otpadne vode koju treba obraditi.

Biološka obrada sama ili u kombinaciji s fizikalnim i/ili fizikalno kemijskim procesima tradicionalno se rabi za obradu PPMW i to zbog svoje isplativosti, veće učinkovitosti te zbog nastajanja netoksičnih ili manje toksičnih produkata razgradnje.

U praksi se rabe različiti aerobni postupci obrade PPMW pomoću kojih je iz efluenta moguće ukloniti više od 95 % BPK₅, 60 - 70 % KPK te oko 50 % AOX. Premda se aerobnom obradom značajno smanjuju vrijednosti organskih pokazatelja, proces zahtijeva znatan utrošak energije. Ovim se procesom ne mogu ukloniti teško razgradivi organski spojevi kao i boja otpadne vode. U tu svrhu razvijene posebne monokulture gljiva, bakterija i algi koje imaju visok enzimatski potencijal za razgradnju organskih sastojaka složenih kemijskih struktura pa tako i boje. Uporabom ovih mikroorganizama moguće je iz efluenta ukloniti 60 - 95 % boje, 40 - 90 % KPK te 50 - 80 % BPK₅. Međutim, neki od ovih organizama za svoj rast zahtijevaju dodatak dušika ili ugljika, te visok stupanj razrjeđenja otpadne vode kako bi se postigla optimalna mikrobna aktivnost.

U posljednje se vrijeme sve češće rabe anaerobni postupci obrade PPMW. Prednosti anaerobnih postupaka se očituju u značajnom smanjenju vrijednosti organskih pokazatelja (KPK > 70 %, BPK₅ > 80 %), manjem stvaranju mulja te smanjenju troškova obrade zbog mogućnosti energetskog iskorištavanja metana nastalog kao nusprodukta obrade. S druge strane, anaerobna obrada je spor proces koji zahtijeva dugu prilagodbu mikroorganizama. Isto tako, i ovim se postupkom ne uklanja boja. Štoviše, boja obrađene vode u odnosu na neobrađenu je znatno intenzivnija zbog moguće ponovne polimerizacije obojenih organskih spojeva.

Adsorpcija je postupak koji se rabi za uklanjanje različitih organskih onečišćujućih tvari, posebice postojećih, toksičnih i biološki nerazgradivih, kao i za uklanjanje metalnih iona te tvari nepoželjnog mirisa i boje. Ovim je postupkom iz PPMW moguće ukloniti od 94 - 98 % boje, 88 - 94 % KPK te oko 99 % teških metala. Prednosti postupka su u jednostavnosti te fleksibilnosti izvedbe i provedbe procesa, visokom stupnju obrade te neosjetljivosti na toksične spojeve. Međutim, visoka cijena komercijalnih adsorbensa kao što je aktivni ugljen je svakako ograničavajući faktor za njenu širu uporabu u obradi PPMW.

Premda se elektrokemijskom obradom PPMW postiže visok stupanj uklanjanja organskih pokazatelja i boje, u literaturi nije moguće naći podatke o njenoj praktičnoj primjeni za obradu otpadnih voda. Ovim se postupkom ovisno o uvjetima provedbe procesa, može ukloniti 64 - 92 % KPK, 72 - 99 % TOC, 92 - 99 % boje te ~ 91 % TSS. Međutim, nedostatak postupka je visok utrošak energije po volumenu obrađene vode, potreba za dodavanjem velike količine elektrolita te onečišćenje površine katode.

Membranski procesi rabe se u industriji celuloze i papira za uklanjanje organskih i anorganskih tvari prisutnih u PPMW. U većini slučajeva mogu ukloniti 80 -

90 % KPK, 70 - 80 % boje, te 90 - 100 % suspendiranih tvari. Prednosti membranske separacije su kontinuirana provedba, lako se kombinira s drugim separacijskim procesima, postupak se izvodi pri blagim uvjetima, membranska svojstva su varijabilna i mogu se podešavati, nema potrebe za aditivima te se lako ugrađuju u postojeće uređaje za obradu PPMW. Nedostatak ovih postupaka je visok utrošak energije, prljanje membrane, što zahtijeva njenu čestu zamjenu te visok stupanj predobrade otpadne vode prije uporabe membranskih procesa.

Najčešće proučavani napredni oksidacijski procesi koji se rabe za obradu PPMW su ozonizacija, kombinacija ozona i UV zračenja, kombinacija peroksida i UV zračenja, kao i kombinacija UV zračenja i fotokatalizatora te Fenoton i Fentonu slični postupci. Premda se radi o postupcima koji omogućavaju razgradnju postojećih organskih onečišćenja prevodeći ih u biorazgradive spojeve ili mineralizirajući ih do CO₂ i H₂O, visoki troškovi održavanja ograničavaju širu praktičnu primjenu ovih izuzetno djelotvornih tehnologija.

S obzirom na kompleksnost sastava te prisutnost inhibitornih i toksičnih spojeva u PPMW, niti s jednim od prethodno navedenih postupaka se ne mogu postići izlazne vrijednosti efluenta koje bi zadovoljile kemijske i toksikološke kriterije za ispušt u okoliš. Stoga je potrebno primijeniti kombinaciju različitih fizikalno-kemijskih i bioloških metoda obrade kako bi se postigao najviši stupanj detoksifikacije te udovoljilo zakonskim propisima.

SIMBOLI I SKRAĆENICE

AOPs - napredni oksidacijski procesi (engl. *Advanced Oxidation Processes*)
 AOX - adsorbilni organski halogeni (engl. *Absorbable Organic Halides*)
 ASL - lignin topiv u kiselini (engl. *Acid Soluble Lignin*),
 BPK₅ - biokemijska potrošnja kisika (engl. *Biochemical Oxygen Demand*)
 CPAM - kationski poliakrilamid (engl. *Cationic polyacrylamide*)
 DAF - flotacija otopljenim zrakom (engl. *Dissolved Air Flotation*)
 DOC - otopljeni organski ugljik (engl. *Dissolved Organic Carbon*)

EDTA - etilendiamintetraoctena kiselina (engl. *Ethylenediaminetetraacetic acid*)
 EPS - ekstracelularna polimerna supstanca (engl. *Extracellular Polymeric Substances*)
 F/M - opterećenje mase mulja (engl. *Food to Microorganism*)
 HRT - hidrauličko vrijeme zadržavanja (engl. *Hydraulic retention time*)
 KPK - kemijska potrošnja kisika (engl. *Chemical oxygen demand*)
 MLSS - koncentracija aktivnog mulja (eng. *Mixed Liquor Suspended Solids*)
 OLR - brzina unosa organskih tvari, (engl. *Organic Loading Rate*)
 PA - poliamid (engl. *Polyamide*)
 PAC - polialuminij klorid, Al_n(OH)_x(Cl)_y (engl. *Poly Aluminium Chloride*)
 PACS - polialumij klorid sulfat, Al_n(OH)_x(Cl)_y(SO₄)_z (engl. *Polyaluminum Chloride Sulphate*)
 PAM - poliakrilamid (engl. *Polyacrylamide*)
 PANS - polialuminij nitrat sulfat, Al_n(OH)_x(NO₃)_y(SO₄)_z (engl. *Polyaluminum Nitrate Sulphate*)
 PPMW - otpadna voda industrije celuloze i papira (engl. *Pulp and Paper Mill Wastewater*)
 PVA - polivinilamid (engl. *Polyvinyl amide*)
 SMP - topljivi mikrobn produkt (engl. *Soluble Microbial Product*)
 SRT - vrijeme zadržavanja mulja (engl. *Sludge Retention Time*)
 SS - suspendirana tvar (engl. *Suspended Solid*)
 SVI - volumni indeks mulja (engl. *Sludge Volume Indeks*)
 TC - ukupni ugljik (engl. *Total Carbon*)
 TDS - ukupna otopljena tvar (engl. *Total Dissolved Solid*)
 TOC - ukupni organski ugljik (engl. *Total Organic Carbon*)
 TS - ukupna suha tvar (engl. *Total Solids*)
 TSS - ukupna suspendirana tvar (engl. *Total Suspended Solid*)
 VOC - Hlapljivi organski spojevi (engl. *Volatile Organic Carbon*)
 VRF - faktor redukcije volumena (engl. *Volume Reduction Factor*)
 VSS - hlapive suspendirane tvari (engl. *Volatile Suspended Solids*) ■

LITERATURA

- Abedinzadeh N.; Shariat M.; Monavari S.M.; Pendashteh A. (2018.): Evaluation of color and COD removal by Fenton from biologically (SBR) pre-treated pulp and paper wastewater. *Process Safety and Environmental Protection*, 116, 82–91.
- Achoka J.D. (2002.): The efficiency of oxidation ponds at the kraft pulp and paper mill at Webuye in Kenya. *Water Research*, 36, 1203–1212.
- Ackerman Ch.; Götttsching L.; Pakarinen H. (2000.). *Papermaking potential of recycled fiber*, In: *Recycled Fiber and Deinking*. Eds. Götttsching L.; Pakarinen H., Papermaking Science and Technology. Finland. Chapter 10, pp. 358–438.
- Alila S.; Besbes I.; Vilar M.R.; Mutjé P.; Boufi S. (2013.): Non-woody plants as raw materials for production of microfibrillated cellulose (MFC): A comparative study. *Industrial Crops and Products*, 41, 250–259.
- Altin A.; Altin S.; Yildirim O. (2017.): Treatment of kraft pulp and paper mill wastewater by electro-Fenton/ electrocoagulation process. *Journal of Environmental Protection and Ecology* 18, 652–661.
- Apler A.; Ian Snowball I.; Frogner-Kockum P.; Josefsson S. (2019.): Distribution and dispersal of metals in contaminated fibrous sediments of industrial origin. *Chemosphere*, 215, 470–481.
- Aprianti T.; Siti Miskah S.; Selpiana a.; Ria Komala R.; Hatina S. (2018.): Heavy metal ions adsorption from pulp and paper industry wastewater using zeolite/ activated carbon-ceramic composite adsorbent. *International Conference on Science and Applied Science (ICSAS)*, 1–7
- Arora N.; Patel A.; Sartaj K.; Pruthi A.P.; Pruthi V. (2016.): Bioremediation of domestic and industrial wastewaters integrated with enhanced biodiesel production using novel oleaginous microalgae. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 1–11.
- Ashrafi O.; Yerushalmi L.; Haghghat F. (2015.): Wastewater treatment in the pulp-and-paper industry: A review of treatment processes and the associated greenhouse gas emission. *Journal of Environmental Management*, 158, 146–157.
- Avşar E.; Demirer G. (2008.): Cleaner production opportunity assessment study in SEKA Balikesir pulp and paper mill. *11th Annual International Sustainable Development Research Conference*, Helsinki, Finland.
- Azimvand J.; Mirshokraie S.A. (2016.): Assessment of physico-chemical characteristics and treatment method of paper industry effluents: A review. *International Research Journal of Applied and Basic Sciences*, 10, 32–43.
- Badar S.; Farooki I. H. (2012.): Pulp and paper industry-Manufacturing process, wastewater generation and treatment. In: Malik A., Grohmann E. (eds.) *Environmental protection strategies for sustainable development*. *Strategies for sustainability*, Springer, Dordrecht.
- Bajpai P. (2010.): Cleaner production measures in pulp and paper processing. In *Environmentally Friendly Production of Pulp and Paper*, J. Wiley, N.Y., pp 110–254.
- BAT (Best Available Techniques): Reference Document for the Production of Pulp, Paper and Bord, 2015.
- Ben Y.; Dorris G.M.; Page N. (2004.): Characterization of dissolved air flotation rejects, *Pulp and Paper Canada*, 105, 28–33.
- Bennani Y.; Košutić K.; Dražević E.; Rožić M. (2011.): Wastewater from wood and pulp industry treated by combination of coagulation, adsorption on modified clinoptilolite tuff and membrane processes, *Environmental Technology*, 1–8.
- Bhagawati.P.B.; Shivayogimath.C.B.; Ramesh Babu B. (2018.): Studies on electrochemical treatment of pulp and paper mill waste water. *Proceeding of First International Conference on Energy and Environment: Global Challenges*, Calcut, India, pp. 1–10.
- Bolto B.; Xie Z. (2019.): The use of polymers in the flotation treatment of wastewater. Review. *Processes*, 7, 1–12.
- Buzzini A.P.; Gianotti E.P.; Pires E.C. (2005.): UASB performance for bleached and unbleached kraft pulp synthetic wastewater treatment. *Chemosphere*, 59, 55–61.
- Buzzini A.P.; Pires E.C. (2007.): Evaluation of a upflow anaerobic sludge blanket reactor with partial recirculation of effluent used to treat wastewaters from pulp and paper plants. *Bioresource Technology*, 98, 1838–1848.
- Cabrera M.N. (2017.): Pulp mill wastewater: Characteristics and treatment. In: Farooq R.; Ahmad Z. (eds.) *Biological Wastewater Treatment and Resource Recovery*, pp.119–139.
- Chaparro T.R.; Pires E.C. (2011.): Anaerobic treatment of cellulose bleach plant wastewater: Chlorinated organics and geotoxicity removal. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28, 625–638.
- Chauhan A.; Ghosh U.K. (2018.): An approach for phycoremediation of different wastewaters and biodiesel production using microalgae. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 1–10.
- CEPI-Confederation of European Paper Industries. Key Statistic-2017, www.cepi.org/statistics/keystatistics2017
- Chandra R. (2001.): Microbial decolourisation of pulp and paper mill effluent in presence of nitrogen and phosphorus by activated sludge process. *Journal of Environmental Biology*, 22, 23–27.
- Chandra R.; Raj A.; Yadav S.; Patel D.K. (2009.): Reduction of pollutants in pulp paper mill effluent treated by PCP-degrading bacterial strains. *Environmental Monitoring and Assessment*, 155, 1–11.
- Chandra R.; AbhishekA.; Sankhwar M. (2011.): Bacterial decolorization and detoxification of black liquor from rayon grade pulp manufacturing paper industry and

- detection of their metabolic products. *Bioresource Technology*, 102, 6429-6436.
- Chandra R.; Sankhwar M. (2011.): Influence of lignin, pentachlorophenol and heavy metal on antibiotic resistance of pathogenic bacteria isolated from pulp paper mill effluent contaminated river water. *Journal of Environmental Biology*, 32, 1-7.
- Chelliapan S.; Mahat S.B.; Din M.F.; Yuzir A.; Othman N. (2012.): Anaerobic digestion of paper mill wastewater. *Iranica Journal of Energy and Environment (Special Issue on Environmental Technology)*, 3, 85-90.
- Chen C.; Mao S.; Wang J.; Bao J.; Xu H.; Su W.; Dai H. (2015.): Application of ultrafiltration in paper mill: Process water reuse and membrane fouling analysis. *BioResources*, 10, 2376-2391.
- Costa S.; Dedola D.G.; Pellizzari S.; Blo R.; Rugiero I.; Pedrini P.; Tamburini E. (2017.): Lignin biodegradation in pulp-and-paper mill wastewater by selected white rot fungi. *Water*, 9, 1-10.
- Craciun G.; Gheorghe Dutuc G.; Botar A.; Putel A.C.; Gavrilescu D. (2010.): Environmentally friendly techniques for chemical pulp bleaching. *Environmental Engineering and Management Journal*, 9, 73-80.
- De Gonzalo; Colpa D.I.; Habib M.H.M.; Marco W. Fraaije M.W. (2016.): Bacterial enzymes involved in lignin degradation. *Journal of Biotechnology*, 236, 110-119.
- De Oliveira D.V.M.; Rabelo M.D.; Nariyoshi Y.N. (2014.): Evaluation of a MBBR (moving bed biofilm reactor) pilot plant for treatment of pulp and paper mill wastewater. *International Journal of Environmental Monitoring and Analysis*, 2, 220-225.
- De Pinho M.N.; Minhalma M.; Rosa M.J.; Taborda F. (2000.): Integration of flotation/ultrafiltration for treatment of bleached pulp effluent, *Pulp and Paper Canada*, 104, 50-54.
- Deshmukh N.S.; Lapsiya K.L.; Savant D.V.; Chiplonkar S.A.; Yeole T.Y.; Dhakephalkar P.K.; Rande D.R. (2009.): Upflow anaerobic filter for the degradation of adsorbable organic halides (AOX) from bleach composite wastewater of pulp and paper industry. *Chemosphere*, 75, 1179-1185.
- Devaki R.; Tech M.; Lima R. M. (2017.): Industrial effluent treatment by adsorption. *European Journal of Pharmaceutical Research*, 4, 293-298
- Devendra Singh D. (2017.): Treatment of pulp and paper industry wastewater. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 8, 48-52.
- Dey S.; Choudhury M.D.; Das S. (2013.): A Review on Toxicity of Paper Mill Effluent on Fish. *Bulletin of Environment, Pharmacology and Life Sciences*, 2, 17-23.
- Dey S.; Choudhury M.D.; Das S. (2018.): Assessment of pulp and paper mill effluent quality and its toxicity to fingerlings of *Cyprinus carpio*. *Fisheries and Aquatic Life*, 26, 243 - 256.
- Diaz R.J.; Rosenberg R. (2008.): Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems. *Science*, 321, 926-929.
- Dubé M.; McLean R.; MacLachy D.; Savage P. (2000.): Reverse osmosis treatment: Effects on effluent quality. *Pulp and Paper Canada – Ontario*, 101, 42-45.
- DZS RH (Državni zavod za statistiku RH, Kratkoročni pokazatelji industrije u 2017., Zagreb 2018.
- Ebrahimi M.; Busse N.; Kerker S.; Schmitz O.; Hilpert M.; Czermak P. (2016.): Treatment of the bleaching effluent from sulfite pulp production by ceramic membrane filtration. *Membranes*, 6,7, 1-15.
- EC – European Commission, 2015. *BREF "Pulp and Paper"*
- Ekka A.; Verma M.; Verma A. (2015.): Bacterial degradation of pulp paper mill wastewater isolated from contaminated site: A review. *Research Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*, 7, 175-181.
- Elsargany T.; Ahsan A.; Aziz M.A. (2015.): Optimizing the performance of a paper mill effluent treatment. *Sains Malaysiana*, 44, 101-106.
- Erkan H.S.; Engin G.O. (2017.): The investigation of paper mill industry wastewater treatment and activated sludge properties in a submerged membrane bioreactor. *Water Science and Technology*, 76, 1715-1725.
- Falth F., (2000.): Ultrafiltration of E1 stage effluent for partial closure of the bleach plant. *Proceedings of the 86th PAPTAC Annual Meeting, Pulp and Paper Technical Association of Canada*, Montreal, Canada, B85.
- FAO. Forest products yearbook, 2009-2013 [Internet]. Rome (Italy); 2015. Available from: <http://www.fao.org/forestry/statistics/80570/en>
- Freire R.S.; Kunz A.; Duran N. (2000.): Some chemical and toxicological aspects about paper mill effluent treatment with ozone. *Environmental Technology*, 21, 717-721.
- Garg S.K.; Tripathi M.; Kumar S.; Singh S.K.; Singh S.K. (2012.): Microbial dechlorination of chloroorganics and simultaneous decolorization of pulp-paper mill effluent by *Pseudomonas putida* MTCC 10510 augmentation. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184, 5533-5544.
- Gavrilescu D.; Tofănică B.M.; Puițel A.C.; Petrea P. (2009.): Sustainable use of vegetal fibers in composite materials. Sources of vegetal fibers, *Environmental Engineering and Management Journal*, 8, 429-438
- Giri J.; Srivastava A.; Pachauri S.P.; Srivastava P.C. (2014.): Effluents from paper and pulp industries and their impact on soil properties and chemical composition of plants in Uttarakhand, India. *Journal of Environment and Waste Management*, 1, 26-30.
- Gönder Z.B.; Arayıcı S.; Barlas H. (2011.): Advanced treatment of pulp and paper mill wastewater by nanofiltration process: Effects of operating conditions on membrane fouling. *Separation and Purification Technology*, 76, 292-302.

- Grimvall A.; Boren H.; Jonsson S.; Karlsson S.; Savenhed R. (1991.): Organohalogenes of natural and industrial origin in large recipients of bleach-plant effluents. *Water Science and Technology*, 24, 373–383.
- Gurumoorthy P. (2019.): Biofuel production from marine microalgae *Nannochloropsis Salina* using paper mill effluent. *International Journal of Mechanical Engineering and Technology (IJMET)*, 10, 1471–1477.
- Gupta V.K.; Suhas T. (2009.): Application of Low-Cost Adsorbents for Dye Removal—A Review. *Journal of Environmental Management*, 90, 2313–2342.
- Gupta A.; Singh A.; Pathak J.K.; Tripathi A. (2016.): Toxicity and ferti-irrigation assessment of paper mill effluent on agronomic characteristics of black gram. *Asian Journal of Advanced Basic Sciences*, 4, 1–7.
- Hazarika S.; Taulukdari N.C.; Borah K.; Barman N.; Medhi B.K.; Trhakuria D.; Barooah A.K. (2007.): Long-term effect of pulp and paper mill effluent on chemical and biological properties of a heavy textured acidic soil in Assam. *Journal of the Indian Society of Soil Science*, 55, 45–51.
- Hemalatha D.; Sanchitha S.; Keerthinarayana S. (2014.): Anaerobic treatment of pulp and paper mill wastewater using hybrid upflow anaerobic sludge blanket reactor (HUASBR). *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 3, 11576–11584.
- Herath N.K.; Ohtani Y.; Ichiura H. (2011.): Colour and phenolic compounds reduction of Kraft pulp mill effluent by ozonation with some pretreatments. *American Journal of Scientific and Industrial Research*, 2, 798–806
- Hooda R.; Bhardwaj N.K.; Singh P. (2015.): Screening and identification of ligninolytic bacteria for the treatment of pulp and paper mill effluent. *Water Air and Soil Pollution*, 226, 303–307.
- Hossain K.; Ismail N. (2015.): Bioremediation and detoxification of pulp and paper mill effluent: A Review. *Research Journal of Environmental Toxicology*, 9, 113–134.
- Hubbe M.A.; Metts J.R.; Hermosilla D.; Blanco A.; Yerushalmi L.; Haghghat F.; Lindholm-Lehto P.; Khodaparast Z.; Kamali M.; Elliott A. (2016.): Wastewater treatment and reclamation: A review of pulp and paper industry practices and opportunities. *BioResources*, 11, 7953–8091.
- Hwang J.H.; Church J.; Lee S.J.; Park J.; Lee W.H. (2016.): Use of microalgae for advanced wastewater treatment and sustainable bioenergy generation. *Environmental Engineering Science*, 33, 882–897.
- Ince B.K.; Cetecioglu Z.; Ince O. (2011.): Pollution prevention in the pulp and paper industries. In *Environmental Management in Practice*, Ed. Broniewicz E., pp. 223–246.
- IPPC- Integrated Pollution Prevention and Control. Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry December 2001. p. 31, 123.
- Irfan M.; Butt T.; Imtiaz N.; Abbas N.; Khan R.A.; Shafique A. (2017.): The removal of COD, TSS and colour of black liquor by coagulation–flocculation process at optimized pH, settling and dosing rate. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 2307–2318.
- James T.I.; Walker J.R.L. (1993.): Biodegradability of wastewaters from medium-density fiber board mill. *New Zealand Journal of Forestry Science* 23, 110–119.
- Janusz G.; Pawlik A.; Sulej J.; Swiderska-Burek U.; Jarosz-Wilkolazka A.; Paszczynski A. (2017.): Lignin degradation: microorganisms, enzymes involved, genomes analysis and evolution. *FEMS Microbiology Reviews*, 41, 941–962–
- Jerusik R. (2010.): Fungi and paper manufacture. *Fungal Biology Reviews*, 24, 68–72.
- Kaizar H.; Norli I. (2015.): Bioremediation and Detoxification of Pulp and Paper Mill Effluent: A Review. *Research Journal of Environmental Toxicology*, 9, 113–134.
- Kakkar S.; Malik A.; Gupta S. (2018.): Treatment of pulp and paper mill effluent using low cost adsorbents: An overview. *Journal of Applied and Natural Science*, 10, 695 – 704.
- Kamali M.; Khodaparast Z. (2015.): Review on recent developments on pulp and paper mill wastewater treatment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 114, 326–342.
- Kang J.; Wang M.; Xiao Z. (2009.): Modelling and control of pH in pulp and paper wastewater treatment process. *Journal of Water Resource and Protection*, 2, 122–127.
- Karthiga M.; Anasari M.S.; Sarawathi R. (2018.): Comparative study of bacterial degradation efficiency in pulp and paper mill effluent. *International Journal for Scientific Research & Development*, 5, 1605–1607.
- Kesalkar V.P.; Khedikar I.P.; Sudame A.M. (2012.): Physico-chemical characteristics of wastewater from paper industry. *International Journal of Engineering Research and Applications (IJERA)*, 2, Issue 4, 137–143.
- Khan N.A.; Basheer F.; Singh D.; Farooqi I.H. (2011.): Treatment of pulp and paper mill wastewater by column type sequencing batch reactor. *Journal of Industrial Research and Technology*, 1, 12–16.
- Khan N.H.; Nafees M.; Bashir A.; Ahmad F. (2016.): Study of pollution in paper mill effluents and its recycling by sundry plants at Hayatabad industrial estate, Peshawar. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 35, 1–9.
- Kishimoto N.; Nakagawa T.; Okada H. (2010.): Treatment of paper and pulp mill wastewater by ozonation combined with electrolysis. *Journal of Water and Environment Technology*, 8, 99–109.

- Kisla T.C.; McKelvey R.D. (1978.): Colour removal from softwood kraft pulp bleach plant effluent by polyamines. *Environmental Science and Technology*, 12, 207–211.
- Kostamo A., Holmbom B., Kukkonen J.V.K. (2004.): Fate of wood extractives in wastewater treatment plants at kraft pulp mills and mechanical pulp mills. *Water Research*, 38, 972–982.
- Kreetachat T.; Chaisan O.; Vaithanomsat P. (2016.): Decolorization of pulp and paper mill effluents using wood rotting fungus *Fibrodontia* sp. RCK783S. *International International Journal of Environmental Science and Development*, 7, 321–324.
- Kumar P.; Teng T.T.; Chand S.; Wasewa K.L. (2011.): Treatment of paper and pulp mill effluent by coagulation. *International Journal of Chemical and Molecular Engineering*, 5, 715–720.
- Kumar S.; Saha T.; Sharma S. (2015.): Treatment of pulp and paper mill effluents using novel biodegradable polymeric flocculants based on anionic polysaccharides: A new way to treat the waste water. *International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)*, 2, 1415–1428.
- Kumar V.; Chopra A.K.; Kumar S.; Singh J.; Thakur R.K. (2015.): Effects of pulp and paper mill effluent disposal on soil characteristics in the vicinity of Uttaranchal Pulp and Paper Mill, Haridwar (Uttarakhand), India. *International Journal of Agricultural Science Research*, 4, 117–125.
- Kumar V.; Dhall P.; Naithani S.; Kumar A.; Kumar R. (2014.): Biological approach for the treatment of pulp and paper industry effluent in sequence batch reactor. *Journal of Bioremediation and Biodegradation*, 5, 1–10.
- Kumar R, Subramanian K (2014.): Treatment of paper and pulp mill effluent using sequential batch reactor. *International Conference on Biological, Civil and Environmental Engineering (BCEE-2014)*, Dubai, UAE.
- Kumara Swamy N.; Singh P.; Sarethy I. P. (2011.): Aerobic and anaerobic treatment of paper mill waste water. *Research in Environment and Life Sciences*, 4, 141–148.
- Kumar P.; Kumar S.; Bhardwaj N.K.; Choudhary A.K. (2011.): Advanced oxidation of pulp and paper industry effluent. *International Conference on Environmental and Agriculture Engineering*, 15, 170–175.
- Kwan L.S.; Kasim N.F.A. (2011.): Effect of organic loading rates on pulp and paper wastewater treatment using an anaerobic upflow fixed-film reactor. *International Conference on Biology, Environment and Chemistry IPCBEE*, IACSIT Press, Singapore.
- Latha A.; Arivukarasi M.C.; Keerthana C.M.; Subashri R.; Priya V.V. (2018.): Paper and pulp industry manufacturing and treatment processes -A Review. *International Journal of Engineering Research and Technology (IJERT)*, 6, 1–5.
- Laws A. (2018.): The pulp and paper industry, in *Aquatic Pollution: An Introductory Text*, Willey, Chichester, 2018, p.280.
- Leduc C.; Martel J.; Daneault C. (2010.): Efficiency and effluent characteristics from Mg(OH)₂-based peroxide bleaching of high-yield pulps and deinked pulp. *Cellulose Chemistry and Technology*, 44, 271–276.
- Lerner M.; Stahl N.; Galil N. (2007.) Aerobic vs. anaerobic-aerobic biotreatment: paper mill wastewater. *Environmental Engineering Science*, 24, 277–285.
- Lindholm-Lehto P.; Knuutinen J.; Ahkola H.; Herve S. (2015.): Refractory organic pollutants and toxicity in pulp and paper mill wastewaters. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 6473–6499.
- Madan S.; Sachan P.; Singh U. (2018.): A review on bioremediation of pulp and paper mill effluent – An alternative to conventional remedial technologies. *Journal of Applied and Natural Science*, 10, 367 – 374.
- Maduna K.; Zrnčević S. (2017.): Katalitička obrada fenolnih otpadnih voda. *Hrvatske vode*, 29, 149–158.
- Maduna K., Kumar N., Aho A., Wärna J., Zrnčević S. (2018.): Kinetics of catalytic wet peroxide oxidation of phenolic in olive oil mill wastewaters over copper catalysts. *ACS Omega*, 3, 7247–7260
- Mahiou, A.; Damann R.; Pera J.; Luonsi A.; Kolari M.; Siivinen J.; Santos Oliviera J.F.; Lapa N.; Pourcellly G.; Aslan F., Industrial liquid effluents in the pulp and paper industry. In book: *Industrial Liquid Effluents – A Guide Book on the Treatment of Effluents from the Mining/Metallurgy, Paper, Plating and Textile Industries*, Eds: Cox M.; Nègrè P.; Yurramendi L., INASMET-Tecnalia and European Commission, 2006., pp 33–73.
- Mahmood T.; Elliott A. (2006.): Activated sludge process modification for sludge yield reduction using pulp and paper wastewater. *Journal of Environmental Engineering*, 132, 1019–1027.
- Mahmood T.; Paice M.G. (2011.): Aerated stabilization basin design and operating practices in the Canadian pulp and paper industry. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 5, 383–395.
- Malaviya P.; Rathore V. S. (2007.): Bioremediation of pulp and paper mill effluent by a novel fungal consortium isolated from polluted soil. *Bioresources and Technology*, 98, 3647–3651.
- Manago B.L.; Magno de Sousa Vidal C.; Beber de Souza J. (2018.): Dissolved air flotation for recovering fibers from clear water of a paper machine. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 10, 354–361.
- Matafonova G.; Shirapova G.; Zimmer C.; Giffhorn F.; Batoeva V.; Kohring G.W. (2006.): Degradation of 2,4-dichlorophenol by *Bacillus* sp. isolated from an aeration pond in the Baikalsk pulp and paper mill (Russia). *International Biodeterioration and Biodegradation*, 58, 209–212.

- Medhi U.J.; Talukdar A.K.; Deka S. (2011.): Impact of paper mill effluent on growth and development of certain agricultural crops. *Journal of Environmental Biology*, 32, 185-188.
- Miranda R.; Negro C.; Blanco A. (2009.): Internal treatment of process water in paper production by dissolved air flotation with new developed chemical. Part I. Laboratory tests. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48, 2199-2205.
- Miranda R.; Nicu R.; Latour I.; Lupei M.; Bobu E.; Blanco A. (2013.): Efficiency of chitosans for the treatment of papermaking process water by dissolved air flotation. *Chemical Engineering Journal*, 231, 304-313.
- Mishra A.; Tripathi C.P.M.; Dwivedi A.K.; Dubey V.K. (2011.): Acute toxicity and behavioural response of freshwater fish, *Mystus vittatus* exposed to pulp mill effluent. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 3, 167-172.
- Modolo R.; Ferreira V.M.; Machado M. L.; Rodrigues M.; Coelho I. (2011.): Construction materials as a waste management solution for cellulose sludge. *Waste Management*, 31, 370-377.
- Munteanu A.; Cute E.; Negulescu C. (1969.): Treatment of wastewaters from Kraft-cellulose factories. In *Advances in Water Pollution Research (Proceedings of the Fourth International Conference held in Prague)* Ed. Jenkins S.H., Pergamon Press, Oxford, pp. 427-446.
- Murugesan, K. (2003.). Bioremediation of paper and pulp mill effluents. *Indian Journal of Experimental Biology*, 441, 1239-1248.
- Nagasathya A.; Thajuddin N. (2008.): Decolorization of paper mill effluent using hypersaline cyanobacterium. *Research Journal of Environmental Sciences*, 2, 408-414.
- Neves L.; Beber de Suza J.; Magno de Suza Vidal C.; Geronazzo Martins K. Mango B.L. (2017.): Pulp and paper mill effluent post-treatment using microfiltration and ultrafiltration membranes. *Cellulose Chemistry and Technology*, 51, 579-588.
- Nilsson L.; Persson P.O.; Rydén L.; Darozhka S.; Zaliauskiene A. (2007.): Pulp and paper industry. In *Cleaner Production. Technologies and Tools for Resource Efficient Production*. Ed. MacQuen D., The Baltic University Press, Uppsala, pp. 211-218.
- Orešćanin V. (2014.): Procjedne vode odlagališta otpadno-kemijski sastav, toksični učinci i metode pročišćavanja. *Hrvatske vode*, 22, 1-12.
- Pandey A.; Panwar S.; Mishra S.; Siddiqui N.A. (2012.): Comparison of fish toxicity and microtox toxicity of luminescent bacteria due to bleach plant effluent released from agro and wood-based pulp and paper mills. *Journal of Environmental and Analytical Toxicology*, 2, 1-4.
- Pathan T.S.; Sonawane D.L.; Khillare Y.K. (2009.): Toxicity and behavioural changes in freshwater fish *Rasbora daniconius* exposed to paper mill effluent. *Botany Research International*, 2, 263-266.
- Pearson R.H. (2010.): Marine pollution effects of pulp and paper industry waste. *Helgoländer Meeresunters*, 33, 340-365.
- Pellegrin V.V.; Juretschko S.; Wagner M.; Cottenneau G. (1999.): Morphological and biochemical properties of a *Sphaerotilus sp.* isolated from paper mill slimes. *Applied Environment Microbiology*, 65, 156-162.
- Perng Y.S.; Wang E.I.-C.; Yu S.-T.; Chang A.-Y.; Shih C.-Y. (2007.): Pilot treatment of OCC-based paper mill wastewater using pulsed electrocoagulation. *Water Quality Research Journal of Canada*, 42, 63-71.
- Plazonić I.; Barbarić-Mikočević Ž.; Antonović A. (2016.): Chemical composition of straw as an alternative material to wood raw material in fiber isolation. *Drvna Industrija*, 67, 119-125.
- Pokhrel D.; Viraraghavan T. (2004.): Treatment of pulp and paper mill wastewater--a review. *Science of the Total Environment*, 15, 37-58.
- Pongnam T.; Plermkamon V. (2018.): Improvement of pulp and paper mill industries effluent quality using bagasse fly ash. *Engineering Journal*, 22, 1-10.
- Pontual L.; Mainier F.B.; Lima G.B.A. (2015.): The biogas potential of pulp and paper mill wastewater: An essay. *American Journal of Environmental Engineering*, 3, 53-57.
- Prasongsuka S.; Lotrakula P.; Imaib T.; Punnapayaka H. (2009.): Decolorization of pulp mill wastewater using thermotolerant white rot fungi. *Science Asia*, 35, 37-41.
- Priyanka M.; Kasthuri A.; Nesapriyan D.; Mathina S.; Selvarani G. (2016.): Anaerobic treatment of pulp and paper mill wastewater using upflow anaerobic sludge blanket reactor (UASBR). *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 5, 18031-18036.
- Quartaroli L.; Kuritza J.C.; Cavallini G.S.; Vidal C.M.D.; de Souza J.B. (2014.): Application of cationic and anionic polymers in dissolved air flotation as a means of post-treatment of pulp and paper industry wastewater. *Scientia Forestalis*, 42, 57-67.
- Raashid M.; Hussain Z. (2014.): Management of industrial effluent from paper and pulp industries using gravimetric circular clarifier technique. *Proceeding of 3rd International Conference on Environment, Chemistry and Biology*, 78, 11-14.
- Reyes F.; Chamorro S.; Yeber M.C.; Vidal G. (2009.): Characterization of E1 Kraft mill effluent by toxicity identification evaluation methodology. *Water Air Soil Pollution*, 199, 183-190.
- Rintala J.A.; Lepistö S.S. (1992.): Anaerobic treatment of thermomechanical pulping whitewater at 35-70°C. *Water Research*, 26, 1297-1305.
- Roa O.; Yeber M.C.; Venegas W. (2012.): Genotoxicity and toxicity evaluations of ECF cellulose bleaching effluents using the *Allium cepa* L. Test. *Brazilian Journal of Biology*, 72, 471-477.

- Rodriguez-Rosales M.D.J.; Betancourt-Frias A.E.; Valle-Cervantes S.; Bailon-Salas A.M.; Gonzales Quiroga M.; Ordaz-Diaz L.A. (2019.): Design and evaluation of electrocoagulation system for the treatment of effluent from recycled paper production. *BioResources*, 14, 2113-2132.
- Rosa R.; Moreira-Santos M.; Lopes L.; Silva L.; Rebola J.; Mendonça E.; Picado A.; Ribeiro R. (2010.): Comparison of a test battery for assessing the toxicity of a bleached-kraft pulp mill effluent before and after secondary treatment implementation. *Environmental Monitoring and Assessment*, 161, 439-451.
- Rovel J. M.; Trudel J. P.; Lavalley P.; Schroeter I. (1994.): Paper mill effluent treatment using biofiltration. *Water Science and Technology*, 29, 217-222.
- Saadia A.; Ashfaq A. (2010.): Environmental management in pulp and paper industry. *Journal of Industrial Pollution Control*, 26, 71-77.
- Sarma B.K. (2014.): Impact of paper industry on environment: A Case study of the Nagaon paper mill. *International Conference on Trends in Economics, Humanities and Management (ICTEHM'14)* Aug. 13-14, Pattaya (Thailand) pp. 72-76.
- Saunamäki R. (1997.): Activated sludge plants in Finland. *Water Science and Technology*, 35, 235-243.
- Selvam K.; Priya M. S.; Sivaraj C. (2011.): Bioremediation of pulp and paper mill effluent by newly isolated wood rot fungi from Western Ghats area of South India. *International Journal of Pharmaceutical and Biological Archive*, 2, 1765-1771.
- Senthilkumar K.; P Akilamudhan P. (2016.): Treatment of paper industry effluent using electrochemical method. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences*, 9, 265-267.
- Shankar R.; Singh L.; Mandal P.; Chand S. (2014.): Removal of COD, TOC, and color from pulp and paper industry wastewater through electrocoagulation. *Desalination and Water Treatment*, 52, 40-42.
- Sharma D. (2014.): Treatment of pulp and paper effluent by electrocoagulation. *International Journal of ChemTech Research*, 6, 860-870.
- Shivayogimath C.B.; Joshi C. (2015.): Removal of organic pollutants from paper and pulp effluent using mixed adsorbents. *International Journal of Advances in Science Engineering and Technology*, 3, 109-112.
- Shivayogimath C.B.; Bhandari N.B. (2014.): Adsorption studies of paper mill effluent on teakwood sawdust activated carbon. *International Journal of Applied Sciences and Engineering Research*, 3, 228-236.
- Sing P.; Srivastava N.; Singh P.; Geetha S.; Usharani N.; Jagadish R.S.; Upadhyay A. (2019.): Effect of toxic pollutants from pulp and paper mill on water and soil quality and its remediation. *International Journal of Lakes and Rivers*, 12, 1-20.
- Singh D. (2017.): Treatment of pulp and paper industry wastewater. *International Journal of Scientific and Engineering Research*, 8, 48-52.
- Singh P. (2007.): Sequential anaerobic and aerobic treatment of pulp and paper mill effluent in pilot scale bioreactor. *Journal of Environmental Biology*, 28, 77-82.
- Singh C.; Chowdhary P.; Singh J.S.; Chandra R. (2016.): Pulp and paper mill wastewater and coliform as health hazards: A review. *Microbiology Research International*, 4, 28-39.
- Slade A.H.; Ellis R.J.; vanden Heuvel M.; Stuthridge T.R. (2004.): Nutrient minimisation in the pulp and paper industry: An overview. *Water Science and Technology*, 50, 111-122.
- Srivastava N.; Singh P. (2015.): Degradation of toxic pollutants from pulp and paper mill effluent. *Discovery*, 40, 221-227.
- Statista - The Statistic Portal, Distribution of pulp production worldwide in 2016., by grade, www.statista.com/statistics/596069/pulp-production-distribution-worldwide-by-grade/
- Statista - The Statistic Portal, Paper Industry - Statistics and Facts., www.statista.com/topics/1701/paper-industry/
- Subashini L.M.; Kanmani. S. (2013.): Treatability studies on bleach effluent of pulp and paper industry by ultraviolet/hydrogen peroxide process with titanium dioxide as catalyst. *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology (IOSR-JESTFT)*, 3, 37-42.
- Sudarshan K.; Kotteeswaran P.; Murugan A. (2016.): Reduce the pollutants from primary clarifier inlet wastewater of pulp and paper industry. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences*, 9, 3227-3230.
- Sudarshan K.; Maruthaiya K.; Kotteeswaran P.; Muruga A. (2017.): Reuse the pulp and paper industry wastewater by using fashionable technology. *Applied Water Science*, 7, 3317-3322.
- Suhr M.; Klein G.; Kourti I.; Gonzalo M.R.; Santonja G.G.; Roudier S.; Sancho L.D. (2015.): Best available techniques (BAT). Reference document for the production of pulp, paper and board. *Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control)*.
- Sumathi S.; Hung Y.-T. (2004.): Treatment of pulp and paper mill waste. In *Handbook of Industrial and Hazardous Wastes Treatment*, Eds. Wang L.K.; Hung Y.-T.; Lo H.H., Yapijaki C., Marcel Dekker, Inc. Pp 469-513.
- Swamy N.K.; Singh P.; Sarethy I.P. (2011.): Aerobic and anaerobic treatment of paper industry wastewater. *Research in Environment and Life Science*, 4, 141-148.
- Tarlan E.; Dilek F.B.; Yetis U. (2002.): Effectiveness of algae in the treatment of a wood-based pulp and paper industry wastewater. *Bioresource Technology*, 84, 1-5.
- The World Bank Group, 1999. Pollution prevention and abatement handbook, 1998.: toward cleaner

- production. The International Bank for Reconstruction and Development (Washington D.C., United states).
- Thinzar N.K.; Htwe T.T. (2014.): Proposed wastewater treatment plant for paper mill. *International Journal of Scientific Engineering and Technology Research*, 3, 2463–2468.
- Thompson G.; Swain J.; Kay M.; Forster C.F. (2001.): The treatment of pulp and paper mill effluent. A review. *Bioresource Technology*, 77, 275–286.
- Tociu C.; Maria C.; Marcu E.; Ionescu P.; Radu M.V. (2017.): The effect of wastewater from paper mills on the primary stages in the municipal wastewater treatment plant. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 7, 2063–2066.
- Tripathi P. (2017.): Statistical approach to reduce pollution load from paper mill effluent by using coagulation and adsorption methods. *Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology (IOSR-JESTFT)*, 11, 24–27.
- Tripathi P.; Kumar V.; Joshi G.; Singh S.P.; Panwar S.; Naithani S.; Nautiya R.; (2013.): A Comparative study on physico-chemical properties of pulp and paper mill effluent. *International Journal of Engineering Research and Applications*, 3, 811–818.
- Tyagi S.; Kumar V.; Singh J.; Teotia P.; Bisht S.; Sharma S. (2014.): Bioremediation of pulp and paper mill effluent by dominant aboriginal microbes and their consortium. *International Journal of Environmental Research*, 8, 561–568.
- Wang Y.; Ho S.H.; Cheng C.L.; Guo W.O.; Nagarajan D.; Ren N.Q.; Lee D.J.; Chang J.S. (2016.): Perspectives on the feasibility of using microalgae for industrial wastewater treatment. Review. *Bioresource Technology*, 222, 485–497.
- Welander T.; Lofqvist A.; Selmer A. (1997.): Upgrading aerated lagoons at pulp and paper mills. *Water Science and Technology*, 35, 117– 122.
- Wong S.S.; Teng T.T.; Ahmada A.L.; Zuhairi A.; Najafpour G. (2006.): Treatment of pulp and paper mill wastewater by polyacrylamide (PAM) in polymer induced flocculation. *Journal of Hazardous Materials*, 135, 378–388.
- Wu J.; Xiao Y.Z.; Yu H.Q. (2005). Degradation of lignin in pulp mill wastewaters by white-rot fungi on bio-film. *Bioresource Technology*, 96, 1357–1363.
- Yusup S. (2018.): The performance of improved pulp and paper wastewater treatment plant. *Iranian Journal of Energy and Environment*, 9, 204–209.
- Xavier C.R.; Oñate E.; Mondaca M.A.; Campos J.L.; Vidal G. (2011.): Genotoxic effects of kraft pulp mill effluents treated by biological aerobic systems. *Interciencia*, 36, 412–417.
- Xie K.; Lin H.J.; Mahendran B.; Bagley D.M.; Leung K.T.; Liss S.N.; Liao B.Q. (2010.): Performance and fouling characteristics of a submerged anaerobic membrane bioreactor for kraft evaporator condensate treatment. *Environmental Technology*, 31, 511–521.
- Zazouli M.A.; Ahmadi M.; Charati J.Y. (2017.): Pretreatment of paper recycling plant wastewater by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 8, 2140–2146.
- Zhuang H.; Shan S.; Fang C.; Song Y.; Xue X. (2018.): Advanced treatment of paper mill wastewater using electro-Fenton process with novel catalytic particle electrode. *BioResources*, 13, 4175–4186.
- Zwain H.M.; Dahlan I. (2014.): Biological treatment of recycled paper mill wastewater using modified anaerobic inclining-baffled (MAIB) bioreactor. *Wastewater Engineering: Advanced Wastewater Treatment Systems*, Available online at <http://www.ijsrpub.com/books>

Wastewater from pulp and paper industry and its treatment

Abstract. The complexity of the composition and the proven toxicity of wastewater from pulp and paper industry poses a great danger to all components of the environment. The treatment of such water is very specific and complex, and it regularly requires a combination of different treatment procedures in order to render it harmless and comply with the legally prescribed criteria for its discharge into the environment.

The paper briefly describes the processes of pulp and paper production since these directly influence the quantity and quality of the generated wastewater.

The data on the wastewater composition are provided, its impact on the aquatic ecosystem is described and the impact of the toxic components on different test organisms is indicated.

Based on the insights gained from the research results published in world literature, the most frequently used physico-chemical and biological treatment procedures are described, including the data on the efficiency of individual processes with respect to achieving a reduction in indicators of wastewater load generated in pulp and paper production processes.

The paper also provides a summary of the new findings related to the treatment of wastewater from pulp and paper industry, which may serve as a basis for further research in the field.

Key words: wastewater, chemical composition, toxic impacts, treatment methods

Abwässer aus der Zellulose- und Papierherstellung und ihre Behandlung

Zusammenfassung. Die komplexe Zusammensetzung und die bewiesene Toxizität der in der Zellulose- und Papierherstellung entstandenen Abwässer stellen eine große Gefahr für die ganze Umwelt dar. Die Entsorgung dieser Abwässer ist spezifisch und komplex. Damit sie unschädlich gemacht und die gesetzlich vorgeschriebenen Kriterien für den Eintrag in die Umwelt erfüllt werden, ist eine Kombination aus verschiedenen Behandlungsmethoden erforderlich.

Im Artikel werden die Verfahren zur Herstellung von Zellulose und Papier kurz beschrieben, weil sie direkt auf Menge und Zusammensetzung der entstandenen Abwässer wirken.

Die Angaben zur Zusammensetzung der Abwässer werden präsentiert, die Auswirkung der Abwässer auf ein aquatisches Ökosystem wird beschrieben, und es wird auf die toxische Wirkung der Bestandteile der Abwässer auf verschiedene Prüforganismen hingewiesen.

In Anlehnung an die in der Literatur veröffentlichten Untersuchungsergebnisse werden hier die am meisten genutzten physikalisch-chemischen und biologischen Aufbereitungsmethoden beschrieben und die Angaben zur Wirksamkeit einzelner Verfahren zur Verringerung von Abwasserbelastungsparametern in der Zellulose- und Papierherstellung präsentiert.

Der Artikel liefert auch neue Erkenntnisse in Bezug auf die Abwasserbehandlung in der Zellulose- und Papierherstellung, die eine Grundlage für weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet darstellen können.

Schlüsselwörter: Abwasser, chemische Zusammensetzung, toxische Wirkung, Behandlungsmethoden