



Knjiga/Book 4

Održive tehnologije i hemijska industrija

Sustainable technologies and chemical industry

Editors/Urednici:

Midhat Jašić, Mustafa Burgić, Elvis Ahmetović

Univerzitet u Tuzli

Tehnološki fakultet Tuzla


Bosna i Hercegovina

University of Tuzla

Faculty of Technology Tuzla


Tuzla, Bosnia and Herzegovina





Što god zadesi Zemlju, zadesit će i njene sinove.
Čovjek nije istkao mrežu života, on je tek jedna njena nit.
Što god on čini mreži, čini to sam sebi.

Dio svjedočanstva poglavice Seattlea 1854. godine



Ova knjiga je nastala kao dio projektnih aktivnosti u okviru Tempus projekta Tempus 158989-Tempus-1-2009-1-BE-Tempus-JPHES "Creation of university-enterprise cooperation networks for education on sustainable technologies", a namijenjena je za edukaciju inženjera iz prakse u području održivih tehnologija. Autori poglavlja su kreatori svojih radova i oni u potpunosti odgovaraju za njihov kvalitet i sadržaj.



INTRODUCTION

The Book *"Sustainable technologies in the chemical industry"* consists of two parts: the first part consists of seven chapters, and the second part contains case studies in the chemical industry.

In the first chapter the concept of sustainability related to chemical industry is covered. Some of the topics are *"Green chemistry"* and *"Clean technologies"*. The basic question is: How to achieve sustainability of chemical industry? Basically the approach is the same as in the other industries but there are also some specifics. The renewable resources should replace non renewable and biorefineries should replace conventional one. In the second chapter *the pollution prevention in chemical industry* has been discussed while the third and the forth chapters focus on *the design and modeling of the sustainable manufacturing and industrial processes*. In addition, the importance of systematic methods and computer aided tools for the synthesis, design and optimization of sustainable chemical processes is highlighted. The very important issue in chemical industry related to *combustion processes as a source of air pollution* is discussed in the fifth chapter. The zero emission concepts related to mass and energy in chemical industry is given in the sixth chapter. In addition, the methodology and implementation of zero emission in chemical industry has been presented following by example of total water integration (zero liquid discharge) in the process. The seventh chapter focuses on the treatment of textile waste and minimizing of the wastewater from textile factories. Also, an overview of techniques for wastewater treatment is presented. Finally, some aspects of sustainability using Case studies are covered in more details such as *Pollution and environment protection from pollution in alumina production, Electrochemical industry, Application of electrochemistry in the environmental protection, Cement Production and environmental protection in the Cement factory Lukavac, Benefits and application of cleaner production for improving environmental protection in Sodium carbonate production (Sisecam Sodium carbonate factory Lukavac), Sodium chloride production and environment, Medical waste management in Tuzla Canton, Case study solution of environmental problems in Šaleška Valley, Disposal of hazardous waste, Process development for base oils production*.

UVOD

Knjiga *"Održive tehnologije u hemijskoj industriji"* sastoji se iz dva dijela. Prvi dio ima sedam poglavlja, a u drugom dijelu su obrađene studije slučaja u hemijskoj industriji.

U prvom poglavlju je opisan koncept održivog razvoja vezan za hemijsku industriju. Neke od tema su "Zelena hemija" i "Čiste tehnologije". Osnovno pitanje je: Kako postići da hemijska industrija bude održiva? U osnovi pristup je isti kao i kod ostalih industrija ali postoje i specifičnosti. Obnovljivi resursi bi trebalo da zamijene neobnovljive a biorafinerije klasične rafinerije. U drugom poglavlju diskutovana je tema u vezi sprečavanja nastanka zagađenja u hemijskoj industriji dok je treće i četvrto poglavlje fokusirano na projektovanje i modeliranje održive proizvodnje i održivih industrijskih procesa. Pored toga, istaknut je značaj sistemskih metoda i kompjuterski potpomognutih alata u sintezi, dizajniranju i optimizaciji održivih hemijskih procesa. Veoma važna oblast u hemijskoj industriji, a koja predstavlja proces sagorevanja kao izvor zagađenja vazduha je obrađena u petom poglavlju. Koncept nulte emisije mase i energije u hemijskoj industriji dat je u šestom poglavlju. Pored toga, metodologija i implementacija nulte emisije u hemijskoj industriji je predstavljena na primjeru potpune integracije vode u procesu. Fokus sedmog poglavlja je vezan za tretman tekstilnog otpada i minimiziranje otpadne vode u tekstilnim fabrikama. Također, predstavljen je pregled tehnika za tretman otpadne vode.

Na kraju su prikazani neki aspekti održivosti koristeći studije slučaja kao što su: zagađenje i sprečavanje zagađenja proizvodnje glinice na okolinu, elektrohemijska industrija, primjena elektrohemije u zaštiti životne sredine, proizvodnja cementa sa stanjem životne okoline u Fabrici cementa Lukavac, korišćenje i primjena čistije proizvodnje na poboljšanju okoliša u proizvodnji kalcinirane sode (Sisecam fabrika sode Lukavac), proizvodnja natrijum hlorida i okolina, upravljanje medicinskim otpadom u Tuzlanskom kantonu, studija slučaja rješavanja okolišnih problema u Šaleškoj dolini, zbrinjavanje opasnog otpada, razvoj procesa za proizvodnju baznih ulja.

9.1. ODRŽIVI RAZVOJ-IZAZOV ZA HEMIJSKU INDUSTRIJU	5
9.1.1. Uvod	5
9.1.2. Novi pristupi održivom razvoju	5
9.1.3. Praktični alati za procesne industrije	7
9.1.4. Resursi za sprovođenje procjene životnog ciklusa (LCA)	8
9.1.5. Zelena hemija i čiste tehnologije	9
9.1.6. Kako postići da hemijska industrija bude održiva?	11
9.1.7. Svojstva biogenih sirovinskih materijala	12
9.1.8. Biorafinerije – stubovi održivog razvoja	15
Literatura	22
9.2. PREVENCIJA ZAGAĐENJA U HEMIJSKOJ INDUSTRIJI	25
9.2.1. Hemijska industrija kao izvor zagađenja	25
9.2.2. Zagađenje u hemijskoj industriji	26
9.2.3. Metodologija sprečavanja zagađenja	27
9.2.4. Redukcija izvora zagađenja	35
Literatura	37
9.3. PROJEKTOVANJE ODRŽIVE PROIZVODNJE	39
9.3.1. Održiva proizvodnja	39
9.3.2. Načini postizanja održivosti proizvodnje	40
Literatura	46
9.4. PROJEKTOVANJE I MODELIRANJE ODRŽIVIH INDUSTRIJSKIH PROCESA	48
9.4.1. Uvod	48
9.4.2. Koncept održivog razvoja i održivosti u industriji	49

9.4.3. Bazni koraci u razvoju i projektovanju održivih procesa	50
9.4.4. Systemske metode za sintezu i projektovanje procesa	53
9.4.5. Modeliranje, simulacija i optimizacija procesa	55
Zaključak	68
Literatura	68
9.5. PROCES SAGORIJEVANJA KAO IZVOR ZAGAĐENJA VAZDUHA	72
9.5.1. Toksični produkti sagorijevanja	72
9.5.2. Izvori toksičnih produkata sagorijevanja	74
9.5.3. Uzroci nastajanja toksičnih produkata sagorijevanja	74
9.5.4. Neke mogućnosti smanjenja emisije toksičnih produkata sagorijevanja	77
Literatura	80
9.6. NULTA EMISIJA MATERIJ E I ENERGIJE U HEMIJSKOJ INDUSTRIJI	82
9.6.1. Koncept nulte emisije	82
9.6.2. Metodologija uspostavljanja nulte emisije	83
9.6.3. Proces uvođenja nulte emisije u hemijskoj industriji	85
9.6.4. Primjer potpune integracije vode u procesu bez njenog ispuštanja u okolinu	88
9.6.5. Zaključci	91
Literatura	91
9.7. TRETMAN TEKSTILNOG OTPADA	94
9.7.1. Uvod	94
9.7.2. Problem prekomjerne potrošnje tekstila	95
9.7.3. Model piramide	96
9.7.4. Konstituenti reciklaže tekstila	98
9.7.5. Tekstilni procesi	99
9.7.6. Otpadne vode iz tekstilne industrije	100
9.7.7. Minimiziranje otpadnih voda u fabrikama tekstilne industrije	101
9.7.8. End-of-pipe tehnologije	104
9.7.9. Pregled raspoloživih metoda za obradu otpadnih voda	104

Literatura	109
STUDIJE SLUČAJEVA	110
CASE STUDIES	110
9.8.1. ODRŽIVI RAZVOJ – ZAGAĐENJE I SPREČAVANJE ZAGAĐENJA U PROIZVODNJI GLINICE NA OKOLINU	112
9.8.2. ELEKTROHEMIJSKA INDUSTRIJA	126
9.8. 3. PRIMJENA ELEKTROHEMIJE U ZAŠTITI ŽIVOTNE SREDINE	144
9.8.5. KORISTI I PRIMJENA ČISTIJE PROIZVODNJE NA POBOLJŠANJU ZAŠTITE OKOLIŠA U PROIZVODNJI KALCINIRANE SODE – Na_2CO_3	160
9.8.6. PROIZVODNJA NATRIJUMHLORIDA I OKOLINA	168
9.8.7. UPRAVLJANJE MEDICINSKIM OTPADOM U TUZLANSKOM KANTONU	178
9.8. 8. STUDIJA SLUČAJA RJEŠAVANJA OKOLIŠNIH PROBLEMA U ŠALEŠKOJ DOLINI	198
9.8.9. ZBRINJAVANJE OPASNOG OTPADA	204
9.8.10. RAZVOJ PROCESA ZA PROIZVODNJU BAZNIH ULJA	212



9.1. Održivi razvoj-izazov za hemijsku industriju **Sustainable development – a challenge for chemical industry**

Zoran Iličković

Univerzitet u Tuzli, Tehnološki fakultet Tuzla

Bosna i Hercegovina

Milorad Tomić

Univerzitet Istočno Sarajevo, Tehnološki fakultet Zvornik

Bosna i Hercegovina

9.1.1. Uvod **Introduction**

Na globalnoj svjetskoj ekonomskoj razini koncept održivog razvoja postupno se javlja 70-tih godina prošlog stoljeća, kao odgovor na izazove intenzivnog tehnološkog i ekonomskog razvoja, koji nije vodio računa o brizi za zaštitu okoliša i zaštiti prirodnih resursa. Definicija, odnosno termin „održivi razvoj” je redefiniran i postao globalno poznat kroz izvještaj *“Our Common Future”* ili kako se još naziva *“Brundtland report”* Svjetske komisije za okoliš (WCED, 1987) iz 1987. godine u kojem se između ostalog kaže:

...Održivi razvoj je razvoj koji zadovoljava potrebe sadašnjih generacija, a da istovremeno ne ugrožava mogućnosti budućih generacija da zadovolje svoje potrebe.

Iz izvještaja se jasno vidi da održivi razvoj u sebi sadrži socialne, kulturalne, okolinske, te ekonomske aspekte i da se mora posmatrati globalno i dugoročno. Nakon što je pomenuta publikacija ugledala svjetlo dana koncept održivog razvoja postao je značajna tema o kojoj se jako mnogo diskutiralo u okviru akademskih i naučnih krugova. Malo pomalo, postao je široko prihvaćen od strane vlada mnogih zemalja. Poslovni i finansijski svijet je također prihvatio koncept na način da su definirane tri osnovne dimenzije održivog razvoja:

- socialna
- ekološka
- ekonomska.



Slika 9.1.1. Ilustracija održivog razvoja
Figure 9.1.1. Illustration of sustainable development

9.1.2. *Novi pristupi održivom razvoju* *Novel approach to sustainable development*

Elkington je 1997-e transformirao koncept u tzv. model trostruke bilance ili paradigmu trostruke osnove (*triple bottom line* – 3P – People, Planet, Profit). Nedugo nakon toga, početkomXXI-og vijeka mnogo kompanije su je prihvatile i počele koristiti (Shell, 2000).



Bearable – podnošljivo; Equitable – pravično; Viable – održivo;
Sustainability – održivost

Slika 9.1.2. Ilustracija 3P- (triple bottom line) modela
Figure 9.1.2. Illustration of triple bottom line model

U svojim aktivnostima kompanije podjednaku težinu trebaju usmjeriti na:

1. ljude-People – socijalnim posljedicama njihovih aktivnosti,
2. planet-Planet – ekološkim posljedicama njihovih aktivnosti,
3. zaradu-Profit – profitabilnosti kompanije (treba da budu "izvor" prosperiteta).

Suština je u tome da "*bottom line*" odnosno osnovni zadatak kompanije nije samo zarada nego u isto vrijeme kompanija ima i socijalnu i ekološku odgovornost. Stoga prema 3P perspektivi kompanija koja je usvojila strategiju održivosti mora naći ravnotežu između ekonomskih ciljeva i ciljeva u pogledu socijalnih i ekoloških aspekata. Prihvatanje ovog 3P- koncepta od strane industrije je dovelo do njegove popularnosti i prihvatanja i od strane mnogih vlada.

Na "Svjetskom Kongresu o Održivom Razvoju", pod organizacijom UN –a, u Johannesburgu, Južna Afrika 2002. godine, 3-P koncept je prihvaćen i modificiran na način da je "Profit" zamijenjen sa "Prosperitet". Oдавde se vidi da je industrija u stvari pomogla da koncept održivog razvoja postane primjenjiv te možemo reći dobije na važnosti, bude lakše pamtljiv uvođenjem izraza 3P odnosno "*triple bottom line*". Kada se želi ići dalje od definicije u neposrednu implementaciju to može biti izazov za organizaciju jer imamo nedostatak pravih kvantitativnih pokazatelja (mjerenja) da bi se donijele potpuno ispravne odluke. Do sada su postojali mnogi pokušaji da se ustroje sistemi mjerenja, indikatora, postupanja, djelovanja itd. Sa našeg aspekta najinteresantniji su oni pokušaji koji ovaj problem posmatraju sa inženjerske strane kao što je to npr., Američko udruženje hemijskih inženjera (AIChE). U odnosu na generirano trojstvo socioloških, ekonomskih i okolinskih poslovnih indikatora, Institut za održivost, Američkog udruženja hemijskih inženjera (AIChE) je predložio Index održivosti koji je usmjeren na korporacijsko upravljanje (Cobb et al., 2007).

Tu spadaju:

- potpuna (strateška) posvećenost održivosti,
- sigurnosne performanse (zaposlenika i procesa u cjelini),
- okolinske performanse (upotreba resursa, emisije, staklenički plinovi),
- socialna odgovornost (ulaganje zajednice, obaveze dioničara),
- upravljanje proizvodima (sigurnost proizvoda, odgovorna briga),
- inovacije (u održivost) i
- upravljanje sistemom (lancem) vrijednosti (standardi dobavljača i kupaca).

Kao dio ove inicijative nedavno je kompletiran pregled alata dostupnih za pomoć (asistenciju) organizacionih programa održivosti (Schuster, 2007).

Odgovorna briga (*Responsible Care*) je volonterska inicijativa unutar hemijske industrije u kojoj kompanije zajedno kroz njihove nacionalne asocijacije pokušavaju da poboljšaju zdravlje, sigurnost, okolinske aspekte, te da komuniciraju sa zainteresiranim grupama o njihovim proizvodima i procesima. Ovo je široka industrijska inicijativa da se pomogne uspostavi kredibiliteta (pouzdanosti) u korporacijsku odgovornost hemijske industrije generalno sa posebnim

akcentom na usklađenost (www.responsiblecare.org). Najnoviji program EU je usvojio dodatnu odgovornost industrije da obavi dodatna testiranja i ustroji upravljanje rizikom (*Risk Management*) za sve hemikalije koje se prodaju i koriste u EU. Ovi programi su prije svega usredsređeni na ljudske i okolinske zdravstvene aspekte održivosti.

9.1.3. *Praktični alati za procesne industrije* ***Practical tools for process industries***

Pored zahtijeva za usklađenosti za hemijske proizvode, koji su dati u *Responsible Care and Reach*, indikatori i pokazatelji gore navedeni, obezbjeđuju samo okvir za organizacijske ciljeve. Potrebne su još neke specifične informacije da bi se donijele odluke šta izabrati od ponuđenih alternativa i opcija. Jedan od alata javno dostupan od strane udruženja Hemijskih inženjera je tablica mjerenja koja se preporučuje za procese (hemijske) industrije (IchemE, 2002):

1. Okolinski indikatori
 - a) Energija
 - b) Potrošnja materijala
 - c) Voda
 - d) Zemljište
 - e) Emisije
 - I Usmjerene na atmosferu
 - Acidifikacija
 - Globalno zagrijavanje
 - Zdravlje ljudi
 - Uništenje ozonskog sloja
 - Photohemijski ozon (smog)
 - II Usmjerene na vodene površine
 - Acidifikacija
 - Potrošnja kisika
 - Ekotoksičnost
 - Eutrofikacija
 - III Usmjerene na zemljište
 - Odlaganje toksičnog otpada
 - Odlaganje netoksičnog otpada
2. Ekonomski indikatori
 - a) Profit, vrijednost, porezi
 - b) Investicije
3. Socijalni indikatori
 - a) Radno mjesto (poslovi, obuka, sigurnost)
 - b) Društvo

Mjerenja su strukturirana u skladu sa 3P metodologijom (*triple – bottom – line*) održivog razvoja. Težinski faktori su dostupni za ekološke utjecaje velikog

broja komponenti u svakoj kategoriji emisija tako da se okolinsko opterećenje računa na osnovu faktora snage pomnoženim sa kvantitetom emisije (u metričkim tonama).

Američko udruženje Hemijskih inženjera 1999 – 2000-te je razvilo okvir označen kao *Total Cost Analysis* (ukupna analiza troškova) u okviru Centra za tehnologije redukcije otpada (AIChE, 2000). Ovaj pristup je koristio nadzor životnog ciklusa (*Life-cycle inventory*), te njegovu procjenu (*Life-cycle assesment*) za definiranje ukupnog okolinskog utjecaja. Namjera je da se okolinski i socijalni troškovi stave u istu ravan sa ekonomskim troškovima tako da biznis može koristiti standardne alate, te troškovne alate, u donošenju odluka. Troškovi su kategorizirani na slijedeći način:

1. Direktni troškovi
 - a) Kapital
 - b) Fixni (rad)
 - c) Sirovine
 - d) Odlaganje otpada
 - e) Proizvodnja i održavanje
2. Indirektni troškovi
 - a) Nelocirani i dodatni troškovi
3. Buduće obaveze
 - a) naknade, kazne i pravne takse
 - b) prekidi poslova
 - c) troškovi okolinskog čišćenja
4. Nematerijalni interni troškovi
 - a) Reputacija
 - b) Prihvatljivost od strane kupca i lojalnost
 - c) Moral uposlenika i sigurnost
5. Nematerijalni eksterni troškovi
 - a) Troškovi koje snosi društvo
 - b) Okolinski troškovi

Metodologija se može downloadovati (AIChE, 2000). Automatizirani alat za procjenu ukupnih troškova (*total cost assessment tools*), uključujući studije slučaja, je dalje razvijen u softver poznat kao TCACE, koji je poboljšan kroz industrijske aplikacije. Softver se može kupiti zajedno sa drugim alatima za procjenu životnog ciklusa i sredstvima koja pomažu primjenu ove metodologija. Proračuni troškova tipa od I do III su relativno jasni i jednostavni. Proračuni troškova tipa IV i V su mnogo složeniji. Pristup putem radionica u kojima se mogu koristiti iskustvene okolinske ekspertize ili pak ekspertize vanjskih-odnosa može pomoći da se proračuna utjecaj troškova.

Na razvoju dodatnog benchmarkinga i alata iz ove oblasti radi Institut za održivost koji djeluje unutar AIChE, uključujući tu i Centar za održive tehnološke

prakse (*Center for Sustainable Technology Practices*) koji djeluje kao produžena ruka Instituta za razvojne projekte (Cobb et al., 2007). Veliki broj istraživačkih organizacija i pojedinaca daje svoj doprinos u promociji održivosti u različitim oblastima ljudskog djelovanja, a posebno u hemijskoj industriji. Tako su npr., Garner and Keoleian uveli principe Industrijske ekologije 1995-e uključujući i *check*-listu za nadzor životnog ciklusa i studije slučaja industrijske simbioze u regionu Kalundborga u Danskoj. Industrijska simbioza podrazumijeva povezivanje (sintezu) proizvodnje električne struje, rafinerije nafte, biotehnologiju i proizvodnju različitih ploča od vlakana. Jednostavan okvir za mjerenje održivosti je također razvijen u kolaboraciji između U.S. EPA i Akademije (Martins et al., 2007).

9.1.4. Resursi za sprovođenje procjene životnog ciklusa (LCA) ***Resources for implementation of LCA***

Nadzor životnog ciklusa (LCI) i procjena životnog ciklusa (LCA) se široko koriste za procjenu održivosti i okolinski *footprint*. Slijedeće kategorije se se smatraju relevantnim za nadzor i procjenu životnog ciklusa prema U.S. EPA (SAIC, 2006):

- uništenje ozonskog sloja,
- globalno zagrijavanje,
- formiranje smoga,
- acidifikacija,
- eutrofikacija,
- kancerogene bolesti kod ljudi,
- nekancerogene bolesti kod ljudi,
- polutanti koji utiču na ljudsko zdravlje,
- ekotoksičnost,
- smanjenje zaliha fosilnih goriva,
- upotreba zemljišta i
- upotreba vode.

Iz svega ovog se može vidjeti da je ovo izuzetno složena oblast i da ako želite u praksi doći do relevantnih rezultata o održivosti često će te morati upotrijebiti dodatna različita mjerenja koja su zajednička sa procjenom okolinskog *footprinta* kao i za potrošnju prirodnih resursa. Djelimična lista metodologija koje su dostupne za utjecaj kao i za procjenu *footprinta* u hemijskoj i procesnoj industriji je data u tabeli 9.1.1.

9.1.5. Zelena hemija i čiste tehnologije ***Green chemistry and clean technologies***

Zelena hemija i čiste tehnologije su dvije subdiscipline pod plaštom održivog razvoja, koje se odnose na hemijsku i procesnu industriju. Zelena hemija (Poliakoff and Anastas, 2001) teži da razvije sigurnije hemijske procese odno-

sno hemijske procese koji će biti bezopasni po ljude i okolinu koristeći 12 osnovnih principa (Anastas and Warner, 1998):

1. prevencija stvaranja otpada,
2. dizajniranje sigurnijih proizvoda,
3. primjena manje opasnih hemijskih sinteza,
4. korištenje obnovljivih sirovina,
5. korištenje katalizatora,
6. izbjegavanje hemijskih međuproduzoda,
7. minimiziranje ekonomije atoma,
8. korištenje prihvatljivijih-sigurnijih otapala i reakcionih uvjeta,
9. povećanje energijske efikasnosti,
10. dizajniranje hemikalija i proizvoda da se razgrađuju nakon upotrebe,
11. primijeniti "real – time" analizu i kontrolu za prevenciju zagađenja i
12. minimizirati potencijal za nesreće.

Tabela 9.1.1. Dostupne metodologije za utjecaj i procjenu footprinta u hemijskoj i procesnoj industriji

Table 9.1.1. Methodologies for footprint impact and assesment in chemical and process industries

Tool	Web Site
TRACI: Tool for the Reduction and Assessment of Chemical and Other Environmental Impacts (U.S. EPA)	http://www.epa.gov/nrmrl/std/sab/traci/
Boustead Model: Computer Model and Database for life-cycle Inventory (UK)	http://www.boustead-consulting.co.uk/products.htm
CMLCA: Chain Management by Life-Cycle Assessment (Leiden University)	http://www.leidenuniv.nl/interfac/cml/ssp/software/cmlca/index.html
Ecoinvent: Extensive life-cycle inventory database (Swiss Center for LCI)	http://www.ecoinvent.com/
U.S. Life Cycle Inventory Database: National Renewable Energy Lab	http://www.nrel.gov/lci/
Simapro: LCA Software	http://www.pre.nl/simapro/default.htm
Spine: LCI database (Chalmers University)	http://www.globaspine.com/
SPOLD: Society for the Promotion of Life Cycle Assessment	http://lca-net.com/spold/
Umberto: Life-cycle assessment (Hamburg)	http://www.umberto.de/en/index.htm
Team: Life-cycle inventory and assessment tool (Pricewaterhouse Coopers)	http://www.ecobalance.com/uk_team.php
EIO-LCA: (Carnegie-Mellon University)	http://www.eiolca.net/
Gabi4: LCA (University of Stuttgart)	http://www.gabi-software.com/
REET: Greenhouse Gases, Regulated Emissions, and Energy Use in Transportation (U.S. DOE)	http://www.transportation.anl.gov/software/REET/
TCACE: Total cost analysis	http://www.earthshift.com/tcace.htm

*Additional compendia of resources and tools: <http://www.gdrc.org/uem/lca/lca-japan.html> (Japan) <http://www.epa.gov/ORD/NRMRL/lcaccess/resources.html#Software> (U.S.)

Mjerenja koja se uobičajeno koriste u zelenoj hemiji uključuju (Anastas et al., 2001):

1. efektivno iskorištenje mase,
2. efikasnost Karbona,
3. ekonomija na razini Atoma,
4. efikasnost reakcione mase i
5. okolinski faktori.

Ova mjerenja predstavljaju podskupove potrošnji materijala i faktorima okolinske toksičnosti pri procjeni životnog ciklusa.

Zeleno inženjerstvo je povezan koncept (Anastas, 2003a; Anastas i Zimmerman, 2003b), čiji se principi mogu sumirati u slijedećem.

1. Minimiziranje mogućnosti nesreće na ulazu energije i materijala,
2. Sprečavanje nastanka otpada prije nego njegovog čišćenja,
3. Minimiziranje energije i potrošnje materijala u dijelu separacije i koraci-
ma rafinacije,
4. Dizajn produktai procesa na način da se maximizira masa, energija i pro-
stor – tj da se postigne vremenska efikasnost (*time efficiency*),
5. Za optimalnu učinkovitost, bolje je odabrati i ukloniti produkt nego for-
sirati masu (materijal) i energiju na ulazu u proces,
6. Ugrađena entropija i složenost se moraju uzeti u obzir prilikom donoše-
nja odlukeo tome dali reciklirati, ponovno koristiti ili odlagati,
7. Ciljana trajnost bi trebalo da bude cilj dizajna, a ne beskonačno korištenje,
8. Izbegavanje nepotrebnih kapaciteta ili sposobnosti,
9. Promovisanje recikliranja smanjenjem kompozicione raznovrsnosti pro-
izvoda,
10. Optimiziranje integraciju topline i mase (materijala),
11. Gdje je moguće poželjno je proizvode procese i sisteme dizajnirati za re-
cikliranje odnosno za "*afterlife*" i
12. Gdje god je to moguće, koristiti obnovljive sirovine i energiju.

Eko-efikasnost i zeleno inženjerstvo teže da osiguraju da proizvodi i procesi ostvare iste one prednosti za kupca tokom čitavog životnog ciklusa i da su i okolinske i ekonomske procjene uzete u obzir. Ovaj pristup uključuje slijedeće (Allen i Shonnard, 2001; 2002; Shonnard et al., 2003):

- proračun ukupnih troškova sa gledišta kupca,
- provedba specifične analize životnog ciklusa za sve proizvode i procese koji se prate prema standardima ISO serije 14000,
- poređivanje utjecaja na zdravlje, sigurnost i rizika za ljude,
- poređivanje važnosti faktora analize životnog ciklusa u odnosu na soci-
jalne faktore i
- poređivanje relativnog značaja ekologije u odnosu na ekonomiju.


Čiste tehnologije je još jedna inicijativa u okviru održivog razvoja (www.ct-si.org/about) koja ima unekoliko širi fokus, ali naglašava posebno slijedeće oblasti, odnosno područja djelovanja kako su to opisali Pernick and Wilder (2007).

1. Promocija i komercijalizacija novih održivih i čistijih tehnologija
 - a) obnovljiva energija,
 - b) biogoriva,
 - c) integracija sistema,
 - d) okolina i voda i
 - e) opći interes.
2. Promocija prakse smanjivanja zagađenja u tradicionalnim industrijama
 - a) tradicionalne električne centrale (ugalj, nafta),
 - b) istraživanje, iskorištavanje i rafinacija (ruda minerala,...),
 - c) transport,
 - e) građevinarstvo,
 - f) industrijski procesi i
 - g) industrijske inicijative i najbolje raspoložive prakse.

Ovo je započelo kao investicijski index za čiste tehnologije, ali je poslije pre-raslo u sinonim za održive tehnologije i razvoj zelene tehnologije. Iz prethodno rečenog možemo reći, da postoji mnoštvo indeksa, pokazatelja i mjerenja održivosti, te različitih alata i metodologija za implementaciju istih. Iako moramo biti svjesni širine pojma održivosti u praktičnom smislu se često trebamo fokusirati na dijelove relevantne za određeni biznis, program ili projekt. Poređenje opcija i benčmarking u odnosu na konkurenciju zahtijeva korištenje dosljednog seta mjerenja i indikatora. Tu nepostoji univerzalni *"one size fits all"* program za odgovarajuće indikatore održivosti ili mjerenja za datu kompaniju, proizvodnu jedinicu ili skupinu. Iako ekonomski elementi, kao i neki elementa okolinskih performansi, jednostavno mogu biti kvantificirani, relativni značaj okolinskih kategorija i socijalni utjecaj, ostaju uveliko nekvantitativni, često subjektivni i podložni kritici.

9.1.6. Kako postići da hemijska industrija bude održiva? ***How achieve the chemical industry to be sustainable?***

Ako se želi industrija učiniti održivom potrebno je krenuti od početka svakog procesa – sirovine. Sirovinski materijali definiraju mnoge aspekte samog procesa. Obezbeđivanje sirovina za neki industrijski proces može prouzročiti znatne (nepovoljne) ekološke utjecaje, te u isto vrijeme prouzrokovati značajne efekte na socijalnu situaciju onih koji ih moraju obezbijediti. Njihov kvalitet, te svojstva će usloviti strukturu logistike kao i tehnologiju procesa. Njihovo obilje ili nedostatak, te njihova dostupnost u dugom vremenskom periodu će imati značajan utjecaj na globalna pitanja kao što su mir i sigurnost u svijetu.



Danas smo svjedoci da nafta kao glavna sirovina našeg vremena postaje sve više uzrok nestabilnosti i konflikata u svijetu (Irak, Libija). Pored toga možemo reći da upravo sirovine određuju kvalitet gotovog proizvoda, a u isto vrijeme imaju odlučujuću ulogu na ekološki utjecaj procesa ili samog proizvoda (kao primjer možemo uzeti plastične vrećice koje se dobijaju iz nafte nisu biorazgradljive, dok one koje se dobijaju iz prirodnih sirovina kao što je to npr. mliječna kiselina ili skrob se mogu biološki razgraditi), te imaju puno povoljniji ekološki utjecaj. Čovječanstvo će uvijek težiti da se osloni na resurse koje mu obezbjeđuje priroda i tu će uvijek postojati mnoštvo resursa kojiće biti na raspolaganju industriji da ispuni ljudske potrebe za održivošću i poboljšanjem životnih uvjeta. Većina se slaže da nepostoje resursi koji će biti van granica (*"off limits"*) za ljudsku upotrebu. Održivi razvoj će svakako prouzročiti promjenu razmišljanja u smislu racionalne upotrebe različitih resursa. Fosilni i mineralni resursi uključujući i radioaktivne materijale će naći svoje mjesto u održivom društvu. Izazov će biti pronaći za svaki od tih resursa određeno mjesto kao i dizajnirati odgovarajuće strukture i procese za njihovu upotrebu kao i moguće načine njihovog zbrinjavanja nakon njihovog upotrebnog vijeka. Kada je u pitanju održivi razvoj posebno mjesto zauzimaju obnovljivi sirovinski materijali prije svih tzv. biogeni resursi. U okviru održivog razvoja ovaj tip sirovinskih materijala će morati obezbijediti veoma širok spektar proizvoda i usluga u budućnosti. To se posebno odnosi na obezbijeđenje energije, prije svega ako je potrebno da se ta energija uskladišti na neki način. Ovi sirovinski materijali treba da obezbijede većinu proizvoda kratkog vijeka trajanja (pakiranja), te produkte koji će biti primjenjivani direktno u okoliš (gnojiva, pesticidi). Produkti bazirani na biogenim resursima će zauzimati značajno mjesto u građevinarstvu i infrastrukturi. Šta više biogeni materijaliće preuzeti mnoga područja primjene i usluge koje se trenutno obezbjeđuju upotrebom fosilnih sirovina kao i nekih područja koja su trenutno pokrivena mineralnim sirovinskim materijalima. Biogeni sirovinski materijali zajedno sa direktnom upotrebom solarne energije u formi fotovoltnih solarnih kolektora, te energije vjetra i hidroakumulacija će postati dominantni tehnički sistemi na kojima će se bazirati održivo društvo.

9.1.7. Svojstva biogenih sirovinskih materijala ***Biogenic raw material properties***

Struktura tehnoloških sistema, koji koriste određene tipove sirovinskih materijala, će biti definirana samim svojstvima tih materijala. Stoga je veoma bitno analizirati kakarakteristična svojstva biogenih sirovinskih materijala kako bi se razumjele snage koje će formirati tehnologije njihovog korištenja. Kompariranje ovih svojstava sa svojstvima trenutno preovladavajućih sirovinskih materijala procesne tehnologije, nam može ukazati na neophodne promjene u tehnološkoj strukturi na njenom putu ka održivosti. Kao veoma značajne karakteristike biogenih sirovinskih materijala se mogu istaći:

- "ograničena beskonačnost" (Limited infinity),
- decentralizirani resursi (Decentralized Resources),
- niska gustoća (Low Densities) i
- vremenska ograničenja (Time Limitations).


Pojam "Ograničena beskonačnost" na prvi pogled predstavlja paradoks ali on veoma precizno objašnjava glavno održivo svojstvo biogenih sirovinskih materijala. Oni su onovljivi, ali u isto vrijeme nisu neograničeni za korištenje.

Biogeni sirovinski materijali nisu ništa drugo nego rezultat djelovanja siunčeve energije. Svaki prirodni proces rasta zahtijeva energiju koju uglavnom obezbijeduje od sunca. Isto tako za rast su potrebni i materijalni resursi kao što su: voda, ugljik i kisik. Svi ovi materijali dio su enormnog globalnog ciklusa koji se odvija pod utjecajem sunčeve energije. Bez sunca, to je definitivno, ne bi bilo života na našoj planeti pa tako ni biogenih resursa raspoloživih za korištenje.

Sunce je očito "beskonačni" aspekt biogenih sirovinskih materijala. U svim praktičnim razmatranjima sunce se tako i promatra kao beskonačni izvor energije. Ono što je ograničeno to je kapacitet naše planete da prikupi i iskoristi solarnu energiju. Naš planet prima solarnu energiju na svoju površinu, a površina planete, to dobro znamo, je ograničena. To znači da u svakom trenutku postoji samo ograničen tok sunčeve energije, koji dolazi na našu planetu i koji prouzrokuje enormne ali ipak ograničene globalne materijalne cikluse, koji će obezbijediti obilan ali ipak ograničen rast biogenih materijala.

Dublje značenje termina (ograničena beskonačnost) je da, unatoč činjenici da su obnovljivi, korištenje biogenih sirovinskih materijala uvijek ima takmičarski karakter. Mi kao vrsta se moramo takmičiti sa drugim vrstama i prirodnim procesima za naš dio sunca (i biogenih sirovinskih materijala). U nekom više praktičnom i tehnološkom značenju to znači da će korištenje biogenih sirovinskih materijala morati uvijek biti efikasno kako bi se izvukao maksimum iz ovog u širem smislu, ograničenog toka. To također znači da mi moramo biti sigurni da ovaj tok neće biti umanjen nekim našim aktivnostima. Mi svakako nemožemo utjecati na količinu životne energije koju nam šalje sunce, ali s druge strane itekako možemo degradirati sposobnost našeg planeta iskoristi ovu energiju reduciranjem kvaliteta zemljišta (i mora takođe) i na taj način smanjiti produkciju biomase.

Da bi se naznačio takmičarski karakter korištenja biogenih resursa možemo se poslužiti nekim pokazateljima (vrijednostima). Ukupna globalna proizvodnja biomase, preračunata u ugljik iznosi otprilike 60×10^9 metričkih tona ugljika godišnje. Potrošnja poljoprivredne biomase je oko 6×10^9 metričkih tona ugljika godišnje, dok je godišnja upotreba fosilnih resursa (2008) procijenjena na oko 7×10^9 metričkih tona ugljika godišnje. Ako uzmemo u razmatranje porast svjetske populacije za koju se pretpostavlja da će narasti na oko 9 milijardi do 2050, potrebe za poljoprivrednom biomasom će narasti na oko 9×10^9 metričkih tona ugljika godišnje. Ako bi smo željeli zamijeniti fosilne resurse



upotrebom biomase u istoj količini po stanovniku kao što je to danas slučaj morali bi obezbijediti dodatnih 10×10^9 metričkih tona godišnje. Ovo je veoma ograničen proračun, jer ne uzima u obzir povećanje zahtjeva za energijom za dati period. I s ovako ograničenim proračunom dođe se do količina koje predstavljaju skoro 1/3 od ukupne raspoložive svjetske biomase. Održivost u takvom slučaju gdje čovječanstvo povećava svoj dio biomase koju uzima sa 1/10 na 1/3 postaje veoma upitna. Ove brojke u svakom slučaju ne treba da odvrte čovječanstvo od korištenja biogenih resursa kao glavnog izvora sirovina za tehnološke industrijske procese. To treba međutim da ojača argumente za najveću moguću efikasnost pri korištenju ovih resursa kao i za mudro upravljanje "mašinama" koje nas opskrbljuju ovim resursima, netaknutim ekosistemima.

Decentralizirani resursi

Sunce sija svugdje i to čini umjereno i ravnomjerno. Dakle, ovaj prirodni izvor može da se koristi na gotovobilo kojem mjestu na našoj planeti. Ovaj aspekt decentraliziranog resursa je u potpunosti različit u odnosu na druge tipove sirovinskih materijala posebno na fosilne resurse. Sirova nafta, prirodni plin i ugalj se dobijaju iz rudnika ili bušotina koje predstavljaju jasno razgraničene prostorne cjeline, od kojih oblasti u kojima su proizvedeni resursi i oblasti gdje se usluge, koje nastaju iz ovih sirovina, koriste.

Značajnije korištenje biogenih resursa kao input za procesnu industriju također znači i dramatične promjene u logistici resursima. Logistika će se morati preorijentirati sa pojedinačnih – tačkastih izvora (*point sources*) na prostorno raširenu resursnu bazu. To znači da ćemo morati graditi sistem logistike koji neće više prikupljati resurse putem ogromnih instalacija, kao što su naftni terminali, naftovodi, tankeri i dopremati ih do mjesta upotrebe, nego ćemo morati prikupljati sirovine sa polja, šuma, te mora i dopremati ih do nas.

Mala gustoća

Kada se dopreme sa polja i iz šuma biogeni sirovinski materijali imaju malu gustoću i visoku vlažnost u poređenju sa sirovom naftom, koja danas predstavlja glavnu sirovinu u industrijskoj proizvodnji (tabela 9.1.2). Osim toga biogeni resursi nisu prošli kroz proces starenja, kao što je to slučaj sa fosilnim materijalima, tako da imaju znatno nižu kalorijsku vrijednost. Sa stanovišta logistike sirovinskih materijala, ovo svojstvo (energijska gustoća) je veoma značajno.

Kada resursi postanu glomazni i manje bogati korisnim sadržajem, transportni volumen, a ne tonaža, postaje ograničavajući faktor. Posljedice toga će dovesti do dramatičnih promjena u tehno-socijalnom sistemu, koji postaje neophodan kada se udio biogenih sirovinskih materijala kao input industriji poveća. Sadržaj energije se može uzeti kao indikator vrijednosti određenog resursa za industrijsko korištenje. Dosadašnji podaci govore da se za transport slame preko 30 km ili za transport drveta preko 150 km utroši oko 1%

energetskog sadržaja materijala koji se transportuje. Poređenja radi za transport nafte tankerima ili naftovodom ta udaljenost je 2500 km.

Tabela 9.1.2. Karakteristike nekih obnovljivih resursa u poređenju sa na lož uljem
Table 9.1.2. Characteristics some of renewable resources compared with heating oil

MATERIJAL	Vlažnost [%w/w]	Klaorična vrijednost [kWh/kg]	Gustoća [kg/m ³]
Slama – balirana	15	4.17	100-135
Pšenica	15	4.17	670-750
Uljana repica	9	6.83	700
Drvena sječka	40	2.89	235
Bukove cjepanice	20	4.08	400-450
Drveni pelet	6	4.90	660
Lako lož ulje	0	11.86	840


Vremenska ograničenja

Biogeni resursi postaju od živih organizama i kao takvi su povezani sa životnim ciklusima: ciklusu sadnje, ciklusu sazrijevanja i žetve, istovremeno sa ciklusom rasta i degradacije. S druge strane ovo je značajna razlika u odnosu na sve druge resurse. Ni mineralni, ni fosilni resursi nisu podložni kvalitativnoj promjeni tokom određenog vremenskog perioda. Jedino što je vremenski ovisno, a što nam iskustvo govori za ove resurse, je iscrpljivanje rezervi koje se mogu eksploatirati ekonomično. Ovo svojstvo doprinosi kompleksnosti tehničkih i logističkih sistema koji koriste biogene sirovinske materijale. Ciklično dopremanje u kombinaciji sa ograničenim vijekom trajanja rezultira činjenicom da većina biogenih sirovina nije dostupna u svakom trenutku: Postoji obilje u vrijeme berbe i relativne nestašice preostalom vremenu.

Regionalni biogeni resursi

Svojstva koja su gore prezentirana ukazuju na činjenicu da su biogeni sirovinski materijali veoma specifični. Shodno njihovom prirodnom svojstvu svaki region će ponuditi različit spektar resursa. S druge strane zbog njihovih logističkih parametara, transport ovih sirovinskih materijala na velike razdaljine će postati ne interesantan ostavljajući tako resurse u regionu njihovog dobijanja (uzimanja). Na kraju potreba da se polja i šume održavaju plodnim će dovesti do tzv. svjesnog upravljanja zaostalog materijala nakon procesiranja sirovinskih materijala te do vraćanja zemljištu svih hranjivih sastojaka koji nisu iskorišteni. Takav program upravljanja materijalom, povezan sa svjesnom brigom za ekosistem i poljoprivrednu produktivnost, se može sprovesti na lokalnom i regionalnom nivou uključujući čitav niz različitih aktera.

Važnost regionalnog konteksta za generiranje sirovinskih biogenih materijala rezultira regionalnom kontekstualizacijom tehnologije. Regionalne razlike



u snabdijevanju sirovinским materijalima isto kao i nužnost skraćivanja transporta između mjesta gdje se sirovinски materijal generira ukazuje na potrebu regionalno prilagođenih tehnologija. Na prvi pogled to se čini kontradiktornim sa generalnim ciljem globalizacijom ekonomije

Ako se pažljivije pogleda, postaje očigledno da će jača kontekstualizacija tehnologije značiti upravo da jedno od glavnih načela globalne ekonomije – da će kompetitivna prednost regiona definirati njihove ekonomske aktivnosti, biti korištena na mnogo sistematičniji način. Robe i usluge zahtijevane od strane društva će biti obezbijeđene optimiziranjem tehnoloških mreža, baziranih na optimiziranom korištenju obnovljivih resursa, uzimajući u obzir prostornu dimenziju resursa i strukturne dimenzije socijalne i ekonomske mreže aktera. Ovdje je važno naglasiti da regionalna adaptacija i kontekstualizacija tehnologija ne podrazumjevaju regionalnu autarkiju (zatvaranje u domaće tržište). Tu će još uvijek egzistirati globalno tržište za robu i usluge. I dalje će postojati centralne procesne jedinice za širok spektar proizvoda, od kompjutera preko automobila pa sve do farmaceutskih proizvoda, pa čak i nekih "veliko-tonažnih" hemikalija kao što su npr. polimeri. Ono što će se promijeniti je prostorna raspodjela za većinu energetskih izvora kao i raznih međuprodukata hemikalija (intermedijera). Snabdijevanje ovim proizvodima i uslugama će biti puno više decentralizirano nego što je to slučaj sada sa ekonomijom baziranom na fosilnim izvorima.

Svi ovi argumenti koji su naprijed izneseni nas dovode do tri moguće hipoteze koje će definirati razvoj hemijske industrije odnosno procesnog inženjerstva u dvadeset prvom vijeku.

1. Nestajanje fosilnih resursa i povećanje brige o globalnim klimatskim promjenama kao i drugim ekološkim problemima će promovirati ovaj vijek u tranzicijski period od fosilnih izvora u prošlosti ka obnovljivim resursima u budućnosti.
2. Ova promjena će zahtijevati rekonstrukciju većine procesne industrije koja trenutno obezbjeđuje energetske potrebe i materijale za društvo, na način da će vrsta sirovina definirati tehnologije koje će ih koristiti.
3. Ova rekonstrukcija će imati utjecaja ne samo na korištene tehnologije, nego i na strukturu industrije kao i logističke sisteme za upravljanje tokovima materijala.

Iz ove tri hipoteze možemo izvesti zaključak o tome koji izazov čeka procesne inženjere u dvadeset prvom vijeku. Ove promjene će morati uključiti i kontekstualizaciju tehnologija prema njihovim regionalnim postavkama.

Izazov za inženjere u ovom vijeku će biti optimiziranje transformacije obnovljivih resursa u različite proizvode i usluge za društvo u cjelini. To znači da će inženjeri morati uzeti u obzir generiranje sirovina, njihovu konverziju u potrebne proizvode i usluge i na kraju reintegraciju nastalog otpada i sporednih produkata u okolinu na prihvatljiv način. Dakle, proces dizajniran od strane in-

ženjera ne treba da se pokrene i zaustavi na fabričkoj kapiji, već da obuhvata cijeli ciklus od sirovine, preko proizvodnog procesa, do distribucije, te recikliranja i/ili ponovne upotrebe. Saaspekta regionalne kontekstualizacije ovo znači da će inženjer morati služiti kao interfejs za obezbjeđivanje resursa (poljoprivreda, šumarstvo itd), te participirati u dizajniranju regionalnog upravljanja tokovima materijala.

S obzirom na jaku konkurenciju za obnovljive resurse koja proističe iz njihove "ograničene – beskonačnosti" i sve veću potražnju za zamjenama za fosilne resurse, efikasnost ovih resursa će postati ključni faktor uspjeha za buduće tehnologije. Konkretno, ovo zahtijeva od inženjera projektovanje tehnologija korišćenja (ili, bolje, tehnologija mreže), koje će koristiti sredstva u potpunosti. Svaki gram resursa mora da se transformiše u upotrebljiv proizvod, mora da obezbijedi servis za društvo ili da se vrati u biosferu i potpomogne plodnost zemljišta za novu generaciju resursa.

Kontekstualizacija podrazumijeva da inženjer radi sa različitim resursima u različitim regionima. Ovi resursi će obezbjeđivati različite sastojke za korišćenje, ali će u isto vrijeme postojati različiti tehnološki izazovi da bi oni bili dostupni. Povrh toga, faktori poljoprivredne proizvodnje kao što su polja, pašnjaci i šume će zahtijevati da im se vrati različit kvalitet i količina materijala, kako bi oni održali ili povećali svoju produktivnost. Optimalno korišćenje obnovljivih resursa zahtijeva ne samo visoko efikasne pojedinačne tehnologije nego čitavu mrežu (sisteme) tehnologija koji se mogu jednim imenom nazvati biorafinerije.

9.1.8. Biorafinerije – stubovi održivog razvoja

Birefineries – the pillars of sustainable developments

Svijet danas, kako smo već rekli, egzistira na iskorištavanju fosilnih izvora kako energije tako i sirovina. Sve veće potrebe za ovim materijalima, te njihovo sve veće korišćenje kao posljedica različitih faktora, dovode do njihovog ubrzanog nestajanja. To dovodi do sve veće zabrinutosti za izvore snabdijevanja kako energijom tako i sirovinama u budućnosti. Neophodno je i to u što skorije vrijeme iznaći rješenja u vidu održivih resursa za industrijsku proizvodnju te snabdijevanje energijom u budućnosti. To je jedan od vodećih izazova za samu hemijsku industriju. Dok za proizvodnju energije postoji veći broj različitih alternativnih rješenja (vjetar, sunce, talasi, geotermalna energija, voda, biomasa, nuklearna fuzija i fisija itd) industrije zasnovane na preradi materijala kao što su hemijska industrija, industrijska biotehnologija, kao i proizvodnja goriva, ovise prije svega o biomasi kao alternativnom sirovinskom rješenju.

Ovo prije svega nameće potrebu za postupan prelazak velikog dijela globalne ekonomije na održivu ekonomiju baziranu na biomaterijalima čiji su glavni stubovi biogorivo, bioenergija i bioproizvodi (slika 9.1.3).



Slika 9.1.3. Stubovi bio-ekonomije
Figure 9.1.3. The pillars of bio-economy

Normalno, za prelazak sa proizvodnje dobara i usluga iz fosilnih izvora na biološke materijale potrebne su značajne promjene. Prestruktuiranje cjelokupne ekonomije na biološke sirovinne materijale zahtijeva potpuno novi pristup u istraživanjima i razvoju. S jedne strane može se reći da će biološke i hemijske nauke biti vodeće u budućnosti dok s druge strane treba reći da je za to potrebno još puno istraživanja. Budući koncept biorafinerija predstavlja integriranu proizvodnju hrane, hemikalija, hemijskih i drugih proizvoda i dobara kao i goriva na jednom mjestu.

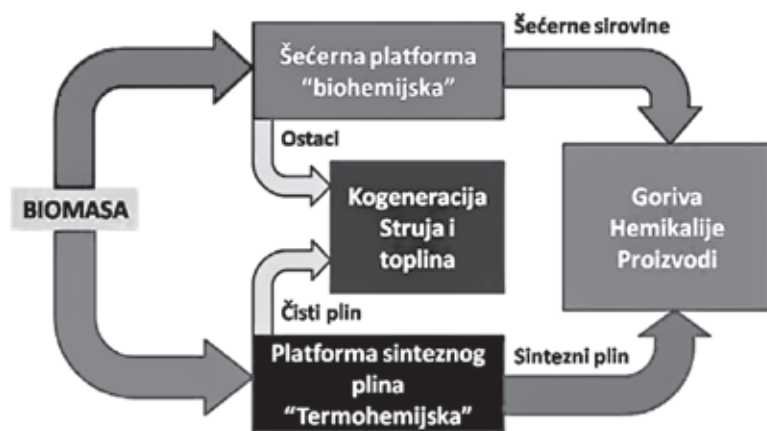
Čovjek je oduvijek koristio biosirovine, ali je to korištenje bilo uglavnom u ograničenoj mjeri. Krajem 19. i početkom 20. vijeka industrijsko korištenje bioloških resursa svodilo se uglavnom na korištenje drveta u proizvodnji celulozne pulpe i papira, nitriranju celuloze za dobijanje baruta i viskoze i proizvodnji furfurala koji se koristio u proizvodnji najlona. Pored toga u istorijske primjere korištenja biomase mogu se ubrojati i tehnologija izdvajanja šećera, proizvodnja skroba, dobijanje ulja, ekstrakcija hlorofila za industrijsku upotrebu, itd. Posebno treba istaći biotehnološke procese kao što su dobijanje alkohola-etanola, sirćetne kiseline, mliječne kiseline, kao i limunske kiseline, koji se bili dominantni krajem 19. i početkom 20. vijeka.

Šta je to biorafinerija?

What is biorefinery?

Biorefinerija predstavlja postrojenje koje integrira procese i opremu za pretvorbu biomase u goriva, energiju ili hemikalije. Koncept biorafinerije je u stvari analogan današnjim petrohemijskim rafinerijama koje proizvode različita goriva, sirovine i proizvode iz sirove nafte. Industrijske biorafinerije pred-

stavljaju obećavajuće rješenje za kreiranje nove industrije na bazi bio-materijala. Biorafinerije mogu proizvesti recimo male količine jednog ili više hemijskih proizvoda izuzetno visoke vrijednosti uz istovremenu proizvodnju velikih količina transportnih goriva relativno male vrijednosti sve to uz proizvodnju električne energije i procesne topline koje mogu prodati na tržištu. Visoko vrijedni proizvodi podupiru ekonomičnost, dok s druge strane, velika količina goriva pomaže u osiguranju energetske potreba iz domaćih izvora istovremeno smanjujući troškove i doprinoseći smanjenju emisije plinova koji doprinose efektu staklenika. Biorafinerijski koncept treba značajno da smanji cijene hemikalija na bazi biosirovina i da ubrza njihov plasman na postojeće tržište. Proizvodnja individualnih komponenti će se odvijati putem konvencionalnih termohemijskih operacija ili biohemijskih procesnih tehnika. Proizvodnja biogoriva u biorafinerijskim kompleksima će služiti za podmirenje ovog velikog tržišta obezbjeđujući ekonomsku korist iskorištavanjem velike količine nusprodukata prevodeći ih u vrijedne proizvode. Najbolji primjer za to je sirovi glicerol koji se javlja kao nusproizvod pri dobijanju biodizela. Glicerol ima visoku funkcionalnost i kao takav može poslužiti kao potencijalna platforma za različite hemijske konverzije u cilju dobijanja visoko-vrijednih proizvoda. Veliko-tonažni proizvodi rafinerija nisu samo goriva, nego to također mogu biti i hemijski intermedijeri kao što su etilen ili laktatna (mliječna) kiselina.



Slika 9.1.4 . Platforme biorafinerijskog koncepta
Figure 9.1.4. Platforms of biorefineries concept

Ključni zahtjev za uspostavu biorafinerijskog koncepta je sposobnost razvoja procesne tehnologije, koja će uspjeti ekonomski prihvatljivo izvršiti konverziju pentozna i heksoza prisutnih u celuloznim i hemiceluloznim frakcijama lignoceluloznih sirovina. Iako su tehnološka rješenja za izdvajanje šećera iz lignoceluloze danas poznata još uvijek treba da se istraži i usavrši proces pretvorbe

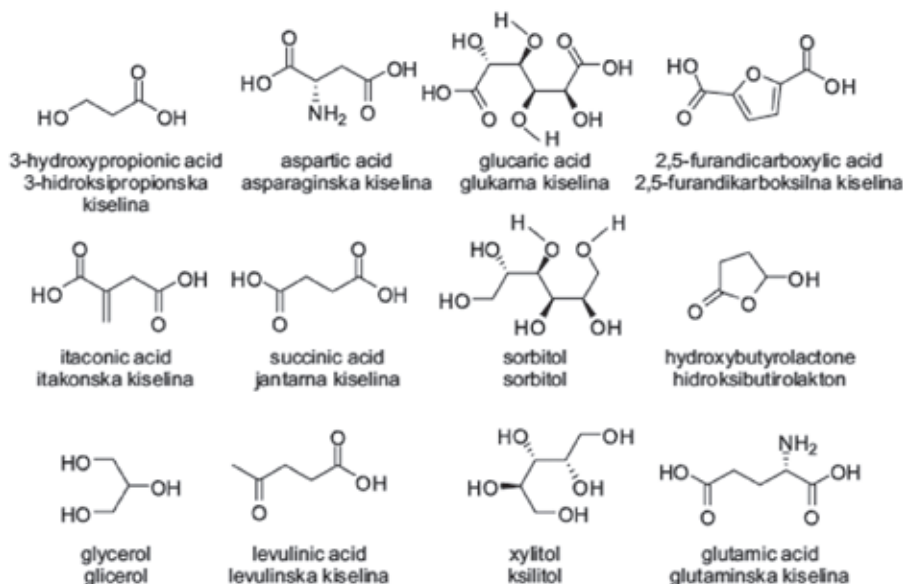
pentoza u korisne proizvode. Biorafinerijski koncept je izgrađen na dvije osnovne platforme sa željom da se dobiju različiti proizvodi:

- "Šećerna platforma" je zasnovana na biohemijским konverzionim procesima i fokusirana je na fermentaciju šećera koji su ekstrahirani iz biosirovina,
- "Platforma sinteznog plina" je zasnovana na termohemijskim konverzionim procesima i fokusirana je na gasifikaciju biosirovina i nus-produkata iz drugih procesa pretvorbe.

Biosirovine i mogući proizvodi

Biogenic resources and possible products

Koji će se proizvodi dobiti u biorafineriji prvenstveno ovisi od vrste sirovine koja će se upotrijebiti. Tako će glavni proizvodi iz biorafinerija na bazi kukuруза biti skrobni derivati ugljikohidrata dobijenih iz skroba, ali će isto tako nastati i male količine ulja, proteina i vlakana. Danas su komercijalno značajni derivati ugljikohidrata prije svega etanol, razni prehrambeni zaslađivači i mliječna kiselina (koristi se za proizvodnju polilaktata–biopolimera). Veliki je broj derivata ugljikohidrata, koji se mogu dobiti na ovaj način i mogu se koristiti za različite aplikacije. U ovu skupinu spada i lista "top twelve" gradivnih blokova molekula koji se mogu dobiti iz šećera. Na toj listi su jedinjenja prikazana na slici 9.1.5. Takođe se može 1,3-propandiol upotrijebiti kao vrlo atraktivan gradivni blok molekula dobijen iz ugljikohidrata.



Slika 9.1.5. "Top twelve" gradivnih blokova molekula koji se mogu dobiti iz šećera
Figure 9.1.5. "Top twelve" building blocksof molecules that can be obtained from sugar

Biorefinerije iz lignocelulozne biomase kao proizvode mogu proizvesti heksoze (šećer sa 6 C-atoma), pentoze – C5 šećere (uglavnom ksilozu i arabinozu), te lignin i koji se mogu koristiti kao sirovine za dalju preradu. Šećeri se mogu podvrći procesu vrenja da se dobije tzv. celulozni etanol, koji treba da zamijeni etanol koji se sada pretežno dobija iz prehrambenih skrobnih sirovina (kukuruz).

Lignin, jedan od osnovnih sastojaka biomase koji je inače polimer sastavljen od uglavnom fenilpropanskih jedinica ne može fermentirati, ali ima značajan potencijal za upotrebu recimo u proizvodnji ureaformaldihida. Isto tako može se potencijalno iskoristiti kao polazni spoj za dobijanje ugljikovodoničnih goriva. Kad su u pitanju biorafinerije tzv. prve generacije, glavna upotreba lignina je spaljivanje u cilju dobijanja energije.

Fundamentalno je različit koncept biorafinerija na bazi termohemijske konverzije lignocelulozne biomase. Ovdje se lignocelulozna biomasa termohemijski cijepa do smjese ugljik monoksida (CO) i hidrogena (vodika, H_2) poznatijeg kao sintezni plin. Ova jednostavna plinska smjesa se dalje može prerađivati u veoma veliki broj različitih proizvoda (alkoholi, karboksilne kiseline, ugljikovodici itd). Ovaj proces je predložen u Europi za proizvodnju tzv. zelenog dizela. Biljna ulja kao i životinjske masti mogu, također, biti sirovine na kojima se može zasnivati rad biorafinerije. Ovakve biorafinerije se još zovu i oleohemijska postrojenja. Glavni proizvodi jednog takvog postrojenja su triacilgliceroli, tj. biljna ulja (sojino, repicino itd) i kolač (sačma) koja sadrži značajne količine proteina, vlakana, kao i dio zaostalog ulja. Ulje se može hidrolizirati do masnih kiselina i glicerola ili procesom transesterifikacije prevesti u smjesu metilnih ili etilnih estara poznatiju kao biodizel. Masne kiseline i esteri su potencijalne polazne komponente za veliki broj hemijskih proizvoda visoke vrijednosti.

Kada su u pitanju bio-transportna gorivadanas su najviše zastupljeni bioetanol i biodizel. Pored ovih imamo i druga tečna biogoriva kao što su biometanol, miješani alkoholi, te Fisher-Tropšova goriva kao i plinovita biogoriva od kojih su najznačajnija; vodik (H_2), metan (CH_4), amonijak (NH_3) i dimetil eter (CH_3OCH_3). Biorafinerije bi u budućnosti trebale biti sposobne da prerade sve komponente bio-sirovine u bioprodukte visoke vrijednosti.

Tipovi biorafinerija

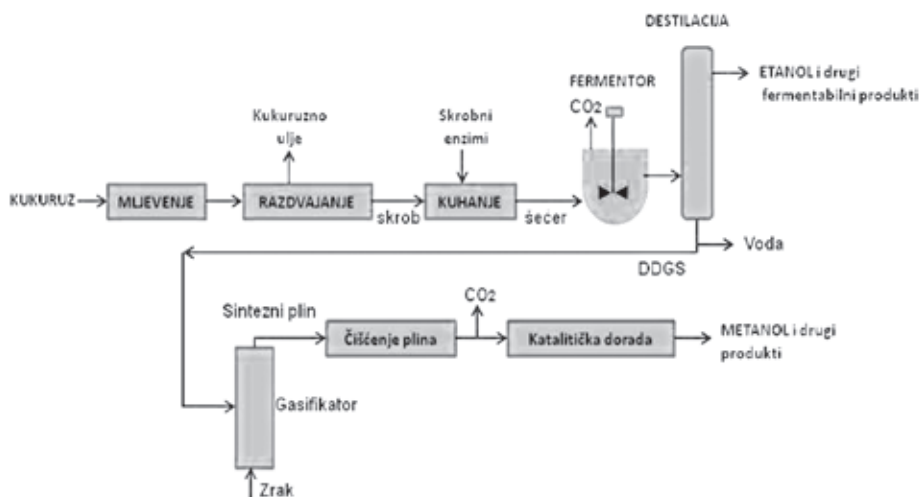
Types of biorefineries

Danas postoje različite podjele biorafinerija. Uglavnom se ove podjele rade prema vrsti sirovine koja se koristi za preradu. Generalno, možemo reći da postoje tri tipa naprednih biorafinerija:

- Žitne biorafinerije zasnovane na preradi žitarica posebno na boljem iskorištavanju nus-proizvoda prerade žitarica kao što su suhi ostatak, rastvorljivi dijelovi i proteinski kolač koji se dobiju u proizvodnji skroba i preradi uljarica;

- Lignocelulozne biorafinerije koje efikasno prerađuju celulozu, hemiceluloze i lignin u vrijedne proizvode i
- Zelene-biorafinerije koje konvertuju biomasu sa velikim sadržajem vlage, kao što je silaža trave, djeteline i kukuruza, u vrijedne proizvode (mliječna kiselina, amino-kiseline, proteini itd).

Žitne biorafinerije su bazirane na preradi žitarica i to prije svega kukuruza, a glavni proizvod je do sada bio etanol. Ovdje se kukuruz prvo melje da bi se lakše izdvojile komponente koje imaju dodatnu vrijednost kao npr. šećer, skrob, ulje, protein. Šema žitne biorafinerije je data na slici 9.1.6, a lignocelulozna biorafinerija je ilustrirana na slici 9.1.7.

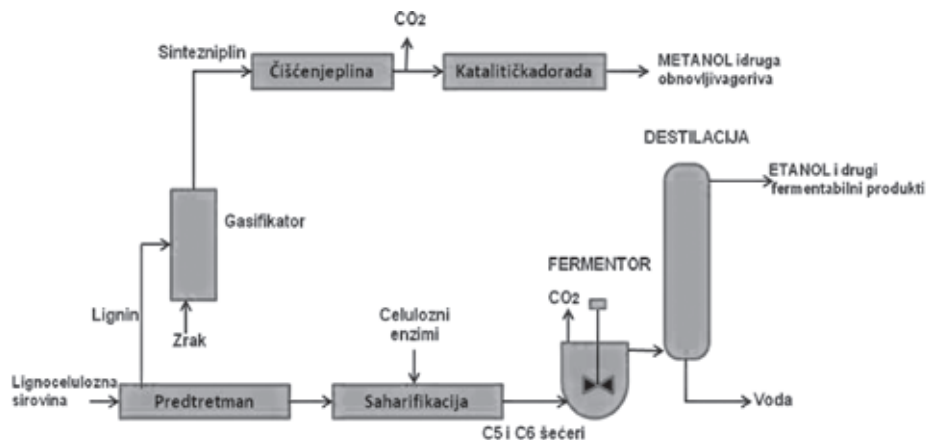


Slika 9.1.6. Šema „žitne biorafinerije“
Figure 9.1.6. Scheme of grain biorefinery

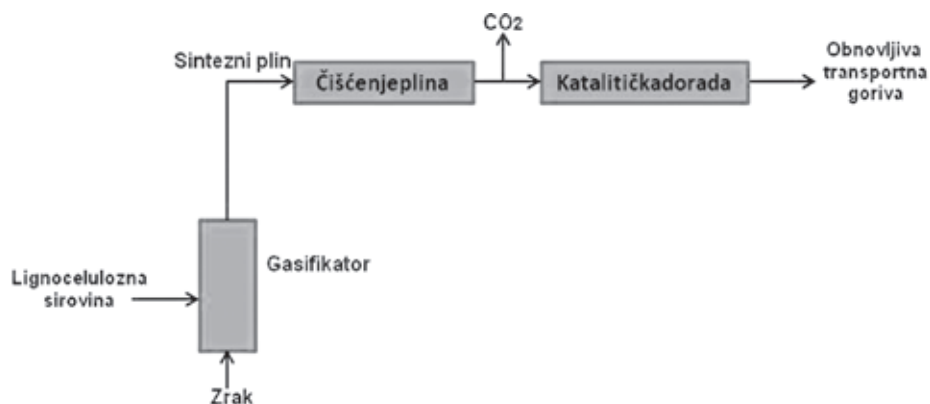
Sirovina za ovu vrstu rafinerija su drvo, drvenaste biljke (npr. stabljike kukuruza). Sirovina se prvo mora usitniti da bi se povećala dodirna površina za hidrolizu. Imamo velik broj razvijenih različitih predtretmana lignocelulozne biomase (fizikalni, fizikalno hemijski, hemijski i biološki). Proizvodi koji se dobiju nakon predtretmana su celuloza, heksoze i pentoze iz hidrolizirane hemiceluloze, te lignin.

Celuloza se dalje tretira enzimima pri čemu hidrolizira u glukozu u procesu koji se naziva saharifikacija (ošćerenje), nakon čega prosti šećeri (sa 5 i 6 C-atomima u molekuli) odvojeno ili zajedno fermentiraju u etanol i druge proizvode vrenja. Lignin nije ugljikohidrat i ne može fermentirati, pa se termohemijski prevodi u sintezni plin, nakon čega se katalitičkom konverzijom prevodi u alkohole i druga obnovljiva transportna goriva. Proizvodnja transportnih goriva iz

lignoceluloznih materijala se danas obično izvodi fermentacionim tehnologijama i uglavnom se veže uz etanolnu industriju. S druge strane, u Evropi se danas daje potpora ideji da se lignocelulozne biorafinerije baziraju na termohemijskim procesima. Takav primjer je biorafinerija na slici 9.1.8.



Slika 9.1.7. Lignocelulozna biorafinerija
Figure 9.1.7. Lignocellulosic biorefinery

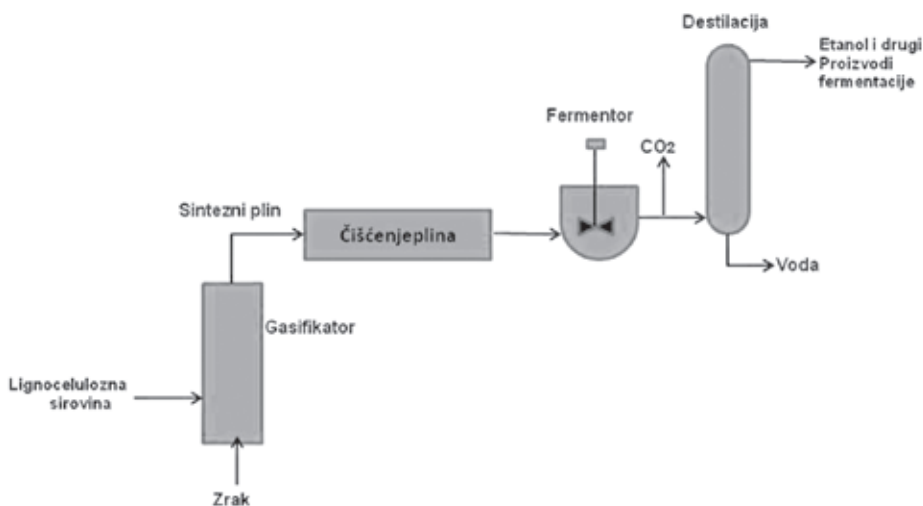


Slika 9.1.8. Lignocelulozna biorafinerija zasnovana na termohemijskim procesima
Figure 9.1.8. Lignocellulosic biorefinery based on thermochemical processes

Ovo je u stvari identičan proces procesu prikazanom na slici 9.1.4, s tim da su izbačene operacije predtretmana, hidrolize te fermentacije. Vlaknasta lignocelulozna biomasa se direktno sa polja vodi u gasifikator gdje se konvertira u sintezni plin, a zatim katalitički pretvara u različite vrste goriva i hemijskih produkata. Pored ovih varijanti biološke i termohemijske vođene biorafinerije predlaže se od strane nekih istraživača i nova varijanta biorafinerija koja je

prikazana na slici 9.1.9. Kao i biorafinerija na slici 9.1.4, ova lignocelulozna biorafinerija je zasnovana na hibridnoj biološko/termohemijskoj konverziji s tim da se umjesto dijeljenja ulazne sirovine na onaj dio koji će se prerađivati biološki i onaj dio koji će se prerađivati termohemijski kompletna ulazna sirovina prvo termohemijski obrađuje gdje se dobija sintezni plin koji zatim korištenjem biokatalizatora (a ne kao kod termohemijskih procesa neorganskih metalnih katalizatora) fermentira u željene produkte. Dok se standardna fermentacija bazira na ugljikohidratima kao izvoru ugljika i energije za rast mikroorganizama fermentacija sinteznog plina uključuje mikroorganizme koji su sposobni da koriste jeftinije supstrate za svoj rast. U tu svrhu se mogu koristiti CO, CO₂, i metanol (CH₃OH), koji se mogu proizvesti termohemijskom preradom biomase. Proizvodi koji se mogu dobiti su npr. karboksilne kiseline, alkoholi i poliesteri.

U novije vrijeme na zapadu, posebno u Austriji, se pojavio tzv. koncept "zelene biorafinerije". To su postrojenja koja prerađuju zelenu travnatu biomasu u korisne proizvode. S obzirom da Austrija raspolaže velikim površinama koje su pod travom, rodila se ideja da se taj sirovinski potencijal iskoristi u cilju dobijanja novih visoko vrijednih produkata. Kao posebno pogodne sirovine su se pokazale određene vrste trave prije svega djeteline (lucerka). Pokazalo se da se prethodnim siliranjem travnate mase postižu mnogo bolji rezultati u pogledu iskorištenja odnosno količine dobijenih proteina, amino kiselina te mliječne kiseline, iz soka koji zaostaje nakon mehaničkog prešanja usitnjene travnate biomase.

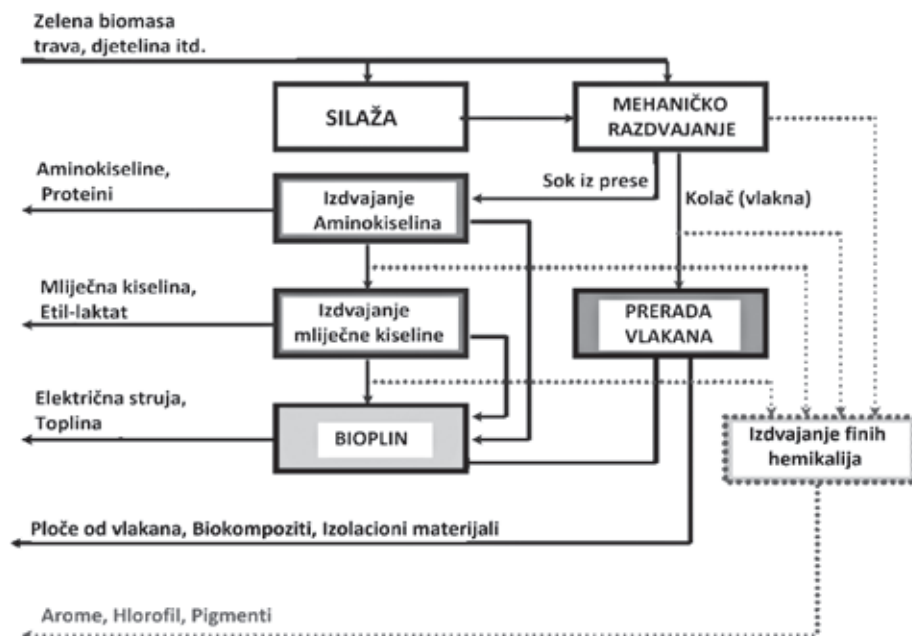


Slika 9.1.9. Termohemijsko-biološka biorafinerija
Figure 9.1.9. Thermochemical-biological biorefinery

Pokazalo se da su mogućnosti jedne ovakve biorafinerije izuzetne, tako da se širom Evrope rade različiti projekti i istraživanja u ovoj oblasti. Bosna i Her-

cegovina raspolaže sa dosta slobodnih površina na kojima bi se mogla kultivirati travnata biomasa tako da možemo reći da imamo dosta veliki potencijal za ovakve biorafinerije. Ovdje je značajno to da bi se siliranjem travnate biomase mogla obezbijediti sirovina za rad ovakve biorafinerije preko cijele godine a ne samo sezonski.

Na slici 9.1.10 je data blok šema zelene biorafinerije.



Slika 9.1.10. Blok šema "zelene" biorafinerije

Figure 9.1.10. Scheme of "green" biorefinery

U literaturi se može naći još jedan koncept biorafinerije, a to je tzv. "*whole crop biorefinery*", odnosno biorafinerija koja prerađuje kompletne žitarice, tj. i skrobno-šećerni dio tj. plod (zrno) i slamu (stabljike) biljke.

Iz svega navedenog moglo bi se zaključiti kako će budućnost pred nama zasigurno donijeti povećanu upotrebu obnovljivih sirovina kao odgovor hemijske industrije na izazove održivog razvoja. U tom smjeru će se kretati i nastojanja budućih inovacija i razvoja proizvoda u hemijskoj industriji.

Premda hemijska industrija već sada značajno doprinosi održivom razvoju ljudskog društva u cjelini, poput razvoja biogoriva ili upotrebe biološki brzo razgradljivih maziva, biopolimera, te proizvoda sa smanjenim ili potpuno uklonjenim sadržajem štetnih tvari, održivi razvoj će svakako postati primarni izazov za hemijsku industriju u narednom periodu.

Literatura

- AIChE (American Institute of Chemical Engineers).2000. Total Cost Assessment Methodology Manual. New York: AIChE Center for Waste Reduction Technology, Institute for Sustainability. Accessed Apr. 2009 at <http://www.aiche.org/uploaded-Files/IFS/Products/TCAM.pdf>.
- Allen, D. T., Shonnard D. R.2001. Green engineering: environmentally conscious design of chemical processes and products. *AIChE J.*, 47 (9) 1906 – 1910
- Anastas, P., Warner J. 1998. *Green Chemistry: Theory and Practice*. New York, Oxford University Press.
- Anastas, P. T. 2003a. Green engineering and sustainability. *Environ. Sci. Technol.*,37 (23) 423A
- Anastas, P.T., Zimmerman J. B. 2003b. Design through the 12 principles of green engineering. *Environ. Sci. Technol.*,37 (5) 95A – 101A.
- Bare, J., Norris G., Pennington D. W., McKone T.2003. TRACI: the tool for the reduction and assessment of chemical and other environmental impacts ,*J. Ind.Ecol.*, 6 (3) 49 – 78 .
- Böhringer, C., Jochem P. E. P. 2007. Measuring the immeasurable: a survey of sustainability indices,*Ecol. Econ.*, 63 (1) 1.
- Cobb, C., Schuster D., Beloff B., Tanzil D. 2007. Benchmarking sustainability.*Chem. Eng. Prog.*, 103 (6) 38 – 42.
- The AIChE sustainability index: the factors in detail.,*Chem. Eng. Prog.*,105 (1) 60 – 63.
- Darton, R. C. 2003. Scenarios and metrics as guides to a sustainable future: the case of energy supply.,*Trans IChemE* 81 (P B.) 295 – 302.
- EC (European Commission, Environment Directive General). 2007. Reach in Brief: Why Do We Need Reach?Accessed at http://ec.europa.eu/environment/chemicals/reach/pdf/2007_02_reach_in_brief.pdf. Elkington , J. 1994. Towards the sustainable corporation: win – win – win business strategies for sustainable development.,*Calif. Manag. Rev.*, 36 (2): 90 – 100
- Esty, D.C.,. Levy M. A, Srebotnjak T., de Sherbinin A. 2005. EnvironmentalSustainability Index (ESI): Benchmarking National Environmental Stewardship.New Haven, CT: Yale Center for Environmental Law and Policy (www.yale.edu/esi).
- Goodstein , E. S. 1999. *Economics and the Environment*. Upper Saddle River, NJ:Pren-tice Hall.
- Grass, S. 2004. Utilisation of grass for production of fibres, protein and energy; Biomass and agriculture, sustainability, markets and policies; OECD publication service, Paris, September.
- Huijbregts, M. A. J. , Breedveld , L. Huppes G., de Koning A., van Oers L., Suh S.2003. Normalisation figures for environmental life – cycle assessment: The Netherlands (1997/1998), Western Europe (1995) and the world (1990 and 1995) . *J. CleanerProd.*, 11 (7): 737.
- ICHEME (Institution of Chemical Engineers). 2002. Sustainable DevelopmentProgress Metrics: Recommended for Use in the Process Industries, ed. A. Azapagic .Rugby, UK : ICHEME. Accessed Apr. 2009 at <http://www.icheme.org/sustainability/metrics.pdf> .

- IISD (International Institute for Sustainable Development). 2009. Compendium of Sustainability Indicators. Winnipeg, Manitoba, Canada: IISD. Accessed at <http://www.iisd.org/measure/compendium/searchinitiatives.aspx>.
- Jain, R. 2005. Sustainability: metrics, specific indicators and preference index. *Clean-Technol. Environ. Policy*, 7, 71 – 72.
- Jungmeier, G., Cherubini F. 2008. Overview of Biorefinery Concepts and Basics for Their Greenhouse Gas Balance, International workshop: "Transportation Biofuels: For greenhouse gas mitigation, energy security or other reasons?" 5 February, Salzburg, Austria
- Kamm, B. 2009. Technical description of Green and Whole Crop Biorefineries, BioFuture, Brussels, 30 March.
- Kamm, B., Kamm, M. 2004. Principles of Biorefineries. *Appl. Microbiol, Biotechnol.*, (AMB), 64, 137-145
- Kamm, B., Gruber, P.R., Kamm, M. 2006. *Biorefineries, Industrial Processes and Products*, Wiley-VCH.
- Kaempf, D. 2005. 1st International Biorefinery Workshop, Washington D.C., July 20-21.
- Krotscheck, C., Narodoslawsky M. 1996. The sustainable process index: a new dimension in ecological evaluation. *Ecol. Eng.*, 6, 241 – 258.
- Krotscheck C., Kromus S. 2003. Grüne Bioraffinerie – Gewinnung von Milchsäure aus Grassilagesaft, Kornberg Institut für Nachhaltige; Regionalentwicklung und angewandte Forschung, Steirisches Vulkanland Regionalentwicklung GmbH, Feldbach.
- Lankey, R. L., Anastas P. T. 2002. Life – cycle approaches for assessing green chemistry technologies. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (18) 4498 – 4502.
- Narodoslawsky M. (Ed.) 1999. The Green biorefinery. *Proc. 2nd Int. Symp. at Kornberg*, 13-14.10.
- Piluso, C., Huang Y., Lou H. H. 2008. Ecological input – output analysis – based sustainability: analysis of industrial systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (6) 1955 – 1966.
- SAIC (Scientific Applications International Corporation). 2006. *Life Cycle Assessment: Principles and Practice*, US EPA/600/R – 06/060. Washington, DC: US EPA.
- Schuster, D. 2007. The road to sustainability. *Chem. Eng. Prog.*, 103 (6) 34 – 36.
- Schwarz, J., Beloff B., Beaver E. 2002. Use sustainability metrics to guide decision-making. *Chem. Eng. Prog.*, 98 (7) 58 – 63.
- Shonnard, D. R., A. Kicherer, Saling P. 2003. Industrial applications using BASFeco – efficiency analysis: perspectives on green engineering principles. *Environ. Sci. Technol.*, 37 (23) 5340 – 5348.
- Sikdar, S. K. 2007. Sustainability perspective and chemistry – based technologies. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (14) 4727 – 4733.
- Spitzer, J., Jungmeier, G., Mandl M., Lukas M. 2008. Biofuel and Biorefinery Research at Joanneum Research, Transport Fuels: Crucial factor and driver towards sustainable mobility May 28, Vienna.
- Vanegas, J. A. 2003. Road map and principles for built environment sustainability. *Environ. Sci. Technol.*, 37 (23) 5363 – 5372.
- VNCI (Association of the Dutch Chemical Industry). 2000. *Guideline: Environmental Performance Indicators for the Chemical Industry: The EPI – Method*. Leidschendam, The Netherlands.

- WCED (World Commission on Environment and Development). 1987. United Nations-General Assembly document A/42/427. Accessed at <http://www.worldinbalance.net/pdf/1987-brundtland.pdf>. Also published in *Our Common Future*. Oxford, UK:Oxford University Press, 1987.
- Wachter, B. Mandl, M. Böchzelt, H. Schnitzer, H. et.al. 2003. Grüne Bioraffinerie – Verwertung der Grasfaserfraktion; Joanneum Research, Institut für Nachhaltige Techniken und Systeme (JOINTS), External Branch Hartberg, Hartberg.
- Wilson, J., Tyedmers P., Pelot R. 2007. Contrasting and comparing sustainable development indicator metrics. *Ecol. Indicators*, 7 (2) 299 – 314.

PITANJA

1. Koje su tri osnovne dimenzije održivog razvoja?
2. Šta podrazumijeva tzv. model trostruke balance ili paradigma trostruke osnove?
3. Koji su to okolinski indikatori kojima se procjenjuje održivost hemijske (procesne) industrije?
4. Koje se kategorije smatraju relevantnim za nadzor i procjenu životnog ciklusa prema U.S. EPA?
5. Navedi 12 osnovnih principa „zelene hemije“?
6. Nabroj i pojasni osnovne karakteristike biogenih sirovinskih materijala?
7. Šta su to biorafinerije?
8. Koje tipove biorafinerija imamo?

9.2. PREVENCIJA ZAGAĐENJA U HEMIJSKOJ INDUSTRIJI POLLUTION PREVENTION IN CHEMICAL INDUSTRY

Milovan Jotanović, Vladan Mičić, Branko Pejović
Univerzitet Istočno Sarajevo, Tehnološki fakultet Zvornik

9.2.1. *Hemijska industrija kao izvor zagađenja* *Chemical industry as a source of pollution*

Hemijska industrija neizbježno je povezana s velikom količinom otpadnih materijala ili otpadom. Otpadom se nazivaju sve materije koje su posredno ili neposredno uzrokovane radom datog procesa. Otpad može biti tečan ili gasovit odnosno u obliku otpadnih voda i gasova. Otpadni materijali mogu sadržavati komponente pogodne ili nepogodne za sekundarnu primjenu. Pri tome se otpadom smatraju one komponente koje je nemoguće izbjeći tokom odvijanja procesa ali im je moguće smanjiti količinu i zapreminu nastajanja (Hamner i Burton, 1993). U toku regeneracije (promjene za ponovno korišćenje) i iskorištavanja unutar fabrike otpadnih materijala u drugom procesu nastaje otpad neprimjeren za sekundarnu primjenu. Baš ovaj tip otpada predstavlja osnovni pritisak na životnu sredinu. Prema agregatnom stanju ovih otpada (otpadni gasovi, otpadne vode ili čvrsti otpad) određene su tri oblasti zaštite životne sredine: vazduh, voda, zemljište. Rukovodilac hemijskih kompanija, stručnjaci i sav zaposleni personal obavezni su težiti ka maksimalnom smanjenju otpadnih tokova iz relevantnih procesa i njihov pritisak na životnu sredinu (Rittmeyer, Robert, 1991).

Osnovne mjere potrebne za zaštitu životne sredine od otpada iz hemijske industrije (Robert et al, 1993):

1. Potpuno isključiti ili smanjiti na minimum količinu otpadnih materijala putem optimizacije procesa i izbora optimalnog režima rada;
2. Težiti ka sekundarnom iskorišćenju otpadnih materija u istom ili drugom tehnološkom procesu;
3. Racionalno koristiti energetska vrijednost otpadnih materijala npr. spaljivanje u svrhu dobijanja toplotne energije;
4. Smanjiti količinu iz postrojenja izlaznih tokova štetnih i opasnih materija – tečnih, čvrstih i gasovitih;
5. Zbrinuti naizbjezne i nepogodne za sekundarno iskorišćavanje otpadne materijale ekološki bezopasnom metodom.

Čvrsti otpad hemijske industrije o pretežno organskim komponentama nastoje pri karbonizaciji, koksovanju, hidriranju organskih sirovina – nafte i uglja i njihovih produkata, a takođe i pri proizvodnji plastičnih masa, obradi kože, proizvodnji šećera, prečišćavanje pomoću rastvarača ili aktivnog uglja raznih proizvoda. Neorganski čvrsti otpad nastaje npr. dobivanju soli ili pri katalitičkim procesima (korišćenje ili regeneracija katalizatora). Znatno dio čvrstog otpada čini istaloženi dio, pri čišćenju vazduha, prašine i letećeg pepela, a takođe i

šljama zaostao od prečišćavanja otpadnih voda. Tečni otpad su npr. matični rastvori, alkalije, razrijeđene kiseline i otpadni rastvori soli iz proizvodnje baznih hemikalija, sredstva za pranje u papirnoj industriji. Svuda se mogu identifikovati otpadne vode s velikom količinom organskih materija.

Gasoviti otpad ili iskorišćeni u procesima gasovi nastaju u mnogim organskim procesima (hidriranje), pri reakcijama polikondenzacije, kontaktnim procesima kao i pri gorenju fosilnih goriva (nafta, uglj). Predstava o hemijskoj industriji kao izvor zagađenja i nastajanja raznih vidova otpadnih materijala može se najbolje prikazati kroz detaljno prikazivanje nekoliko primjera obrađenih u zasebnim dijelovima ove cjeline (Chadha, 1994):

- Proizvodnja cementa
- Proizvodnja glinice (Alumina)
- Proizvodnja sode (soda ash)
- Elektrohemijska industrija
- Prerada nafte i gasa i petrohemijska industrija.



Slika 9.2.1. Prikaz postupka za sprečavanje zagađenja u hemijskoj kompaniji;
Figure 9.2.1. Display the procedure for contamination prevent in the chemical company; (Chadha, 1993)

9.2.2. Zagađenje u hemijskoj industriji **Pollution in the chemical industry**

Sprečavanje zagađenja u hemijskoj industriji je definisano odgovarajućim zakonima koji su doneti na nivou države ili entiteta. Sprečavanje zagađenja se vrši kroz smanjenje (redukciju) izvora zagađenja, povećanje efikasnosti iskorišćenja sirovina, energije, vode i drugih resursa. Da bi se sprečilo zagađenje treba eliminisati ili ukoliko to nije moguće bar smanjiti stvaranje polutanata, čime će se izvršiti i zaštita prirodnih resursa. Prema propisima koji su trenutno važeći u zemljama Evropske unije (EU), postupci kao što su recikliranje, obnavljanje energije, obrada i odlaganje se ne uključuju unutar definisanja sprečavanja zagađenja. U praksi se ipak postupak recikliranja može okvalifikovati kao postupak koji sprečava zagađenje. Postupak recikliranja takođe sam po sebi doprinosi sprečavanju zagađenja odnosno njegovoj redukciji jer se njime smanjuje potreba za postupkom obrade, pretvaranja energije i korišćenja resursa.

Sprečavanje zagađenja je najvažniji zadatak u pogledu sprečavanja negativnog uticaja polutanata na ljudsko zdravlje i okolinu. S pravom se može reći da je redukcija zagađenja uslov odgovornog ponašanja prema prirodi. Redukcija zagađenja uključuje prevenciju, recikliranje, obradu, odlaganje i ispuštanje (Chadha, 1993). Drugi prioritet u odgovornom ponašanju prema okolini je recikliranje svih vrsta otpada koji se ne mogu smanjiti kvantitativno. Otpad čije recikliranje nije moguće, treba da se obradi u skladu sa ekološkim standardima koji su definisani tako da smanje rizik i njegovu količinu. Bilo kakva zaostala količina otpada nakon njegove obrade trebalo bi da se odlaže bezbedno uz zahtev za minimiziranje njegovog eventualnog ispuštanja u okruženje (Doerr, 1993).

Strategija za sprečavanje zagađenja se zasniva na saradnji između hemijskih industrija, opštinskih, gradskih i državnih institucija kao i raznih agencija koje se bave problematikom sprečavanja zagađenja. Zadatak svih navedenih institucija je da ukažu na ključne opasnosti po okolinu. Danas se u Evropskoj uniji smatra da oko 189 hemikalija koje se ispuštaju u vodu su zagađivači. Tu spadaju između ostalih i benzen, hloroform, vinil-hlorid, fenoli i njihovi derivati, pesticidi (hlordan, dihlorodifenil, dihloretan, toksafen), teški metali (olovo), višestruko hlorovani bifenili. Propisima o opasnim hemikalijama je tačno naznačeno više od 360 ekstremno opasnih hemikalija. Ukoliko ove hemikalije dospeju u vodu, vazduh ili zemlju u količinama značajno većim od dozvoljenih mora postojati plan o načinu hitnog delovanja. Sve ovo ukazuje na činjenicu da mere za sprečavanje zagađenja u hemijskoj industriji su jedan kompleksan posao koji zahteva saradnju timova stručnjaka iz različitih oblasti (Freeman, 1989). Jedna od varijanti za smanjenje zagađenja bazira se na pravilu da se smanji potrošnja sirovina kao jedino ispravna aktivnost u cilju smanjenja zagađenja. Ovde se uvodi i postupak recikliranja kao opcija. Smanjenje zagađenja u industriji se uglavnom i danas pokušava najčešće smanjenjem ispuštanja otpada u

okolinu, s tim da se to smanjenje ispuštanja izvodi na najjeftiniji način. Ovo se može postići smanjenjem izvornog nastajanja i delimično recikliranjem i ponovnim korišćenjem kako bi se smanjilo eventualno odlaganje. Ovaj način će svakako dobijati na atraktivnosti u narednom periodu.


Mnoge zemlje u poslednje vreme donose rigorozne propise i zakonsku legislativu u pogledu sprečavanja zagađenja životne sredine. Sve hemijske kompanije bi trebale da detaljno razmotre legislativu zemalja u kojima su locirale proizvodnju u pogledu prevencije zagađenja. One treba da nastoje da zadovolje zahteve datih zemalja pa je stoga neophodno da formiraju jedan tim stručnjaka koji će redovno beležiti podatke o emisijama u vazduh, vodu i tlo. Svaka kompanija mora voditi podatke o količinama svih hemikalija koje ulaze u sistem i izlaze iz sistema. Za hemikalije koje podležu procesu recikliranja voditi podatke o količini hemikalija koje se recikliraju, korišćenoj metodi reciklaže kao i o eventualnim promenama u procentu recikliranog materijala u odnosu na prethodnu godinu (Nelson, 1989).

Svaka kompanija mora voditi precizno stanje o količini hemikalija koje su joj potrebne u sledeće dve godine, o odnosu proizvodnje u hemijskoj fabrici u tekućoj i prethodnoj godini. S obzirom da se stalno mora težiti smanjenju potrošnje resursa moraju se identifikovati tehnike kojima je sve pokušavano izvršiti datu redukciju. U zemljama Evropske unije u novije vreme se formiraju agencije na nivou države čiji je zadatak da rade na zaštiti životne sredine tako da se kompanije sve više usmeravaju na saradnju sa njima (Assies, 1991).

9.2.3. Metodologija sprečavanja zagađenja ***Methodology of prevention pollution***

U zadnje vreme razvijeno je nekoliko metodologija za redukciju otpada. Date metodologije su razvijane na nivou vlada, akademskih institucija pa i samih kompanija. Njima je propisan i definisan logičan raspored zadataka na svim organizacionim nivoima. Bez obzira na razlike koje postoje između njih većina ih obuhvata četiri (4) uobičajene faze:

- Chartering faza – faza u kojoj organizacija potvrđuje njeno opredeljenje za redukciju otpada, jasno izražava svoju politiku poslovanja, rada, definiše ciljeve, planove i aktivnosti svih učesnika
- Faza procene – faza u kojoj formirani timovi sakupljaju podatke, kreiraju i ocenjuju opcije za redukciju otpada, vrše izbor ponuđenih opcija za implementaciju
- Faza implementacije – faza u kojoj projekti redukcije otpada se odobravaju, finansiraju i započinju
- Faza gde se vrše revizija aktivnosti – faza u kojoj se programi za redukciju otpada kontrolišu i ostvarene redukcije mere. Obično povratna sprega sa aktivnosti na reviziji pokreće novu iteraciju programa.



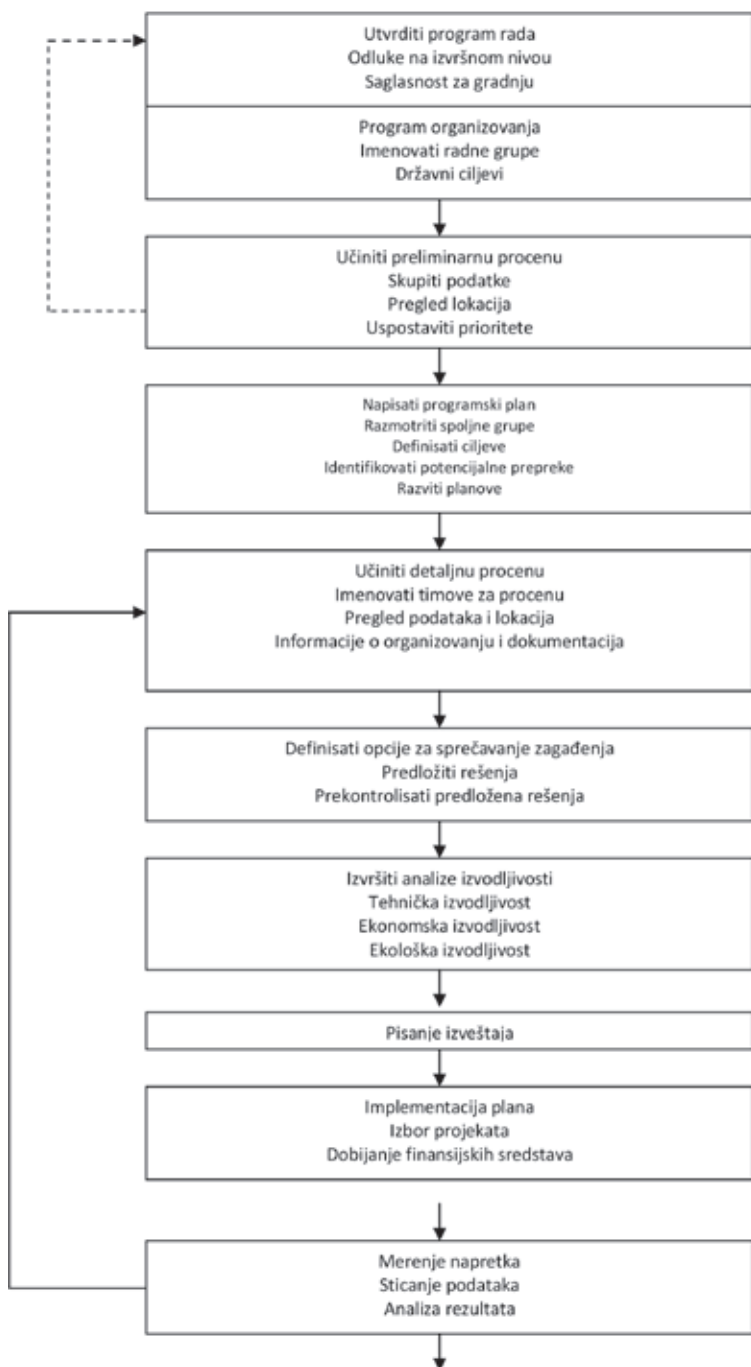
U Evropskoj uniji agencija za zaštitu okoline (EPA) i udruženje (zajednica) hemijskih proizvođača su publikovali metodologije za sprečavanje zagađenja okruženja. Ove metodologije mogu predstavljati model svim kompanijama koje se bave ili nameravaju da se bave hemijskom proizvodnjom. One na osnovu ovog modela mogu razvijati svoj model sprečavanja zagađenja. U Sjedinjenim Američkim državama takođe postoje agencije koje se bave zaštitom okoline i njihov uticaj na kreiranje zakona u toj oblasti je presudan. One su još 1992. godine publikovale vodič o mogućnostima sprečavanja zagađenja i znatno unapredile svoju metodologiju (slika 9.2.2). Tu se posebno naglašava koordiniranje aktivnostima za stalnu redukciju otpada. Nova metodologija je prilično proširena u odnosu na prethodne. Ova metodologija ima fazu revizije kao diskretni postupak, postupak koji je u toku. Deo koji sadrži program za održivost sprečavanja zagađenja kao deo metodologije takođe je relativno nov. Ovako propisana metodologija u pravilima za sprečavanje zagađenja je glavni korak ka ostvarenju tog cilja. Ranije metodologije su u suštini korektno ocenjivale programe za redukciju otpada. Ipak nove metodologije povećavaju verovatnoću da se procenjivanje izvrši, zato što propisuju na svim nivoima organizacije važnost u redukciji otpada.

Danas velika većina korporacija izvršava aktivnosti na sprečavanju zagađenja. Nedostatak napredovanja ovih aktivnosti može predstavljati neuspeh za implementaciju sprečavanja zagađenja u procesu proizvodnje. Menadžment firme (kompanije) se često može sresti sa suprostavljenim zahtevima koji se ogledaju u ograničenosti ljudi, vremena i kapitala. Sprečavanje zagađenja često konkuriše u pogledu prioriteta zahtevima vezanim za proizvodnju, bezbednost, održavanje, zaposlene. Ova konkurentnost u pogledu zahteva predstavlja barijeru sprečavanju zagađenja.

Metodologija za sprečavanje zagađenja može nadvladati ove barijere na dva načina:

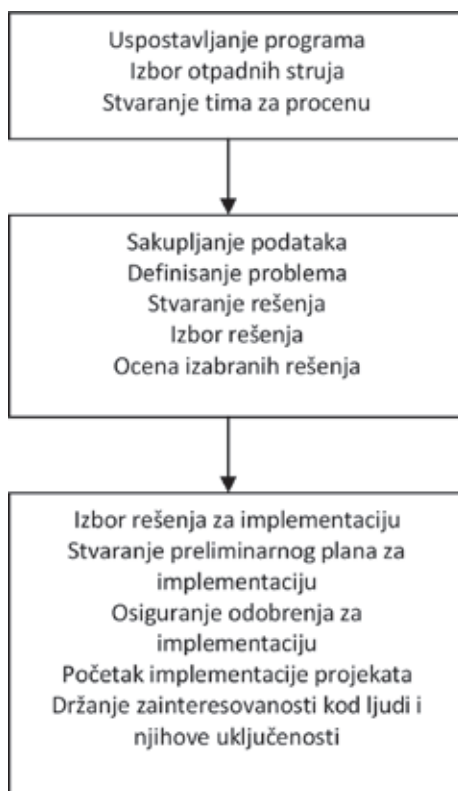
- pod uslovom da se obezbede zajednička područja proizvodnje
- pod uslovom da se područja proizvodnje tako postave da se pojednostavi i skрати faza ocenjivanja.

Politika sprečavanja zagađenja je efektivna ako se razvija tako da obuhvati sve programe. Kvalitet menadžmenta u mnogome dopunjuje i upotpunjuje sprečavanje zagađenja. U mnogim aspektima ciljevi da bi se osigurala sigurnost i prevencija zagađenja su podudarni. Ipak, neki aspekti kao što su produženje radnog ciklusa da bi na taj način redukovali stvaranje otpada povećavaju verovatnoću akcidenta. Optimalni program sprečavanja zagađenja zahteva ravnotežu ova dva potencijalno suprostavljena zahteva. Menadžment firme mora biti jedan od najuključenijih u procesu sprečavanja zagađenja pa samim tim njihov zadatak će biti smanjivanje otpada. Oni ne treba da čekaju uputstva i instrukcije sa vrha (od agencija, ministarstava, akademskih institucija), već treba sami da pokrenu aktivnosti da bi se količina otpada smanjila. Svaka firma



Slika 9.2.2. Metodologija sprečavanja zagađenja
Figure 9.2.2. Methodology for prevention of pollution
(U.S. Environmental Protection Agency, 1992)

treba da izgradi svest kod svih zaposlenih o smanjenju otpada i izgradi viziju o procesu bez oslobađanja otpada. Uspostavljanje programa za redukciju otpada treba da obezbedi određen stepen nezavisnosti date firme koji pomaže premošćavanju razlika između zajedničkih obaveza. Na slici 9.2.3 je dat primer kako taj program može izgledati. U cilju sprečavanja zagađenja važno je izabrati otpadne tokove. Ovo se ponekad čini na najvišem nivou firme. Programski planeri trebalo bi da sakupe minimalnu količinu podataka koja se zahteva da bi se napravio adekvatan izbor. Faza procene trebalo bi da bude brza, nekomplikovana i da ispuni lokalne uslove. Tim za procenu u kompanijama najčešće bi trebao da bude mali, oko 6 do 8 ljudi ohrabrenih da diskutuju o svim opcijama koje se mogu primeniti. Svakako da ovaj broj nije neko univerzalno pravilo i on zavisi od veličine i organizacije kompanije. Bar jedan član ove ekipe mora biti iz samog procesa proizvodnje jer on snabdeva tim informacijama kako proces funkcioniše. Takođe bar jedna osoba mora biti izvan procesa proizvodnje jer ona donosi razmišljanje i ideje izvan procesa proizvodnje.



Slika 9.2.3. Metodologija sprečavanja zagađenja u području proizvodnje
Figure 9.2.3. Methodology for the prevention of pollution in the area of production (Nelson, 1989)

Što se tiče tima za procenu on ne treba da sakuplja iscrpnu dokumentaciju, jer većina te dokumentacije se marginalno koristi. Materijalni bilansi i procesni dijagrami su nešto što je neophodno pri proceni ali pored toga trebaju se imati i sledeće informacije (Yen, 1994):

- radne procedure,
- protoci,
- veličina šarži,
- koncentracija otpada unutar tokova,
- specifikacija o sirovinama i finalnim produktima
- informacija u vezi laboratorijskih eksperimenata ili probama u postrojenju.

Projektni tim mora nastojati da dobije ili da sam postavi materijalni bilans. U većini slučajeva u svakoj kompaniji ima se dovoljno podataka da se sastavi materijalni bilans koji se zahteva kod ocenjivanja. U tabeli 9.2.1 data je lista mogućih izvora informacija o materijalnom bilansu.

Energetski bilansi se ne smatraju korisnim zbog njihovog odstupanja koje nastaje prilikom izbora otpadnog toka. Energetska potrošnja ne igra važnu ulogu za izbor tokova. Ipak cena energije se uključuje u određivanje ekonomske opravdanosti. Takođe se ni bilans po vodi ne smatra korisnim ali se cena vode uključuje u određivanje ekonomske rentabilnosti.

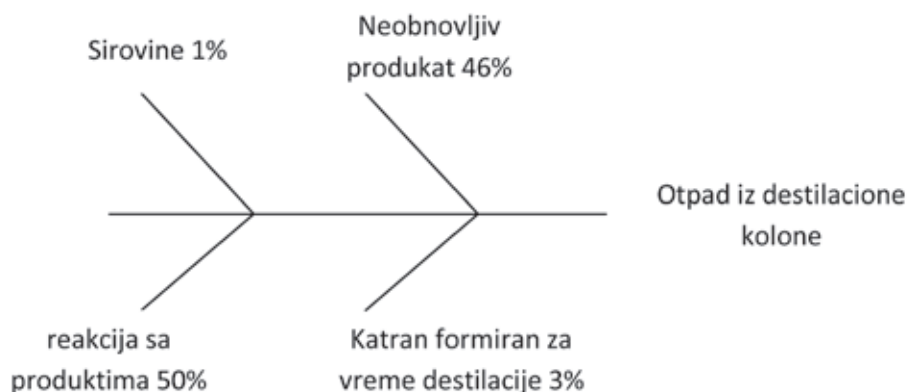
Definisanje samog problema sprečavanja zagađenja je bitno. Izvori i uzroci stvaranja otpada trebalo bi dobro da se razumeju pre nego se pristupi rešavanju problema sprečavanja zagađenja. Tim za pristupanje rešavanju tog problema treba da ima dobro teoretsko znanje o datom procesu i stvaranju otpada. Dati tim trebalo bi da prati proces od mesta gde sirovine ulaze do mesta gde produkti i otpad napuštaju proces. Određivanje pravog izvora otpada je važno. Nečistoće iz gornjeg dela procesa, slaba kontrola procesa i drugi faktori mogu zajedno doprineti stvaranju veće količine otpada. Osim što se ovi izvori identifikuju i njihova relativna važnost određuje, u iznalaženju rešenja možemo se fokusirati na deo opreme koja emituje otpadni tok ali može da proizvede mali deo otpada. Kako slika 9.2.4 pokazuje, za jedan primer otpadni tok ima četiri izvora. Dva od ovih izvora su odgovorna za oko 97% otpada.

Ipak kako ovi izvori nisu bili identifikovani blagovremeno skoro isti broj rešenja u cilju prevencije otpada je postavljen za sva četiri izvora. Ukoliko je uzrok za formiranje otpadnih tokova bio razumljiv pre nego je ocenjivanje bilo kompletno i ukoliko se glavni izvori otpada znaju tada se može uštedeti vreme potrebno za pravljenje metodologije zagađenja usled dopuštanja članovima tima da se koncentrišu na te izvore. Pomoć u identifikovanju izvora otpada može se postići postavljanjem materijalnog bilansa što je dobra polazna tačka. Slika 9.2.3 može nam na primer pokazati gde da identifikujemo izvore otpada i ona nam ukazuje kako da pokušamo da ih redukujemo. Ispitivanje uzorka da bismo identifikovali komponente otpadnih tokova može biti putokaz prema njihovim izvorima. U okviru metodologije sprečavanja zagađenja bitna je ana-

Tabela 9.2.1. Informacije o izvorima materijalnog bilansa

Table 9.2.1. Information about the sources of the material balance (Robert et al., 1993)

Uzorci, analize, i merenje protoka napoja, produkata i otpadnih struja
Izveštaji o kupovini sirovina
Popis materijala
Popis emisija
Čišćenje opreme i provera valjanosti procedura
Izveštaji o prirodi šarže (njenim osobinama)
Specifikacija produkata
Postavljanje materijalnih bilanasa
Izveštaji o proizvodnji
Ispoljavanje otpada
Standardne radne procedure i pojedinačni rad




Slika 9.2.4. Izvori otpada

Figure 9.2.4. Sources of Waste (Robert et al., 1993)

liza izvodljivosti, faza implementacije, dnevna vođenja zagađenja i metodologija poboljšanja odnosno tzv. upgrade metoda.

Kod studije izvodljivosti najteži deo je ekonomska analiza. Ova analiza zahteva ocenu cene opreme, cene instalisanja, količinu redukovano otpada, ekonomsku uštedu tokom procesa, povratak uloženi novčanih sredstava. Ukoliko projekat čiji je cilj sprečavanje zagađenja u datoj hemijskoj industriji zahteva značajna ulaganja novčanih sredstava mnogo detaljnija analiza profitabilnosti je neophodna. Tri pokazatelja profitabilnosti su (Doerr, 1993):

- period povratka sredstava,
- neto ostvarena vrednost (NPV),
- unutrašnja brzina povrata sredstava (IRR).

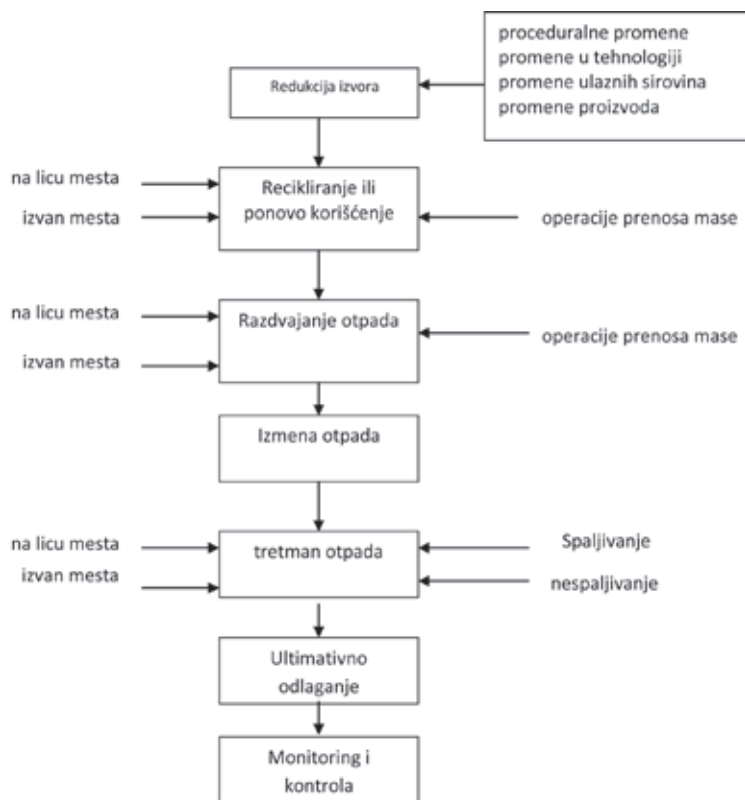


Period povratka uložених sredstava je vreme koje je potrebno da vratimo početno uložени novac u projekat. Ukoliko je vremenski period povrata sredstava od tri do četiri godine onda je on obično prihvatljiv i tada imamo mali rizik investiranja. Ova metoda se preporučuje za brzu procenu profitabilnosti.

Mnoge kompanije koriste ovu metodu da poređaju projekte prema konkurentnosti za finansiranje. Sredstva za finansiranje projekta treba da povežu sposobnost projekta da stvori priliv novca sa periodom povrata sredstava i da se na taj način ostvari prihvatljivi povratak investicije. Za investicije sa malim rizikom brzina povrata sredstava je aproksimativno 12 – 15%. Redukcijom otpada ostvaruju se ne samo benefiti u pogledu očuvanja okoline, već može doći do unapređenja kvaliteta, povećanja produktivnosti, redukcije cena proizvoda. Vrednosti ovih dodatnih benefita su često više od vrednosti koja je proistekla usled redukcije otpada.

Izradom fizibiliti studije za sprečavanje zagađenja u hemijskoj industriji treba redukovati troškove upravljanja otpadom, uštedeti potrošnju sirovina, povezati promenu cene sa kvalitetom, povećati efikasnost. Redukcijom otpada postiže se niža cena u tretmanu izvan mesta nastajanja, jeftinije skladištenje, manji troškovi transporta, niža cena tretmana na mestu nastajanja, jeftinije rukovanje. Ostvarenjem redukcije otpada obično se smanjuju zahtevi za potrošnjom sirovina. Minimiziranjem otpada mogu se značajno redukovati troškovi kompanije za osiguranje i radna sredina učiniti bezbednijom. Uticaj minimiziranja otpada na produkt može biti ili pozitivan ili negativan. Smanjivanjem otpada utiče se na broj radnika koji su uposleni. Postupci za redukciju otpada koji uključuju operativne, proceduralne promene ili promene materijala (bez dodavanja ili modifikacije opreme) trebalo bi implementirati što je moguće skorije. Neke implementacije obuhvataju stepenaste promene procesa, svaka dodatno redukuje količinu otpada. Takve promene mogu često biti napravljene bez velikih kapitalnih troškova i mogu biti primenljive brzo. Ovakav pristup je uobičajen u redukciji otpada. Kada su troškovi mali onda se može ići u promene bez intenzivnog proučavanja (studiranja) i testiranja. Nekoliko iteracija o dodatnom unapređenju su često dovoljne da eliminišu otpadni tok.

Druge implementacije zahtevaju velike kapitalne troškove, laboratorijska testiranja, dodeljivanje resursa, kapital, instaliranje, testiranje (Freeman, 1989). Još jedan važan korak u izradi metodologije prevencije zagađenja je auditing (vođenje evidencije). Merenje uspeha svake implementacije je važan povratni signal za buduće iteracije u programu sprečavanja zagađenja. Otpadni tokovi se eliminišu sa serijama malih unapređenja implementiranih tokom vremena. Dijagram koji pokazuje hijerarhiju u pogledu prevencije zagađenja dat je na slici 9.2.5. Sa ekološke tačke gledanja u pogledu tehnike prevencije otpada obično se preferira redukcija izvora u poređenju sa recikliranjem. Redukcija izvora i recikliranje se pokazuje na slici 9.2.6. Procena prevencije zagađenja uključuje tri glavna koraka prikazana na slici 9.2.7.

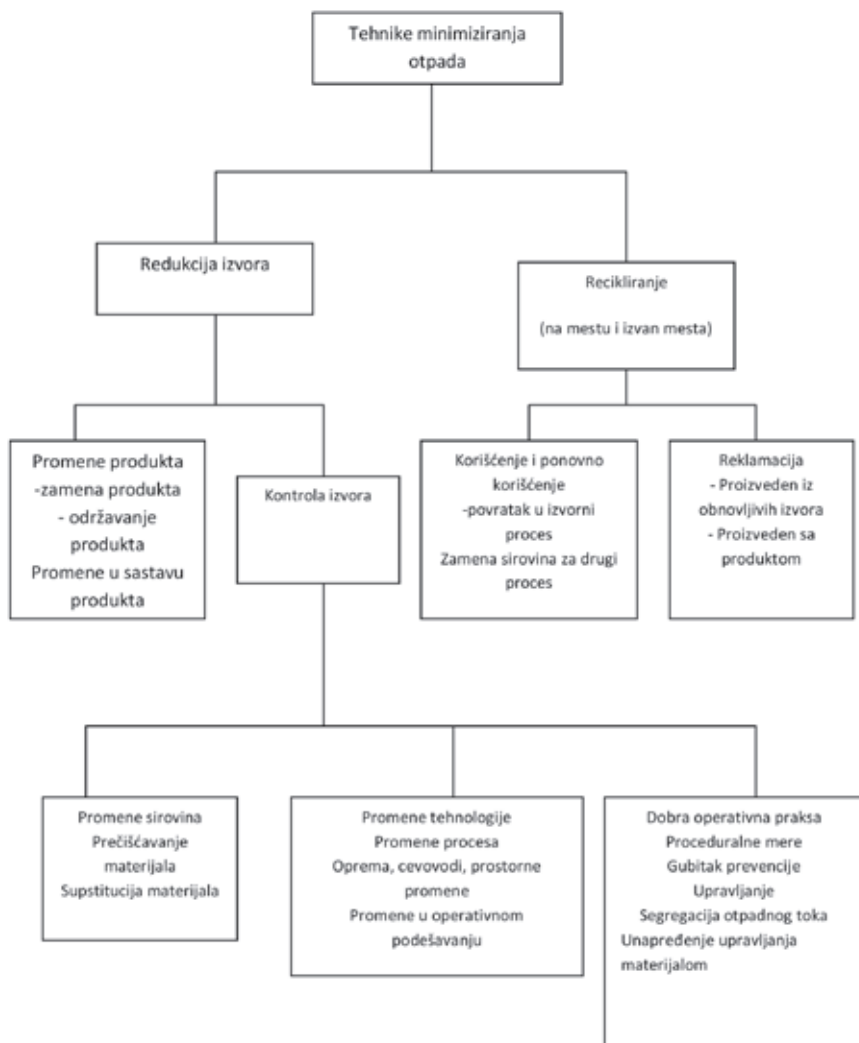


Slika 9.2.5. Hijerarhija u pogledu sprečavanja zagađenja
Figure 9.2.5. The hierarchy in terms of prevention of pollution (Chadha, 1994)

Identifikovanje glavnih uzroka

Prevenција zagađenja se fokusira na određivanje razloga za oslobađanje i pražnjenje u okolinu svih medija. Ovi razlozi mogu biti identifikovani na osnovu pretpostavke da stvaranje emisije i otpada sledi model povratne sprege nezavisno od procesa proizvodnje. Emisija i otpad se stvaraju saglasno hemizmu procesa, inženjerskom projektovanju, operativnom postupku i procedurama održavanja. Klasifikacija uzroka u ove četiri kategorije obezbeđuje jednostavni strukturirani okvir za razvoj rešenja prevencije zagađenja. Za glavne hemijske procesne jedinice tim treba takođe da istraži skladištenje i rukovanje sirovinama, obnovu rastvarača, tretman otpadne vode kao i druge procesne jedinice unutar postrojenja. Za mnoge kontinualne procese, izvor emisije ili otpada može biti izvan rada date jedinice pa je detaljno istraživanje ukupne procesne šeme neophodno.

Identifikovanje i razumevanje fundamentalnih razloga za stvaranje otpada iz šaržnog procesa zahteva ocenu svih koraka u tom procesu. Ova ocena je na-



Slika 9.2.6. Tehnike minimiziranja otpada

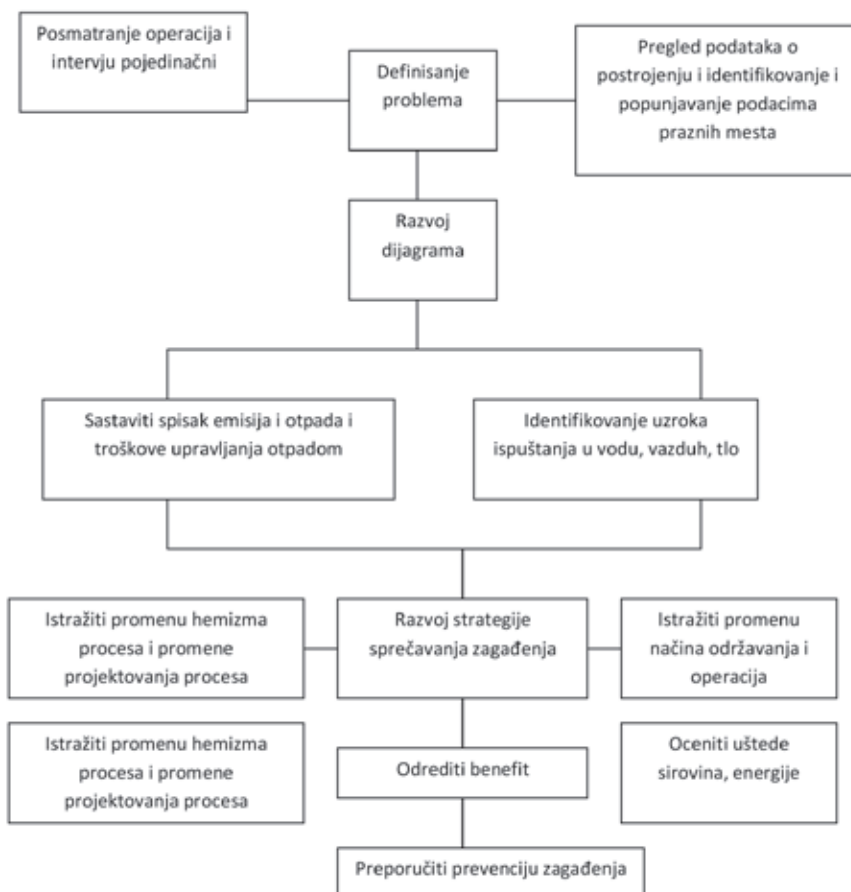
Figure 9.2.6. Techniques to minimize waste (Robert et al., 1993)

ročito važna pošto šaržne operacije stvaraju emisije različitih karakteristika. Pokretanje, zaustavljanje i čišćenje opreme i ispiranje često igraju ključnu ulogu u generisanju otpadnih emisija, naročito za šaržne procese. Povezane operacije moraju biti pažljivo posmatrane i ocenjene za vreme analiziranja problema. Izvori emisija i operacije koje se provode kod šaržnih procesa nisu uvek jasni i moraju biti identifikovani korišćenjem svojstvene emisije – mehanizama stvaranja. Generalno do emisije dolazi kada nekondenzivne materije azot i vazduh dodiruju (dolaze u kontakt) organski isparljive komponente ili kada nekonden-

zovani materijal napušta proces. Za šaržne procese, uključujući i isparljiva organska jedinjenja, procesne faze kao što su na primer punjenje praškastih (zrnastih) sirovina, prenos pod pritiskom sadržaja posude sa azotom, čišćenje sadržaja posude sa azotom rastvaračem trebalo bi odvojeno posmatrati.

Operator može ostaviti šahtove (otvore) za punjenje otvorene na duži period, ili koristiti procedure za čišćenje posude koje su različite od napisanih procedura, koje mogu povećati stvaranje emisija i otpada. Kontrolom datog prostora moguće je otkriti modifikacije na postrojenju kao što je baj – pas cevovoda, što nije navedeno na šemama.

Koncept razvojne strategije je takođe bitan korak u sprečavanju zagađenja. Ovde se ukazuje na fundamentalne uzroke emisija i stvaranja otpada čime se pomaže razvoj dugoročnih rešenja (Theodore, 1992).



Slika 9.2.7. Metodologija za procenu prevencije zagađenja
Figure 9.2.7. The methodology for the assessment of pollution prevention
(Robert et al., 1993)

9.2.4. Redukcija izvora zagađenja **Reduction of pollution source**

Tehnike redukcije izvora uključuju modifikaciju hemije procesa, modifikaciju inženjerskog projektovanja, modifikaciju aparata i uređaja, dodatnu automatizaciju.

Modifikacija hemijskog procesa **Modification of chemical process**

U nekim slučajevima razlozi za emisiju su u vezi sa samom hemijom procesa kao što je stehiometrija reakcije, kinetika, konverzija ili prinosi. Stvaranje emisije se minimizira strategijom koja se menja (varira) npr. od jednostavnog podešavanja redosleda kojim se dodaju reaktanti pa do suštinskih promena koje zahtevaju značajan rad na razvoju i usavršavanju procesa kao i značajne utroške novca.

Kao jedan primer modifikacije hemijskog procesa navešćemo jedno farmaceutsko postrojenje koje je proizvodilo neprijatne mirise. Napravljena je modifikacija procesa čime je minimizirano nastajanje neprijatnog mirisa koje je bilo posledica dobijanja izobutilena tokom sintetskog procesa. Proces se sadržao od četiri šaržne operacije. Emisija izobutilena je bila redukovana kada su procesni uslovi koji su dovodili do njegovog formiranja u trećoj fazi procesa bili identifikovani. Istraživanje je ukazalo da su se dodatkom viška NaOH dobijali alkalni uslovi u reaktoru i da je to favorizovalo stvaranje izobutilena pored tercijarnog butil alkohola. Kada se postigla kontrola brzine dodavanja NaOH i pH održavala između 1 i 2, formiranje izobutilena bilo je gotovo potpuno eliminisano. Ovde se nije zahtevala instalacija nekih postrojenja za kontrolu emisije i samo su dodatni troškovi bili za kontrolu pH vrednosti.

Kao drugi primer možemo navesti jedan primer iz hemijske industrije gde su neprijatni mirisi nastajali nekoliko godina u neposrednoj blizini sušare koja je korišćena za uklanjanje organskih rastvarača iz reakcione smeše. U ovom postrojenju su postojale dve sušnice ali su se ti neprijatni mirisi razvijali samo kod jedne. Analiza i ispitivanja su pokazala da se samo neprijatni mirisi formiraju u gornjem toku procesa gde smo imali hidrolizu hemijskih aditiva dodatih u proces. Produkti hidrolize su podvrgavani desorpciji sa izlaznim rastvorom i pojavljivale su se neprijatne mirisne pare u sušari. Na hidrolizu su uticali temperatura, kiselost i raspoloživo vreme zadržavanja u procesu. Pošto je ovde uzrok neprijatnog mirisa bila hemija samog procesa, rukovodstvo preduzeća je moralo da odredi način (put) kako da minimizira hidrolizu. Upotreba ventilatora kao način rešavanja a sve u cilju ublažavanja delovanja mirisa na ljude ne bi trebalo da predstavlja dugotrajno rešenje (Consoil, 1993)

Modifikacija inženjerskog projektovanja

Modification of chemical engineering design

Emisije mogu biti uzrokovane radom postrojenja kao i odgovarajuće opreme iznad projektovanih kapaciteta, pritisaka, temperatura, nepravilnom odnosno nepropisnom kontrolom procesa kao i neispravnošću odgovarajuće raspoložive instrumentacije. Strategije za rešavanje ovog problema mogu ići od otklanjanja smetnji u radu opreme pa do projektovanja i instaliranja sasvim nove opreme.

Modifikacija ispusta pare

Modification of vapor exhaust

U nekim postrojenjima ispusti pare su značajni izvori emisije zbog jednog ili više sledećih uslova:

- izvršene modifikacije baj-pasa ispusta para, ali promene nisu dokumentovane na inženjerskim šemama
- para je suviše razblažena da bi se kondenzovala zbog promene procesnih uslova
- kondenzator je prekapaciran (površina za razmenu toplote je neadekvatna) što je u skladu sa postepenim povećanjem proizvodnog kapaciteta tokom vremena
- ukupni koeficijent prenosa toplote je mnogo manji od projektovanog zbog onečišćenja sa zaprljanim komponentama ili plavljenja kondenzatora sa velikom količinom nekondenzujućeg azota
- kapacitet hlađenja kondenzatora je ograničen netačnim kontrolnim šemama (temperatura rashladnog sredstva u povratnom toku je kontrolisana).

U svakom slučaju zadatak modifikacije projekta je da se izvrši redukcija emisija. Jedan od načina da se redukuje zagađenje je i redukcija korišćenja azota. Tu je potrebno identifikovati načine kojima će se izvršiti data redukcija. Neka postrojenja mogu kontrolisati i redukovati potrošnju azota instaliranjem uređaja za merenje protoka (rotametara), automatskih ventila i programatora.

Takođe veoma uspešan metod za prevenciju zagađenja je uspostavljanje dodatne automatizacije. Ponekad uvođenje kontrole procesa na samom početku može dati ogromne rezultate. Na primer proizvođači jono izmenjivačkih smola unapređuju uniformnost veličine čestica slojeva smole instaliranjem kompjuterske kontrole procesa čime se smanjuje otpad i do 40% (Harwell i Kelly, 1986).

Modifikacija načina rada

Modification of work method

Tokom rada hemijskog postrojenja, emisije zavise i od brzine rada i standardne operativne procedure. Implementiranje modifikacija rada najčešće zahteva najmanje kapitala u poređenju sa drugim strategijama. Kompjuterizovanje sistema često može ukazati na nedostatke (ograničenja) procesa. Veoma česti nedostaci u pogledu sprečavanja zagađenja su nemogućnosti usklađivanja datog zahteva sa kvalitetom produkta i drugim zahtevima potrošača.

Kao još jedan primer redukcije emisije usled modifikacije rada navešćemo dobijanje sintetičkih organskih hemikalija gde se želi izvršiti redukcija emisije cikloheksana iz rezervoara. U datom preduzeću koje se bavilo dobijanjem sintetičkih organskih hemikalija organska tečnost je bila skladištena u rezervoarima sa nepomičnim i plutajućim krovom. Glavni izvor emisije cikloheksana bilo je premeštanje tečnosti u skladu sa periodičnim punjenjem rezervoara sa nepomičnim krovom. Standardne operative (radne) procedure modifikovane su tako što su skladišni rezervoari sa nepomičnim krovom uvek držani puni i zapremina tečnog cikloheksana je samo varirala u rezervoarima sa plutajućim krovom (Doerr, 1991).

Recikliranje

Recycling

Jedna od metoda za sprečavanje zagađenja je i recikliranje. Recikliranje i ponovo korišćenje mogu obezbediti efikasniji pristup upravljanju otpadom. Ova tehnika može pomoći redukciju utroška sirovina i smanjiti količinu otpada koji se odlaže. Takođe se može obezbediti dobijanje ulaznih sirovina za neki proces iz konkurentnog otpada. Ipak recikliranje kao metoda više pripada metodama za redukciju potrošnje izvora.

Ponovno korišćenje otpada i recikliranje zahtevaju jednu ili kombinaciju sledećih opcija:

- korišćenje u procesu,
- korišćenje u drugom procesu,
- procesiranje za ponovno korišćenje,
- korišćenje kao gorivo,
- izmena ili prodaja.

Metalna industrija u svom radu koristi različite vrste fizičkih, hemijskih i elektrohemijskih procesa za čišćenje, graviranje i prevlačenje metalnih i nemetalnih podloga. Hemijski i elektrohemijski postupci se izvršavaju u brojnim hemijskim kupatilima koji zavise od operacije ispiranja.

Različite tehnike za ponovnu upotrebu metala i soli metala, kao što su elektroliza, elektrodializa, jonska izmena, mogu biti korišćene da recikliramo ispranu vodu u zatvorenom delujućem sistemu ili otvorenom delujućem sistemu.

Ukoliko se rastvarači koriste u velikim količinama u jednom ili više procesa njihova recirkulacija je proces koji se favorizuje. U današnje vreme mnoge kompanije u razvijenom delu sveta su razvile moderne tehnologije i tehnike za recikliranje otpadnih struja što u velikoj meri redukuje potrošnju vode i pospešuje regeneraciju otpada.

Kod rafinacije (prečišćavanja) ugljovodonika kontaminirane otpadne vode i kondenzovane pare se najpre ponovo koriste kao tečnost za ispiranje u kompresorima posle hlađenja da sprečimo stvaranje naslaga soli. Voda za ispiranje se potom pumpa u fluidizovanu katalitičku kreking kolonu da bi apsorbivala amo-

nijumove soli iz pare. Ona sada sadrži fenol, hidrogen sulfid, amonijak i transportuje se do kolone gde se iz nje uklanja fenol. Na ovaj način se redukuju organske nečistoće (Sutter, 1990).

Jedna od metoda za sprečavanje zagađenja u hemijskoj industriji je i procena životnog veka proizvoda. Procena životnog veka je u tesnoj vezi sa proizvodnjom, korišćenjem i odlaganjem bilo kog produkta. Kompletna procena životnog veka obuhvata tri komplementarne komponente. Prva komponenta je tzv „Inventarna analiza” koja predstavlja proces koji sa tehničkog gledišta ima bazu podataka o kvantifikovanju energije, ponovnom korišćenju resursa, emisijama u atmosferu, vodotokove i o čvrstom otpadu. Druga komponenta je „Analiza uticaja” koja u tehničkom, kvantitativnom i kvalitativnom pogledu karakteriše i ocenjuje uticaje ponovnog korišćenja izvora i identifikuju njihov uticaj na okolinu. Treću komponentu predstavlja „Analiza poboljšanja” koja ocenjuje mogućnosti implementacije za uticanje na unapređenje okoline (Dillon, 1993; Ember, 1991; Kennedy, 1993).

Literatura


- Assies, J. A. 1991. Introduction paper. SETAC – Europe Workshop on Environmental Life Cycle Analysis of Products, Leiden, Netherlands: Center for Environmental Science (CML), 2 December 1991.
- Binger, R.P. 1988. Pollution prevention plus. Pollution Engineering 20
- Chadha, N. And C.S. Parmele. 1993. Minimize emissions of toxics via process changes. Chem. Eng. Progress (January)
- Chadha, N. 1994., Develop multimedia pollution prevention strategies. Chem. Eng. Progress (November)
- Consoil, F. J. 1993. Life – cycle assessments – current perspectives. 4th Pollution Prevention Topical Conference, AIChE 1993 Summer National Meeting, seattle, Washington, August, 1993.
- Dillon, Patricia S. 1993. From design to disposal: Strategies for reducing the environmental impact of products. Paper presented at the 1993 AIChE Summer National Meeting, August 1993
- Doerr, W.W.1993. Plan for the future with pollution prevention. Chem. Eng. Progress (January)
- Doerr, W.W. 1991. What if analysis. In risk assessment and risk management for the chemical process industry. Edited by H.R. Greenberg and J.J. Cramer. New York: Van Nostrand Reinhold
- Ember, L. R. 1991. Strategies for reducing pollution at the source are gaining ground, News 69, no.27.
- Freeman, H. W., ed.1989. Hazardous waste minimization: Industrial overview. JAPCA Reprint Series, Air and Waste Management Series. Pittsburgh, Pa.
- Guth, L. A. 1990. Applicability of low solids flux. Princeton, N. J.:AT&T Bell Labs
- Hamner, Burton, 1993., Industrial pollution prevention planning in Washington state: First Wave results. Paper presented at AIChE 1993 National Meeting, Seattle, Washington, August 1993.

- Harwell, M. A., J. R. Kelly. 1986, Workshop on ecological effects from environmental stresses. Ithaca, N. Y. : Ecocystems Research Center, Cornell University
- Kennedy, Mitchell L. 1993. Sustainable manufacturing: Staying competitive and protecting the environment. Pollution Prevention Review (Spring)
- Kusz, J. P.1990. Environmental integrity and economic viability. Journal of Industrial Design Society of America (Summer)
- Nelson K. E. 1989. Example of process modifications that reduce waste. Paper presented at AQIChE Conference on Pollution Prevention for the 1990s: A Chemical Engineering Challenge, Washington, D.C., 1989.
- Rittmeyer, Robert W. 1991. Prepare an effective pollution – prevention program. Chem. Eng. Progress (May)
- Stoop, J.1990. Scenarios in the design process. Applied Ergonomics 21, no 4.
- Sellers, V. R. And J.D. sellers. 1989. Comparative energy and environmental impacts for soft drink delivery systems. Prairie Village, Kans.:Franklin Associates
- Sutter, Glenn W. I. 1990. Endpoints for regional ecological risk assessment. Environmental Management 14, no.1.
- Theodore, L., Y.C. McGuinn. 1992. Pollution prevention, New York: Van Nostrand Reinhold
- Trebilcock, Robert W., Jouce T., Finkle, and Thomas DiJulia. 1993. A methodology for reducing wastes from chemical processes. Paper presented at AIChE 1993, National Meeting, Seattle, Washington, August 1993.
- U.S.Environmental Protection Agency (EPA). 1992. Pollution protection case studies-compendium. EPA/600/R-92/046 (April). Washington, D. C.: EPA Office of Research and Development
- Yen, A. F. 1994. Industrial waste minimization techniques. Environment '94, a supplement to Chemical Processing, 1994.

PITANJA I ODGOVORI

1. Koje su osnovne mjere potrebne za zaštitu životne sredine od otpada iz hemijske industrije?
 - Potpuno isključiti ili smanjiti na minimum količinu otpadnih materijala putem optimizacije procesa i izbora optimalnog režima rada;
 - Težiti ka sekundarnom iskorišćenju otpadnih materija u istom ili drugom tehnološkom procesu;
 - Racionalno koristiti energetska vrijednost otpadnih materijala npr. spaljivanje u svrhu dobijanja toplotne energije;
 - Smanjiti količinu iz postrojenja izlaznih tokova štetnih i opasnih materija – tečnih, čvrstih i gasovitih;
 - Zbrinuti naizbježno i nepogodne za sekundarno iskorišćavanje otpadne materijale ekološki bezopasnom metodom.
2. Koji su postupci bitni u okviru metodologije sprečavanja zagađenja?

Analiza izvodljivosti, faza implementacije, dnevna vođenja zagađenja i metodologija poboljšanja odnosno tzv. upgrade metoda.
3. Šta zahteva ekonomska analiza kod studije izvodljivosti?



Ova analiza zahteva ocenu cene opreme, cene instalisanja, količinu redukovano­g otpada, ekonomsku uštedu tokom procesa, povratak uloženi­h novčanih sredstava.

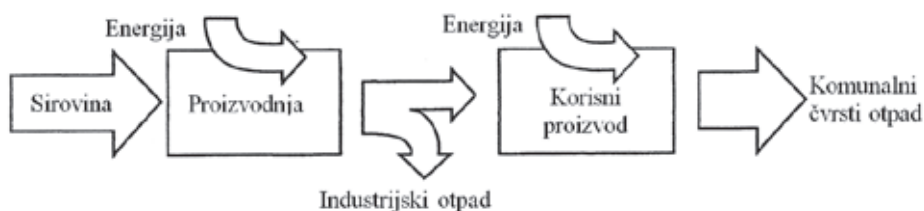
4. Šta obuhvata tehnika redukcije izvora?
5. Objasniti kako modifikacija inženjerskog projektovanja utiče na emisiju zagađujućih materija?
6. Objasniti kako modifikacija rada utiče na emisije zagađujućih materija?

9.3. PROJEKTOVANJE ODRŽIVE PROIZVODNJE SUSTAINABLE DESIGN AND MANUFACTURE

Milovan Jotanović, Vladan Mičić, Goran Tadić, Branko Pejović
Univerzitet Istočno Sarajevo, Tehnološki fakultet Zvornik

9.3.1. Održiva proizvodnja *Sustainable manufacturing*

Tradicionalna definicija održivosti, Bruntland-ove komisije iz 1987 je „Ostvarenje potrebe sadašnjosti bez ugrožavanja sposobnosti budućih generacija da zadovolje svoje potrebe”. U tom smislu, održivo projektovanje bi predstavljalo spoj održivosti i inovacija u projektovanju. To je projektovanje koji integriše, analizira i poboljšava životnu sredinu, socijalne i ekonomske faktore životnog veka proizvoda. U izveštaju Komisije Ujedinjenih nacija za ekologiju i razvoj iz maja 2007. godine vezano za održivost razvoja, ukazuje se na neophodnost da se sadašnje potrebe čovečanstva na globalnom ali i regionalnom i nacionalnim nivoima zadovolje bez korišćenja resursa koji su namenjeni budućim generacijama. Koncept održivosti se prikazuje na prirodnim ekosistemima. Ovi sistemi funkcionišu kao poluzatvoreni ciklusi sa povratnom spregom i menjaju se laganom, brzinom koja dopušta prirodnu adaptaciju. Za razliku od njih kretanje materijala je samo u jednom pravcu od sirovina prema eventualnom proizvodima ili eventualno njihovom odlaganju kao industrijski ili komunalni otpad (slika 9.3.1).



Slika 9.3.1. Konvencionalno projektovanje
Figure 9.3.1. Conventional design

Da bismo imali održivost razvoja moraju se dogoditi promene, odnosno održivost razvoja zahteva promene. Kada se proizvodi i sam proces proizvodnje menjaju, onda se i ukupan uticaj na okruženje redukuje. Ukoliko primenimo tzv. „zeleno projektovanje” ono se odnosi na efikasno korišćenje materijala i energije, redukciju toksičnog otpada, ponovno korišćenje i recikliranje materijala (slika 9.3.2.).

Održivost proizvodnje (održiva proizvodnja) ima za cilj da uskladi zahteve potrošača u vezi proizvoda sa potrošnjom resursa i energije koji su namenjeni budućim generacijama. Održivost proizvodnje je jedna sveobuhvatna (široka) strategija koja maksimizira zahteve za ekonomskim profitom i inovativnim tehni-



Slika 9.3.2. „Zeleno” projektovanje
Figure 9.3.2. Green design

kama i tehnologijama kojima možemo sprečiti zagađenje okruženja. Da bismo ostvarili dati cilj preduzimaju se sledeći koraci:

- vrši se projektovanje i razvoj proizvoda koji su ekološki prihvatljivi, ne deluju negativno na okruženje,
- vrši se redukcija toksičnog materijala (razmatra se rizik od upotrebljenih hemikalija na sam proces i radnike u njemu),
- vrši se ocena životnog ciklusa (razmatra se uticaj datog produkta na okruženje i korišćenje sirovina).

Održivost proizvodnje ugrađuje odgovornost prema okruženju sa izborom materijala, projektovanjem procesa, marketingom, strategijom planiranja odlaganja otpada, cenama.

9.3.2. Načini postizanja održivosti proizvodnje

Načini da se održivost proizvodnje postigne su:

- produženje radnog veka postrojenja (proizvodnog sistema),
- odgovarajuća postojanost proizvoda,
- prilagodljivost,
- pouzdanost procesa,
- sposobnost ponovnog korišćenja,
- izbor materijala,
- supstitucija materijala,
- supstitucija procesa,
- energetska efikasnost procesa,
- inventar kontrole i redukovanje materijala
- transport,
- redukcija ambalaže
- unapređenje prakse upravljanja.

Produženje radnog veka postrojenja (proizvodnog sistema)

Extending the life of the plant (manufacturing system)

Produženjem radnog veka postrojenja možemo direktno redukovati uticaj na okruženje. Ostvarivanjem datog efekta smanjuju se ekonomski troškovi kroz finansiranje novog proizvodnog procesa. Obično se treba kretati ka odgovarajućim inovacijama tog postrojenja i njima pokušati sprečiti ili ublažiti troškove zamene celokupnog postrojenja. Veoma je korisno ostvariti produženje veka proizvoda čime se takođe utiče na redukciju uticaja na okruženje. U mnogo slučajeva duži vek trajanja proizvoda stvara uštede resursa, proizvodi manje količine otpada. Time se smanjuje i broj određenih operacija koje je potrebno izvoditi da bismo zadovoljili odgovarajuću istu potrebu. Tako na primer produžavanjem životnog veka proizvoda za 100% postiže se smanjenje zagađenja od 50% u procesu transporta i distribuciji, kao što se i za 50% vrši redukcija otpada.

Ukoliko projektanti dobiju odgovor zašto se neki proizvod povlači iz upotrebe oni mogu proširiti životni vek toga produkta. Razlozi koji najčešće dovode da neki produkt nije u upotrebi su:

- tehnička zastarelost,
- modna zastarelost,
- ekološka ili hemijska degradacija,
- oštećenja koja su uzrokovana nekim incidentom ili neadekvatnim korišćenjem.

Kao jedan od razloga da bi uspeli da produže životni vek nekog proizvoda projektanti moraju ukazati na pojave koje su na primer uzrok habanja datog proizvoda.

Postojanost proizvoda

Appropriate Durability

Postojanost proizvoda često može biti u suprotnosti sa na primer njegovim habanjem, može uzrokovati njegovu ekološku degradaciju. Stoga projektanti treba da unaprede postojanost proizvoda samo ukoliko je ona u skladu sa ispunjenjem određenih ciljeva i zadataka.

Prilagodljivost proizvoda

Adaptability

Prilagođavanje može proširiti životni vek proizvoda pre nego što on postane zastareo. Da bi se smanjio uticaj na okruženje, projektanti treba da projektuju proizvod takvim da se on lako modifikuje u skladu sa zahtevima potrošača.

Pouzdanost procesa

Reliability

Pouzdanost procesa je merilo sposobnosti sistema da postigne svoj projektovani zadatak u datom vremenskom periodu. Pouzdanost procesa se najčešće izražava kao verovatnoća. Postizanjem pouzdanosti procesa postiže se redukcija resursa i smanjenje količine otpada.

Sposobnost ponovnog korišćenja (recikliranje)

Reusability (recycling)

Jedan od kriterijuma održivosti proizvodnje je i proširenje životnog ciklusa materijala što se postiže recikliranjem. Recikliranje je ponovno procesiranje materijala ili njegova transformacija u cilju korišćenja u drugim procesima. To je serija aktivnosti koja uključuje sakupljanje, separaciju i procesiranje kojim se produkti ili drugi materijali obnavljaju ili vraćaju iz otpadnih struja u cilju korišćenja kao sirovina u proizvodnji novih produkata.

Recikliranje materijala može ići po jednom od dva puta: po sistemu zatvorene petlje ili po sistemu otvorene petlje. U sistemu zatvorene petlje obnovljivi materijal i produkti su raspoloživi supstituenti za nov materijal. Ovaj model može da funkcioniše duže vreme bez novog materijala.

Za svaki proces recirkulacije se zahtevaju energija a u nekim slučajevima i procesni materijal. U zatvorenoj petlji kao reciklirani materijal se najčešće dodaju rastvarači.

Recikliranje u otvorenoj petlji dešava se kada se materijal koji se obnavlja reciklira jednom ili više puta pre odlaganja. Najviše materijala iz tzv. grupe „post-potrošački” se reciklira u otvorenoj petlji. Nepoznavanje sastava takvih materijala obično uzrokuje njihovu degradaciju. Najčešće izbor materijala nije koordiniran (usaglašen) sa ekološkim strategijama.

Izbor materijala

Selection of materials

Izbor materijala nudi mnogo mogućnosti za redukovanje ekološkog uticaja. Kod projektovanja životnog ciklusa proizvoda, projektanti počinju sa izborom materijala kroz identifikovanje njihove prirode i izvora sirovina. Minimiziranje korišćenja novog materijala kao jedna od strategija održive proizvodnje označava maksimiziranje uključivanja (inkorporacije) reciklirajućih materijala.

Supstitucija materijala

Substitution of materials

Supstitucija može biti namenjena za produkte, procesne materijale, rastvarače i katalizatore i njome takođe možemo postići održivost proizvodnje. Sa adekvatnom supstitucijom materijala možemo postići redukciju otpada i smanjiti uticaj na okruženje takođe.

Energetska efikasnost proizvoda

Energy efficiency of products

Energetski efikasni proizvodi redukuju potrošnju energije kao i emisiju gasova koji izazivaju efekat staklene bašte.

Supstitucija procesa

Substitution processes

Proces koji najviše deluje na okruženje u ekološkom smislu trebalo bi da bude zamenjen sa jednim ili više povoljnijih procesa. Redizajniranje procesa koje

je usmereno na postrojenje može pozitivno delovati sa bezbednog i zdravstvenog stanovišta. Značajnim promenama samog procesa javlja se mogućnost redukcije zahteva za resursima.

Energetska efikasnost procesa

Energy efficiency of the process

Procesni projektant bi uvek trebao da razmotri mogućnost uštede energije što uključuje:

- korišćenje otpadne toplote da predgrejemo procesne struje ili obavimo drugi korisni rad,
- redukujemo energetske zahteve za transport korišćenjem cevovoda većeg prečnika ili smanjenjem gubitaka trenjem,
- redukovanje korišćenja energije u objektima kroz efikasnije zagrevanje, hlađenje, ventilaciju, osvetljenje,
- uštedu energije korišćenjem efikasnije opreme,
- proces zaštite energije kroz izolaciju procesnih rezervoara, kontrolu i regulisanje temperature u cilju manjeg trošenja energije
- efikasnost procesnog materijala.

Inventar kontrole i rukovanje materijalom

Inventory control and material handling

Ovom metodom se redukuje otpad, povećava efikasnost i sprečava zagađenje.

Distribucija i transport

Distribution and transport

Efikasnost distribucije uključuje unapređenje transporta i pakovanja. Uticaj na okruženje uzrokovan sa transportom može biti redukovan na sledeće načine:

- izborom energetske efikasnog puta,
- redukovanjem emisija koje zagađuju vazduh a do kojih dolazi usled transporta,
- korišćenje maksimalnog kapaciteta vozila,
- osiguravanje tačne lokacije odnosno mesta zadržavanja opasnog materijala.

Redukcija ambalaže

Reduction of packaging

Redukcija ambalaže uključuje sposobnost ponovnog pakovanja, modifikaciju produkta, redukciju materijala. U cilju eliminacije korišćenja ambalaže neki produkti se distribuiraju neupakovani. Da bismo ublažili uticaj na okruženje gde god je to moguće materijali se zamenjuju sa odgovarajućim degradabilnim materijalima. Svakako da se redukcijom ambalaže pored ekoloških efekata ostvaruju i održivost proizvodnje jer se u današnje vreme ambalaža dosta koristi.

Unapređenje prakse upravljanja

Improving management practices

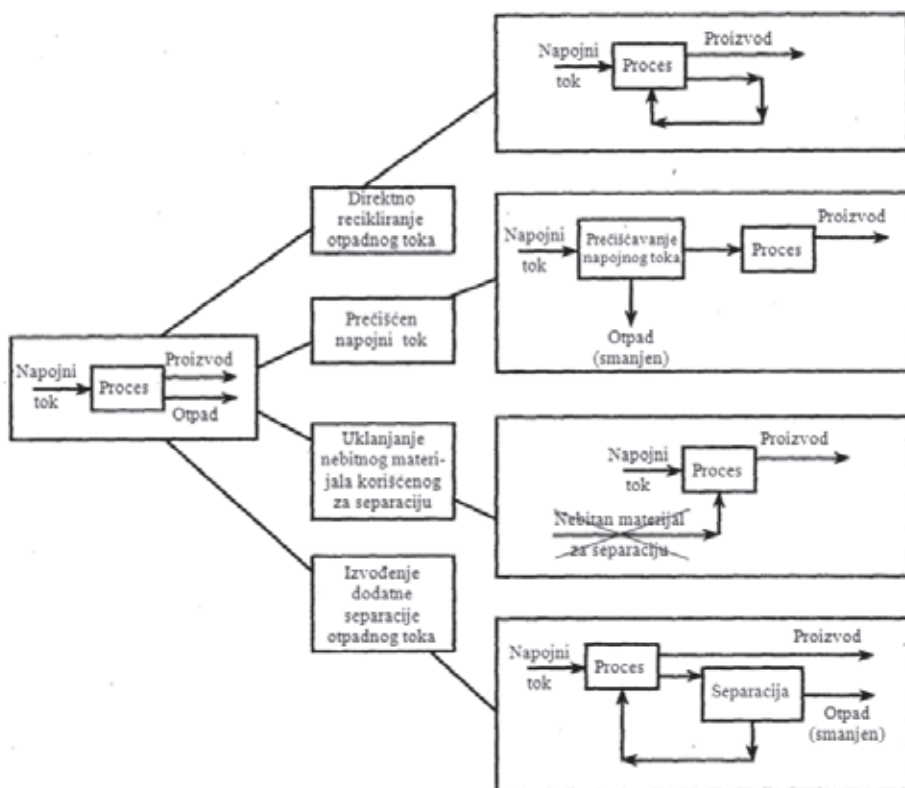
Projektovanje novih strategija upravljanja i unapređenje postojećih utiču na redukovanje uticaja na okruženje i postižu održivost proizvodnje.

Separacioni i recirkulacioni sistemi

Separation and recycling systems

Veoma važnu ulogu u projektovanju održivih procesa zauzimaju postupci separacije i recikliranja. Minimiziranje otpada unutar industrije je osnovni uslov za povećanje efikasnosti separacionih sistema. Pod pojmom efikasne separacije podrazumeva se proces intenzivne separacije koji zahteva određenu količinu energije. Ukoliko separacioni sistem učinimo efikasnijim u smislu da se reaktant i intermedijer koji se nalaze u otpadnom toku mogu razdvojiti i recikliranje učini efikasnijim, nastaje manja količina otpada. U okviru ovog kriterijuma analiziraju se procesne šeme u cilju minimiziranja otpada od separacije i razmatra se korišćenje nove separacione tehnologije za redukciju otpada. Slika 9.3.3. ilustruje osnovni pristup redukovanju otpada iz sistema separacije i recikliranja.

Kao što se sa slike vidi ovaj proces obuhvata četiri faze. Svaka faza ima različit uticaj na minimiziranje otpada. One kao rezultat takođe daju različito minimiziranje otpada za različite procese.

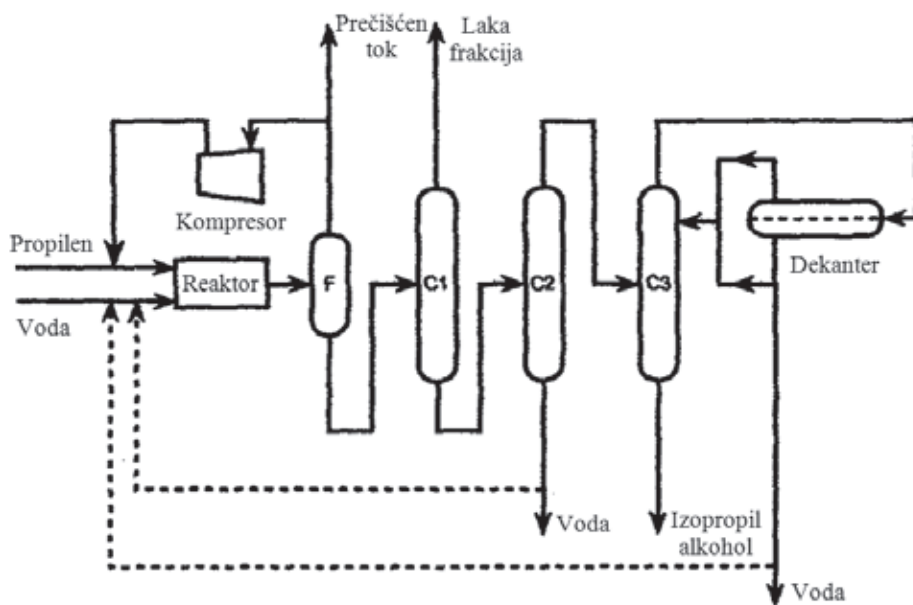


Slika 9.3.3. Četiri načina na koji otpad iz sistema separacije i recikliranja može biti minimiziran

Figure 9.3.3. Four options for waste minimizing in separation and recycling system.

Direktno recikliranje otpadnih tokova je najjednostavniji način da se redukuje otpad i treba ga razmotriti najpre. U najčešćem broju slučajeva otpadni tokovi koji mogu biti reciklirani direktno su vođeni tokovi.

Na slici 9.3.4. dat je dijagram za proizvodnju izopropil alkohola sa direktnom hidratacijom propilena. Propilen koji sadrži propan kao nečistoću, reaguje sa vodom dajući smešu propilena, propana, vode i izopropil alkohola. Mala količina sporednih proizvoda kao što je diizopropil etar se stvara. Neprореagovani propilen se reciklira u reaktor. U prvoj destilacionoj koloni C1 uklanjaju se lakše frakcije (uključujući diizopropil etar). U drugoj destilacionoj koloni C2 uklanja se onoliko vode koliko je to moguće da bi se dobila azeotropska smeša izopropil alkohol voda. Na kraju procesa u koloni C3 izvršava se azeotropska destilacija korišćenjem diizopropil etra kao stvaraoa azeotropa.



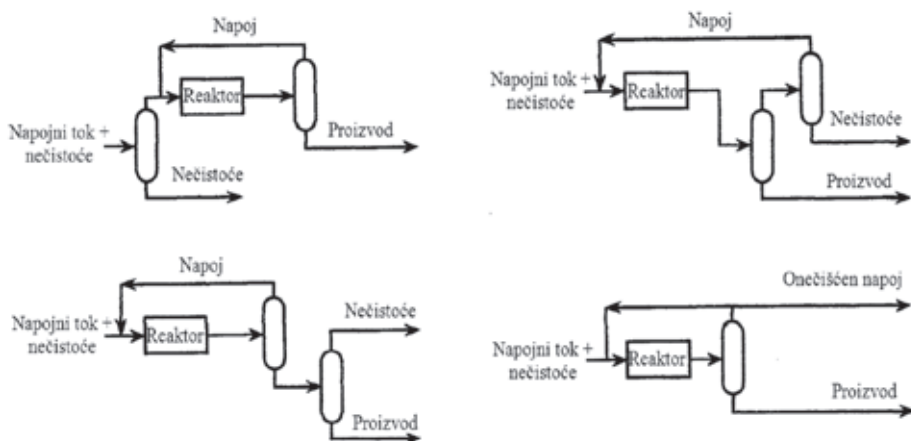
Slika 9.3.4. Procesna šema proizvodnje izopropil alkohola sa direktnom hidratacijom propilena

Figure 9.3.4. Process flowsheet of isopropyl alcohol production with direct hydration of propylene

Otpadna voda napušta proces na dnu kolone C2 i dekantacijom iz azeotropске destilacione kolone C3. Ovi otpadni tokovi sadrže male količine organskih materija koje moraju biti tretirane pre krajnjeg pražnjenja. Otpadne struje mogu biti reciklirane direktno. Otpadna struja iz jednog procesa može postati sirovina za drugi proces.

Prečišćavanje napoja

U cilju pospešivanja projektovanja održive proizvodnje predlaže se i prečišćavanje napoja. Nečistoće koje ulaze sa napojem neizbežno uzrokuju otpad. Slika 9.3.5. pokazuje šta da se radi sa napojnim nečistoćama u raznim situacijama. Ukoliko nečistoće reaguju trebalo bi ih ukloniti pre nego se one unesu u proces. Ako se radi o inertnim nečistoćama, koje su prisutne u velikoj količini, njihovo uklanjanje može se lako izvršiti destilacijom uglavnom pre procesuiranja. Ukoliko nečistoće nisu reagovala (ne učestvuju u hemijskoj reakciji), mogu biti odvojene posle reakcije (slika 9.3.5. b i c). Za slučaj da nečistoće ne učestvuju u hemijskoj reakciji onda se one mogu ukloniti čišćenjem čime se vrše ekonomske uštede jer nemamo proces separacije.




Slika 9.3.5. Načini postupanja sa napojnim nečistoćama
Figure 9.3.5. Options of waste treatment

Generalno gledano najbolji način da uklonimo napojne nečistoće je da očistimo napoj pre njegovog ulaska u proces. U procesu sa izopropil alkoholom (slika 9.3.4) propan prisutan u propilenu se uklanja procesom čišćenja. Ovo čišćenje može se eliminisati ukoliko propilen čistimo destilacijom pre ulaska u proces.

Modifikacija procesa

Modification of process

Kao kriterijum kod projektovanja održive proizvodnje možemo navesti i modifikaciju procesa. Idealan način da se redukuje ili eliminiše nastajanje otpada je da se izbegne njegovo pravljenje u procesu proizvodnje. S toga svaki deo procesa u industriji predstavlja mogućnost za redukciju otpada. Odgovarajućim promenama koje uključuju sirovine, reaktore, destilacione kolone, menjivače toplote, pumpe, cevovode može se postići smanjenje nastajanja otpada pa



čak i njegovo potpuno nestajanje. Ukoliko ova metoda u praksi ne daje željene rezultate onda se pristupa recikliranju otpadnog produkta nazad u proces. Pošto ova metoda ne može biti univerzalna za sve grane industrije i za sve industrijske procese onda u okviru svake kompanije, odnosno firme treba odabrati tim inženjera koji će oceniti prihvatljivost modifikacija procesa. Razumevanje izvora i uzroka zagađenja odnosno stvaranja otpada je neophodno za izbor opreme i unapređenje procesa. Na primer kada se suočavamo sa proizvodom suve destilacije kamenog uglja koji napušta destilacionu kolonu javlja se problem kako redukovati količinu tog proizvoda. Kao jedno od rešenja je razmatranje mera za optimizaciju rada kolone. Studioznijim istraživanjem će se doći do zaključka da je proces destilacije samo u maloj meri odgovoran za proizvode suve destilacije kamenog uglja i da različit kvalitet sirovina ima najveći uticaj na kvalitet proizvoda. Stoga najefikasniji put za redukciju neželjenih proizvoda suve destilacije kamenog uglja ne uključuje modifikaciju destilacione kolone već izučavanje uticaja svih sirovina koje ulaze u proces na količinu otpada.

U cilju unapređenja održivosti procesa neophodno je:

- unaprediti kvalitet napoja,
- isključiti korišćenje nekih materijala,
- unaprediti kvalitet produkta,
- koristiti inhibitore,
- preispitati potrebu za svakom od korišćenih sirovina,
- unaprediti mešanje u reaktoru,
- bolja raspodela napoja,
- unaprediti metode dodavanja reaktanata,
- poboljšati osobine katalizatora,
- obezbediti odvojenost reaktora od toka reciklata,
- ispitati tehnike hlađenja i grejanja,
- obezbediti stalnu analizu,
- unaprediti procese kontrole,
- razmatrati različite varijante projektovanja reaktora,
- promeniti šaržne procese u kontinualne,
- optimizovati radne procedure.

Ponekad kompanije mogu redukovati ili eliminisati potrebu za sirovinama i unapređenjem kontrole. Veoma važnu ulogu u pogledu proizvodnje igraju i reaktori kao uređaji u kojima se hemijske reakcije odigravaju. Reaktor predstavlja centralno mesto gde se odigrava proces i može biti primarni izvor otpada. Kvalitet mešanja u reaktoru je krucijalan. Neočekivani režim strujanja i ograničenje pri mešanju uzrokuje probleme u reaktorima. Stoga je u reaktorima u cilju smanjenja otpada a samim tim i pospešivanja održivosti proizvodnje važno:

- unaprediti mešanje,
- vršiti bolju raspodelu napoja,
- unaprediti metode dodavanja reaktanata,

- poboljšati katalizatore,
- obezbediti odvojenost reaktora od reciklirajućih struja,
- ispitati tehnike hlađenja i grejanja,
- obezbediti stalnu analizu,
- unaprediti kontrolu procesa,
- razmatrati mogućnost različitog projektovanja reaktora.

Uticaj na okruženje preko korišćenja fosilnih goriva, cena energenata i sirovina, potencijalne ograničenosti u snabdevanju sirovinama i energentima vode ka razvoju i korišćenju biomase za dobijanje bioenergije, biogoriva i bioprodukata. Korišćenje biomase u date svrhe ipak ne znači da su njena proizvodnja, konverzija i korišćenje održivi. U nastojanju da operacionalizujemo održivost biomasenih sistema, ključno je da identifikujemo kritične kriterijume i da ih držimo na provodljivom nivou. Izbor ovih kriterijuma može varirati zavisno od individualnosti ekspertize, geografskog položaja i sl. Sve kriterijume možemo grupu podeliti na društvene, ekonomske i ekološke. Kriterijumi se dobijaju na osnovu njihove relevantnosti, praktičnosti, važnosti i pouzdanosti. Ni do danas nema jasnog konsenzusa oko toga koji su kritični indikatori održivosti. Kao posebno kritični indikatori mogu se smatrati energetske bilance za gasove koji izazivaju efekat staklene bašte. Društveni kriterijumi i kriterijumi koji imaju lokalni pristup rangirani su generalno nisko. U razvijenim zemljama danas imamo povoljnu cenu za dobijanje biomase pa je ta proizvodnja sve više povezana sa mogućnošću zadovoljenja dodatnih energetske zahteva u industrijalizovanim zemljama. Mogućnost dobijanja biogoriva iz biomase je sve više zastupljena i sve se više vrše istraživanja na tom planu. Ipak ocena da li je proizvodnja biogoriva održiva, odnosno ocena o održivosti bioenergetskog sistema treba da uključi ceo proizvodni ciklus od proizvodnje biomase, preko transporta, konverzije pa do raspodele energije.

Literatura

- Liu, David H.F, Liptak, Bela G., „Environmental Engineers Handbook”, Second Edition, Lewis Publishers (1997)
- Dillon, Patricia S., „From design to disposal: Strategies for reducing the environmental impact of products”, AIChE Summer National Meeting (1993)
- Ember, L.R., „Strategies for reducing pollution at the source are gaining ground”, CE News 69, no. 27, (1991)
- U.S: Environmental Protection Agency (EPA), „Guidance for the use of the terms recycled and recyclable and the recycling emblem in environmental marketing claims” (1991)

PITANJA SA ODGOVORIMA

1. Šta podrazumijeva tzv. „zeleno projektovanje“?

Zeleno projektovanje” se odnosi na efikasno korišćenje materijala i energije, redukciju toksičnog otpada, ponovno korišćenje i recikliranje materijala.

2. Koji je najšestći razlog povlačenja određenog proizvoda iz upotrebe?

Razlozi koji najčešće dovode do toga da neki produkt nije više u upotrebi su: tehnička zastarelost, modna zastarelost, ekološka ili hemijska degradacija kao i oštećenjakoja su uzrokovana nekim incidentom ili neadekvatnim korišćenjem.

3. Na šta je potrebno obratiti pažnju kod hemijskih reaktora u cilju smanjenja otpada a samim tim i pospešivanja održivosti proizvodnje?

Reaktor predstavlja centralno mesto gde se odigrava proces i može biti primarni izvor otpada. Kvalitet mešanja u reaktoru je krucijalan. Neočekivani režim strujanja i ograničenje pri mešanju uzrokuje probleme u reaktorima. Stoga je veoma važno sa pomenutog aspekta: unaprediti mešanje, vršiti bolju raspodjelu napoja, unaprediti metode dodavanja reaktanta, poboljšati katalizatore, obezbediti odvojenost reaktora od reciklirajućih struja, ispitati tehnike hlađenja i grejanja, obezbediti stalnu analizu, unaprediti kontrolu procesa, razmatrati mogućnost različitog projektovanja reaktora.

PITANJA

1. Šta je cilj održive proizvodnje?
2. Koji su načini da se postigne održivost proizvodnje?
3. Objasniti značaj uloge separacionih i recirkulacionih sistema u projektovanju održivih procesa?

9.4. PROJEKTOVANJE I MODELIRANJE ODRŽIVIH INDUSTRIJSKIH PROCESA DESIGN AND MODELING OF SUSTAINABLE INDUSTRIAL PROCESSES

Elvis Ahmetović

Univerzitet u Tuzli, Tehnološki fakultet Tuzla

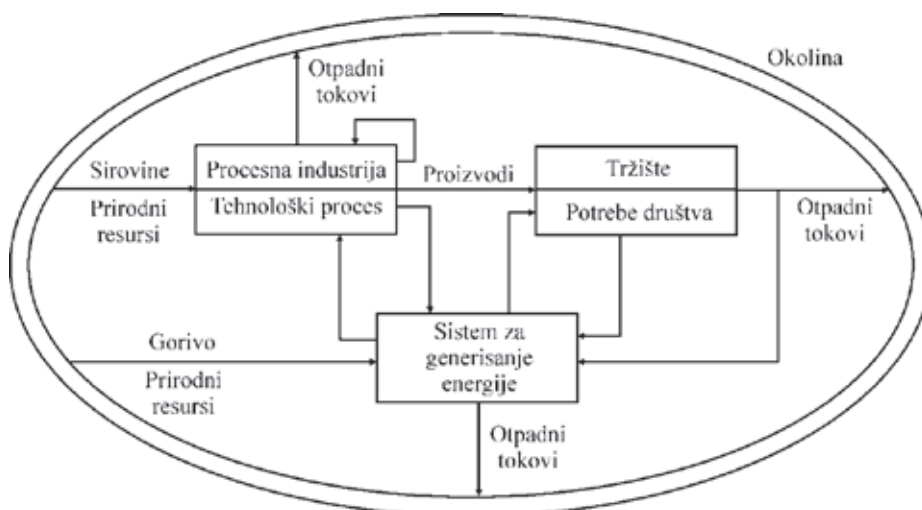
Goran Tadić

Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik

9.4.1. Uvod


Introduction

U industrijskom (tehnološkom) procesu, koji se sastoji od procesnih jedinica povezanih interkonekcijama (tokovi materije i energije), obično se vrši hemijska i/ili fizička transformacija polaznih sirovina u finalne proizvode. Polazne sirovine najčešće predstavljaju prirodne resurse a finalni proizvodi se proizvode u cilju zadovoljavanja potreba tržišta i društva. U današnje vrijeme globalizacije, modernizacije i stalnog porasta ljudske populacije, i zadovoljavanja njihovih potreba, dolazi do povećane proizvodnje široke lepeze proizvoda. Pri tome se ima sve veća potrošnja polaznih sirovina i veće iskorištavanje prirodnih resursa. Nakon korištenja finalnih proizvoda, od strane društva, obično se generiše otpad koji se odlaže u okolinu. Također, u tehnološkom procesu (slika 9.4.1) gdje se proizvode finalni proizvodi generišu se otpadni tokovi (čvrsti, tečni, plinoviti) koji se ispuštaju u okolinu (Ahmetović i Ibrić, 2011a).



Slika 9.4.1. Konceptualna šema veze okoline, procesa, sistema za generisanje energije i tržišta

Figure 9.4.1. Conceptual scheme of interconnections between the environment, process, utility system, and market



Za uspješno odvijanje tehnološkog procesa, pored sirovina, u proces je potrebno uvoditi i određenu količinu energije. Ta energija može da bude mehanička/električna, toplinska (para, topla voda) i rashladna (rashladna voda, rashladni medij). Da bi se proizvela navedena energija ponovo se troše prirodni resursi kao što su ugalj, nafta, zemni plin, voda i sl. U procesu generisanja energije potrebne za odvijanje procesa, a i zadovoljavanja potreba društva (npr. toplinska energija za centralno grijanje, električna energija za svakodnevnu upotrebu) dolazi do nastajanja otpadnih tokova koji se emituju u okolinu. U skladu sa navedenim, otpadni tokovi koji se ispuštaju u okolinu nastaju od strane: a) tehnološkog procesa odnosno procesne industrije; b) sistema za generisanje energije; c) tržišta odnosno društva (slika 9.4.1).

U cilju zaštite čovjekove okoline potrebno je količinu otpadnih tokova (otpada) svesti na najmanju moguću mjeru. Idealan slučaj bi bio kada bi se izvršila recirkulacija i ponovo korištenje svih otpadnih tokova u sistemu (*zero-waste* koncept) a iz njega ispuštali tokovi koji ne zagađuju okolinu. Recirkulacijom i ponovnim korištenjem jednog dijela nastalih otpadnih tokova u znatnoj mjeri se smanjuje zagađenje okoline. Iz recikliranog otpada se može proizvesti energija koja se može ponovo koristiti u sistemu. Također, u cilju povećanja iskorištenja procesa u tehnološkom procesu se vrši recirkulacija i ponovo korištenje neizreagovane sirovine. U skladu s navedenim, smanjuje se količina sirovina odnosno prirodnih resursa potrebnih za odvijanje tehnološkog procesa kao i generisanje energije, te se na taj način postiže održivost sistema. Da bi se smanjilo zagađenje okoline, otpadni tokovi se prije njihovog ispuštanja u okolinu najčešće prečišćavaju (*end-of-pipe* tretman). Međutim, danas se prednost daje preventivnom sprječavanju nastajanja zagađenja na samom izvoru (izbor i korištenje ekološki prihvatljivih sirovina) u odnosu na primjenu tzv. "*end-of-pipe*" tretmana otpadnih tokova (Ahmetović i saradnici, 2010).

9.4.2. Koncept održivog razvoja i održivosti u industriji

Concept of sustainable development and sustainability in industry


S obzirom da centralni interes procesnih (hemijskih) inženjera predstavlja tehnološki proces, jedan od izazova koji se postavlja pred inženjere je ostvarivanje što većeg kapaciteta proizvodnje uz prihvatljive troškove u odnosu na jedinicu proizvoda. Pored ostvarivanja ekonomske efikasnosti procesa, novi izazov koji se danas postavlja pred procesne inženjere je i povećanje ekološke efikasnosti (održivosti) procesa (održivi razvoj). *Održivi razvoj* podrazumijeva iskorištavanje postojećih prirodnih resursa od strane današnjeg društva tako da se ne ugrozi mogućnost budućih generacija da zadovolje svoje potrebe (Dimian, 2003). Također, održivi razvoj predstavlja integralni ekonomski, tehnološki, socijalni i kulturni razvoj koji je usklađen s potrebama zaštite i unaprjeđenja okoline (slika 9.4.2).



Slika 9.4.2. Koncept održivog razvoja
Figure 9.4.2. Concept of sustainable development

U procesno inženjerskom smislu, održivi razvoj podrazumijeva razvoj (sintezu) i projektovanje ekološko prihvatljivih tehnoloških procesa (Allen i Shonnard, 2002). Projektovanje (dizajniranje) ekološko održivih tehnoloških procesa predstavlja jedan od najvažnijih zadataka procesnih (hemijskih) inženjera. Ti zadaci obuhvataju kreativno rješavanje problema i timski rad.

Pri razvoju novih procesnih postrojenja ili modifikaciji postojećih postrojenja koriste se osnovna znanja iz hemijskog inženjerstva, ekonomike, zaštite okoline. Za realizaciju projektnih zadataka najčešće se koriste različiti kompjuterski alati. Projektni problemi su u većini slučajeva "otvoreni" problemi sa nekompletnim informacijama o njima pa je pri rješavanju takvih problema potrebno donositi odluke pri različitim stadijama razvoja procesa (Biegler i saradnici, 1997). Pored toga, projektovanje održivih tehnoloških procesa je kompleksna i raznolika aktivnost. Projektovana postrojenja obično imaju životni vijek od nekoliko decenija u kome se kontinuirano analiziraju, modificiraju i poboljšavanju u cilju bolje efikasnosti. Projektovanje procesa se sastoji u razvoju ne samo jedinstvenog procesa, nego skupa različitih procesnih alternativa iz kojih se odabire optimalna alternativa sa stanovišta efikasnosti iskorištavanja materijala/energije i zadovoljavanja ekoloških kriterija. To je danas u svijetu, a biće sigurno još dugo i u budućnosti, jedan od aktuelnih istraživačkih izazova i zadataka koji se postavlja pred procesne inženjere i istraživače. Motiv za razvoj i projektovanje novog procesa može da bude npr. proizvodnja novog proizvoda



pri čemu se istovremeno ima minimalno ispuštanje otpadnih tokova u okolinu ili se čak otpadni tokovi ne ispuštaju u okolinu (*zero-waste* koncept). Motivi za modifikaciju ili rekonstrukciju postojećeg procesa mogu da budu različiti, kao što su: povećanje kapaciteta, smanjenje radnih (pogonskih) troškova, poboljšanje sigurnosti procesa, smanjenje odnosno minimiziranje ispuštanja otpadnih tokova i materija iz procesa.

9.4.3. Bazni koraci u razvoju i projektovanju održivih procesa ***Basic steps in development and design of sustainable processes***

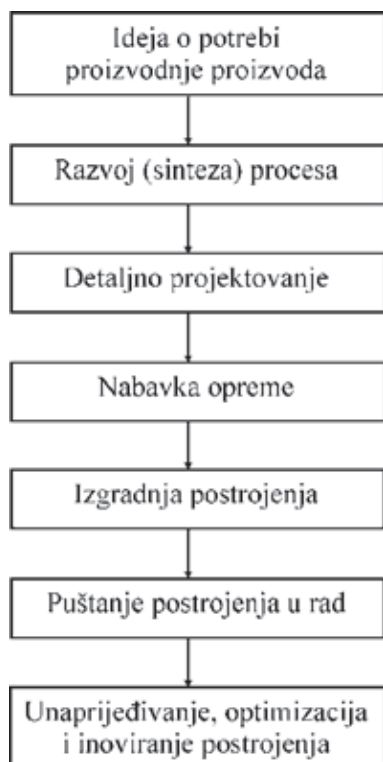
Ideje za projektovanje tehnološkog procesa i proizvodnje nekog proizvoda mogu biti različite. Ideja može da bude generisana na osnovu prethodne analize tržišta, od strane marketing tima, menadžment tima ili pak pojedinca. Tako npr. tim prodaje može otkriti da potrošači trebaju proizvod sa osobinama koje nema ni jedan drugi proizvod na tržištu. Isto tako, može se imati novi katalizator koji značajno može smanjiti proizvodne troškove za iste hemikalije koje proizvodi konkurent na tržištu. Menadžment kompanije može tražiti da se otkrije/razvije proces u kome se može iskoristiti višak sirovine koju kompanija proizvodi (*Biegler i saradnici*, 1997).

Međutim, u svim slučajevima razvoj novog procesa mora da prati zakonsku i okolinsku regulativu i ograničenja na dozvoljeni sadržaj kontaminanata koji se ispuštaju u okolinu. Drugim riječima rečeno, razvoj i projektovanje procesa treba da sadrži komponentu ekonomsko-ekološke efikasnosti procesa. Pri preliminarnom projektovanju razvija (sintetizira) se i procjenjuje konceptualna procesna šema za specifični proces. Razvoj (sinteza) procesa predstavlja najkreativniju fazu projektovanja. Također, ovaj zadatak zahtijeva generisanje i analiziranje određenog broja odgovarajućih alternativa procesnih šema. Svaka procesna šema se može opisati u pogledu vrste opreme/procesnih aparata (npr. izmjenjivača topline, pumpi, destilacionih kolona, reaktora) koje se nalaze unutar šeme i načina na koji je međusobno povezana oprema. U analiziranju procesa koristi se materijalni i energetske bilans dopunjen sa korelacijama za fizičke osobine materije i brzinu odvijanja reakcija, iz razloga procjene protoka, temperature, i pritiska svih tokova u procesnoj šemi. Također, za procjenu investicionih i pogonskih (proizvodnih) troškova koriste se jednostavne korelacije koje aproksimiraju stvarne troškove. Faza sinteze procesa je obično iterativne prirode, a ona se završava izradom baznog dizajna (projekta). Procesnim dijagramom toka je predstavljen svaki proces sa podacima o protocima, temperaturama i pritiscima svih tokova. Izvještaj preliminarnog projektovanja omogućava menadžmentu kompanije da odluči da li projekat ima dovoljno ekonomskog potencijala u cilju nastavka njegovog studiranja. U cilju generisanja, pronalaženja i ocjene alternativnih projekata koriste se efikasne strategije.


Projektovanje je jedan od mnogih koraka u životnom ciklusu procesa. Uloga projektovanja procesa u praksi je značajna, iz razloga istraživanja tipične se-

kvence aktivnosti koje vode ka dizajnu, nabavci opreme, konstrukciji (izgradnji) hemijskog procesa i njegovom pokretanju (puštanju u rad). Projektne aktivnosti koje su usmjerene ka izgradnji postrojenja i njegovom kasnijem puštanju u rad prolaze kroz nekoliko stadija koji obuhvataju preliminarno projektovanje, bazno projektovanje, pocesno projektovanje, detaljno inženjersko projektovanje, i na kraju pokretanje i rad postrojenja (slika 9.4.3).

S obzirom da će postrojenje imati duži radni vijek, nakon njegovog pokretanja pa sve dok postoji, vrši se kontinuirano unaprijeđivanje, optimizacija i inoviranje procesa u cilju ostvarivanja maksimalnog profita i zadovoljavanja ograničenja sa stanovišta zaštite okoline. Aktivnosti koje se provode u stadiju preliminarnog dizajna provode se od strane tima koji se sastoji od dva do pet ljudi, dok za vrijeme konstrukcije postojenja može biti uključeno nekoliko stotina ljudi. U skladu s navedenim, na slici 9.4.3 su prikazani opšti koraci pri projektovanju tehnoloških procesa. Svaki od navedenih koraka je složen i sastoji se od mnogobrojnih aktivnosti. Prema tome, ukupno projektovanje procesa počinje od koncepcije projekta a završava se izgradnjom, puštanjem postrojenja u rad i kasnije njegovim stalnim unaprijeđivanjem i poboljšavanjem.



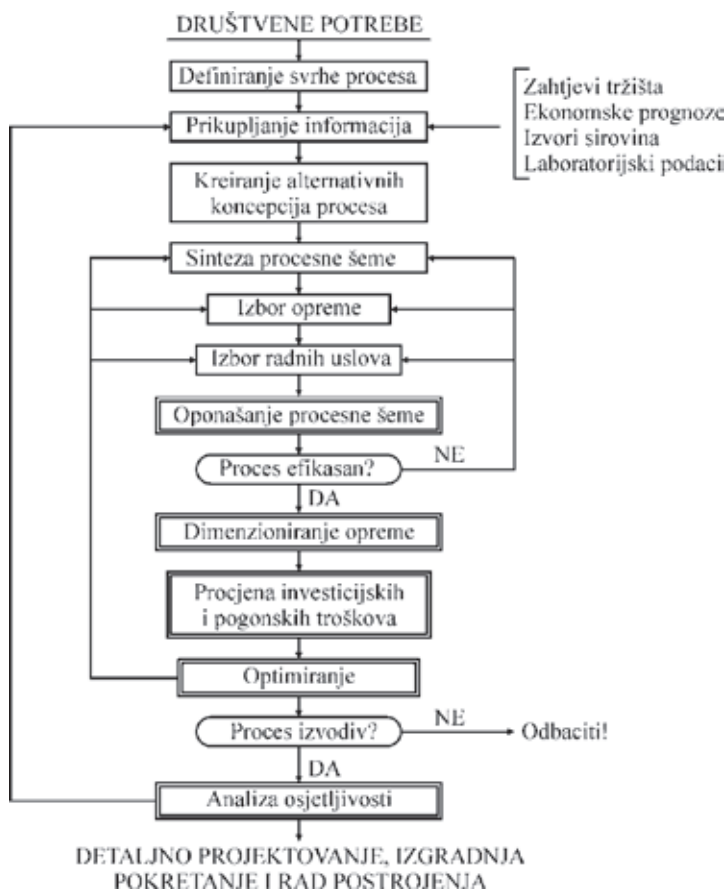
Slika 9.4.3. Osnovni koraci pri projektovanju održivih procesa
Figure 9.4.3. Basic steps in design of sustainable processes



Kao krajnji rezultat prve faze projektovanja (*preliminarno projektovanje*) dobija se procesni dijagram toka (dijagram toka procesa). Nakon toga se ima *detaljno projektovanje (projektni inženjering)*, u kome se vrši specifikacija procesne opreme koju je potrebno nabaviti ili napraviti. Za vrijeme ove vrste projektovanja, procesni dijagram toka se konvertuje u dijagram cjevovoda i instrumentacije, odnosno dijagrame energenata, rasporeda procesne opreme, i sl. U ovoj fazi projektovanja se vrši i specifikacija i projektovanje posuda, cjevovoda, izbor materijala za opremu i sl. Obično faza preliminarnog projektovanja predstavlja samo mali dio ukupnog projektovanja tehnološkog procesa. Međutim, ona predstavlja ključnu fazu i polaznu tačku za narednu fazu projektovanja (projektni inženjering odnosno detaljno projektovanje), kao i ekonomiku, sigurnost i pouzdanost procesa. U generalnom se može reći da odluke donešene u fazi preliminarnog projektovanja imaju najveći ekonomski značaj (oko 80% ukupnih investicija) za vrijeme ukupnog vremena trajanja projekta. Iz toga razloga je u narednom dijelu fokus na *prelimiranom projektovanju procesa*. Prema Fairu (1980) koraci u sintezi i preliminarnom projektovanju novih procesnih postrojenja su dati na slici 9.4.4. Nakon definiranja svrhe procesa, pristupa se prikupljanju informacija (zahtjevi tržišta, ekonomske prognoze, izvori sirovina, laboratorijski podaci i sl.) i podataka neophodnih za kreiranje alternativnih koncepcija procesa. Iz mogućih alternativa procesa sintetizira se procesna šema za koju se vrši izbor procesne opreme i radnih uslova. U narednom koraku se vrši oponašanje šeme i ispituje efikasnost procesa. U slučaju da je proces neefikasan vrši se sinteza nove procesne šeme, a u suprotnom pristupa se dimenzioniranju opreme i procjeni pogonskih i investicijskih troškova. U koraku optimizacije vrši se optimizacija procesa pri čemu funkcija cilja može da bude npr. minimizacija ukupnih troškova procesa ili pak maksimiziranje profita.

Često pored ekonomske funkcije cilja moraju biti zadovoljena i ograničenja sa stanovišta zaštite okoline. U slučaju da se nakon optimizacije dobije neizvodiv proces on se odbacuje, a u suprotnom se vrši analiza osjetljivosti procesa npr. na promjenu kapaciteta. Kako se može uočiti proces analize i sinteze procesa je iteracijske prirode i provodi se dok se ne zadovolje postavljeni kriteriji sa stanovišta parametara i strukture procesa. Kako su ti procesi kompleksni (naznačeni blokovi na slici 9.4.4) i sa aspekta proračuna, to se u tu svrhu najčešće koriste kompjuteri koji omogućavanju provođenje velikog broja iteracijskih proračuna u minimalnom računskom vremenu.

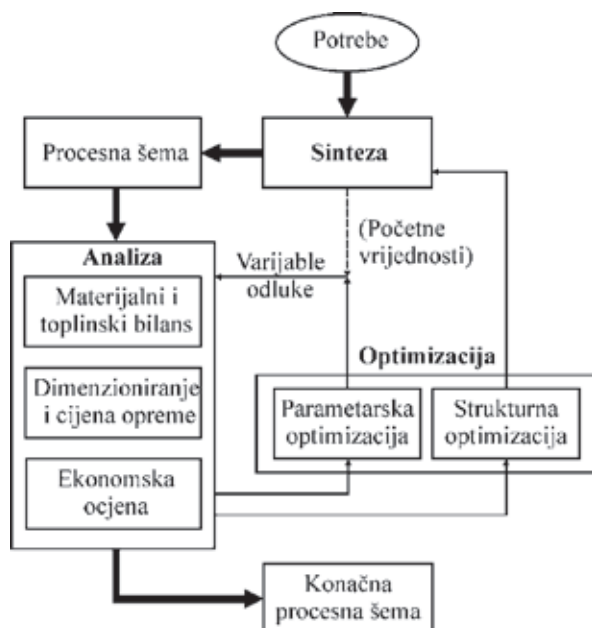
U generalnom, preliminarno projektovanje procesa se može prikazati sekvencom tri ključna koraka (slika 9.4.5) koji obuhvataju sintezu, analizu i optimizaciju procesa (Westerberg i saradnici, 1979). Kao rezultat prvog koraka (sintezе procesa) dobija se procesna struktura odnosno procesna šema u kojoj je poznata procesna oprema i njene međusobne konekcije. Ovaj korak obično daje i početne vrijednosti varijabli koje su slobodno odabrane. U drugom koraku (analiza procesa) se vrši analiza procesne šeme određene u prvom koraku



Slika 9.4.4. Koraci u razvoju i projektovanju procesa
Figure 9.4.4. Steps in development and design of processes

(sinteza procesa). Drugi korak (analiza procesa) se obično sastoji iz tri dijela: rješavanje materijalnog i toplinskog bilansa, dimenzioniranja i procjene cijene koštanja procesne opreme i ekonomske ocjene procesne šeme koja se analizira. Treći korak predstavlja optimizaciju procesa i ona se provodi iz razloga poboljšanja performansi procesa. Optimizacija može da bude parametarska (optimizacija parametara) i strukturna (optimizacija strukture procesa). Pri analizi procesne šeme može se otkriti da određena vrijednost pritiska ili temperature značajno utiče na veličinu procesne opreme i stoga na procjenu procesne šeme. Također, može se donijeti odluka da se razmotri procesna oprema i/ili njene interkonekcije jer je očigledno moguće poboljšanje ili je postojeće rješenje previše skupo. Promjena tipa procesne opreme i/ili njenih interkonekcija predstavlja strukturnu optimizaciju dok jednostavna promjena vrijednosti temperature ili pritiska unutar fiksne procesne šeme predstavlja parametarsku opti-

mizaciju. Konačna procesna šema sa njenim vrijednostima diskretnih varijabli odluka i kontinuiranih varijabli (protoci, temperature, pritisci, itd) predstavlja konačni dizajn procesa.



Slika 9.4.5. Koraci u preliminarnom projektovanju tehnoloških procesa
Figure 9.4.5. Steps in preliminary design of processes

Iz svega navedenog se može zaključiti da je zadatak projektovanja multi-disciplinarnan, kompleksan i izazovan tako da pored inovativne sposobnosti procesnog inženjera da otkrije i razvije nove tehnološke procese i/ili poboljša funkcionisanje postojećih veoma značajnu ulogu imaju i sistemske metode za konceptualni dizajn i alati za automatiziranu sintezu, analizu, projektovanje i optimizaciju tehnoloških procesa (Biegler i saradnici, 1997).

9.4.4. *Sistemske metode za sintezu i projektovanje procesa* *Systematic methods for process synthesis and design*

U zadnjih par decenija došlo je do intenzivnog razvoja sistemskih metoda koje se mogu uspješno koristiti za sintezu i projektovanje procesa. U skorije vrijeme kao jedno od ključnih pitanja u polju procesnog sistemskog inženjerstva je istaknuto i pitanje održivosti (Grossmann i Guillén-Gosálbez, 2009). U skladu s time, pored sintetiziranja procesnih struktura koje su ekonomski efikasne i energetske integrirane, sistemske metode omogućavaju i dobijanje optimalnih rješenja pri kojima se ima minimalan štetni uticaj na okolinu. Te metode se

baziraju na korištenju heuristike procesa, termodinamske analize i optimizacije alternativa superstrukture.

Glavne kontribucije prva dva pristupa su hijerarhijska dekompozicija (*Douglas*, 1988) i pinch analiza (*Linnhoff*, 1993) i ti pristupi su se pokazali kao veoma uspješni u industrijskim aplikacijama. Treći, skorašnji, pristup podrazumijeva kombinaciju prethodna dva koncepta s matematičkim programiranjem (*Grossmann i saradnici*, 1999; *Grossmann i Biegler*, 2004; *Biegler i saradnici*, 1997). Značajani doprinos u sintezi i projektovanju procesa su dali i mnogi drugi autori.

Hijerarhijski pristup

Hierarchical approach

Hijerarhijski pristup se primjenjuje za sintezu totalnih procesnih sistema. Suština metodologije se sastoji u dekompoziranju kompleksnog problema u jednostavnije podprobleme. Pristup se sastoji od donošenja dizajn odluka na različitim nivoima u cilju poboljšavanja procesne strukture (*Douglas*, 1988). Na svakom nivou se koristi heuristika za generisanje alternativa. Adekvatnom procjenom se eliminiraju fizički neizvodive alternative te omogućava daljnji razvoj preostalih alternativa. Ova metodologija omogućava projektantu da razvije procesnu strukturu kao dobro polazno rješenje koje se može u narednim koracima poboljšati optimizacijom i integracijom procesa. Suština ovog pristupa može se predstaviti tzv. dijagramom „crvenog luka“ (*onion diagram*). U navedenom dijagramu je istaknuta sekvencijska, odnosno hijerarhijska priroda projektovanja procesa.

U literaturi postoje i drugi načini predstavljanja hijerarhije projektovanja procesa. Ukoliko neki od procesa ne zahtijevaju reaktor u svojoj strukturi, kao što su npr. procesi u kojima se ima samo sistem separacije, dizajn počinje sa sistemom separacije i usmjeren je prema narednim slojevima „dijagrama crvenog luka“ (sistem mreže izmjenjivača topline, generisanja energenata, itd.). Sinteza korektne strukture i optimizacija parametara u dizajnu reaktora i separacijskog sistema su često najznačajniji zadaci u projektovanju procesa. Zbog postojanja mnogih opcija nemoguće je u cjelosti sve te opcije procijeniti ukoliko kompletan dizajn obuhvata i „vanjske slojeve“ crvenog luka. Takvo kompletno pretraživanje opcija je vremenski zahtjevno da bude praktično.

Pinch tehnologija

Pinch technology

Pinch tehnologija odnosno pinch analiza se koristi u cilju utvrđivanja minimalne potrošnje pogonskih sredstava te sinteze i projektovanja mreže izmjenjivača topline. Glavni pokretački razlog za razvijanje i primjenu ovog pristupa (*Linnhoff i saradnici*, 1978, 1988, 1994) je bio veliki porast cijene energije za vrijeme 1970-tih i 1980-tih godina. Suština pristupa je da u svakom procesnom postrojenju postoji određeni broj toplih i hladnih tokova. Tople tokove je potrebno ohladiti a hladne tokove zagrijati do određene temperature. Za hlađenje

toplih tokova najčešće se upotrebljava rashladna voda, dok se za grijanje hladnih tokova koristi ogrijevna para. U toplinskoj integraciji, topli tokovi se hlade hladnim tokovima, koji se pri tome zagrijavaju. U slučaju da se ciljne temperature, toplih i hladnih tokova, nisu dostigle vrši se dodatno grijanje/hlađenje parom/rashladnom vodom. Na ovaj način se dobiva optimalno rješenje, sa aspekta uštede pogonskih sredstava, jer je izvršena integracija između procesnih tokova. Međusobne kombinacije integracije toplih i hladnih tokova, u izmjenjivačima topline, predstavljaju mrežu izmjenjivača topline. Dovođenje u kontakt hladnih i toplih tokova se može izvesti na veliki broj načina i određivanje najboljih rješenja, za promatrane uslove, je uvijek složen kombinatorni, termodinamski i ekonomski problem. Dobro generirana mreža izmjenjivača topline predstavlja osnovni faktor za poboljšanje energetske efikasnosti većine procesnih sistema. Na osnovu proširenja koncepta pinch tehnologije za toplinsku integraciju razvijena je metoda pinch tehnologije za integraciju vode koja se bazira na grafičkom pristupu. Prvi autori koji su uveli pojam sinteze mreže izmjenjivača mase su bili *El-Halwagi i Manousiouthakis* (1989, 1990). Oni su razmatrali izmjenu mase između procesnih tokova različitih koncentracija. Nakon toga su *Wang i Smith* (1994a, 1994b, 1995) razvili pristup za određivanje minimalne potrošnje svježe vode kojeg su kasnije proširili i poboljšali mnogi istraživači (*Foo*, 2009).

Matematičko programiranje Mathematical programming

Treći pristup predstavlja kombinaciju nekih od koncepata hijerarhijske dekompozicije i pinch analize sa metodom matematičkog programiranja (*Grossmann i saradnici*, 1999; *Grossmann i Biegler*, 2004; *Biegler i saradnici*, 1997). Ovaj pristup se sastoji od tri glavna koraka. Prvi predstavlja razvoj reprezentativnih procesnih alternativa (superstrukture) iz kojih će se odabrati optimalno rješenje. Superstruktura se uvijek nastoji razviti na sistematski i generički način, tako da omogućava simulatno razmatranje problema sinteze i integracije. Međutim, iako se može uspješno razviti za pojedine podsisteme, njen generički razvoj za velike procese može biti veoma kompleksan. Drugi korak predstavlja formulaciju optimizacijskog modela koji sadrži diskretne i kontinuirane varijable koje omogućavaju odabir optimalne procesne strukture (strukturna optimizacija) i procesnih parametara (parametarska optimizacija). Treći korak obuhvata rješavanje optimizacijskog modela (koji je najčešće formuliran kao problem miješanog cjelobrojnog nelinearnog programiranja-MINLP) u cilju dobijanja optimalnog rješenja. Ovdje je često pitanje dobijanja globalnog optimuma za kompleksne procese koji su pored svoje veličine još nelinearne prirode i nekonveksni.

Slično pinch analizi, i metode matematičkog programiranja se mogu uspješno primjeniti za toplinsku integraciju procesa. Za sintezu mreže izmjenjivača topline u ovom slučaju se primjenjuju sekvencijski (*Papouilas i Grossmann*, 1983)

i simultani (Yee i saradnici, 1990) optimizacijski modeli. Pored primjene metoda matematičkog programiranja u rješavanju problema toplinske integracije one se primjenju i u optimizaciji potrošnje vode u industriji. Prvi rad vezan za formulaciju problema matematičkog programiranja, mreže tokova vode u rafineriji, je publiciran od strane Takama, Kuriyama, Shiroko i Umeda (1980). Nakon njihovog rada u periodu od nekoliko godina nije bilo mnogo radova na temu sistema mreže tokova vode i njene matematičke formulacije (Bagajewicz, 2000). U mnogim radovima integralna mreža tokova vode je dekompozirana u dva dijela koji su riješavani separatno (mreža procesnih jedinica koje troše svježu vodu i mreža jedinica u kojima se prečišćava otpadna voda). Problem projektovanja integralne mreže tokova vode je bio studiran u relativno malom broju radova zbog njegove kompleksnosti (Jeżowski, 2008). Neka od istraživanja u kojima je studirana integralna mreža tokova vode predstavljaju radovi slijedećih autora: Doyle i Smith (1997), Alva-Argáez i saradnici (1998), Huang i saradnici (1999), Feng i Seider (2001), Gunaratnam i saradnici (2005), Karuppiah i Grossmann (2006), Li i Chang (2007), Putra i Amminudin (2008), Faria i Bagajewicz (2010), Ahmetović i Grossmann (2011b).

Prezentirani pristupi se mogu uspješno primjeniti za sintezu novih i analizu postojećih procesa. Njihov suštinski cilj pored ekonomske efikasnosti je i obezbjeđivanje principa održivosti procesa. Principi održivosti procesa se moraju inkorporirati još u fazi razvijanja i projektovanja procesa. Na taj način je moguće preventivno spriječiti nastanak zagađenja na izvoru izborom ekološki prihvatljivih sirovina, što predstavlja efikasnije rješenje u odnosu na primjenu tzv. „end-of-pipe” tretmana otpadnih tokova. Također, sistemski pristupi omogućavaju identifikiranje mjesta neefikasnog korištenja sirovih materijala, vode, i energije kao i minimiziranje ispuštanja otpadnih tokova iz procesa koristeći principe ponovnog korištenja, regeneracije i recirkulacije. Iz svega navedenog se može zaključiti da sistemske metode imaju veliki značaj u projektovanju ekološko održivih procesa.

9.4.5. Modeliranje, simulacija i optimizacija procesa

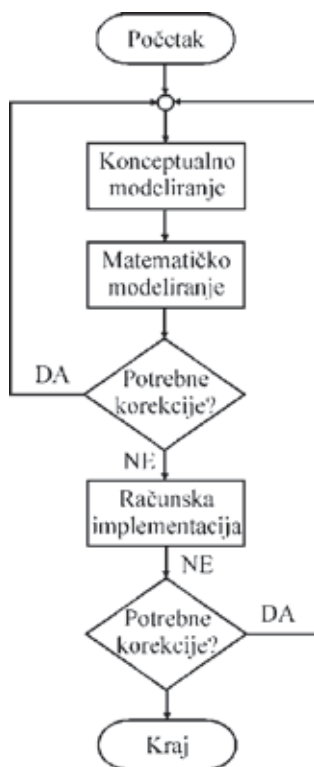
Modeling, simulation and optimization of processes

Kako je ranije naglašeno, iz polaznih sirovina odnosno prirodnih resursa se u tehnološkom procesu pored ciljnih proizvoda generišu i otpadni tokovi koji se ispuštaju u okolinu. Ti tokovi mogu da obuhvataju različite gasovite tokove (CO_2 , SO_x , NO_x), tečne otpadne tokove ili pak čvrsti otpad. Za oponašanje takvih procesa iz razloga ekonomsko-ekološke efikasnosti može da se izvrši njihovo modeliranje. Prije modeliranja procesa potrebno je dati proces opisati i predstaviti u formi konceptualnog i matematičkog modela (Williams, 1985). Procedura kreiranja procesnog modela je prikazana na slici 9.4.6, sa koje se vidi da je ona iterativne prirode (Klemeš i saradnici, 2011). Kreiranje modela započinje kada se ima dovoljno informacija o procesu ili problemu koga je po-

trebno riješiti. Nakon toga se vrši konceptualno i matematičko modeliranje. Nakon uspješno završenog konceptualnog i matematičkog modeliranja provodi se računska implementacija. Na izlazu blokova matematičkog modeliranja i računske implementacije imaju se korekzione petlje za slučaj da je potrebno napraviti određene izmjene u konceptualnom modelu.

Matematički model se sastoji od skupa različitih jednačina i ograničenja (npr. jednačine materijalnog i energetskog bilansa, tehnološka ograničenja, i sl.), ali su u njega uključena i ograničenja vezana za zaštitu okoline (npr. maksimalni sadržaj kontaminanata u toku koji se ispušta u okolinu). Ukoliko se radi o optimizacijskom modelu tada se mora specificirati i funkcija cilja koja predstavlja kriterij optimizacije (npr. minimalni ukupni troškovi). Za rješavanje matematičkog modela i dobijanje informacija o procesu izvodi se simulacija procesa.

Simulacija kao efikasan kompjutersko-potpomognuti alat omogućava inženjeru realizaciju zadataka analize, optimizacije, i dizajna procesa, uz pomoć kompjutera. Matematički modeli postojećih procesnih sistema ili novih koje je neophodno projektovati su često rigorozni i kompleksni te se sastoje od velikog



Slika 9.4.6. Algoritam kreiranja modela
Figure 9.4.6. Algorithm of model creation.

broja jednačina. Zahvaljujući kompjuterskoj tehnici koja je, u današnje vrijeme, dostigla svoj puni procvat omogućeno je dobijanje rezultata, na osnovu modela, uz minimalno vrijeme simulacije. Rezultati simulacije modela predstavljaju različite informacije o procesnim sistemima kao što su: procesni parametri, konfiguracija procesne šeme, itd. U provođenju simulacije procesa kompjuter predstavlja sredstvo pomoću koga se, na osnovu matematičkog modela, dobijaju rezultati objekta istraživanja. Esencijalni značaj pri simulaciji procesa imaju poznavanje procesa, iskustvo i kreativnost inženjera.

Koraci pri simulaciji procesa

Steps in process simulation


Analiza odnosno simulacija procesa je čin predstavljanja nekih aspekata realnog svijeta pomoću brojeva ili simbola s kojima se može lahko manipulirati u cilju olakšavanja njegovog proučavanja (*Gani i Hostrup*, 1999). U skladu s time, osnovni koraci pri simulaciji procesa su:

- opis dijela "realnog svijeta" koga treba simulirati,
- predstavljanje dijela "realnog svijeta" u obliku modela (matematički ili simbolički),
- rješavanje matematičkog modela u cilju dobijanja brojeva ili simbola.

U hemijskom inženjerstvu realni svijet predstavlja hemijski proces koji je opisan procesnom šemom. U generalnom, simulacija procesa je potrebna zbog rješavanja problema vezanih za dizajn (projektovanje) procesa, analizu procesa, kontrolu procesa itd. U zavisnosti od vrste problema mogu se formulirati različiti tipovi simulacije procesa. Na primjer, verifikacija dizajna procesa (maseni i energetski bilans) zahtijeva rješavanje stacionarnih simulacijskih problema, dok verifikacija sistema kontrole ili analiza uticaja poremećaja zahtijeva rješavanje dinamičkih simulacijskih problema.

Prema tome, očigledno je da se svakom simulacijskom problemu pridružuje odgovarajući matematički model. U stacionarnoj simulaciji matematički model je obično predstavljen sa skupom algebarskih jednačina dok u dinamičkoj simulaciji matematički model se obično predstavlja sa miješanim skupom algebarskih i diferencijalnih jednačina. Za kompleksne ili rigorozne probleme simulacije, matematički model se može predstaviti čak i sa miješanim skupom algebarskih, diferencijalnih, i parcijalnih diferencijalnih jednačina. Zbog toga, svakom matematičkom modelu se pridružuje odgovarajući metod rješavanja. Kako postoje mnogi načini rješavanja skupa jednačina koje predstavljaju model, potrebno je raspolagati sa simulacijskom strategijom koja osigurava efikasno rješavanje simulacijskog problema i pouzdane rezultate simulacije.

Pouzdanost rezultata simulacije zavisi i od tačnosti modela. Korištenje neadekvatnog modela ili parametara modela može rezultirati pogrešnim rezultatima simulacije. Ranije je navedeno, da simulacija procesa zahtijeva rješavanje određenog broja važnih koraka koji su međusobno povezani. Svaki od tih



koraka, može biti dovoljno velik da opravdava korištenje kompjutera u njegovom rješavanju. Kompjuterski program koji kombinuje važne korake u jedinstven programski paket naziva se procesni simulator (simulator procesa). Procesni simulator se kreira s ciljem da pomogne korisniku u izvršenju važnih koraka simulacije procesa bez potrebe razvijanja novih kompjuterskih programa pri rješavanju novih problema. U rješavanju problema vezanih za sintezu/dizajn procesa, kontrolu/analizu, itd., korisnik treba predvidjeti dovoljno informacija u cilju potpune specifikacije simulacijskog problema. Tako, npr. jednostavna stacionarna simulacija procesne šeme zahtijeva opis procesne šeme (uključujući identifikaciju komponenata predstavljenih u sistemu i jediničnih operacija od kojih je komponovana procesna šema), izbor metoda rješavanja, specifikaciju parametara opreme i ulaznih tokova, itd. Rješavanje problema dizajna procesa može zahtijevati višestruko rješavanje problema simulacije procesa (za svaku probnu početnu vrijednost trebaju se riješiti različiti simulacijski problemi dok se ne dobije najbolje rješenje). Slično, rješavanje problema optimizacije procesa zahtijeva višestruko rješavanje problema simulacije procesa. Obično, provedeno vrijeme u cilju prikupljanja potrebnih informacija za definisanje simulacijskog problema je mnogo veće nego utrošeno vrijeme simulatora u pronalaženju rješenja.

Formulacija simulacijskih problema

Formulation of simulation problems

Kao što je već navedeno ranije mogu se formulirati različiti tipovi simulacijskih problema. Formulacija simulacijskih problema u generalnom zavisi od raspoloživih informacija o procesu. Simulacija procesa se uglavnom izvodi pri dizajniranju novih procesa ili za procesne sisteme koji egzistiraju u eksploataciji u cilju njihove reinovacije. U slučaju stacionarne simulacije, najčešći tipovi formulacija simulacijskih problema su: *flowsheeting* problem, dizajn problem, optimizacijski problem i problem sinteze (Gani i Hostrup, 1999):

- *Flowsheeting* problem. Rješavanje matematičkog modela jednačina za poznate informacije ulaza, radnih uslova, i parametara/veličine opreme. Prema tome, za sve poznate ulazne informacije određuju se sve izlazne informacije.
- *Specifikacijski (dizajn)* problem. Rješavanje modela jednačina gdje umjesto svih ulaznih informacija, poznate su neke ulazne i neke izlazne informacije, tako da se simulacijom određuju parametri dizajna i ostale nepoznate ulazne i izlazne informacije.
- *Optimizacijski* problem. U ovom slučaju se matematički model jednačina rješava u zavisnosti od funkcije cilja i skupa ograničenja. Određuju se vrijednosti nekih ulaznih varijabli pri čemu se funkcija cilja minimizira ili maksimizira uz zadovoljavanje izlaznih specifikacija.

- *Problem sinteze.* U ovom problemu prvo se određuje procesna šema nakon čega se onda formulira neki od ranije navedenih simulacijskih problema. Za poznate ulazne informacije (sirovina), određuje se procesna šema i ostale informacije (dizajn opreme itd.) koje odgovaraju izlaznim informacijama. Kako je ranije navedeno, problemi sinteze se mogu rješavati i metodom matematičkog programiranja koja se bazira na optimizaciji supestrukture.

Iz svega navedenog je očigledno da flowsheeting problem predstavlja najjednostavniji problem dok je problem sinteze najkompleksniji. Rješavanje dizajn problema te problema optimizacije i sinteze vrši se uz korištenje procedure proba/greška odnosno iterativno. U svim slučajevima, za neku pretpostavljenu vrijednost, se rješava flowsheeting problem. Isto tako se flowsheeting problem rješava iterativno u slučaju da se simulacijski problemi odnose na dizajn, optimizaciju i sintezu procesa.

Flowsheeting problem

Flowsheeting problem

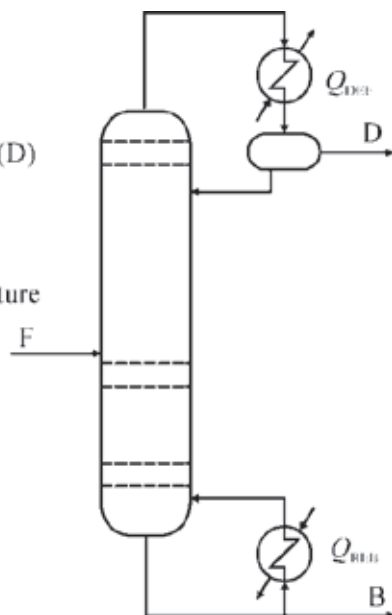
U ovoj formulaciji problema (slika 9.4.7) korisnik mora definirati sve varijable ulaznih tokova i sve varijable pogonskih uslova i parametre opreme. Rješavanjem odgovarajućeg matematičkog modela dobijaju se sve intermedijalne i izlazne varijable tokova.



Slika 9.4.7. Flowsheeting simulacijski problem
Figure 9.4.7. Flowsheeting simulation problem

U skladu s time, na slici 9.4.8, prikazan je primjer destilacije. Sastav, protok, temperatura, i pritisak pojnog toka predstavljaju ulazne varijable. Poznate su i specifikacije protoka destilata (D) ili ostatka (B) i jedne od dužnosti grijanja/hlađenja (Q_{REB} ili Q_{DEF}) a koje predstavljaju varijable pogonskih uslova. Parametri opreme su broj stepeni i lokacija pojnog toka. Izlazni rezultati simulacije mogu da budu sastav i temperature produkata i podova kolone.

Zadato: Sastav pojnog toka
 Protoci pojnog toka (F), destilata (D)
 i ostatka (B)
 Toplinske dužnosti grijača (Q_{WH})
 i hladnjaka (Q_{DE})
 Traži se: Sastav produkta, sastavi temperature
 na podovima



Slika 9.4.8. Flowsheeting simulacijski problem destilacione kolone
 Figure 9.4.8. Flowsheeting simulation problem of distillation column

Dizajn problem Design problem

U dizajn (specifikacijskom) problemu, umjesto varijabli koje moraju biti specificirane u flowsheeting problemu, specificirane su neke izlazne ili intermedi-jalne varijable toka (slika 9.4.9). Umjesto varijabli koje pripadaju skupu pogon-skih uslova i parametrima opreme specificirane su neke izlazne varijable. Kao rezultat simulacije dobijaju se radni (pogonski) uslovi i parametri opreme.



Slika 9.4.9. Dizajn problem
 Figure 9.4.9. Design problem

Zbog prirode problema, iterativnim rješavanjem flowsheeting problema u unutrašnjoj petlji (slika 9.4.10) riješava se dizajn problem. U skladu s time, pretpostavljaju se vrijednosti nepoznatih varijabli pogonskih uslova i/ili parametara

opreme da bi se imala korektna formulacija flowsheeting problema. Nakon toga se rješava flowsheeting problem te se za izračunate varijable tokova provjerava da li su izračunate vrijednosti varijabli blizu pretpostavljenim vrijednostima. U slučaju da jesu pronađeno je rješenje specifikacijskog problema. U protivnom, pretpostavljaju se nove vrijednosti nepoznatih varijabli i ponovo rješava flowsheeting problem. Rješavanje se nastavlja iterativno dok se ne pronađe rješenje.



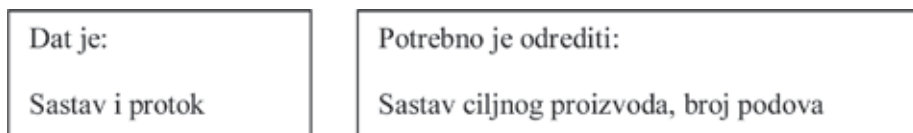
Slika 9.4.10. Strategija rješavanja dizajn problema
Figure 9.4.10. Solution strategy of design problem

Optimizacijski problem Optimization problem

U ovom tipu simulacijskih problema (slika 9.4.11) najčešće je potrebno odrediti nepoznate varijable dizajn problema za koji se istovremeno maksimizira (ili minimizira) funkcija cilja sa ili bez ograničenja funkcije. Prema tome, dizajn problem, se može također formulirati kao optimizacijski problem ako su definirana dodatna ograničenja (funkcija cilja i ograničenja funkcije) u skup jednačina koje predstavljaju matematički model procesa. Optimizacijski problemi su jedni od najčešćih problema sa kojima se susreće procesni inženjer u praksi.

Isto kao rješavanje dizajn problema, rješavanjem flowsheeting problema u unutrašnjoj petlji rješava se optimizacijski problem. Iterativno rješavanje predstavlja najopštiju formu strategije rješavanja problema u industriji. Međutim, sa napretkom kompjuterske nauke i matematičkih tehnika postoji povećana tendencija za rješavanjem optimizacijskih problema metodama linearnog (LP), nelinearnog programiranja (NLP) ili miješanog cjelobrojnog nelinearnog programiranja (MINLP). Ako je matematički model linearan, onda se koriste me-

tode LP, dok u slučaju da su nepoznate varijable problema kontinuirane i diskretne varijable tada se koriste metode MINLP.



MINIMIZIRATI

Funkciju cilja = F (energija, ukupni troškovi, itd.)

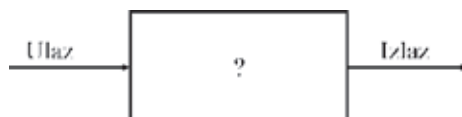
Slika 9.4.11. Optimizacijski problem

Figure 9.4.11. Optimization problem

Problem sinteze

Synthesis problem

Problemi sinteze su najteži za formulisanje i rješavanje. U ovom tipu problema (slika 9.4.12) poznate su ulazne i izlazne informacije (informacije produkta), dok ne postoji nijedna informacija o procesnoj šemi odnosno opremi i njenim parametrima ili pogonskim uslovima.



Slika 9.4.12. Problem sinteze

Figure 9.4.12. Synthesis problem

Za ovakav tip problema najopštiji pristup je prvo generirati alternativnu procesnu šemu, te izvršiti njenu procjenu rješavanjem dizajn ili optimizacijskih problema. Ovaj proces se iterativno ponavlja dok se ne pronađe prihvatljiva procesna šema. Međutim, iako je ovaj pristup orijentiran ka dobijanju rješenja, ne postoji garancija da je dobijeno rješenje najbolje, ili čak da su istražene sve moguće alternative. Istraživanje svih mogućih alternativa nije izvodljivo jer teoretski može postojati izrazito veliki broj alternativnih rješenja.

Drugi pristup pri rješavanju problema sinteze je formulirati ga kao problem matematičkog programiranja te riješiti flowsheeting, dizajn i optimizacijski problem sa MINLP metodom. Ovim pristupom koji je baziran na primjeni matematičkog programiranja, i optimizaciji superstrukture, može se pronaći optimalno rješenje sa stanovišta procesne strukture i parametara procesa. Međutim, korištenje ovog pristupa može biti otežano ukoliko se imaju veliki problemi i kompleksni matematički model koji sadrži veliki broj jednačina i varijabli. U tim slučajevima potrebno je vršiti pojednostavljenje modela ili koristiti specijalne strategije pri rješavanju takvih problema.

Alati za rješavanje simulacijskih problema (procesni simulatori)

Tools for solving of simulation problems (process simulators)

Za rješavanje simulacijskih problema danas se u velikoj mjeri koriste sofisticirani kompjuterski alati koji se nazivaju *procesni simulatori*. Na tržištu postoji veliki broj raspoloživih komercijalnih simulatora, a neki od njih koji se koriste najviše u hemijskom inženjerstvu su: CHEMCAD™, ASPEN PLUS™, HYSIM, PRO/II™, HYSYS. Korištenje takvih sofisticiranih simulatora je od velike pomoći iskusnim procesnim inženjerima, ali može biti potencijalna opasnost za inženjere početnike. U generalnom, svaki od simulatora će dati određeno rješenje ali je procesni inženjer odgovoran za analiziranje i verificiranje simulacijskih rezultata.

Pored navedenog, u cilju provođenja simulacije procesa mogu se kreirati i vlastiti simulatori na osnovu poznatog matematičkog modela procesa. Pri tome iskustvo inženjera vezano za poznavanje samog procesa, kao i njegove vještine u modeliranju i kreiranju softvera su od velikog značaja. Kreiranje takve vrste procesnih simulatora može da se izvrši u programskim jezicima kao što su: FORTRAN, BASIC, VISUAL BASIC, EXCEL, MATHCAD, MATLAB itd.

Osnovni elementi procesnog simulatora

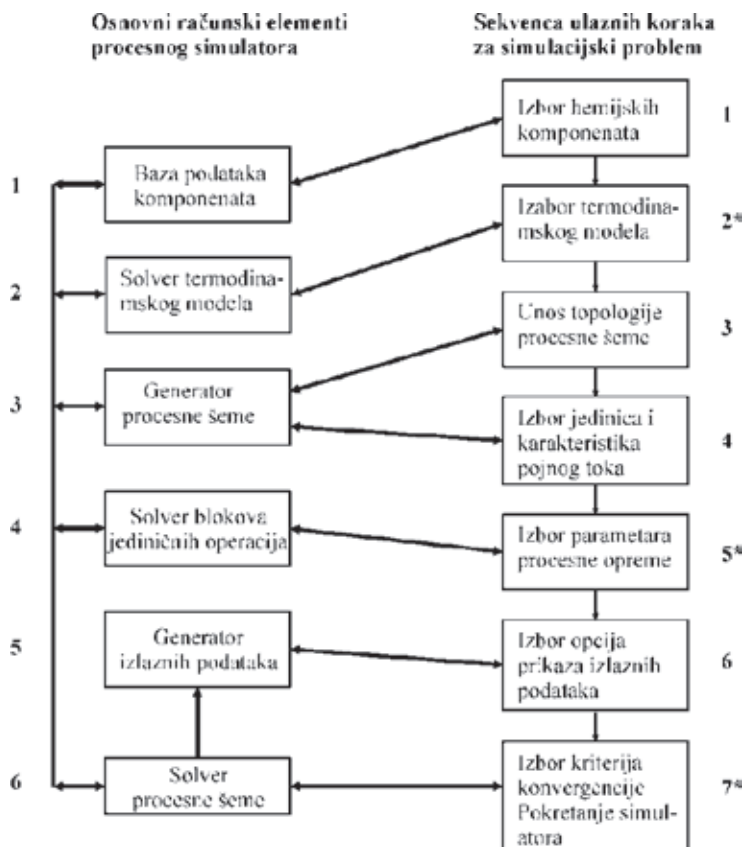
Basic elements of process simulator

Struktura procesnog simulatora i njegovi elementi su dati na slici 9.4.13 (Turton i saradnici, 2003).

Prema tome, osnovni elementi procesnog simulatora su:

1. *Baza podataka za komponente.* U bazi podataka za komponente su sadržane konstante potrebne za izračunavanje fizičkih osobina iz termodinamskih modela.
2. *Solver termodinamskog modela.* U ovom solveru su raspoložive različite opcije za procjenu parno-tečno i tečno-tečno ravnoteže, izračunavanje entalpije sistema, i procjenu drugih termodinamskih osobina.
3. *Generetator procesne šeme.* U ovom dijelu procesnog simulatora se generiše procesna šema, komponovana od procesne opreme i tokova, koja se simulira.
4. *Solver blokova jediničnih operacija.* Ovi računski blokovi ili moduli se koriste u cilju materijalnog i energetskog bilansiranja, te dizajn proračuna za različitu vrstu procesne opreme.
5. *Generator izlaznih podataka.* U ovom dijelu se generišu rezultati simulacije. Oni mogu da budu u formi ispisa brojeva kao rezultata, u tabelarnom i grafičkom obliku (različiti tipovi zavisnosti između varijabli), i sl.
6. *Solver procesne šeme.* Ovaj dio procesnog simulatora kontroliše sekvencu proračuna i konvergenciju procesa simulacije.

Pored navedenog, procesni simulator može da sadrži i druge elemente kao što su opcije kontrole, opcije korištenja različitih inženjerskih jedinica, i sl.



Slika 9.4.13. Struktura i osnovni dijelovi procesnog simulatora

*Dijelovi simulatora u kojima pri izboru treba obratiti posebnu pažnju

Figure 9.4.13. Structure and basic elements of process simulator

*Parts of simulator of special concern

Aktivnosti korisnika pri korištenju procesnog simulatora

User activities in using of process simulator

U skladu s navedenim osnovnim elementima procesnog simulatora, pri izvođenju procesa simulacije korisnik mora slijediti i provesti neke od aktivnosti i koraka (slika 9.4.13 kao što su:

1. *Odabir hemijskih komponenata zahtijevanih u procesu iz baze podataka komponenata.* U bazi podataka komponenata se nalazi veliki broj komponenata (obično preko hiljadu komponenata). Ovdje je bitno istaći da sve komponente u procesu moraju biti identificirane (reaktanti, inert, proizvodi, sporedni proizvodi, energenti, i otpadne materije). Ukoliko neka od komponenata nije raspoloživa u bazi, može se dodati kao nova komponenta.

2. *Odabir termodinamskog modela u cilju provođenja simulacije.* Termodinamski model je veoma važan dio procesnog simulatora, i on može biti različit za različitu vrstu procesnih jedinica. Na primjer, u cilju simulacije tečno-tečno ekstraktora potrebno je koristiti termodinamski model na osnovu koga se mogu predvidjeti koeficijenti aktivnosti tečne faze i postojanje faze dviju tečnosti. Međutim, za drugi aparat u istom procesu se može koristiti neki manje sofisticirani model. U termodinamskom modelu su značajna dva aspekta i to odabir modela za procjenu entalpije sistema i modela za procjenu fazne ravnoteže.
3. *Odabir topologije procesne šeme koja će se simulirati sa specificiranjem ulaznih i izlaznih tokova za svaku procesnu jedinicu.* Najpouzdaniji način za odabir topologije procesnog dijagrama toka se prvo ogleda u crtanju šeme na listu papira nakon čega se onda pristupa konstrukciji šeme u procesnom simulatoru. Većina simulatora dopušta da se topologija procesa unese grafički i pomoću tastature. Pri formiranju topologije procesa trebaju se slijediti određene konvencije u označavanju procesnih jedinica i tokova.
4. *Odabir osobina (temperatura, pritisak, protok, udio u parnoj fazi i sastav) pojnog toka procesa.* U generalnom, pojni tok može da se sastoji od n komponentata i da predstavlja jednu ili dvije faze. Takvi pojni tokovi su definirani sa ukupno $n + 2$ specifikacija, što je posljedica pravila faza. Prema tome, n specifikacija može da bude dodijeljeno protoku toka (kmol/h, kg/s, itd.) svake komponente. Ostatne dvije specifikacije trebaju biti nezavisne. Na primjer, ako pojni tok predstavlja jednofazan sistem tada specifikacijom temperature i pritiska tok je u cjelosti definiran. Temperatura i pritisak u cjelosti definiraju i višekomponentan tok koji se sastoji od dvije faze. Ako pojni tok predstavlja jednu komponentu i sadrži dvije faze, onda temperatura i pritisak nisu nezavisni. U tom slučaju, udio u parnoj fazi i temperatura ili pritisak moraju biti specificirani. Udio u parnoj fazi se može također koristiti u cilju specificiranja dvofaznog višekomponentnog sistema, ali ako se koristi samo temperatura ili pritisak mogu biti korišteni u cilju kompletnog specificiranja pojnog toka. U cilju izbjegavanja konfuzije preporučuje se da udio u parnoj fazi (v/f) za zasićenu paru bude $v/f = 1$, zasićenu tečnost $v/f = 0$, te dvofazni jednokomponentni tok $0 < v/f < 1$. Za sve ostale tokove se treba specificirati pritisak i temperatura.
5. *Odabir specifikacija (parametara) za svaku procesnu jedinicu u procesu.* Procesni simulatori su struktuirani tako da mogu izvesti proračune materijalnih i energetskih bilansa, kinetike reakcije, reakcijske ravnoteže, fazne ravnoteže i performansi procesne opreme u kojoj su specificirane dizajn varijable. Kao primjer uzet je dizajn tečno-tečno ekstraktora koji uklanja 98% komponente iz pojnog toka uz pomoć određenog rastvarača.

U generalnom, procesni simulator ne može direktno riješiti dizajn problem, odnosno ne može odrediti broj ravnotežnih stepeni ekstrakcije u cilju ostvarivanja željene separacije. Međutim, ako se navedeni problem pretvori u simulacijski, onda se on može riješiti s metodom proba-greška. Na taj način, specificiranjem broja stepeni u ekstraktoru, studija slučaja u kojoj broj stepeni može varirati se može izvesti i navedena informacija koristiti u cilju određivanja tačnog broja stepeni potrebnih za ostvarivanje željene separacije od 98%. Prema tome, prije početka simulacije veoma je značajno poznavati koji parametri opreme se moraju specificirati. U generalnom postoje dva nivoa izvođenja simulacije procesa. Na prvom nivou specificiran je minimalan broj podataka u cilju dobivanja materijalnog i energetskog bilansa procesa. Na dugom nivou se koristi simulator u cilju izvođenja velikog broja dizajn proračuna. Normalno je da drugi nivo zahtijeva više informacija u odnosu na prvi.

6. *Odabir načina na koji će se predstaviti izlazni rezultati simulacije.* U cilju predstavljanja rezultata simulacije postoji nekoliko načina, a oni uglavnom predstavljaju informacije o tokovima i opremi. Međutim, to mogu da budu npr. *T-Q* dijagrami izmjene topline, profili temperature i sastava višestepenih procesa separacije, fazni dijagrami, itd.
7. *Odabir metoda konvergencije i pokretanje simulacije.* Simulacijski proračuni u procesnom inženjerstvu su obično iterativne prirode. U skladu s time, korisnik odabire odgovarajući metod konvergencije i kriterij tolerancije. Broj iteracija i tolerancija predstavljaju veoma bitne kriterije pri simulaciji procesa. Oni su najčešće postavljeni kao zadane vrijednosti u simulatoru, ali ih korisnik može i mijenjati u zavisnosti od potrebe pri simulaciji problema različite kompleksnosti. U slučaju da se nije postigla konvergencija rješenju moguća su tri slučaja: specifikacije opreme nisu definirane korektno; uzeta je mala tolerancija za rješavanje; broj iteracija nije dovoljan za uspješnu konvergenciju rješenju.

Interakcija između navedenih elemenata, koraka i opšteg toka informacija pri izvođenju simulacije je prikazana sa linijama na slici 9.4.14.

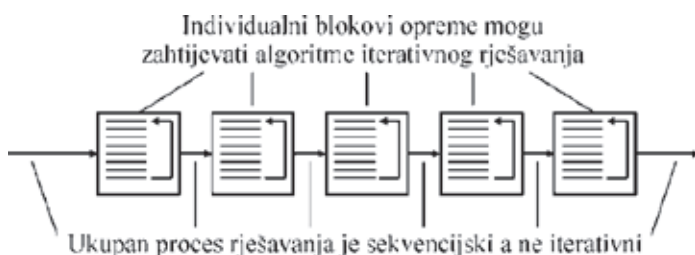
Strategije rješavanja modela procesnog simulatora

Solution strategies of process simulator model

U generalnom, za rješavanje matematičkog modela procesnog simulatora može se koristiti tri vrste pristupa (strategija): sekvencijsko modularni, simulatani pristup orijentiran na rješavanje jednačina ukupnog sistema, i simultano modularni. U sekvencijsko modularnom pristupu, jednačine koje opisuju performanse procesnih jedinica su grupirane i riješene zajedno u modulima. Na taj način se simulira proces simulacijom pojedinih procesnih jedinica. U pristupu orijentiranom na simultano rješavanje jednačina ukupnog sistema, prvo se zajedno grupišu sve jednačine koje opisuju proces, a nakon toga se vrši njihovo

rješavanje. Ovaj metod je veoma efikasan sa stanovišta računskog vremena, ali zahtijeva mnogo vremena za formiranje i rješavanje jednačina. Treći pristup, simultano modularni pristup, kombinuje moduliziranje jednačina specifičnih procesnih jedinica sa efikasnim algoritmima rješavanja metode orijentirane na simulatno rješavanje jednačina modela ukupnog procesa.

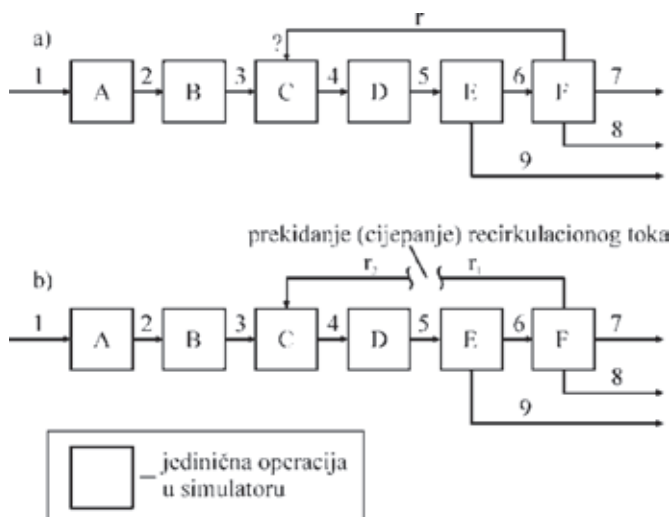
Od navedena tri pristupa najčešće se koristi, sekvencijsko modularni. U ovom pristupu svaka procesna jedinica se rješava u sekvenci, tj. prvo se rješava prva procesna jedinica, onda druga itd., i pretpostavlja se da su sve ulazne informacije za svaku procesnu jedinicu poznate. Prema tome, na osnovu ulaznih informacija prve procesne jedinice (modula) simuliraju se njene izlazne informacije, a te izlazne informacije, zajedno sa specifičnim informacijama procesne opreme, predstavljaju ulazne informacije za drugi modul, itd. Za procese bez recirkulacionih tokova, sekvencijsko modularni metod zahtijeva samo jednu iteraciju procesne šeme u cilju konvergencije rješenju. Termin iteracije procesne šeme označava da se svaka procesna jedinica rješava samo jednom. Međutim, mogu postojati mnoge iteracije za neku drugu procesnu jedinicu (slika 9.4.14).



Slika 9.4.14. Sekvenca rješavanja korištenjem sekvencijsko modularnog pristupa za procese koji ne sadrže recirkulacione tokove
 Figura 9.4.14. Solution sequence using sequential modular approach for processes without recycles

Sekvenca rješavanja za procesne šeme koje sadrže recirkulacione tokove je komplikovanija (slika 9.4.15a) od šema u kojima nema recirkulacionih tokova. U tom slučaju, se može uočiti da se procesna jedinica C nalazi u recirkulacionoj petlji (C-F), te su prema tome nepoznate informacije toka r . Tako, prije rješavanja procesne jedinice C, mora se procijeniti (pretpostaviti) vrijednost toka r . Ovaj metod je poznat kao „cijepanje” ili „kidanje” toka (*tear stream*), a prekinuti tok, kako mu samo ime kaže, je tok koji je prekinut.

Ako se sada razmotri procesna šema sa prekinutim recirkulacionim tokom (slika 9.4.15b), za pretpostavljene informacije toka r_2 , i ulaznog toka (3) u procesnu jedinicu C može se koristeći sekvencijsko modularni pristup simulirati procesna šema i dobiti vrijednost toka r_1 . Nakon toga se može komparirati



Slika 9.4.15. Korištenje prekinutih tokova za rješavanje problema sa recirkulacionim tokovima sekvencijsko modularnim pristupom
Figure 9.4.15. The use of tear streams to solve problems with recycles using the sequential modular approach

vrijednost toka r_1 i r_2 . Ako su njihove vrijednosti unutar zadate tolerancije, onda se ima konvergencija ka rješenju, dok se u protivnom vrijednost toka r_2 mora modificirati i ponoviti simulacija sve dok se ne postigne konvergencija. Cijepanje ili prekidanje recirkulacionog toka omogućava sekvencijsko modularnom pristupu rješavanje procesnih šema sa recirkulacionim tokovima. Kriterij konvergencije i metod na koji se može modificirati vrijednost toka r_2 može biti različit i najčešće se koristi multivarijabilna sukcesivna supstitucija, *Wegsteinova* i *Newton-Raphsonova* metoda za konvergenciju recirkulacione petlje. Prekidanje toka i metode konvergencije može se kontrolirati od strane korisnika ali se ne preporučuje početnicima.

Osnovni koraci pri kreiranju procesnih simulatora

Basic steps in creation of process simulators

U prethodnom dijelu je predstavljena stuktura procesnog simulatora i aktivnosti koje korisnik treba provesti pri izvođenju simulacije procesa. U tom slučaju korisnik koristi gotovi komercijalni softver i nakon unosa određenih informacija u softver dobija rezultate simulacije i vrši njihovu analizu i verifikaciju. Međutim, pored korištenja komercijalnih softvera za izvođenje simulacije procesa ili procesne opreme mogu se koristiti i procesni simulatori koji su zavisno od potrebe kreirani od strane procesnog inženjera. U tom slučaju procesni inženjer postavlja i rješava simulacijski problem, te analizira rezultate simulacije. Sigurno je da je slučaj kreiranja simulatora i njegovog korištenja kompleksniji

od korištenja gotovih komercijalnih simulatora iz razloga što procesni inženjer prvo mora modelirati i riješiti simulacijski problem, pa te onda pristupiti njegovom testiranju u cilju dobijanja i analize rezultata simulacije (Ahmetović, 2005). Pri takvim simulacijskim zadacima osnovni koraci su: definiranje/kreiranje procesne šeme i dodjeljivanje oznaka, formiranje i analiza matematičkog modela, izbor skupa slobodnih varijabli, izbor numeričke metode za rješavanje nelinearnih jednačina, organizacija računске procedure rješavanja matematičkog modela, kreiranje procesnog simulatora/programskog koda i uklanjanje grešaka, testiranje i verifikacija (provjera) rezultata simulacije i procesnih alternativa.

Razvoj procesne šeme i dodjeljivanje oznaka

Development of process flowsheet and assignment of labels

U cilju provođenja simulacije procesa, nakon studiranja fizički provedivih alternativa pri razvoju novog procesa ili pak pri analizi egzistirajućeg procesnog sistema, nužno je korektno definirati/kreirati procesnu šemu i izvršiti dodjeljivanje oznaka procesnim varijablama, tokovima, aparatima kao i komponentama u sistemu. Procesna šema se može definirati kao kolekcija elemenata, koji predstavljaju procesne jedinice (jedinične operacije), i konekcija koje utiču ili ističu iz procesnih jedinica i označavaju materijalne i energetske tokove. U praksi se pored termina procesne šeme vrlo često koristi i termin simulacijska šema. Simulacijska šema predstavlja kolekciju simulacijskih jedinica, predstavljenih kompjuterskim programima (sabrutinama/modelima), kojima se simuliraju procesne jedinice i međusobni tokovi procesnih jedinica, u cilju dobijanja potrebnih informacija o procesu. Dakle, u procesnoj šemi se imaju materijalni i energetski tokovi a u simulacijskoj informacije tokova dok procesni blokovi označavaju procesne jedinice.

Nakon korektnog kreiranja procesne šeme vrši se numeracija procesnih tokova. Osnovne informacije toka za koje treba usvojiti proceduru označavanja su npr.: maseni protok toka, sadržaj otopljene materije u toku, temperatura toka, pritisak toka, itd. Procesnim tokovima se dodjeljuju brojevi u nizu 1, 2, 3..., n a često korištena varijabla za označavanje masenog protoka procesnog toka je \dot{m} . Na taj način svi tokovi koji egzistiraju u procesnoj šemi mogu se predstaviti sa oznakom:

\dot{m}_j – pri čemu j je broj procesnog toka i element je skupa $j \in (1, 2, \dots, n)$.

Na identičan način se vrši označavanje ostalih varijabli koje predstavljaju informacije tokova: sadržaj otopljene materije sa $c_i^{(j)}$, temperature sa t_j , itd. pri čemu i predstavlja i -tu komponentu u j -tom toku i za binarni sistem vodene otopine je npr. $i \in (1, 2)$. Također, procesnim jednicama se mogu dodjeliti oznake koje predstavljaju prvo početno slovo date procesne jedinice (isparivač-I, barometarski kondenzator-BK, itd.) ili se one mogu pisati na samoj procesnoj šemi. Nakon izvršenog korektnog dodjeljivanja oznaka varijablama koje figurišu u sistemu jednačina matematičkog modela, kao i procesnih tokova i

procesnih jedinica, prelazi se na slijedeći korak koji predstavlja formiranje adekvatnog matematičkog modela.

Formulacija matematičkog modela

Formulation of mathematical model

Procesi u hemijskom inženjerstvu se odvijaju u različitim procesnim strukturama. U cilju njihove simulacije potrebno je raspolagati sa odgovarajućim matematičkim modelom. Iz tog razloga se kreira biblioteka matematičkih modela karakterističnih procesnih jedinica zastupljenih u navedenim procesima. Ovakav pristup ima posebnu vrijednost jer se na osnovu razvijene biblioteke modela omogućava brzo i jednostavno formiranje ukupnog matematičkog modela procesne šeme i njena daljna analiza. Ukoliko se generiše procesna šema u kojoj za neku od procesnih jedinica ne postoji razvijen matematički model u biblioteci modela tada je potrebno razviti dodatni model i uključiti ga u biblioteku modela. Formiranju ukupnog matematičkog modela treba posvetiti posebnu pažnju jer samo ispravno formiran model procesne šeme zajedno sa termodinamskim modelom i modelom fazne ravnoteže može dati tačne i pouzdane rezultate simulacije.

Analiza matematičkog modela

Analysis of mathematical model

Nakon formiranja modela pristupa se njegovoj analizi sa stanovišta određivanja broja stepeni slobode F koji predstavlja razliku između ukupnog broja procesnih varijabli n i broja ograničenja/relacija m koje čine strukturu modela (Westerberg i saradnici, 1979; Gani i Hostrup, 1999):

$$F = n - m.$$

U praksi se vrlo često procesne varijable, koje su elementi skupa sistema jednačina matematičkog modela, zovu ulazne slobodne informacione promjenljive (*SIP*), a informacione promjenljive čije se vrijednosti dobijaju u rezultatu rješavanja matematičkog modela predstavljaju izlazne informacione promjenljive (*IIP*).

U analizi broja stepeni slobode matematičkog modela moguća su tri slučaja:

1. broj varijabli je jednak broju jednačina ($n = m$) pa je broj stepeni slobode $F = 0$ što u matematičkom smislu predstavlja da dati model ima jedinstveno (jedno) rješenje. Takvi problemi se u praksi nazivaju zatvoreni simulacijski problemi,
2. broj varijabli je manji od broja jednačina ($n < m$) pa je broj stepeni slobode $F < 0$ što znači da je problem prekomjerno definiran,
3. broj varijabli je veći od broja jednačina ($n > m$) pa je broj stepeni slobode $F > 0$ čime se ima neograničen broj rješenja što sa praktičnog slučaja nema nikakvog značaja. Ovakvi problemi se nazivaju otvorenim simulacijskim

problemima i procesni inženjer, pored varijabli datih u formulaciji problema, mora definirati dodatne varijable, čime se broj stepeni slobode svodi na nulu i omogućava pronalaženje jedinstvenog rješenja. Međutim, u slučaju optimizacije procesa, ima se slučaj da broj stepeni slobode je veći od nule i tada se te varijable predstavljaju kao varijable koje se optimiraju.

Iz navedenih konstatacija se može zaključiti da broj stepeni slobode predstavlja broj procesnih varijabli (sistemskih parametara, slobodnih varijabli) kojima procesni inženjer mora dodijeliti vrijednosti u cilju rješavanja različito formuliranih simulacijskih problema što je osnovni zadatak razmatranja narednog koraka.

Izbor skupa slobodnih varijabli

Choice of a set of free variables

Izbor skupa varijabli koji treba definirati, u prvom redu, zavisi od namjene i vrste simulacijskog problema (*flowsheeting*, dizajn, optimizacijski i problem sinteze). Pored navedenih mogućnosti izbora *SIP*, izborom odgovarajućih ulaznih varijabli proračun se može znatno pojednostaviti. Tako izbor određenog skupa *SIP* može rezultirati, acikličnom strukturom ili direktnim rješavanjem simulacijskog problema korak po korak, dok izbor drugog skupa *SIP* može predstavljati cikličnu strukturu modela jednačina koje se moraju simultano riješiti uz primjenu numeričkih metoda i iteracijske procedure. Uticaj izbora varijabli na efikasnost i brzinu rješavanja može se uočiti korištenjem analize protoka informacija uz pomoć informacijskih procesnih šema koje su vizuelno predstavljene u obliku usmjerenih grafova. Viševarijantni pristup izbora *SIP* omogućava kreiranje sofisticiranijih modela u odnosu na manje sofisticirane u kojima je definiran jedinstveni skup ulaznih varijabli. Pored navedenog viševarijantni pristup omogućava provjeru tačnosti rezultata simulacije svake partikularne varijante.

Izbor numeričke metode za rješavanje nelinearnih jednačina

Choice of a numerical method for solving of non-linear equations

Većina problema, ili gotovo svi, sa kojima se pri analizi, dizajnu, i optimizaciji procesa susreće procesni inženjer su nelinearne prirode i takvi se problemi rješavaju primjenom neke od numeričkih (iteracijskih) metoda. Glavna karakteristika numeričkih metoda je njihovo korištenje zajedno sa promatranom nelinearnom funkcijom pri čemu se računaska procedura organizira tako da čini slijed logičkih i algebarskih koraka koji započinju obično pretpostavkom početnih vrijednosti, neke varijable, u cilju izračunavanja njene tačnije vrijednosti. Pri tome numerička metoda treba da obezbijedi, u svakom narednom koraku, poboljšanu tačnost što omogućava konvergenciju ka rješenju. Postupak rješavanja se završava kada je zadovoljen odgovarajući uslov tačnosti odnosno tolerancije, koja predstavlja apsolutnu razliku dviju uzastopno izračunatih vrijednosti nepoznate varijable. Kod postavljanja uslova tačnosti za različite procesne varijable treba biti oprezan. Tako za temperaturu sa praktičnog značaja

nepotrebno je postavljati uslov na tačnost koja prelazi drugu decimalu. Uspješnost rješavanja simulacijskih problema zavisi od izbora pojedine metode. U tom smislu se najčešće primjenjuju slijedeće metode: a) metoda proste iteracije/direktne supstitucije, *Wegstein*-ova metoda, *Newton-Raphson*-ova metoda, i druge. (*Seider* i saradnici 2003; *Gani* i *Hostrup*, 1999).

Organizacija računске procedure rješavanja modela

Organization of calculation procedure and model solving

Suština organizacije računске procedure jednačina matematičkog modela se zasniva, u prvom redu, na implicitnom predstavljanju jednačina matematičkog modela u opštem obliku:

$$f_r(x_v) = 0$$

pri tome je f m -dimenzionalna vektor funkcija, a x n -dimenzionalni vektor informacionih varijabli (promjenljivih) odnosno $r \in (1, 2, \dots, m)$ i predstavlja broj jednačina matematičkog modela a $v \in (1, 2, \dots, n)$ predstavlja broj varijabli koje figurišu u matematičkom modelu. Komponente vektor funkcije f čine jednačine materijalnih i energetskih bilansa, fazne ravnoteže, funkcionalnih veza dok su komponente vektora x sve varijable koje figurišu u vektor funkciji f i zovu se informacione varijable.

Naredni korak procedure predstavlja isključivanje varijabli definiranih *SIP* iz implicitnog zapisa a u ostatnom sistemu implicitnog zapisa vrši se izoliranje bikomponenti (trivijalnih i netrivialnih) i njihovo rješavanje. U prvom redu se izoliraju trivijalne bikomponente odnosno jednačine koje se mogu riješiti po nekoj od varijabli u acikličnoj proceduri te se one isključuju iz zapisa. Ukoliko su sve trivijalne bikomponente tada se ima sekvencijsko rješavanje skupa jednačina matematičkog modela za slučaj stacionarne simulacije procesa. U većini slučajeva ostatni implicitni zapis jednačina matematičkog modela sadrži pod-sisteme jednačina koji predstavljaju cikličnu strukturu (netrivialne bikomponente). Tada, u cilju rješavanja sistema jednačina, ciklična struktura se treba predstaviti u acikličnoj formi zbog sekvencijskog rješavanja sistema jednačina matematičkog modela. Takav pristup je omogućen izborom adekvatne upravljačke varijable kojoj se dodjeljuje početna vrijednost čime se organizira sekvencijski redoslijed rješavanja jednačina. Iz kontrolne jednačine se izračunava nova vrijednost koja se upoređuje sa početnom i ukoliko je zadovoljena tolerancija ima se konačno rješenje, dok se u protivnom primjenom neke od numeričkih metoda, u iterativnom postupku, obezbijeduje zahtijevana konvergencija. Na taj način je definirana računska procedura (algoritam) odnosno koraci u rješavanju simulacijskog problema koja se može predstaviti i preko usmjerenih grafova (*Westerberg* i saradnici, 1979).

Razvoj procesnog simulatora i uklanjanje grešaka

Development of process simulator and debugging

Razvoj procesnog simulatora/programskog softvera podrazumijeva pisanje programskog koda, u nekom od programskih jezika na osnovu razvijenog algoritma rješavanja jednačina matematičkog modela. Svaki programski kod se sastoji od dijela glavnog programa i podprograma (sabrutina). U glavnom programu je najčešće omogućen unos polaznih podataka, poziv adekvatnih podprograma, ispis i štampanje rezultata. Podprogrami predstavljaju simulacijske modele koji omogućavaju izračunavanje mnogobrojnih informacija o procesu. Na osnovu svega izloženog procesni simulator se može definirati kao automatizirani alat za izračunavanje materijalnih i energetskih bilansa procesa (*Gani i Hostrup*, 1999). Procesni simulator se može nadograditi modelima za dimenzioniranje procesne opreme kao i procjenom njene cijene koštanja. Kada je kreiran procesni simulator vrši se njegovo startanje u cilju dobijanja izlaznih informacija za poznate ulazne informacije. Rijetki su slučajevi kada se, čak i, za jednostavniji simulacijski problem kreira softver koji u prvom prolazu daje njegovo korektno rješenje. Najčešće prilikom pisanja programskog koda se načine razne vrste grešaka koje nakon pokretanja simulatora se identificiraju od strane kompajlera i mogu se uočiti na displeju kompjutera. U cilju dobijanja rezultata simulacije potrebno je ukloniti nastale greške. Ukoliko se desi da, od strane kompajlera, nije locirano mjesto postojanja greške tada se vrši dekompozicija programskog koda i provjera njegove korektnosti dok se ne ukloni greška. Pronalaženje grešaka, nekada, može da bude zaista mukotrpan posao, ali nakon njihovih uklanjanja procesni simulator omogućava dobijanje tačnih i pouzdanih rezultata za relativno minimalno vrijeme simulacije.

Verifikacija rezultata simulacije i procesnih alternativa

Verification of simulation results and process alternatives

Ukoliko su zadovoljene specifikacije željenih produkata tada su ujedno verifikirani rezultati procesnog simulatora i procesna alternativa, dok se u suprotnom trebaju promijeniti procesni parametri, parametri dizajna opreme ili konfiguracija procesne šeme. U tom slučaju simulacija procesne šeme se vrši zbog verifikacije nove alternative. Kada se raspolaže sa novom alternativom predloženog procesa u odnosu na proces koji je već u eksploataciji može se vršiti simulacija procesa u cilju verifikiranja nove alternative.

Kompjuterski alat za modeliranje i optimizaciju procesa

Computer tool for modelling and optimization of processes

General Algebraic Modeling System (GAMS) je sofisticirani programski jezik za modeliranje koji omogućava formulaciju i rješavanje linearnih, nelinearnih i miješanih cjelobrojnih optimizacijskih problema (*Brooke i saradnici*, 1992). Između drugih atributa, sintaksa GAMSa dozvoljava udruženu prijavu varijabli, konstanti i ograničenja tako da se ulazni fajlovi mogu zapisati kompaktno u for-

mulaciji optimizacijskih problema. Optimizacijski paket GAMS je u sprezi sa širokom lepezom solvera koji se koriste za optimizaciju različito formulisanih problema kao što su: linearno programiranje (LP), nelinearno programiranje (NLP), miješano cjelobrojno linearno programiranje (MILP) i miješano cjelobrojno nelinearno programiranje (MINLP). Raspoloživi solveri omogućavaju dobijanje lokalnih i globalnih (BARON i LINDOGlobal) optimalnih rješenja.

Zaključak

Conclusion

U ovom radu su predstavljene osnove projektovanja i modeliranja održivih industrijskih procesa. U uvodnom dijelu je opisana veza između okoline, tehnološkog procesa, sistema za generisanje energije i tržišta, te istaknuta potreba zaštite okoline i minimiziranja količine otpadnih tokova koji se ispuštaju u okolinu. U drugom dijelu poglavlja predstavljen je koncept održivog razvoja i održivosti u industriji te istaknuta važnost projektovanja ekološko održivih tehnoloških procesa. Nakon toga su opisani bazni koraci u razvoju i projektovanju ekološko održivih procesa. U četvrtom dijelu je predstavljen koncept sistemskih metoda koje se koriste za sintezu i projektovanje procesa. U petom dijelu su prikazane osnove modeliranja, simulacije i optimizacije tehnoloških procesa.

Literatura

References

- Ahmetović, E., Ibrić, N. (2011a). Projektovanje tehnoloških procesa, prvo izdanje. (knjiga u pripremi).
- Ahmetović, E., Grossmann, I. E. (2011b). Global superstructure optimization for the design of integrated process water networks. *AIChE Journal*, 57, 2, 434–457.
- Ahmetović, E., Suljkanović, M., Ibrić, N. i Jaganjac, A. (2010). Procesno inženjerska edukacija za održivi razvoj, *EnE10 Šesta regionalna konferencija*, Životna sredina ka Evropi, Beograd, 7-8. juni.
- Ahmetović, E. (2005). Simulacija procesnih struktura za koncentriranje i kristalizaciju prehrambenih sistema uz isparavanje vode. Doktorska disertacija, Tuzla: Tehnološki fakultet Univerziteta u Tuzli.
- Allen, D. T., Shonnard, D. R. (2002). *Green Engineering: Environmentally conscious design of chemical processes*. New York, USA: Prentice Hall.
- Alva-Argáez, A., Kokossis, A. C. & Smith, R. (1998). Wastewater minimisation of industrial systems using an integrated approach. *Computers & Chemical Engineering*, 22 (Supplement 1), S741-S744.
- Bagajewicz, M. (2000). A review of recent design procedures for water networks in refineries and process plants. *Computers & Chemical Engineering*, 24, pp. 2093-2113.
- Biegler, L. T., Grossmann, I. E., Westerberg, A. W. (1997). *Systematic methods of chemical process design*. New Jersey, USA: Prentice-Hall.

- Biegler, L. T., Grossmann, I. E. (2004). Retrospective on optimization, *Computers and Chemical Engineering* 28 (2004) 1169–1192
- Brooke, A., Kendrick, D., Meeraus, A. & Raman, R. (1998). *GAMS: A user's guide*, release 2.50. GAMS Development Corporation.
- Douglas, J. M. (1988). *Conceptual design of chemical processes*. New York, USA: McGraw-Hill, Inc.
- Dimian, A. C. (2003). *Integrated design and simulation of chemical processes*. Computer-aided chemical engineering, 13, Amsterdam, The Netherlands: Elsevier science B.V.
- Doyle, S. J. & Smith, R. (1997). Targeting water reuse with multiple contaminants. *Process Safety and Environmental Protection*, 75 (3), 181-189.
- El-Halwagi, M. M., Manousiouthakis, V. (1989). Synthesis of mass exchange networks. *AIChE Journal*, 35, pp.1233-1244.
- El-Halwagi, M. M., Manousiouthakis, V. (1990). Automatic synthesis of mass-exchange networks with single-component targets. *Chemical Engineering Science*, 45, pp. 2813-2831.
- Faria, D.C. & Bagajewicz, M. J. (2010). On the appropriate modeling of process plant water systems. *AIChE Journal*, 56, 3, 668-689.
- Fair, J. R. (1980). *Advanced process engineering*. AIChE Monograph Series 13, 76.
- Feng, X. & Seider, W. D. (2001). New structure and design methodology for water networks. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40 (26), 6140-6146.
- Foo, D. C.Y. (2009). State-of-the-Art Review of Pinch Analysis Techniques for Water Network Synthesis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, pp. 5125-5159.
- Gani, R., Hustrup, M. (1999). *Computer Aided Modeling Tolls, Lecture notes*. Denmark: CAPEC, Technical University of Denmark.
- Grossmann, I. E. (1996). Editor, *Global Optimization in Engineering Design*. The Netherlands, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Grossmann, I. E., Biegler, L.T. (2004). Part II. Future Perspective on Optimization. *Comp. Chem. Eng.*, vol. 28, 1193-1218.
- Grossmann, I. E., Cabarelo, J. A., Yeomans, H. (1999). Mathematical programming approaches for the synthesis of chemical process systems. *Korean J. Chem. Eng.*, 16, pp. 407.
- Grossmann, I. E., Guillén-Gosálbez, G. (2009). Scope for the application of mathematical programming techniques in the synthesis and planning of sustainable processes, Design for energy and the environment. *Proceedings of the seventh international conference on the foundations of computer-aided process design*, edited by M. M. El-Halwagi i A. A. Linninger), CRC Press, pp. 55-76.
- Gunaratnam, M., Alva-Argaez, A., Kokossis, A., Kim, J.-K. & Smith, R. (2005). Automated Design of Total Water Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 (3), 588-599.
- Huang, C.-H., Chang, C.-T. Ling, H.-C. & Chang, C.-C. (1999). A Mathematical Programming Model for Water Usage and Treatment Network Design. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38 (8), 3190-3190.
- Karuppiah, R. & Grossmann, I. E. (2006). Global optimization for the synthesis of integrated water systems in chemical processes. *Computers & Chemical Engineering*, 30 (4), 650-673.

- Klemeš, J., Friedler, F., Bulatov, I., Varbanov, P. (2011). Sustainability in the process industry, Integration and optimization. New York, USA: McGraw-Hill, Inc
- Li, B.-H. & Chang, C.-T. (2007). A Simple and Efficient Initialization Strategy for Optimizing Water-Using Network Designs. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 (25), 8781-8786.
- Linnhoff, B., Flower, J. R. (1978). Synthesis of heat exchanger networks. *AIChEJ*, 24, 1978, pp.633.
- Linnhoff, B., Polley, G. T. (1988). General Process Improvements Through Pinch Technology. *Chem. Eng. Prog.*, pp. 51-58.
- Linnhoff, B. (1993). Pinch analysis-A state-of-the-art overview. *Chem. Eng. Res. & Des.*, 71 (A), pp. 503-522.
- Linnhoff, B., Townsend, D. W., Boland, D., Hewitt, G. F., Thomas, B. E. A., Guy, A. R., Marsland, R. H. (1994). *A Users Guide on Process Integration for the Efficient Use of Energy*. Institution of Chemical Engineers, (1994).
- Papoulias, S. A., Grossmann, I. E. (1983). A structural optimization approach in process synthesis-I, Utility systems. *Comp. & Chem. Eng.*, 7 (6), pp. 695-706.
- Putra, Z. A. & Amminudin, K. A. (2008). Two-Step Optimization Approach for Design of A Total Water System. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (16), 6045-6057.
- Seider, W. D., Seader, J. D., Lewin, D. R. (2003). *ProcessDesignPrinciples: Synthesis, Analysis and Evaluation*, 2nd Edition. USA: Wiley.
- Takama, N., Kuriyama, T., Shiroko, K., Umeda, T. (1980). Optimal water allocation in a petroleum refinery. *Computers & Chemical Engineering*, 4, pp. 251-258.
- Turton, R., Bailie, R. C., Whiting, W. B., Shaeiwitz, J. A. *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes*. New Jersey, USA: Prentice-Hall, 2003.
- Šef, F., Olujić, Ž. (1988). Projektiranje procesnih postrojenja. Zagreb, Hrvatska: SKTH/Kemija u industriji.
- Wang, Y. P., Smith, R. (1994a). Wastewater minimisation. *Chemical Engineering Science*. 49, pp. 981-1006.
- Wang, Y. P., Smith, R. (1994b). Design of distributed effluent treatment systems. *Chemical Engineering Science*, 49, pp. 3127-3145.
- Wang, Y. P., Smith, R. (1995). Wastewater Minimization with Flowrate Constraints. *Chem. Eng. Res. Des.* 73, 1995, pp. 889-904.
- Westerberg, A. W., Hutchison, H. P., Motard, R. L., Winter, P. (1979). *Process flow-sheeting*. London, UK: Cambridge University Press.
- Williams, H. P. (1985). *Mathematical building in mathematical programming*. Chichester: USA, Wiley.
- Yee, T. F., Grossmann, I. E., Kravanja, Z. (1990). Simultaneous optimization models for heat integration – I, Area and energy targeting and modeling of multi-stream exchangers. *Computers chem. Engng* 14 (10), pp. 1151-1164.

Pitanja sa odgovorima

Questions with answers

1. Koji su ključni koraci u preliminarnom projektovanju tehnoloških procesa?
Odgovor: Sinteza, analiza i optimizacija procesa.

2. Koje se sistemske metode mogu koristiti za sintezu i projektovanje procesa?

Odgovor: hijerarhijski pristup, pinch tehnologija i matematičko programiranje.

3. Koji su osnovni koraci u simulaciji procesa?

Odgovor: opis dijela "realnog svijeta" koga treba simulirati, njegovo predstavljanje u obliku modela (matematički ili simbolički) i rješavanje matematičkog modela u cilju dobijanja brojeva ili simbola.

Pitanja za provjeru znanja

Questions for revision

1. Koji su osnovni elementi procesnog simulatora?
2. Koji su opšti pristupi pri rješavanju matematičkog modela procesnog simulatora?
3. Koji se komercijalni simulatori najviše koriste u hemijskom inženjerstvu?

9.5. PROCES SAGORIJEVANJA KAO IZVOR ZAGAĐENJA VAZDUHA COMBUSTION PROCESS AS A SOURCE OF AIR POLLUTION

Branko Pejović, Vladan Mičić, Radoslav Grujić

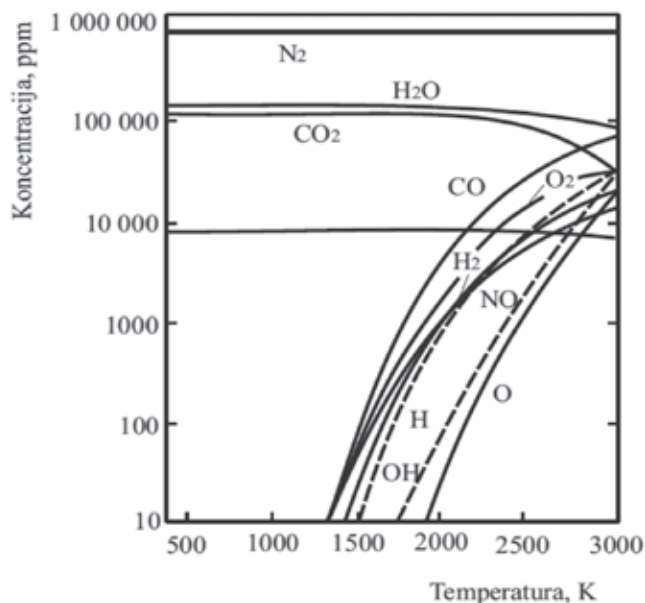
Univerzitet Istočno Sarajevo, Tehnološki fakultet Zvornik

Tehnički razvoj svake zemlje praćen je porastom proizvodnje energije, a kao mjerilo razvijenosti služi potrošnja energije po glavi stanovnika. Pored sve većeg korišćenja drugih izvora, daleko najveći dio od ukupne energije koja se proizvodi u svijetu dobija se sagorijevanjem goriva. Najveći korisnici procesa sagorijevanja kao izvora energije su termoelektrane, industrijske peći, parne i gasne turbine, toplane, transportna sredstva uključujući individualne automobile itd (Алексеев, 1980; Andrews, Bradley, 1972). Produkti sagorijevanja su osnovni izvor toksičnih materija koje se emituju u atmosferu, pa je povećanje potrošnje energije praćeno zaoštavanjem problema zaštite vazduha od zagađenja.

9.5.1. Toksični produkti sagorijevanja

Toxic combustion products

Ravnotežni sastav produkata sagorijevanja jedne određene gorive smješe zavisi samo od temperature sagorijevanja i pritiska. Na slici 9.5.1 predstavljena je zavisnost ravnotežnog sastava produkata sagorijevanja stehiometrijske smješe heptana i vazduha na $P = 0,1$ MPa. Međutim, stvarni sastav produkata sagorijevanja zavisi od načina i kvaliteta miješanja goriva i vazduha, od konstrukcije gorionika i komore sagorijevanja, od uslova razmjene toplote sa okolinom itd (Ахмедов, Цирульников, 1976; Бахман, Белаяев, 1996).



Slika 9.5.1. Ravnotežni sastav produkata sagorijevanja stehiometrijske smeše heptana i vazduha u zavisnosti od temperature
 Figure 9.5.1. The equilibrium composition of combustion products of stoichiometric mixtures of heptane and air a function of temperature (Tjapkin, 1987)

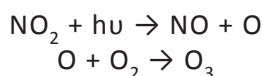
Pored osnovnih komponenti (CO_2 , H_2O , CO , H_2 , O_2 , N_2 , OH i NO , O , H i N) u različitim fazama procesa sagorijevanja obrazuje se čitav niz produkata termičkog razlaganja i parcijalne oksidacije goriva. U zavisnosti od vrste goriva i organizacije procesa sagorijevanja ovi produkti nepotpunog sagorijevanja se u većoj ili manjoj mjeri zadržavaju u izduvnim gasovima. Svi produkti sagorijevanja se ne smatraju zagađivačima okoline. Tako na primjer, ugljendioksid se ne svrstava u otrove jer ne reaguje u respiratornom sistemu iako dovodi do gušenja kada njegovo prisustvo izazove smanjenje koncentracije kiseonika ispod granice potrebne za održavanje života. Osim toga sporo, ali neprekidno povećanje koncentracije CO_2 , u atmosferi ima određeni uticaj na klimu (Чаплыгин, Еринов, 1976, Denbigh, 1963). Osnovni zagađivači okoline, koji se stvaraju u procesima sagorijevanja su ugljen-monoksid, produkti termičkog razlaganja i parcijalne oksidacije goriva, oksidi azota i sumpora i aerosoli. Toksičnost ugljen-monoksida se ogleda u njegovoj osobini da se vezuje sa hemoglobinom pri čemu se stvara stabilno jedinjenje karboksihemoglobin koji smanjuje sposobnost hemoglobina da raznosi kiseonik u tkivu. Zbog svog velikog afiniteta prema hemoglobinu, koji je oko 200 puta veći od afiniteta kiseonika, već male

koncentracije ugljen-monoksida mogu dovesti do visokog sadržaja karboksihemoglobina u krvi. Koncentracija ugljenmonoksida u duvanskom dimu na primjer, kreće se oko 44 ppm (0,04%) pa u krvi prosječnog pušača sadržaj karboksihemoglobina iznosi oko 5%, a kod teških pušača oko 10%. Već koncentracije karboksihemoglobina od 2 do 5% deluje na nervni sistem, a koncentracije veće od 5% izazivaju srčane smetnje. Maksimalna dozvoljena koncentracija ugljenmonoksida u vazduhu za boravak od 8 časova iznosi oko 50 ppm (0,005 vol.%). Koncentracija od 0,5% CO u vazduhu u roku od 20 do 30 minuta dovodi do smrti. Produkti termičkog razlaganja i nepotpunog sagorijevanja ugljovodonika mogu da sadrže veliki broj različitih jedinjenja počevši od parafina i olefina, produkata parcijalne oksidacije (aldehida i ketona) do poliaromatskih jedinjenja i čađi.

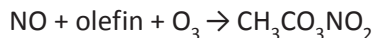
U većini slučajeva ovi produkti su toksični. Formaldehid je na primer, 70 puta toksičniji od CO. Mnoga od poliaromatskih jedinjenja posjeduju kancerogena svojstva koja su naročito izražena kod 3,4-benzopirena (C₂₀H₁₂). Toksičnost kancerogenih jedinjenja je neocjenjiva, jer oni ne izazivaju neposredne znake trovanja, ali njihovo nagomilavanje u plućima pogoduje razvoju raka. Azotni oksidi su veoma toksični, a naročito NO₂, čija je toksičnost deset puta veća od toksičnosti CO. Maksimalno dozvoljena koncentracija NO u radnoj atmosferi iznosi 0,0025%, a NO₂ 0,0005%. Pored direktne toksičnosti azotni oksidi interakcijom sa olefinima pod dejstvom sunčeve svetlosti prouzrokuju stvaranje otrovnog fotohemijskog smoga.

Mehanizam obrazovanja fotohemijskog smoga može se predstaviti na sledeći način:

Pod dejstvom sunčevog zračenja molekuli NO₂ disociraju pri čemu se stvara NO i ozon:



Dalje, interakcijom sa olefinima nastaje peroksi-acetilnitrat prema reakciji:



Peroksi-acetilnitrat ima vrlo jako nadražujuće dejstvo na oči, a štetno deluje na biljni svet. Prisustvo ovog jedinjenja u vazduhu u količinama većim 0,2 mg/m³ izaziva kondenzaciju vodene pare pri čemu se stvaraju sitne kapljice. Peroksi-acetilnitrat se zadržava u površinskom sloju obrazovanih kapljica i daje im toksična svojstva.

Sumpor iz goriva se u procesu sagorijevanja oksidiše u SO₂ (uz manju količinu SO₃). U atmosferi se SO₂ dalje transformiše u SO₃, koji sa vlagom iz vazduha daje fine kapljice sumporne kiseline. Ove kapljice se vjetrom raznose na velika

rastojanja i zatim padaju na zemlju što postepeno dovodi do smanjenja pH. Povećanje kiselosti zemlje smanjuje rast šuma i drugih biljaka, a povećanje kiselosti rijeka i jezera otežava život riba.

Aerosoli su mikroskopske čestice (čvrste ili tečne) dispergovane u gasnoj fazi. Pod aerosolima, koji nastaju u procesima sagorijevanja najčešće se podrazumijeva dim i magla. Dim predstavlja dispergovane čestice produkata nepotpunog sagorijevanja u izduvnim gasovima. Ove čestice se sastoje pretežno od ugljovodonika i drugih kondenzovanih sagorljivih materija. Aglomerisane čestice ugljenika impregnirane terom nazivaju se čađ. Ove čestice se takođe stvaraju kao produkti nepotpunog sagorijevanja. Oksidi azota i sumpora u produktima sagorijevanja, kako je već istaknuto, dovode do stvaranja aerosola, prvi do stvaranja fotohemijskog smoga, a drugi do kapljica koje sadrže sumpornu kiselinu.

Organska jedinjenja sa olovom (kao na primjer, tetraetilolovo), koja se dodaju benzinu radi smanjenja tendencije ka detonaciji u klipnom motoru, u produktima sagorijevanja daju okside olova.

Produkti sagorijevanja pored velike toksičnosti nekih od njih mijenjaju osobine atmosfere u pogledu apsorpcije i zračenja sunčeve energije pa time utiču na visinu temperature. Toplota koja se oslobađa sagorijevanjem goriva takođe se može smatrati za zagađivača okoline, jer dovodi do promjene klime u gradovima, a u budućnosti se može očekivati da će uticati na ukupnu klimu. Usljed povećanja količine toplote koja se predaje okolini intenzivira se isparavanje vode i zagrijava se vazduh, što u gradovima prouzrokuje porast temperature, povećanje oborina i pojačano stvaranje magle (Dent, 1960; Еринов, Сорока, 1970; Денисов, 1978). Uticaj CO_2 , SO_2 , i aerosola i toplote na klimu nije još dovoljno poznat.

9.5.2. Izvori toksičnih produkata sagorijevanja **Sources of toxic combustion products**

Rezultati sistematskih ispitivanja koja su vršena u SAD tokom posljednjih godina obuhvaćeni su u tabeli 9.5.1, gdje su date količine toksičnih produkata sagorijevanja u tonama na godinu kao i procentualno učešće ovih produkata u ukupnoj emisiji. Analiza podataka iz tabele 9.5.1., pokazuje da su najveći izvori ugljen-monoksida i ugljovodonika transportna sredstva, a posebno motorna vozila.

Količine azotnih oksida, koji se stvaraju u stacionarnim postrojenjima (termoelektranama, industrijskim pećima, toplanama itd), su nešto veće od ovih koji se stvaraju u transportnim sredstvima, ali ako se uzme u obzir da se u novije vreme velika stacionarna postrojenja lociraju izvan gradskih naselja onda su i za stvaranje azotnih oksida u urbanim sredinama najodgovornija saobraćajna sredstva, a posebno individualni automobili. Daleko najveći izvor SO_2 su po-

strojenja u kojima se sagoreva ugalj (Hebden, Edge, 1958; Fristrom, Westenberg, 1965).

9.5.3. *Uzroci nastajanja toksičnih produkata sagorijevanja* *Reasons for production toxic combustion products*

Stvarni mehanizmi reakcija koje se odigravaju u procesima sagorijevanja su vrlo složeni i još nedovoljno izučeni. Reakcije oksidacije molekula koji ulaze u sastav goriva protiču preko niza paralelnih i sukcesivnih elementarnih stupnjeva, pri čemu sastav krajnjih produkata osim što zavisi od sastava gorive smjese u velikoj mjeri zavisi od načina miješanja goriva i oksidatora, od raspodjele temperatura i vremena zadržavanja gorive smjese u komori sagorijevanja.

Sagledavanje najvažnijih uzroka stvaranja toksičnih produkata sagorijevanja omogućuje efikasno rješavanje problema zaštite vazduha od zagađenja. U procesu sagorijevanja goriva, koja sadrže ugljenik, ugljen-monoksid se stvara kao

Tabela 9.5.1. Emisija toksičnih produkata sagorijevanja u SAD

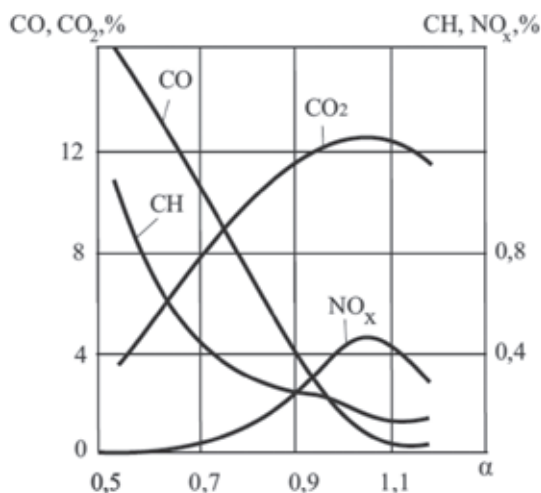
Table 9.5.1. Emissions of toxic combustion products in the U.S. (Merzhanov i Averson, 1972)

Produkti	CO		NO		SO ₂		Ugljovodonici		Aerosoli	
Izvor	10 ⁶ t/god	%	10 ⁶ t/god	%	10 ⁶ t/god	%	10 ⁶ t/god	%	10 ⁶ t/god	%
1. <i>Transport</i>	63,8	63,8	8,1	39,3	0,8	2,4	16,6	51,9	1,2	4,3
- mot. vozila	59,2	59,2	7,2	34,9	0,3	0,9	15,6	48,8	0,8	2,8
- benzinska	59,0	59,0	6,6	32,0	0,2	0,6	15,2	47,5	0,5	1,8
- dizel	0,2	0,2	0,6	2,9	0,1	0,3	0,4	1,3	0,3	1,0
- avionski	2,4	2,4	-	-	-	-	0,3	0,9	-	-
- željeznica	0,1	0,1	0,4	1,9	0,1	0,3	0,3	0,9	0,2	0,7
- brodovi	0,3	0,3	0,2	1,0	0,3	0,9	0,1	0,3	0,1	0,4
2. <i>Stacionarni procesi sagorevanja</i>	1,9	1,9	10,0	48,5	24,4	73,5	0,7	2,2	8,9	
- ugalj	0,8	0,8	4,0	19,4	20,1	60,5	0,2	0,6	8,2	29,9
- ulje za loženje	0,1	0,1	1,0	4,8	0,4	1,2	0,1	0,3	0,3	1,0
- mazut	-	-	-	-	3,9	11,8	-	-	0,2	0,7
- prirodni gas	-	-	4,8	23,3	-	-	-	-	-	-
- drvo	1,0	1,0	0,2	1,0	-	-	0,4	1,3	0,2	0,7
3. <i>Industrijski procesi</i>	9,7	9,6	0,2	1,0	7,3	22,0	4,6	14,4	7,5	26,5
4. <i>Čvrsti otpadci</i>	7,8	7,8	0,6	2,9	0,1	0,3	1,6	5,0	1,1	3,9
5. <i>Razno</i>	16,9	16,9	1,7	8,3	0,6	1,8	8,5	26,5	9,6	33,9

intermedijarni produkt koji dalje sagoreva u ugljen-dioksid. Osnovni uzroci pojave nesagorjelih i nepotpuno sagorjelih ugljovodonika u produktima su prije svega nedostatak kiseonika u gorivoj smješi i nedovoljno visoka temperatura za postizanje potrebne brzine reakcija oksidacije. Produkti sagorijevanja motornih vozila su jedan od najvećih izvora nepotpuno sagorjelih ugljovodonika i ugljenmonoksida. Uzrok tome dobrim dijelom leži u promjenljivim uslovima rada klipnog motora, što u određenim fazama dovodi do otežanog paljenja i sagorijevanja gorive smeše. Uprošćeno proces sagorijevanja u benzinskom motoru sa paljenjem električnom varnicom se može opisati na sledeći način: U cilindar se usisa goriva smješa koja se zatim komprimuje klipom i pali električnom varnicom. U okolini varnice se obrazuje front plamena, koji se zatim radikalno širi kroz gorivu smještu pri čemu dolazi do naglog porasta pritiska, prvenstveno zbog oslobađanja toplote i djelimično zbog povećanja broja molekula gasa. Proces sagorijevanja se praktično završava prije početka ekspanzije koja se ostvaruje kretanjem klipa.

Međutim, proces sagorijevanja se ne odigrava do kraja. U kontaktu sa hladnih zidovima cilindra dolazi do prekida prostiranja plamena kroz sloj gorive smješe i zbog toga, do pojave nepotpuno sagorjelih ugljovodonika i ugljenmonoksida u izduvnim gasovima.

Na slici 9.5.2. prikazan je sastav izduvnih gasova iz klipnog motora u zavisnosti od koeficijenta viška vazduha α pri čemu ostatak uglavnom čini azot, a u oblasti gde je $\alpha > 1$ javlja se i kiseonik. Sa CH su obilježeni nepotpuno sagorjeli ugljovodonici.



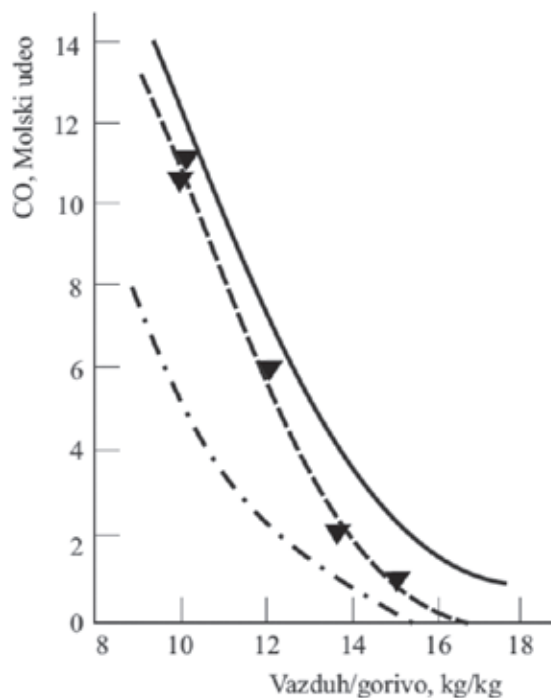
Slika 9.5.2. Sadržaj toksičnih produkata u izduvnim gasovima benzinskog motora u zavisnosti od koeficijenta viška vazduha α

Figure 9.5.2. The content of toxic products in the exhaust gases of gasoline engines dependence of the excess air coefficient α (Резниковић, 1968)

Ovakvo obilježavanje sadržaja ugljovodonika u izduvnim gasovima se često koristi jer metode kojima se oni obično određuju daju samo ukupni sadržaj ugljenika i vodonika. Stvarni sastav nepotpuno sagorjelih ugljovodonika može biti veoma različit i zavisi od vrste goriva i režima sagorijevanja (Хитрин, 1957; Хэмалян, Каран, 1976). U izduvnim gasovima klipnih motora pored osnovnih produkata termičkog razlaganja i nepotpunog sagorijevanja ugljovodonika javljaju se znatne količine benzopirena. Kako se benzopiren razlaže na ugljenik i na vodonik na temperaturama iznad 1273 K to je njegovo nastajanje i održavanje moguće samo u blizini zidova cilindra. Prisustvo ulja za podmazivanje u komori sagorijevanja dovodi do mnogostrukog povećanja količine benzopirena u produktima sagorijevanja što je, na primer, slučaj kod dvotaktnih motora i kod četvorotaktnih motora kada su izlizane karike i klipovi tj. kada ulje prodire u komoru sagorijevanja. Zapaženo je da postoji određena korelacija između sadržaja CO i 3,4 benzopirena u izduvnim gasovima klipnog motora, stoga prisustvo prvog može da služi kao indirektna indikacija prisustva drugog. Ispitivanja su pokazala da se pri termičkom razlaganju ugljovodonika u nedostatku kiseonika na temperaturama od 970 do 1070 K stvaraju znatne količine 3,4-benzopirena. Benzopiren se dobro adsorbuje na česticama čađi i sa njima se u vidu dima izbacuje u atmosferu. Čađ iz benzinskih motora sadrži veću količinu adsorbovanog benzopirena nego čađ iz diesel motora. Benzopiren se stvara pri određenim uslovima i u procesima sagorijevanja mazuta i drugih ugljovodonika u različitim postrojenjima za proizvodnju energije. Eksperimenti su pokazali da se u procesu sagorijevanja gasa najmanje benzopirena stvara pri $\alpha = 1,05 \sim 1,15$ dok se pri $\alpha < 1,05$ i $\alpha > 1,5$ sadržaj benzopirena povećava. Osnovni uzroci pojave ugljen-monoksida u krajnjim produktima sagorijevanja su nedostatak kiseonika u gorivoj smješi i disocijacija CO_2 , usljed visoke temperature. Pored toga, do povećanog sadržaja CO u produktima sagorijevanja dolazi u slučaju kada zbog intenzivnog hlađenja temperatura u nekim zonama opadne do te mjere da omogućuje samo proticanje početnog stadijuma oksidacije ugljovodonika dok je dalja oksidacija CO u CO_2 jako usporena ili prekinuta. U tom slučaju sadžaj CO u produktima sagorijevanja je određen kinetikom reakcija oksidacije.

Na slici 9.5.3. su date ravnotežne koncentracije CO u produktima sagorijevanja klipnog motora na početku i na kraju ekspanzije u zavisnosti od masenog odnosa vazduh – gorivo. Tačkasta kriva predstavlja eksperimentalno određeni sadržaj ugljen-monoksida u izduvnim gasovima poslije ekspanzije. Upoređenje tačkaste i donje računске krive na slici 9.5.3. pokazuje da se odstupanje od ravnotežne koncentracije CO smanjuje sa povećanjem odnosa gorivo vazduh (Иванов, Канторович, 1963; Яциксон, Денисов, 1969).

U produktima sagorijevanja gorivih smješa koje sadrže azot javljaju se različiti oksidi azota, koji se zajedno obilježavaju sa NO_x . Sa porastom temperature mijenja se termička stabilnost oksida azota; počevši od 1370 K najstabil-



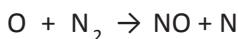
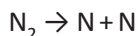
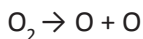
Slika 9.5.3. Upoređenje eksperimentalno dobijene zavisnosti koncentracije CO od odnosa vazduh – gorivo u izduvnim gasovima sa ravnotežnim sadržajem pre i posle ekspanzije
--- eksperimentalna kriva

Figure 9.5.3. Comparison of the experimentally obtained dependence of CO concentration relationship air – fuel in the exhaust gas with the equilibrium moisture content before and after the expansion (Хитрин, 1957)

niji je NO. Stoga se od ukupne količina azotnih oksida, koji se stvaraju u procesu sagorijevanja 90% čini NO koji se zatim u atmosferi oksidiše do NO_2 (prema reakciji $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$).

Količina obrazovanih oksida azota u produktima sagorijevanja zavisi od niza faktora, a prije svega od temperature plamena, viška vazduha, sadržaja azota u gorivu, vremena zadržavanja gasova u zoni visokih temperatura i od načina miješanja goriva sa vazduhom.

Proučavanje mehanizma obrazovanja oksida azota od azota iz vazduha posvećena je velika pažnja. Prema klasičnom radu Zeldoviča, Sadovnikove i Frank Kamenckog iz 1997. godine stvaranje azotnih oksida, za razliku od svih drugih produkata sagorijevanja, nije direktno vezano sa reakcijama oksidacije već ima termičku prirodu. Reakcija započinje termičkom disocijacijom molekula O_2 i N_2 dalje protiče preko sljedećeg lančanog mehanizma:



Prema Semjonovu ravnotežna koncentracija atoma O koji nastaje disocijacijom molekula O_2 je osnovni izvor aktivnih centara, a brzina stvaranja NO određena je reakcijom 3 koja je karakterisana visokom aktivacionom barijerom zbog velike energije disocijacije molekula N_2 . Reakcija 4 se odigrava trenutno. Prema tome, količina azotnih oksida je teorijski određena maksimalnom temperaturom sagorijevanja, odnosom vazduh-gorivo i načinom hlađenja, a ne zavisi od vrste goriva. Prema teoriji Zeldoviča, azotni oksidi se obrazuju iza fronta plamena gdje više nema goriva. Azot koji ulazi u sastav goriva oksidiše se u zoni sagorijevanja. Ova teorija je za sada opšte prihvaćena mada ima i drugačijih mišljenja. U novije vrijeme u vezi sa rješavanjem problema zagađenja vazduha mnogo se radi na proučavanju mehanizma stvaranja azotnih oksida. Rezultati ispitivanja Sigala, dobijeni pri sagorijevanju metana, pokazuju da intenzivno obrazovanje oksida azota započinje već u prvoj fazi oksidacije metana, tj. u zoni sagorijevanja. U radu Sigala je ustanovljeno da koncentracija oksida azota zavisi od temperature sagorijevanja, a zona intenzivnog obrazovanja ovih oksida odgovara oblasti maksimalne temperature, nezavisno od toga da li je proces sagorijevanja goriva završen ili ne (Лавров, Шұрыгин, 1962; Kondratjev, 1964). Ispitivanja Sigala su pokazala da je vrijeme zadržavanja gasova u ložištima parnih kotlova pri temperaturi oko 2000 K oko tri puta kraće od vremena potrebnog za dostizanje ravnoteže. Zavisnost stvarne koncentracije NO u produktima sagorijevanja od koeficijenta viška vazduha određena u eksperimentalnoj komori sagorijevanja pokazuje maksimum pri nekoj kritičnoj vrijednosti α koja je nešto veća od 1 što je prikazano na slici 9.5.4. Porast koncentracije NO sa povećavanjem α u oblasti $\alpha < \alpha_{kr}$ objašnjava se porastom koncentracije slobodnog kiseonika i temperature sagorijevanja. Do opadanja sadržaja NO u oblasti $\alpha > \alpha_{kr}$ sa povećanjem α dolazi usljed sniženja temperature sagorijevanja. Maksimalna vrijednost koncentracije NO odgovara smješi sastava bliskog stehiometrijskom. Koncentracija NO, koja se dobija sagorijevanjem bogatih smješa, bliska je ravnotežnoj; dok je u siromašnim smješama za nekoliko redova veličine manje od nje. Na primjer, pri $\alpha = 1,15$ ravnotežne koncentracije NO iznosi 0,26 vol. %, a eksperimentalno određena koncentracija u plamenu iznosi 0,005 %.

U realnim ložištima gdje je zbog prenosa toplote temperatura sagorijevanja niža od teorijske, maksimalna koncentracija azotnih oksida postiže se pri α od 1,1 do 1,15 što znači da u tim uslovima na sadržaj NO_x presudan uticaj ima višak kiseonika. Koncentracija oksida azota bez obzira na tip gorionika opada sa po-

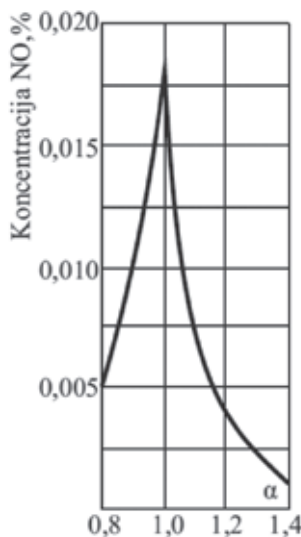
većanjem viška vazduha iznad 20%, što se objašnjava uticajem sniženja temperature sagorijevanja i povećanjem zapremine gasa.

9.5.4. Neke mogućnosti smanjenja emisije toksičnih produkata sagorijevanja ***Some of possibilities for increasing emission of toxic combustion products***

Smanjenje emisije toksičnih produkata sagorijevanja može se postići sprečavanjem njihovog stvaranja u komori sagorijevanja ili naknadnim uništavanjem već stvorenih toksičnih produkata.

Analiza osnovnih uzroka koji dovode do pojačanog stvaranja toksičnih produkata sagorijevanja, prije svega CO, CH, NO_x i čađi, pokazuje na koji način treba organizovati proces sagorijevanja da bi se emisija ovih produkata svela na što je moguće manju mjeru. Količina oksida sumpora u produktima zavisi isključivo od sadržaja sumpora u gorivu, pa se nikakvom organizacijom procesa sagorijevanja ne može uticati na njihovu emisiju.

Lokalni i ukupni nedostatak kiseonika u gorivoj smješi najčešće je uzrok stvaranja visokih koncentracija ugljen-monoksida, nepotpuno sagorjelih ugljovodonika i čađi u produktima sagorijevanja. Ovaj se uzrok relativno lako može otkloniti povećanjem količine vazduha u smješi i poboljšanjem procesa miješanja. Međutim, povećanje koeficijenta viška vazduha α do vrijednosti koja odgovara minimalnim koncentracijama CO i CH istovremenodovodi do maksimuma koncentracije NO_x što se vidi na slici 9.5.2.

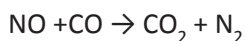


Slika. 9.5.4. Zavisnost koncentracije NO od koeficijenta viška vazduha
Figure 9.5.4. NO concentration dependence of the excess air koeficijenta
(Perkins, 1974)

Dalje povećanje α dovodi do znatnog sniženja temperature sagorijevanja uz istovremeno smanjenja emisije NO_x , ali takođe može dovesti do nepotpunog sagorijevanja uz povećanje sadržaja CO i CH u produktima. Smanjenje emisije NO_x je težak problem sam po sebi, a kad se poveže sa istovremenim smanjenjem CO i CH postaje još teži.

U cilju nalaženja optimalnih uslova za organizaciju procesa sagorijevanja sa minimalnom emisijom toksičnih produkata vrše se mnogobrojna istraživanja. Kao jedan od načina za rješenje ovoga problema predlaže se dvostepeno sagorijevanje, što znači da se u prvom stepenu proces sagorijevanja odigrava u nedostatku vazduha pri čemu se stvaraju znatne količine CO i CH. U drugom stepenu se dovođenjem sekundarnog vazduha obezbjeđuje dogorijevanje produkata nepotpunog sagorijevanja. Na ovaj način se snižava maksimalna temperatura sagorijevanja. Dogorijevanja produkata nepotpunog sagorijevanja kod benzinskih motora obezbjeđuje se primjenom posebnih uređaja termičkih ili katalitičkih koji se postavljaju u izduvni trakt. Sagorijevanje sa nedovoljnom količinom kiseonika u prvoj fazi i sniženje maksimalne temperature sagorijevanja dovodi do višestrukog smanjenja emisije azotnih oksida. Kao mjera za smanjenje sadržaja azotnih oksida preko sniženja temperature sagorijevanja preporučuje se razblaživanje gorive smješe inertnim gasom. Ulogu inertnog gasa mogu igrati produkti sagorijevanja, pa se kao efikasna metoda za smanjenje emisije azotnih oksida predlaže recirkulacija dimnih gasova u zonu sagorijevanja. Vrše-na su mnogobrojna eksperimentalna ispitivanja uticaja recirkulacije dimnih gasova na sadržaj azotnih oksida u produktima sagorijevanja stacionarnih ložišta i benzinskih motora.

Jedna od mogućnosti smanjenja sadržaja NO i CO se zasniva na reakciji

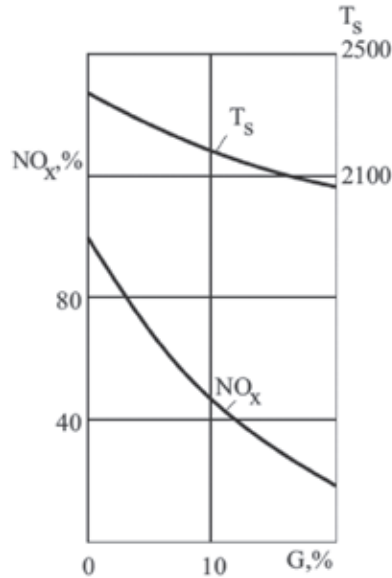


pri čemu je potrebno upotrijebiti odgovarajućeg katalizator. Još efikasniji način smanjenja emisije toksičnih produkata preko sniženja temperature sagorijevanja je uvođenje vode u gorivu smješ, bilo direktnim ubrizgavanjem u zonu sagorijevanja ili u vidu emulzije sa tečnim gorivom.

Eksperimentalna ispitivanja procesa sagorijevanja u avionskom motoru pokazala su da ubrizgavanje vode u komoru sagorijevanja do 50% od količine goriva ne remeti efikasnost procesa sagorijevanja već naprotiv smanjuje sklonost gorive smješe ka detonaciji.

Na slici 9.5.5. prikazana je zavisnost temperature sagorijevanja i relativne količine azotnih oksida u produktima sagorijevanja benzinskog motora od količine recirkulovanih dimnih gasova. Količina dimnih gasova, G, data je u procentima u odnosu na količinu vazduha (Lewis, 1956; Мальцев et al. 1977).

Počevši od 1995. godine vrše se istraživanja u oblasti sagorijevanja vodenih emulzija tečnih goriva i suspenzija čvrstih goriva. Ova ispitivanja su pokazala



Slika 9.5.5. Uticaj recirkulacije dimnih gasova na maksimalnu temperaturu sagorijevanja i sadržaj NO_x

Figure 9.5.5. The influence of flue gas recirculation to the maximum combustion temperature and NO_x content (Perkins H. C, 1974)

da voda umnogim slučajevima povećava efikasnost procesa sagorijevanja i smanjuje emisiju ugljen-monoksida i drugih produkata nepotpunog sagorijevanja. Ispitivanja sagorijevanja vodenih emulzija tečnih goriva u klipnom motoru pokazala su da se znatno smanjuje sadržaj CO , CO_x , CH i čađi u produktima sagorijevanja. Za Diesel motor je karakteristično pojačano obrazovanje čađi i nepotpuno sagorjelih ugljovodonika zbog djelimičnog proticanja procesa sagorijevanja u difuzionoj oblasti u toku perioda isparavanja kapljica tečnog goriva. Korišćenje vodenih emulzija tečnih goriva u Diesel motorima intenzivira isparavanje kapljica i povećava efikasnost procesa sagorijevanja što se odražava na smanjenje sadržaja svih produkata nepotpunog sagorijevanja, a posebno čađi. Upotreba vodenih emulzija tečnih goriva omogućuje široko korišćenje teških frakcija nafte u različitim uređajima za sagorijevanje. U emulzije se mogu dodati u vodi rastvorene materije koje poboljšavaju efikasnost procesa sagorijevanja i imaju antikoroziorno dejstvo. Vodene emulzije se mogu koristiti za gasifikaciju teških frakcija tečnih goriva. Sagorijevanje vodenih emulzija tečnih goriva našlo je primjenu za uništavanje otpadnih voda koje sadrže štetne organske materije. Obimna ispitivanja koja se vrše u oblasti sagorijevanja i gasifikacije vodenih suspenzija čvrstih goriva dala su izvanredne rezultate kako u pogledu efikasnosti i ekonomičnosti ovih procesa tako i u pogledu zaštite vazduha od zaga-

đenja. Pored istraživanja u pravcu poboljšanja procesa sagorijevanja s tačke gledišta smanjenja emisije toksičnih materija u postojećim uređajima za sagorijevanje radi se mnogo i na novim konstrukcijama.

Smanjenje emisije toksičnih produkata iz automobilskog motora može se postići zamjenom benzina kondenzovanim gasovitim ugljovodonicima koji pored smanjenja CO i CH₄ zbog nešto niže temperature sagorijevanja daju i manju količinu azotnih oksida (Похил, Мальцев, Зайцев, 1969; Rudolph, 1976; Семенов, 1988).

Pored istraživanja koja se vrše u pravcu smanjenja emisije toksičnih produkata iz postojećih motora sa unutrašnjim sagorijevanjem radi se mnogo i na njihovoj rekonstrukciji. Predlažu se različita rješenja za ubacivanje goriva, miješanje goriva sa vazduhom, zatim uvođenje pretkomora i dijeljenje komore za sagorijevanje na dva dijela itd.

Literatura

- Алексеев, Г. Н. 1980. Общая теплотехника, „Высшая школа“, Москва.
- Andrews G. E., Bradley D. 1972. Combustion and Flame, 18 (33-154).
- Ахмедов Р. Б., Цирульников Л. М. 1976. Технология Сжигания Газа и Мазута в Парогенераторах, Изд. „Недра“, Ленинград.
- Бахман Н. Н., Белаяев А. Ф. 1967. Горение Гетерогенных Конденсированных Систем, Изд. „Наука“, Москва.
- Чаплыгин Ю. В., Еринов А. Е. 1976. Использование Природного Газа при Плавке Чугуна, „Науковадумка“, Киев.
- Denbigh K. 1963. The Principles of Chemical Equilibrium, Cambridge,, At the University Press.
- Dent P. J. 1960. Methanol from Coal, B.C U R.A., Quarterly gazette, No. 42.
- Денисов Б. П. 1978. Кинетика гомогенных химических реакций, „Высшая школа“, Москва.
- Еринов А. Е., Сорока Б. С. 1970. Рациональные Методы Сжигания Газового Топлива в Нагревательных Печах, Изд. „Техника“, Киев.
- Франк-Каменецкий Д. А. 1967. Дифузия и Теплопередача в Химической Кинетике, Изд. „Наука“, Москва.
- Franzen J., Goeke E., Gasify coal for Petrochemicals, Sonderdruck aus Hydrocarbon Processing, November 1976.
- Fristrom R M., Westenberg A. A., Flame Structure. 1965. McGraw-Hill Book Company.
- Hebden D., Edge R., Experiments with a Slagging Pressure Gasifier, The Gas Council Research Communication GC50.
- Hedden K., Wicke E. 1958. Proceedings of the Third Conference on Carbon, p. 249.
- Himus G. W., Leonard Hill. 1958. LTD, London.
- Хитрин Л. Н. 1957. Физика Горения и Взрыва, Изд Московского Университета.
- Хзмалян Д. М., Каган Я. А. 1976. Теория Горения и Топочные Устройства, „Энергия“, Москва.
- Яциксон Б. С., Денисов Ю. Л. 1969. Инфракрасные Газовые Излучатели, Изд. „Недра“, Москва.

- Иванов В. М., Канторович Б. В. 1963. Топливные Эмульсии и Суспензии, Металлург-издат.
- Kondratev V. N. 1964. Chemical Kinetics of Gas Reaction, Pergamon Press, Oxford.
- Кривандин В. А., Марков Б. Л. 1967. Металлургические Печи, Металлургия".
- Лавров Н. В., Шурыгин А. П. 1962. Введение в Теорию Горения и Газификации Топ-лива, Изд. Академии Наук СССР, Москва.
- Lewis B., von Elbe G. 1961. Combustion, Flames and Explosions of Gases, Academic Press INC. New York.
- Lewis B., Pease R. N., Taylor H. S. 1956. Combustion Processes, Princeton University Press.
- Мальцев В. М. и др. 1977. Основные Характеристики Горения, „Химия“, Москва.
- Merzhanov A. G., Averson A. E. 1972. Combustion and Flame, 16th, 89-124.
- Михеев В. П. 1962. Сжигание Природного Газа в Промышленных Установках, Гост-оптехиздат., Ленинград.
- Мурзаков В. В. 1969. Основы Теории и Практики Сжигания Газа в Паровых Котлах, „Энергия“, Москва.
- Perkins H. C. 1974. Air Polution, McGraw-Hill Kogakusha, LTD.
- Похил П. Ф., Мальцев В. М., Зайцев В. М. 1969. Методы Исследования Процес-сов Горения и Детонации, „Наука“, Москва.
- Резников А. Б. и др. 1968. Горение Натурального Твердого Топлива, „Наука“, Ал-ма-Ата.
- Rudolph F. H. 1976. The Art. of Coal Gasification, Lurgi Express Information, 1212/8. 76.
- Семенов Н. Н. 1988. О Некоторых Проблемах Химической Кинетики и Реакцио-ной Способности, Изд. Академии Наук СССР, Москва.
- Tjapkin., J. S. 1987. Procesi sagorijevanja TMF, Beograd.

PITANJA I ODGOVORI

1. Koji su osnovni загађивачи okoline koji se stvaraju u procesima sagorije-
vanja?
Ugljen monoksid, produkti termičkog razlaganja i parcijalne oksidacije
goriva, oksidi azota i sumpora i aerosoli.
2. Da li su količine azotnih oksida koje se stvaraju u stacionarnim postroje-
njima veće od onih koje se stvaraju u transportnim sredstvima?
Da, nešto su veće, ali ako se uzme u obzir da se u novije vreme velika
stacionarna postrojenja lociraju izvan gradskih naselja, onda su i za stva-
ranje azotovih oksida u urbanim sredinama najodgovornija saobraćajna
sredstva
3. Koja su rešenja koja se predlažu za smanjenje emisije toksičkih produk-
ta iz automobilskih motora?
Predlažu se različita rešenja za ubacivanje goriva, mešanje sa vazduhom,
uvođenje predkomora i deljenje komore za sagorijevanje na dva dela
4. Kako se može predstaviti mehanizam obrazovanja fotohemijskog smoga?
5. Navesti glavne uzroke nastajanja toksičnih produkata sagorijevanja?
6. Koje su mogućnosti smanjenja emisije toksičnih produkata sagorijevanja?

9.6. NULTA EMISIJA MATERIJE I ENERGIJE U HEMIJSKOJ INDUSTRIJI ZERO EMISSION CONCEPT OF MASS AND ENERGY IN CHEMICAL INDUSTRY

Milorad Tomić, Vladan Mičić, Branko Pejović

Univerzitet Istočno Sarajevo, Tehnološki fakultet Zvornik


Elvis Ahmetović

Univerzitet u Tuzli, Tehnološki fakultet Tuzla

9.6.1. *Koncept nulte emisije* *Zero emission concept*

U vrijeme kada predloženi koncepti za smanjivanje, ponovno korišćenje i recikliranje otpada generalno nisu dali očekivane rezultate za smanjivanje negativnih uticaja na životnu sredinu pojavio se koncept nulte emisije (*zero waste concept*). Termin nulte emisije je privukao posebnu pažnju i postao interesantan za istraživače različitih oblasti u cijelom svijetu. Imajući u vidu da je posljednjih nekoliko godina količina otpada u stalnom porastu, potražnja za energijom sve veća, a raspoloživi prirodni resursi ograničeni, korišćenje otpada je postala jedna od glavnih oblasti od interesa za istraživače. Predloženi koncept podrazumeva optimizaciju integrisanog sistema procesa i zahtijeva industrije sa redizajniranim procesom proizvodnje uz korišćenje resursa kako sirovina u procesu tako i otpada u cilju održivosti. U integrisanom procesu ne proizvodi se otpad. Istorijski gledano kontrola i redukcija emisija koje se javljaju usljed rada industrije išla je kroz tri faze. Prva faza je obuhvatila tehnologije kontrole zagađenja na kraju proizvodnog procesa koje su bile u mogućnosti da obrade otpade i emisije nakon što su oni stvoreni, npr. korišćenje tehnologija kontrole zagađenja za tretiranje otpada koji nastaje u procesu proizvodnje. Drugi koncept je bio da se ima čistija proizvodnja koja je bila usmjerena ka redizajniranju procesa i produkata na takav način da se manje emisija proizvodi na licu mjesta. Treća faza nastala je tokom razvoja tehnologija za kontrolu i redukciju emisija. Ona predstavlja nultu emisiju i to je koncept čiji je cilj da maksimizira produktivnost resursa (njihov stepen konverzije) i poveća ekološku efikasnost uz istovremeno eliminisanje otpada i zagađenja koje bi bilo posledica dobijenih produkata.

Kada se upotrebljava koncept čistije proizvodnje neophodna je modifikacija procesnih jedinica (uređaja i aparata) koja mora da dovede do grupisanja i zatvorenog kruga u industriji a što predstavlja osnovni princip (načelo) funkcionisanja nulte emisije. Koncept čistije proizvodnje i koncept nulte emisije će zahtijevati industriju sa ponovnim tehničkim prerađivanjem njenih proizvođačkih sistema tako da oni mogu potpuno koristiti sve resurse unutar te industrije kao i cijelog industrijskog kompleksa (celokupne industrijske mreže preduzeća). Put ka uvođenju čistije proizvodnje može se shvatiti kao prelazna faza ka uvođenju nulte emisije. Koncept nulte emisije ima za cilj da pomjeri (udalji)



industrijsku proizvodnju od konvencionalnog linearnog modela, u kojem sirovine završavaju kao otpad na kraju procesa. Umjesto konvencionalnog linearnog modela koji je do danas najrasprostranjeniji u industrijskim procesima, koncept nulte emisije predviđa da se svi industrijski inputi (sve sirovine koje ulaze u proces) počnu koristiti u finalnim produktima ili da se konvertuju u inpute (ulaze) za druge industrije i druge procese proizvodnje. Od industrije kao celine se očekuje da ne ispušta i ne odlaže ništa u okolinu, tako da bi trebalo da funkcioniše kao prirodni ekološki sistem (Gravitis, 2007).

Sa druge strane gledišta koncept nulte emisije zahtijeva adekvatne promjene u društvu kao cjelini. U generalnom je poznato da su proizvodnja i potrošnja tijesno povezane aktivnosti i da je njihova povezanost veoma kompleksna. Da bi se izvršila implementacija koncepta nulte emisije zahtijeva se proučavanje i istraživanje većeg broja sistema unutar kojih se dešavaju industrijske aktivnosti. Ovdje se misli na proučavanje zakona, sistemskih uređenja koja se tiču zajednice na višem nivou (nivo opštine, regiona, itd). Postizanje koncepta nulte emisije na nivou zajednice (opštine, regiona i šire) upućuje na neophodnost urbanog i regionalnog planiranja, preciznog definisanja strukture potrošnje, štednje i čuvanja energije, stvaranje industrijskih klastera, ponovno korištenje i recikliranje produkata i interakciju ovih aktivnosti sa primarnom industrijom. Od 1997. godine krenulo je intenzivnije istraživanje ovog koncepta u svijetu. Posebno aktivni u ovom polju bili su Japanci. Na njihovim univerzitetima urađeno je nekoliko projekata gde su se ispitivale oblasti (područja) gde je ekološko restrukturiranje cjelokupnih zajednica (opština) postignuto kroz promjene u stilu života, potrošnji i modelu proizvodnje. Koncept nulte emisije u industrijskom procesu, umrežavanje različitih industrija za unapređenje (poboljšanje) iskorišćenosti resursa i projektovanje na nivou zajednice (npr., opštine) u cilju potpunog kruženja materijala bile su tri komponente gotovo svih istraživačkih projekata (Gravitis et al., 2004).

Eliminacija otpada koji predstavlja danas veliki problem kako na lokalnom tako i nacionalnom i globalnom nivou je sa stanovišta ekologije veoma perspektivno rješenje. Skoro svi naučnici danas u svetu se slažu sa konstatacijom da se jedino eliminacijom otpada postiže konačno rješenje problema zagađenosti. Potpuna iskorišćenost sirovina koju bi pratilo i pomjeranje prema obnovljivosti izvora bi omogućili da iskorištenost resursa na Zemlji može biti vraćena na održivi nivo. Sa ekonomske tačke gledišta, koncept nulte emisije može značiti veću konkurentnost i predstavlja neprekidno kretanje prema većoj iskorišćenosti sirovina, većoj produktivnosti sa ciljem da se sa što manje ulaznih sirovina dobije što više proizvoda. Nulta emisija može se zbog toga razumjeti i kao novi standard u pogledu efikasnosti i integracije (Kuehr, 2007).

9.6.2. Metodologija uspostavljanja nulte emisije **Methodology for zero emission**

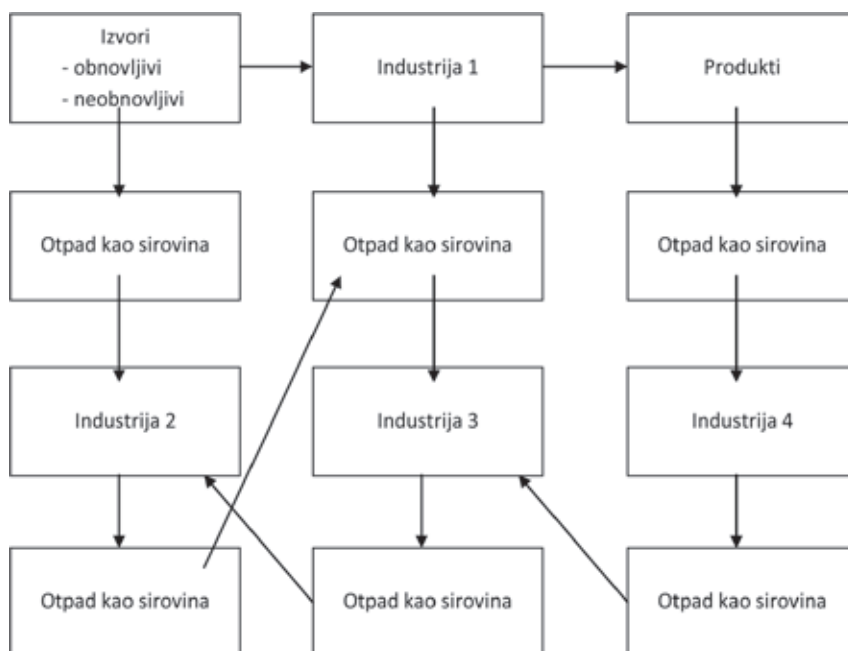
Metodologija prema kojoj je koncept nulte emisije u industrijskim ekosistemima uspostavljen ima tri osnovne faze. Metodologija počinje sa postavljanjem i analiziranjem materijalnih i energetske tokova (ulazni i izlazni tokovi iz sistema). Prva faza se djelimično završava sa postavljanjem materijalnih i energetske bilansa za otpade i analizom postavljenih bilansa. Druga faza predstavlja analiziranje različitih mogućnosti sprečavanja stvaranja otpada. Treća faza bavi se identifikovanjem, analiziranjem i projektovanjem mogućih opcija obnovljivosti van datog mjesta i njihovog ponovnog korištenja. To također iziskuje (zahtijeva) identifikovanje zaostalih otpada u trećoj fazi i postupak tretiranja koji slijedi je metod usmjeren prema nultoj emisiji (Gravitis, 1998).

Analiza materijalnih i energetske tokova je važna iz razloga identifikacije produkata, otpada, prekomjernosti (suvišnosti) potrošnje materijala i energije u proizvodnji. Ova analiza se koncentriše da se odredi vrsta kao i količina produkata, otpada, materijala i energije koji u proizvodnom procesu. Ovaj postupak počinje se analizom koja se vrši kroz cijeli proces da bi se dobio pregled gdje se ulazne sirovine obrađuju, a gde se produkti ili otpad stvaraju. U ovoj fazi se takođe postavljaju materijalni i energetski bilanci za ulaz – izlaz procesnog dijagrama toka. Materijalni i energetski bilanci doprinose razumijevanju relativne važnosti različitih uzroka stvaranja otpada, potrošnje energije kao i njihovih učestvovanja u cijeni proizvodnje odnosno u ukupnim troškovima proizvodnje.

Mogućnosti sprečavanja nastajanja otpada ova faza je bazirana na analiziranju materijalnih i energetske tokova. Na osnovu te analize i podataka do kojih se dođe može se djelovati u cilju sprečavanja nastanka otpada i njegovom minimiziranju, ako on ipak nastaje. Minimiziranje otpada ostvaruje se na osnovu informacija o količini, karakteristikama, metodama upravljanja otpada koje se mogu dobiti od osnovnih proizvođača ovog otpada. Zavisno od specifičnosti procesa i društveno ekonomskih uslova nekoliko alternativnih metoda za sprečavanje i minimiziranje nastajanja otpada se koristi. Kombinacijom ovih metoda dolazi se do optimalnog rješenja za spječavanje nastajanja otpada. Individualna procjena i kombinacija ovih mogućih rješenja trebala bi da rezultuje njihovom integracijom u jedan praktičan i izvodljiv model. Koje će rješenje biti prihvatljivo zavisi od ekoloških propisa i uredbi, raspoložive tehnologije, kvaliteta produkta, ekonomske efikasnosti.

Identifikacija, analiziranje i projektovanje rješenja za mogućnost ponovnog korištenja i obnavljanje van mjesta nastanka. U ovoj fazi razmatra se ponovno korištenje, recikliranje i obnovljivost produkta. Produkti će ponovo biti korišćeni kao ulazi (*inputi*) u druge procese da bi se ostvario krajnji cilj „nulti otpad” (slučaj bez generisanja otpada u procesu). U ovoj fazi će se ostvariti i tretman otpada. Sam proces tretmana u mnogome zavisi od karakteristika i količine

otpada, ekoloških standarda, zahtjeva koji se odnose na redukciju zagađenja, raspoloživih tehnologija. Ostvarivanje postavljenog cilja da nema otpada („bez otpada“) i ekološki i ekonomski efikasnog procesa zahtijevaju korišćenje integrisanog industrijskog klastera. U ovim klasterima otpad koji se stvara i nastaje u jednoj industrijskoj grani predstavlja input (ulaznu sirovinu) u drugoj industriji (slika 9.6.1).



Slika 9.6.1. Koncept nulte emisije na primeru industrijskih klastera
Figure 9.6.1. The concept of zero emissions in the case of industrial clusters
(Gravitis, 1998)

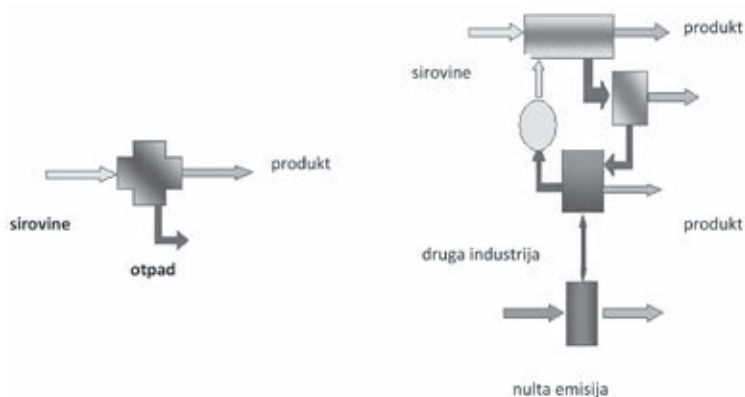
U datom primjeru industrijski klaster oponaša prirodu i u principu eliminiše otpad i ima za cilj ostvarivanje nulte emisije. U saglasnosti sa ovim proklamovanim ciljem kasnije povezivanje različitih industrija trebalo bi da obuhvati stvaranje klastera sačinjenih od N industrija. Ovakvo prikazivanje putem šema moglo bi biti veoma komplikovano i zato treba raditi sa velikim industrijama. Analiza tehnologija povezanih u klastere otkriva (objelodanjuje) interesantan fenomen „sinhronizacije“. Sljedeće a neriješeno pitanje odnosi se na veličinu industrijskog klastera, fleksibilnost tehnologija i moguću tehnološku „sinhronizaciju“, što može predstavljati barijeru za tehnološke promjene. Kod klastera sačinjenih iz mnogo dijelova (veliki klaster), unutrašnje povezivanje između različitih procesa i tehnologija bi se povećalo, dok bi se dinamika prilagođavanja tehnologije smanjila. Zato proces klasterisanja (zbijanja) će smanjiti mogućnost

tehnoloških promjena (promjena u tehnologijama). Ovo može biti ograničavajući faktor kod određivanja veličine klastera. U svakom slučaju koncept kojim se ostvaruje nulta emisija će prvo krenuti sa relativno malim i jednostavnim klasterima. U nekim slučajevima samo jedan tehnološki proces razdvajanja (separacije) može predstavljati usko grlo cijelog procesa. Tada treba pristupiti unapređenju tehnologija ali da troškovi tog unapređenja budu svedeni na minimum (Gravitis, 1998).

Ukoliko je potrebno postaviti osnove koncepta nulte emisije onda se to može definisati i postići na sljedeći način:

- definisanjem pristupa,
- menadžerskim i markentiškim pristupom,
- neutralizacijom sistema sa CO₂ i
- iskorištenjem otpadne vode i otpada.


Razliku između klasičnih tehnologija i tehnologija koje su zasnovane na konceptu nulte emisije može se uočiti na slici 9.6.2.



Slika 9.6.2. Prikaz klasične tehnologije i tehnologije koja koristi nultu emisiju
Figure 9.6.2. Display technology and traditional technology that uses zero emissions (Gravitis, 1998)

9.6.3. Proces uvođenja nulte emisije u hemijskoj industriji Implementation of zero emission in chemical industry

Opstanak civilizacije se suočava sa glavnim izazovima koji su često protivrječni sa stanovišta ispunjenosti ekoloških zahtjeva, održanja zdravlja ljudi i ekonomskog razvitka dok u isto vrijeme treba obezbijediti sigurno i nesmetano snabdijevanje energijom. Situacija sa fosilnim gorivima može biti kritična u pogledu osiguranja energetske stabilnosti i ekonomskog napretka. Njihovo korištenje ima primarni uticaj na okolinu, što je posljedica emisije gasova koji izazivaju efekat staklene bašte. Koncept koji se bazira na nultoj emisiji može

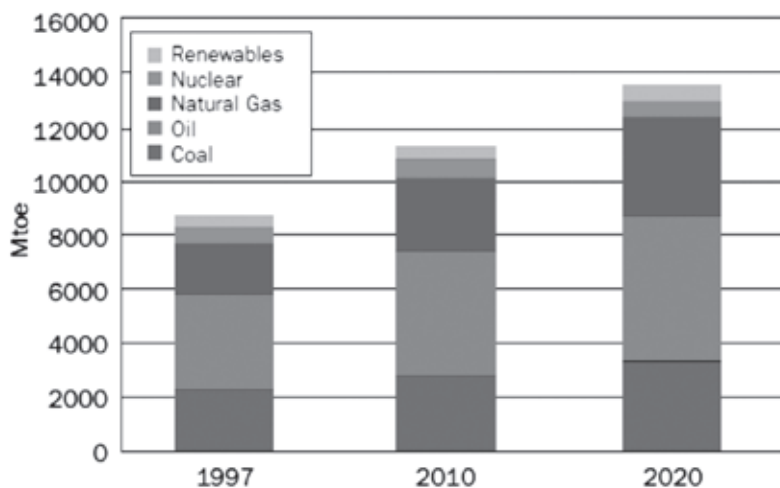


biti upotrijebljen u svakoj industriji koja koristi fosilna goriva. Ovaj koncept se, na primjer, koristi kada se ugljen dioksid, koji nastaje prilikom procesa pretvaranja energije, koristi za unapređenje obnovljivosti ulja i gasa. Isti se također može upotrijebljavati za dobijanje snage iz bilo kog fosilnog goriva sa korištenjem novih ciklusa konverzije (pretvaranja energije) što predstavlja zatvoreni krug za polutante. Koncept nulte emisije treba radije upotrebljavati u poređenju sa otvorenim ciklusom koji je korišten u tradicionalnim sistemima sagorijevanja. Koncept nulte emisije pokriva sve moguće polutante. Ugljen dioksid se smatra glavnim polutantom, koji izaziva globalno zagrijavanje. Ipak u cilju unapređenja strategije za smanjenje zagađenja moraju iznalaziti rješenja kako smanjivati emisije sumpornih oksida, azotnih oksida, drugih gasova koji izazivaju efekat staklene bašte kao i čestica pepela. Tehnologije koje koriste nultu emisiju za fosilna goriva su na različitom stepenu razvoja. To zahtijeva njihov dalji razvoj, inoviranje integracionog sistema i komercijalnu primjenu. Održivost ovih goriva i naponi na ispunjavanju koncepta nulte emisije za fosilna goriva su ciljevi koji se nalaze pred svima nama u narednom periodu.

Na osnovu iskustava koja su dobijena relativno umjerenim uvođenjem novih energetske resursa postavlja se pitanje kako će svijet biti u mogućnosti da odgovori na zahtjev za očekivanim daljnim porastom potrošnje energije. U svjetlu daljeg porasta svjetske populacije i težnje manje razvijenih zemalja da imaju isti životni standard kao razvijene zemlje, svijet će se suočiti sa ogromnim energetskim potrebama (slika 9.6.3).

Prema procjenama Ujedinjenih nacija (UN) svjetska populacija će 2050 godine brojati 11 milijardi stanovnika, a na kraju vijeka taj broj će preći 11 milijardi. Oko 1/3 svetske populacije danas nema pouzdano snabdjevanje strujom. Uloga fosilnih goriva i ugljovodonika biće ključna za osiguranje svjetskih energetske potreba u 21 vijeku. Ugalj, ulje i gas trenutno obezbjeđuju oko 85% svjetske energetske potreba. Udio ugljovodonika u obezbjeđenju energije na globalnom nivou je preko 50%. Uprkos masovnoj finansijskoj podršci vlada mnogih zemalja svijeta u pravcu istraživanja alternativnih goriva, danas je povećan udio samo nuklearne energije u odnosu na fosilna goriva. Energija iz obnovljivih izvora (vjetar, sunce) predstavlja samo 1% ukupne energije na globalnom nivou, pri čemu se bilježi mali ili gotovo nikakav rast njenog učešća u periodu od početka 70 godina prošlog vijeka. U najvećem broju slučajeva, fosilna goriva su jeftina, široko rasprostranjena, fleksibilnija u poređenju sa drugim izvorima energije. Njihova ekonomska prednost u poređenju sa drugim energetskim izvorima nije promijenjena posljednjih 50 godina.

Iako procjene variraju, smatra se da će ukupna potrošnja energije u svijetu rasti za oko 57% u periodu od 1997 – 2020. godine. Kao što se može videti sa slike 9.6.3, fosilna goriva će obezbjeđivati oko 90% svjetske potreba za energijom do 2020. godine. U razvijenom svijetu će se na energetskom tržištu nastaviti favorizovanje korišćenja fosilnih goriva. Nezavisni analitičari stanja na ener-



Source: IEA, World Energy Outlook: 2000, Reference Scenario, p. 354.

Slika 9.6.3. Obezbeđenje ukupne energije za period od 1997 – 2000. godine
Renewables – obnovljiva energija, nuclear – nuklearna,
natural gas – prirodan gas, oil – ulje, coal – uglj

Figure 9.6.3. Providing total energy for the period from 1997 – 2000. years
(IEA, 2000)

getskom tržištu smatraju da će se cijene fosilnih goriva zadržati na niskom nivou i u narednom periodu. Zahtjevi za energijom će rasti naročito brzo u zemljama u razvoju. Ove zemlje će učestvovati sa 68% u povećanju potražnje za energijom u periodu od 1997 – 2020. godine. One već imaju težište oslonca na fosilna goriva. Zemlje kao što su Kina i Indija čije ekonomije bilježe izrazito veliki rast posljednjih godina će u periodu od 1997 – 2020. godine učestvovati u povećanju svjetske potražnje za ugljem za oko 70%. Zbog zemalja u razvoju i njihove prevashodne orijentacije na fosilna goriva i u doglednoj budućnosti potražnja za fosilnim gorivima će zadržati svoju leadersku poziciju (IEA, 2000).

Razvoj tehnologija za korištenje fosilnih goriva na principu nulte emisije može biti jedna od najvažnijih tehnologija koje se odnose na korišćenje fosilnih goriva u 21 vijeku. Koncept nulte emisije može biti upotrijebljen za svako fosilno gorivo. Dati koncept ima podjednaku primjenu u obnovljivosti ulja, kod dobijanja snage kao i kod transporta. Može se primjenjivati u razne svrhe. Čiste, napredne tehnologije koje se koriste kod fosilnih goriva da bi imale nultu emisiju zahtijevaju fleksibilnost goriva i visoku efikasnost. Ove tehnologije se koriste ukoliko zemlje treba da riješe problem oprečnosti (suprostavljenosti) potreba. Ukoliko su razvijene, ove tehnologije imaju prenosni uticaj na korišćenje energije u svijetu i istovremeno su vitalno neophodne da:

- obezbede dostupnu, čistu energiju koja će zadovoljiti povećanu potražnju za energijom,
- riješi kritične ekološke probleme (redukuje emisije ugljen dioksida i drugih polutanata),
- ukaže na probleme u vezi energetske sigurnosti i stabilnosti i potpomo-gne korištenje raznovrsnosti fosilnih goriva i
- ublaži, odnosno, smanji finansijske troškove u vezi održivog razvoja.

Najveći dio investicija u tehnologije nulte emisije kod fosilnih goriva biće u zemljama u razvoju pošto će kod njih rasti globalna emisija iz svih vrsta fosilnih goriva. Nivo ulaganja će zavisiti od raspoloživih sredstava što će zahtijevati ulazak glavnog kapitala iz razvijenih zemalja. Evropska Komisija je ukazala na ove činjenice u njenom dokumentu *Energy Green Paper* (EC, 2006) pri čemu je poseban osvrt stavila na ekološke izazove, pouzdano i sigurno snabdevanje energijom kao i na konkurentnost industrije kao centralnog problema kod razvoja prioriteta energetske politike (IEA, 2000). Redukovanje emisije CO₂ u energetskom sektoru postalo je glavni prioritet za nacionalne vlade i parlamente u Evropskoj uniji (EU). Glavne metode koje će se koristiti za redukciju emisije CO₂ su:

- maksimalna redukcija potrošnje energije koju će postaviti menadžment,
- povećanje efikasnosti konverzije energije i njenog iskorišćenja,
- prelazak na goriva sa nižim sadržajem ugljenika, npr. korištenje prirodnog gasa umesto uglja,
- povećanje adsorpcije CO₂, npr. šume i zemljište adsorbuju CO₂ iz atmosfere njegovim upijanjem,
- smanjenje paljenja šuma,
- korišćenje drugih oblika energije kao što su nuklearna energija, solarna energija, energija vetra ili hidropotencijal koji imaju nultu ili veoma malu emisiju CO₂,
- korišćenje goriva neutralnih u pogledu ugljendioksida, kao što je biomasa i
- apsorpcija i skladištenje CO₂ koji nastaje sagorevanjem fosilnih goriva.

Mjere kojima se može redukovati potrošnja energije i preći na goriva sa malim sadržajem ugljenika su ekonomične u finansijskom pogledu i one će dovesti do korisnih redukcija emisija. Prirodni hvatači (adsorberi) kao što su šume može dovesti do kratkotrajnog poboljšanja (poboljšanja na kraće staze). Kapacitet adsorpcije je ograničen i ugljenik koji se nalazi u tim prirodnim hvatačima nije uvek bezbjedan po okruženje. Rješenje na duži period ukoliko je to moguće je u širokom prelasku sa fosilnih na ne-fosilna goriva kao energetske izvore ukoliko su ta goriva bezbjedna i dostupna. Ovim bi se svakako postigla velika redukcija emisije CO₂. Ukoliko bi i došlo do ovog prelaska sa fosilnih na ne-fosilna goriva, to ne bi bilo dovoljno da se odgovori trenutnim zahtjevima za redukciju CO₂. Emisija ugljen dioksida mora biti hitno i drastično smanjena ukoliko se žele izbjeći daljnje nepovoljne klimatske promene. U dužem vremenskom

periodu koji dolazi pred nas ugljenikom neutralni energetske izvori će dominirati, ali takve promjene će još potrajati.

Fosilna goriva će nastaviti da igraju vitalnu ulogu za vrijeme ovog perioda, mada nepovoljni i neželjeni ekološki uticaj mora biti eliminisan. Globalni klimatski izazovi zahtijevaju urgentnu stabilizaciju nivoa CO_2 u atmosferi. Idući u pravcu zahtjeva za porastom energije, ukazuje se potreba za masovnom redukcijom emisije CO_2 iz fosilnih goriva. Hvatanje (adsorpcija) i skladištenje ugljen dioksida je tehnologija kojom će se redukovati problem vezan za gasove koji izazivaju efekat staklene bašte i time će se omogućiti nesmetano korišćenje fosilnih goriva. Za uvođenje tehnologije adsorpcije i skladištenja ugljen dioksida na ekonomski prihvatljiv nivo, moraju se nadvladati zaostali tehnički problemi iz prethodnog perioda i osigurati da se mogu ispuniti tržišni zahtevi.

Aktivnosti u vezi adsorpcije i skladištenja CO_2 su se počele kretati i prema industrijama Evropske unije. Te aktivnosti moraju biti intenzivne i sveobuhvatne jer je neophodno dokazati komercijalnu održivost tehnologija i pospješiti povjerenje javnosti. Većina opreme za proizvodnju snage i energije koja je trenutno raspoloživa na tržištu bila je projektovana za goriva i radne fluide značajno različite od onih koji će najčešće biti korišćeni u budućnosti u hemijskoj industriji sa konceptom nulte emisije. Adsorpcija CO_2 uključuje izdvajanje CO_2 iz gasova koji nastaju sagorevanjem i njegovu kompresiju tako da je pogodan za bezbjedan transport i skladištenje. Glavne tehnologije koje su počele trenutno da se izučavaju za adsorpciju CO_2 su:

- *Izdvajanje poslije sagorevanja* – u ovom procesu CO_2 se izdvaja iz dimnih gasova poslije sagorijevanja na licu mesta. Umjesto da se prazni direktno u atmosferu, dimni gas prolazi kroz absorber ili selektivnu membranu koja odvaja većinu CO_2 . Ranije komprimovan CO_2 se uvodi u skladišni rezervoar i zaostali dimni gas se ispušta u atmosferu.
- *Izdvajanje prije sagorevanja* – uključuje reakciju goriva sa kiseonikom ili vazduhom a moguće je također i sa vodenom parom, proizvodeći sintetski gas ili gorivi gas koji se većinom sastoji od ugljen-monoksida i vodonika. Ugljen-monoksid tada reaguje sa parom u katalitičkom reaktoru dajući CO_2 i više vodonika. Potom se CO_2 odvaja obično putem fizičke ili hemijske adsorpcije pri čemu se dobija gorivo bogato vodonikom koje ima veliku primjenu za zagrijavanje bojlera, kod peći, gasnih turbina, motora, gorivih ćelija.
- *Sagorijevanje goriva sa kiseonikom* – prisagorijevanju goriva sa kiseonikom, za sagorijevanje se umjesto vazduha koristi skoro čist kiseonik. Rezultat sagorijevanja je dimni gas koji većinom čine CO_2 i H_2O . Proces separacije se ovdje pojednostavljuje tako što se vodena para može brzo kondenzovati u tečnost ostavljajući CO_2 za kasniji tretman.

Ukoliko do separacije dolazi nakon sagorijevanja onda nema nekih izmjena u odnosu na ranije tehnologije koje su se primjenjivale kada se nije imao kon-

cept nulte emisije. Za razliku od posljednje tehnologije, druge dvije (izdvajanje poslije sagorijevanja i izdvajanje prije sagorijevanja) uključuju znatnu modifikaciju procesa sagorijevanja i glavnih dijelova postrojenja za hemijsku industriju gde se koristi prirodan gas ili ugalj za sagorijevanje. Ovo znači da je neophodno proširiti postojeća istraživanja u polju produkta koji će se dobijati da bi se uvele tehnologije kojima će se ostvariti efikasan i pouzdan rad postrojenja hemijske industrije (Anon., 2011).

Pošto se jednom apsorbuje iz atmosfere, najveća količina CO_2 će se biti uskladištena u geološkim rezervoarima. U EU postoji interes o povećanju broja takvih rezervoara, uključujući iscrpljena (ispražnjena) i više neupotrebljavana naftna i gasna polja, duboke slane vodonosne slojeve i duboke rudnike uglja koji nisu više u upotrebi. Detaljno znanje je neophodno o tome gdje i kako CO_2 može biti skladišten. Ispražnjena (iscrpljena) uljna i gasna polja su mjesta gde se može skladištiti značajna količina CO_2 . Evropski kapaciteti su procijenjeni na 14,5 biliona tona izvan obale i oko 13,1 bilion tona na obali. Povećanje obnovljivosti nafte i gasa za oko 4 – 20% postiže se ubacivanjem CO_2 u data polja u kojima se nalaze nafta i gas. Evropska komisija je procijenila da su skladišni kapaciteti u Sjevernom moru od 200 – 1800 miliona tona CO_2 u slijedećih 25 godina. Slani vodonosni slojevi imaju daleko najveći potencijal za skladištenje CO_2 na globalnom nivou i u Evropi. Takvi vodonosni slojevi su sedimentne stijene (najčešće pješčar, rjeđe krečnjak ili druge stijene), koje su dosta porozne pa omogućavaju skladištenje velikih zapremina CO_2 i dovoljno propustljive da dozvole prolaz fluida. Skladištenje CO_2 će se desiti na dubini ispod 700 – 800 m gde se CO_2 ponaša kao fluid i gde pore sedimenata se ispunjavaju slanom vodom. Skladišni potencijal za ugljen dioksid u slanim vodonosnim slojevima u Evropi je ogroman sa mogućnošću da se samo u 8 država EU uskladišti 80 – 100 biliona tona CO_2 . Neupotrijebljavani rudnici uglja nude mogućnost skladištenja CO_2 po niskoj ceni.

9.6.4. *Primjer potpune integracije vode u procesu bez njenog ispuštanja u okolinu*

Example of total water integration in process (zero liquid discharge)

U ovom primjeru (Ahmetović i Grossmann, 2011) ilustrirane su različite mogućnosti za smanjenje potrošnje vode i ukupnih troškova mreže vode uz istovremeno zadovoljavanje ograničenja na maksimalni sadržaj kontaminanata u efluentu koji se ispušta u okolinu. Mreža vode se sastoji od tri podsistema: podsistema za predtretman vode, podsistema procesnih operacija u kojima se koristi voda i podsistema tretmana otpadne vode. Dobijanje optimalnog rješenja se bazira na optimizaciji superstrukture integralne mreže vode (Ahmetović i Grossmann, 2011) i primjene metoda matematičkog programiranja (Biegler i saradnici, 1997). U ovom primjeru su predstavljeni i rezultati kompletne integracije vode u sistemu bez ispuštanja tokova efluenta u okolinu (*zero liquid*

discharge) u slučaju kada su sve interkonekcije dozvoljene između prethodno navedenih podsistema u mreži. U tabeli 9.6.1 su prikazani podaci za primjer koji uključuje dvije procesne jedinice (PU_1 , PU_2), dvije predtretman jedinice (TU_1 i TU_2), jednu tretman jedinicu (TU_3) i četiri kontaminanta. Podaci za operativne i investicione troškove predtretman jedinica (TU_1 i TU_2) i tretman jedinica za prečišćavanje otpadne vode (TU_3) dati su u tabeli 9.6.2 i preuzeti su iz literature (Bagajewicz and Faria, 2009).

Tabela 9.6.1. Podaci za procesne jedinice

Table 9.6.1. Data of process units

Procesna jedinica	Protok (t/h)	Količina kontaminanata koja se prenosi na vodu (kg/h)				Maksimalna ulazna koncentracija (ppm)			
		A	B	C	D	A	B	C	D
PU_1	40	1	1.5	1	1	0	0	0	0
PU_2	50	1	1	1	1	50	50	50	50

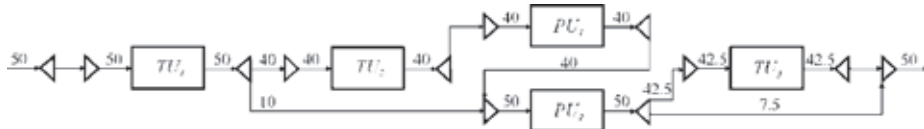
Tabela 9.6. 2. Podaci za predtretman i tretman jedinice

Figure 9.6.2. Data of pre-treatment and treatment units

Predtretman/ tretman jedinica	Koeficijent investicionih troškova	Koeficijent operativnih troškova	Eksponent
TU_1 (Predtretman jedinica)	10,000	0.10	0.7
TU_2 (Predtretman jedinica)	25,000	1.15	0.7
TU_3 (Tretman jedinica)	30,000	1.80	0.7

U izvoru svježe vode nalaze se četiri kontaminanta (100 ppm A, 100 ppm B, 100 ppm C, i 100 ppm D). Cijena svježe vode je uzeta da bude \$0.1/toni. Godišnji faktor investicionih troškova za tretman jedinice je 0.1 i ukupno vrijeme rada mreže vode u godini 8600 h. Ograničenje na maksimalan sadržaj svih kontaminanata u otpadnom toku koji se ispušta u okolinu (A, B, C, i D) je 10 ppm. Pored toga, maksimalna koncentracija kontaminanata u ulaznom toku vode u predtretman jedinice TU_1 je 100 ppm i TU_2 je 10 ppm. Pretpostavljeno je da predtretman jedinica (TU_1) može prečistiti vodu do koncentracije 10 ppm za svaki kontaminant i predtretman jedinica (TU_2) do koncentracije 0 ppm. Procenat uklanjanja kontaminanata u tretman jedinici (TU_3) je 95%. Za direktno rješavanje MINLP problema do globalne optimalnosti korišten je BARON (Sahinidis, 1996).

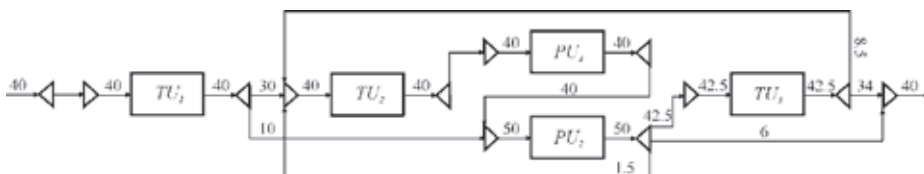
Na slici 9.6.4 prikazan je optimalni dizajn mreže vode kada recirkulacija vode iz podsistema procesnih jedinica u kojima se koristi voda i podsistema tretmana otpadne vode u podsistem predtretmana vode nije dozvoljena. Potrošnja svježe vode je 50 t/h a ukupni troškovi mreže su \$1,244,299.7 /godini.



Slika 9.6.4. Recikliranje vode iz podsistema jedinica u kojima se koristi voda i tretira otpadna voda u podsistem predtretmana vode nije dozvoljen

Figure 9.6.4. Recycling water from the water-using/wastewater treatment subsystem to the water pre-treatment subsystem is not allowed

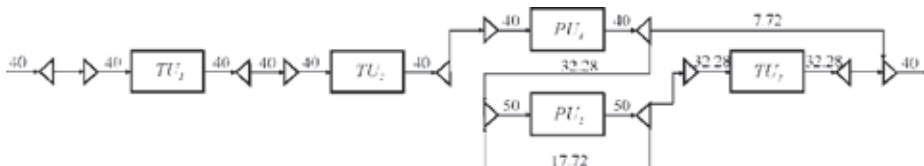
U sljedećem slučaju (slika 9.6.5) pretpostavljena je recirkulacija vode iz podsistema procesnih i tretman jedinica u podsistem za predtretman vode. U tom slučaju potrošnja svježe vode je smanjena na 40 t/h u poređenju sa prethodnim slučajem (50 t/h). Pored toga, ukupni troškovi mreže su manji i iznose \$1,223,838.0/godini.



Slika 9.6.5. Recikliranje vode iz podsistema jedinica u kojima se koristi voda i tretira otpadna voda u podsistem predtretmana vode je dozvoljena

Figure 9.6.5. Recycling water from the water-using/wastewater treatment subsystem to the water pre-treatment subsystem is allowed

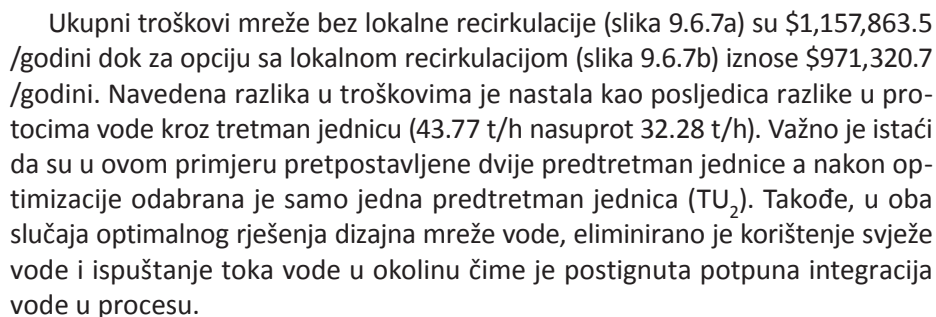
Kako se iz slike 9.6.5. može vidjeti u mreži postoji recirkulacija vode iz procesne jedinice 2 (1.5 t/h) i jedinice za tretman otpadne vode 3 (8.5 t/h) u predtretman jedinicu 2. Pored toga, dva tipa kvaliteta vode su korištena u mreži (10 ppm u PU_2 and 0 ppm u PU_1). Optimalni dizajn mreže vode sa lokalnom recirkulacijom je predstavljen na slici 9.6.6.



Slika 9.6.6. Optimalni dizajn mreže vode sa lokalnom recirkulacijom

Figure 9.6.6. Optimal design of water network with local recycle

Ukupni troškovi mreže su smanjeni (\$1,057,659.3/godini) u odnosu na prethodni slučaj ali je potrošnja svježe vode ostala ista (40 t/h). Usljed recirkulacije



9.6.5. **Zaključci** **Conclusions**

Kada se ideja o konceptu nulte emisije pojavila 1991. godine bilo je nekoliko mišljenja koja su smatrala da je to nerealna zamisao. Smatralo se da se taj koncept ne može ostvariti zato što ne može biti nađena nijedna materija koja se može potpuno reciklirati i vrijednost količine otpada praktično svesti na nulu. Smatralo se da će uvijek nešto ostajati i da neće biti postupka koji će to u potpunosti eliminisati. Prema tim teorijama, uvijek će se izdvajati nešto što se ne može iskoristiti, odnosno što mora biti odloženo na deponiju. Sve rasprave skeptika i kritičara koncepta nulte emisije svodili su se na jedno – nulta emisija je nemoguća.

Više projekata koji su rađeni o nultoj emisiji u industrijalizovanim i razvijenim zemljama ilustruje njihove probleme u implementaciji, ali i ukazuje da je to izvodljivo na duži rok. Jednostavno, opšti zaključak je da je to proces koji je moguć, ali za koji treba još dosta truda i posla. Kod definisanja koncepta nulte emisije treba se držati pravila da to nije zaštićen propis, već da se on upotrebljava u različitim prilikama i za različite ciljeve. Istraživanja, koja su učinjena u prvih dvadeset godina ovih istraživanja, pokazuju izvodljivost i atraktivnost ovog koncepta. Svakako da će dalji podsticaj istraživanju biti neophodan u cilju produbljavanja znanja, veće finansiranje, započinjanje predavanja i edukacija svih relevantnih učesnika o ovom konceptu.

U skladu s time, kao jedno od ključnih pitanja u polju procesnog sistemskog inženjerstva istaknuto je pitanje održivosti. Pored ekonomske i energetske efikasnosti procesi moraju da budu i ekološki održivi, čime će se postići minimiziranje štetnog uticaja na okolinu. U tu svrhu koriste se različite metode koje se baziraju na korištenju heuristike procesa, termodinamske analize i matematičkog programiranja. Navedene metode se mogu uspješno primijeniti za sintezu novih i analizu postojećih procesa. One na sistemski način omogućavaju identifikovanje mjesta neefikasnog korištenja sirovih materijala, vode, i energije kao i minimiziranje ispuštanja otpadnih tokova iz procesa, uz uvažavanje principa ponovnog korištenja, regeneracije, recirkulacije i sprečavanja nastanka zagađenja na izvoru. Iz svega navedenog se može zaključiti da sistemske metode imaju veliki značaj u razvoju ekološko održivih procesa i implementaciji koncepta nulte emisije u procesnoj industriji.


U radu je na konkretnom primjeru dizajniranja i optimizacije integralne mreže vode bazirane na superstrukturi i matematičkom programiranju prikazana mogućnost dobijanja konceptualnog rješenja u kome se postiže potpuna integracija vode u procesu (*zero liquid discharge*).

Literatura References

- Ahmetović, E., Grossmann, I. E. (2011). Global superstructure optimization for the design of integrated process water networks. *AIChE Journal*, 57 (2), 434-457.
- Anon. 2011. A vision for zero – emission fossil fuel power plants, <http://ec.europa.eu/research/energy>.
- Biegler, L. T., Grossmann, I. E. & Westerberg, A. W. (1997). Systematic methods of chemical process design. New Jersey, USA: Prentice-Hall.
- Bagajewicz, M., Faria, D. C. On the appropriate architecture of the water/wastewater allocation problem in process plants. In: Jeżowski J, Thullie J (Editors). *19th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE19*. Elsevier, 2009.
- EC. 2006. European Commission Green Paper (2006) A European Strategy for Sustainable, Competitive and Secure Energy.
- Gravitis Janis, Zero techniques and systems – ZETS strength and weakness, *Journal of Cleaner Production*, Volume 15, Issues 13-14, 2007, pp. 1190-1197.
- Gravitis Janis, Zandersons Janis, Vedernikov Nikolai, Kruma Irena, Ozols-Kalnins Valery, Clustering of bio-products technologies for zero emissions and eco-efficiency, *Industrial Crops and Products*, Volume 20, Issue 2, 2004, pp. 169-180.
- Gravitis Janis, A Biochemical Approach to Attributing Value to Biodiversity – The Concept of the Zero Emissions Biorefinery, 4th Annual World Congress on Zero Emissions in Windhoek, Namibia, October 16, 1998.
- IEA, World Energy Outlook 2000, p. 47. Reference Case scenario.
- Kuehr Ruediger, Towards a sustainable society: United Nations University's Zero Emissions Approach, *Journal of Cleaner Production*, Volume 15, Issues 13-14, 2007, pp. 1198-1204.
- Uyen Nguyen Ngoc and Hans Schnitzer, Zero emissions systems in the food processing industry, 3rd IASME/WSEAS Int. Conf. on Energy & Environment, University of Cambridge, UK, February 23-25, 2008.

PITANJA I ODGOVORI

1. Šta podrazumevamo pod konceptom nulte emisije i šta on zahteva?
Predloženi koncept podrazumeva optimizaciju integrisanog sistema procesa i zahtjeva industrije za redizajniranim procesom proizvodnje uz korišćenje resursa kako sirovina u procesu tako i otpada u cilju održivosti.
2. Koje su tri osnovne faze kod koncepta nulte emisije
Kod koncepta nulte emisije tri osnovne faze su :
 - Analiza materijalnih i energetske tokova
 - Mogućnosti sprječavanja nastajanja otpada
 - Identifikacija, analiziranje i projektovanje rješenja za mogućnost ponovnog korištenja i obnavljanje van mesta nastanka
3. Kako se mogu postaviti osnove koncepta nulte emisije
Osnove koncepta nulte emisije mogu se postići na slijedeći način:

- 
- definisanjem pristupa,
 - menadžerskim i markentiškim pristupom,
 - neutralizacijom sistema sa CO₂,
 - iskorištenjem otpadne vode i otpada.
4. U čemu se ogleda razlika između klasičnih tehnologija i tehnologija koje su zasnovane na konceptu nulte emisije?
 5. Objasniti neophodnost daljeg razvoja tehnologija za korištenje fosilnih goriva na principu nulte emisije?
 6. Navesti glavne tehnologije koje su počele trenutno da se izučavaju za apsorpciju CO₂?
 7. Objasniti pojam potpune integracije vode u procesu.

9.7. TRETMAN TEKSTILNOG OTPADA TREATMENT OF TEXTILE WASTES

Vineta Srebrenkoska, Silvana Krsteva, Saška Golemova

Tehnološko-tehnički fakultet, Univerzitet "Goce Delčev", Štip


9.7.1. Uvod

Introduction

Tekstilna industrija je jedna od najvećih i najkomplikovanijih vrsta industrijske proizvodnje. Tekstilna industrija je sastavljena od velikog broja podsektora, koji obuhvataju cjelokupni proizvodni proces od izrade sirovina (hemijska vlakna) do poluproizvoda (predivo, tkanine i pletivo sa procesima dorade ovih tekstilnih materijala) i gotovih proizvoda (tepisi, teksil za domaćinstvo, odjeća i tehnički tekstil). Mnogi od procesa i proizvoda koji su povezani sa savremenim načinom života imaju negativan uticaj na životnu sredinu. Otpad iz tekstilne industrije se sastoji od materijala čvrstog, tečnog i gasovitog agregatnog stanja (http://www.bvt.umweltbundesamt.de/archiv-e/bvt_textilindustrie_zf.pdf, 2003).

Tokom posljednjih decenija proizvodnja tekstilnih vlakana u svijetu bilježi konstantan porast. Povećana potražnja i potrošnja su rezultat porasta broja stanovnika sa visokim životnim standardom. U principu, najveći dio tekstilnih vlakana se prerađuje u tri kategorije proizvoda: odjeća, tekstil za potrebe domaćinstva i tekstil za potrebe industrije. Većina tekstilnih proizvoda ima ili kratak rok upotrebe (na primjer, potrošni materijal) ili prosječan rok upotrebe (odjeća, tepisi, autopresvlake, itd). Italija je vodeća zemlja u Evropi prema proizvodnji tekstila. Iza nje slijede Njemačka, Velika Britanija, Francuska i Španija, koje zajedno proizvode 80% tekstila u Evropi. Francuska, Njemačka i Velika Britanija su najveći evropski proizvođači tepiha (Engelhardt, 2005).

Najveći dio tekstilnog otpada je sastavljen od prirodnih ili sintetičkih polimernih materijala: pamuk, poliester, najlon, polipropilen i dr. Osnovni izvor sirovina za izradu sintetičkih polimernih materijala je nafta. Nafta je prirodni neobnovljivi izvor, čije rezerve, prema sadašnjem tempu potrošnje, mogu trajati najviše nekoliko stotina godina. Za proizvodnju pamuka, koji predstavlja prirodni obnovljivi izvor, potrebni su energija i hemikalije, koji spadaju u neobnovljive izvore. Opasnosti po životnu sredinu od prekomjernog tekstilnog otpada i od nestanka prirodnih resursa, nafte i drugih sirovina koje se odnose na daljnu izradu tekstilnih materijala, nameću potrebu za ispitivanje mogućnosti ponovne upotrebe tekstilnog otpada. Količina tekstilnog otpada koji se svakodnevno povećava i energija koja je potrebna za njegovo odlaganje ili sagorijevanje, provedeni oni pravilno ili ne, nameću potrebu za uvođenje održivog načina upravljanja sa tekstilnim otpadom (Williams, 2005). Održivi način upravljanja tekstilnim otpadom će doprinijeti smanjenju stvaranja otpada, tj. efikasnijem iskorištenju sirovina i ponovnoj upotrebi tekstilnih materijala u pro-



izvodnji, smanjenju troškova odlaganja, a što neminovno nameće potrebu za prestrukturiranju tekstilnih fabrika i podizanje ekološke svijesti o generisanju otpada.

Problem sa tekstilnim otpadom najbolje i najekonomičnije se može riješiti uvođenjem takozvanih tehnologija koje ne stvaraju otpad ili zatvorenog tipa tehnologija. Uvođenjem novih tehnologija koje u proizvodnim procesima ne stvaraju otpad, štiti se životna sredina sa jedne strane. Sa druge strane, smanjuju se troškovi upravljanja ili uništenja otpada, što takođe dovodi do očuvanja osnovnih sirovina i energije. Za efikasnu implementaciju sistema upravljanja tekstilnim otpadom, koji treba da bude efikasan u pogledu troškova, modernizacija postrojenja je obično prvi korak. Modernizacija je povezana sa tehnološkim i proceduralnim promjenama opreme, tehnoloških linija, kao i sa izučavanjem mogućnosti za ponovnu upotrebu tekstilnog otpada kao potencijalne sirovine. Ovo smanjuje troškove za odlaganje otpada, sa jedne strane i povećava profitabilnost i konkurentnost preduzeća kroz prodaju ili korištenje otpada, sa druge strane. Međutim, u ovom prelaznom razdoblju, kada još uvijek nije postignut zadovoljavajući nivo tehničkih, tehnoloških i organizacionih rješenja u pogledu otpadnih materijala, zahtijeva se velika posvećenost svih učesnika (domaćinstva, preduzeća, opštine, država) u rješavanju pitanja vezanih za otpadne materijale, koja predstavljaju velike probleme.

Potrošači treba da budu svjesni da skoro 100% svoje odjeće mogu reciklirati i da postoje brojna i različita tržišta za prodaju korištenog tekstila i proizvodnju vlakana. Podizanjem svijesti o zaštiti životne sredine i poslovne etike, mogu se napraviti koraci ka stvaranju održive životne sredine.

Preporučuje se obnova protoka tekstilnog otpada, uključujući ponovnu upotrebu proizvoda u izvornom obliku (što je uobičajena praksa za ponovno korištenje stare odjeće), reciklažu otpada i njegovu transformaciju u novi proizvod. Uobičajeno je da se tehnologije za reciklažu dijele na primarne, sekundarne, tercijarne i kvaterne. Primarni postupci obuhvataju reciklažu proizvoda u njegovu originalnu formu. Sekundarni postupci reciklaže obuhvataju preradu polimernih proizvoda u novi proizvod koji ima nižu vrijednost fizičkih, mehaničkih i hemijskih svojstva. Tercijarno recikliranje uključuje procese koji polimerni otpad pretvaraju u osnovne hemijske supstance i gorivo (piroliza i hidroliza, na primjer). Kvaterni postupci reciklaže se odnose na sagorijevanje čvrstog tekstilnog otpada i korištenje toplote koja nastaje tom prilikom. Svi, gore navedeni, postupci se koriste za recikliranje tekstila.

Dominantan način za uklanjanje čvrstog tekstilnog otpada je odlaganje (deponovanje). Postoji nekoliko nedostataka ovakvog načina za rješavanje tekstilnog otpada: prvo, deponije zauzimaju korisne površine zemljišta i potrebno je platiti troškove korištenja deponije, i drugo, zagađuje se životna sredina zbog velike količine otpada. Isto tako, deponovanje tekstilnog otpada stvara materijalne i energetske gubitke. Ukoliko se reciklira 100% tekstila, iz tekstilne i kon-

fekcijske industrije ništa se neće morati slati na deponiju. Međutim, proces reciklaže se suočava sa velikim brojem izazova (Williams, 2005). Za razliku od direktnog ponovnog korištenja, neki procesi obrade (mehanički, hemijski ili biološki), koji su uključeni u procese reciklaže otpadnih materijala i izrade novih proizvoda, su povezani sa potrošnjom određene količine energije, dodatnih sredstava i emisijom otpadnih materija u vazduh, vodu i zemljište. U stvarnosti, stopa reciklaže tekstilnog otpada je veoma visoka. Kao čest razlog za to navodi se nedovoljno razvijena svijest potrošača da učestvuju u procesu reciklaže i ekonomski uslovi. Iako zakonodavstvo može da promijeni ravnotežu u korist reciklaže, ovaj potez prisile može imati suprotan efekat na odnos prema životnoj sredini. Kada se vidi koliko je tekstilni otpad heterogen, za razvoj energetski efikasnih i jeftinijih postrojenja za reciklažu neophodna je saradnja tekstilne i konfekcijske industrije, zakonodavstva, adekvatnih resursa, rada i vremena.

9.7.2. Problem prekomjerne potrošnje tekstila ***The problem of over-consumption of textile***

Velika potrošnja tekstila je podstaknuta čestim promjenama modnih trendova. Osnovna pokretačka sila mode je promjena, česta zamjena sadašnje proizvodnje sa nečim što je novo i moderno. Modni proizvodi doprinose povećanju potrošnje tekstila na nivo koji je viši od potrebnog. Ali, bez promjena u svijetu mode, tekstilna industrija, industrija za proizvodnju odjeće i industrija namještaj će biti još više ugrožene u sredinama u kojima već postoji velika konkurencija na tržištu. Danas tekstilne kompanije imaju „sezonski” modni nastup pomoću kojih kontinuirano privlače potrošače i stimulišu prodaju i povećaje profita. To je mač sa dvije oštrice budući da stimulišu privredu, sa jedne strane, i dovode do nagomilavanja problema u otklanjanju viškova tekstila.

Sa povećanjem potrošnje, povećavaju se količina generisanog tekstilnog otpada i problemi sa ambalažom za pakovanje korištenje odjeće i tekstilnih proizvoda korištenih u domaćinstvima. Danas se odjeća razlikuje od one koja je bila prije nekoliko decenija, ne samo prema dizajnu, nego i u odnosu na sirovinski sastav. Pojavom sintetičkih vlakana u 20-tom vijeku, reciklaža tekstila je postala veoma složena, između ostalog i zbog sljedećih razloga: (1) povećana jačina vlakana, proces kidanja ili otvaranja čini težim i (2) primjena smjese vlakana otežava proces sortiranja. Međutim, zadatak industrije reciklaže je da se nosi sa onim što je stvorila modna industrija. Industrija za reciklažu tekstila je jedna od najranije formiranih industrija za reciklažu u svijetu i ona je sposobna da preradi 93% otpada i to bez nastanka novog opasnog otpada ili drugih štetnih nus-proizvoda. Iskorišteni tekstil i tekstilni proizvodi se širom svijeta recikliraju i ponovo koriste. Tekstilni materijali za reciklažu se mogu podijeliti u dvije grupe i to: pre-potrošački (period prije upotrebe) i post-potrošački (period nakon upotrebe) otpad. Pred-potrošački otpad se sastoji od nus-proizvoda koji su nastali u industriji za proizvodnju vlakana i tekstila, koji se ponovno

prerađuju i koriste za izradu prediva, odjeće, dušeka, namještaja, papira, tehničkog tekstila za potrebe automobilske industrije, industrije namještaja i drugih industrija.

Otpad iz procesa za izradu tekstilnih proizvoda sačinjavaju vlakna, filc, prediva ili ostaci iz procesa krojenja tekstilnih tkanina ili pletiva. Ovaj otpad, u preduzećima sa zaokruženim procesom proizvodnje, često se vraća u proizvodnju nakon različitih postupaka reciklaže. Za ovu namjenu, on treba da bude sortirani prema sirovinskom sastavu i boji. Tekstilni otpad se, nakon toga, reciklira postupcima rezanja i vlasanja, a zatim se u obliku vlakana vraća u proces pređenja, i kasnije koristi u procesima pletenja i tkanja. Ukoliko materijal nije sortirani prema sirovinskom sastavu, a posebno prema boji, on se može reciklirati u filc, koji će se upotrijebiti u građevinarstvu kao izolacioni materijal ili materijal za jačanje betona, zatim u automobilske industriji (kompozitni materijal, netkani tekstil za unutrašnje oblaganje), u industriji namještaja (dušeci, tapacirani namještaj), kao filc za jednokratno upijanje nečistoća rastvorenih u mastima (obično sintetičke prirode), kao izvor energije i slično. U zavisnosti od prirode tekstilnog otpada za recikliranje se primjenjuju: suvi i mokri postupak. Tako, rastresiti ostaci kao što su vlakna, prediva, pletiva i tkanine sa malom gustinom mogu se reciklirati suvim postupkom, dok tkanine sa velikom gustinom, posebno one od sintetičkih vlakana, mokrim postupkom (Министерство за економија, 2007).

Tekstilni otpad nastao nakon perioda korištenja (post-potrošački otpad) se definiše kao bilo koja vrsta odjeće ili tekstilnih proizvoda za domaćinstvo, koji vlasniku više nisu potrebni pa je odlučio da ih baci. Ovi proizvodi se bacaju zato što su stari, istrošeni, oštećeni ili više nisu moderni. Stara odjeća se ponekad daruje u dobrotvorne svrhe.

Proces sortiranja obuhvata odstranjivanje teških tekstilnih proizvoda, kao što su kaputi i čebad, a zatim sortiranje prema određenim kategorijama odjeće, na primjer, pantalone, bluze, haljine itd. Razvrstavanje se može obaviti i na bazi sirovinskog sastava tekstilnih materijala, boje, situacije i kvaliteta. Pocijepani i zaprljani proizvodi se odvajaju od onih koji su pogodni za nošenje. Određene marke i stilovi (na primjer, Levi's, Tommy Hilfiger i slično) se posebno odvajaju u tzv. kategoriju „dijamant“, koja može dobiti višu cijenu na određenom tržištu. Nivo znanja i ekspertize potrebnih tokom ovog procesa zavise od složenosti razvrstavanja (Wang, 2006). Industrija za reciklažu tekstila ulaže posebne napore u slučaju reciklaže i smanjenja dvije vrste otpada: pred-potrošački (materijali koji nisu korišteni) i post-potrošački otpad (materijali koji su korišteni). Godišnja potrošnja tekstila u zemljama Evrope i SAD je dostigla 20-25 kg/čovjeku. U Republici Makedoniji, zbog niskog životnog standarda, ova količina otpada je mnogo manja (od 500 tona otpada koji svakodnevno pristiže na deponiju Drizla tekstilni otpad i otpad od kože otpada samo 15 kg). Približavanjem EU i povećanjem životnog standarda u Republici Makedoniji, očekuje se

povećanje i potrošnja tekstila, što će nametnuti potrebu za traženjem novih rješenja za njegovo uklanjanje ili ponovnu primjenu (<http://www.moepp.gov.mk>, 2008).

9.7.3. Model piramide *The pyramid model*

Količina tekstilnog otpada za recikliražu razvrstanog po kategorijama najbolje je predstavljen modelom piramide (slika 9.7.1). U modelu piramide tekstilni otpad se dijeli na: tekstilni otpad koji se izvozi u zemlje u razvoju, tekstilni otpad koji se prevodi u nove proizvode (potpuna reciklaža ili redizajn), otpad koji se siječe na krpe pogodne za brisanje i poliranje, otpad koji se deponuju i spaljuje za dobijanje energije i otpad označen kao „dijamant”. Kod najvećeg broja tekstilnih materijala, količina materijala je obruto proporcionalna njegovoj vrijednosti. Na primjer, izvežena tzv. „second hand” odjeća po količini je najveća kategorija. Proces „otvorena reciklaža” se odnosi na mehaničko i hemijsko „otvaranje” tekstila i njegovu dekompoziciju do vlakana. Mehaničko otvaranje obuhvata sječenje, sitnjenje, razvlačenje i procesiranje tekstilnog materijala. Hemijsko otvaranje uključuje primjenu enzimskih, termo, glikozidnih i drugih hemijskih metoda. Nakon otvaranja odjeća, koja je korištena, ona se može preraditi u nove proizvode, koji se mogu ponuditi na tržištu (Wang, 2006).

U tabeli 9.7.1. je data procjena potrošnje tekstila (količina), odakle se vidi da *second hand* ima najveću količinu potrošnje. Ova odjeća se izvozi u zemlje



Slika 9.7.1. Model piramide za klasiranje tekstilnog otpada za reciklažu na osnovu zapremine

Figure 9.7.1. Pyramid model for classification of textile waste recycling on the basis of volume (Wang, 2006)

u razvoju ili nerazvijene zemlje. Zbog niskih prihoda, ona je u mnogim zemljama jedini izvor dostupne odjeće. Posljednjih godina, javila se potreba za razvrstavanjem odjeće, koja je korištena, na određene kategorije sa ciljem da se zadovolje zahtjevi pojedinih tržišta. Isto tako, čine se naponi od strane tekstilnih inženjera za izradu odjeće od korištenog tekstila. Dostupna tržišta za korištenu odjeću postaju sve atraktivnija.

Tabela 9.7.1. Procjena potrošnje i vrijednosti korištenih tekstilnih proizvoda
Table 9.7.1. Estimated consumption and value of used textile products (Wang, 2006)

Kategorija	Procjena ukupne potrošnje tekstila u odnosu na količinu *	Procjenjena vrijednost*
Tržište korištenog tekstila	~ 48%	0,50-0,75 \$ po kilogramu. Ova vrijednost se mijenja u zavisnosti od vrste proizvoda.
Prevođenje u nove proizvode	29 %	
Krpe za brisanje i poliranje	17 %	\$ 0,80-\$ 1,10 centi za kg
Odlaganje i spaljivanje	< 7%	Varira u zavisnosti od lokaliteta. Plaća se u odnosu na težinu.
Dijamanti	1-2 %	Visoka vrijednost za jedinični proizvod

*Vrijednost i količina variraju tokom vremena u zavisnosti od trenutnog tržišta

Za odjeću koja je prljava ili na drugi način neupotrebljiva primjenjuju se metode za njeno prevođenje u nove proizvode. Kako se iz tabele 9.7.1. vidi udio ove vrste tekstilnih materijala se procjenjuje na oko 29%. Primjenjuju se dva načina pretvaranja tekstilnog otpada u nove proizvode i to: *Shoddy* (za pletivo, trikotaža) i *Mungo* (za tkanine). Ovi pojmovi se koriste za preradu tekstilnih materijala (trikotaža i tkanina) do vlakana korištenjem operacija sječenja, sitnjenja, vlasanja i drugih mehaničkih procesa. Dobijena reciklirana vlakna se zatim ponovo prerađuju u novo predivo od kojeg se proizvode tkanine, trikotaža, netkani tekstil, postava i drugi proizvodi. Oni se često primjenjuju u industriji za izradu novih proizvoda: tapacir za namještaj, izolacioni materijali, materijali za apsorpciju zvuka u automobilima, tepisi za automobile, igračke i drugo. Na ovaj način se ostvaruju značajne ekonomske i ekološke uštede na velikoj količini vlakana, koja bi u suprotnom završila na smetlištu. Drugi način za izradu, odnosno, prevođenje u nove proizvode je redizajn korištene odjeće.

Odjeća koja je dotrajala i ne može se više koristiti, može se pretvoriti u industrijske krpe koje su pogodne za brisanje ili poliranje, a potrošnja ove kategorije tekstila se procjenjuje na 15% vol. Majice su osnovni izvor ove kategorije odjeće, jer se pamučna vlakna mogu iskoristiti za izradu krpa za poliranje i

brisanje. U industriji prerade nafte koriste se olefinske krpe za brisanje. Za plasiranje proizvoda izrađenih od nekih vrsta recikliranih vlakana i tekstilnih materijala ne postoji odgovarajuće tržište, pa se zbog toga moraju odlagati (oko 7% volumena tekstilnih materijala). Spaljivanje odloženog tekstila se često primjenjuje u Evropi i SAD. Iako je ispitivanje emisije tokom spaljivanja vlakana pokazalo da se ona nalazi na zadovoljavajućem nivou, provođenje ovog sistema u mnogim elektranama nije izvodljivo. Kategorija tekstilnog otpada „dijamant” obuhvata oko 1% od ukupne zapremine proizvoda koji se podvrgavaju reciklaži tekstila, ali ipak ova kategorija smeća donosi najveći profit centrima za razvrstavanje tekstila.

U maju 2001 godine, anonimni prodavac je na eBay platformi stavio na aukciju par starih Levi's farmerice. Smatra se da su to bile najstarije džins farmerice u izvanrednom stanju, koje su pronađene zakopane u kanalu rudarskog grada Nevada. Anonimni prodavac je otvorio ponudu 17. maja 2001. za 25000 \$. Jednu sedmicu kasnije, kompanija Levi Strauss & Co. ih je kupila za 43532 \$. Smatra se da je ovo najviša cijena koja je do sada plaćena za neke farmerice.

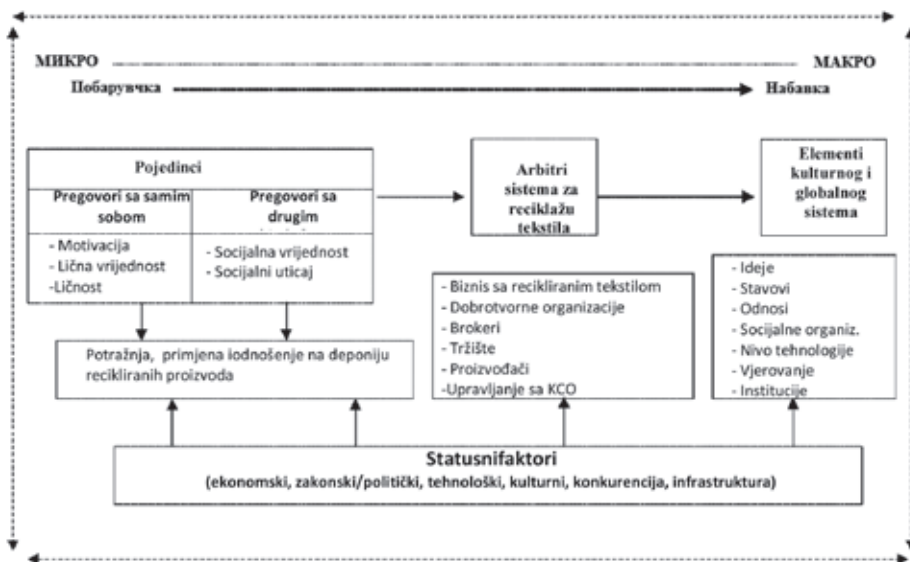
Kategorija „dijamant” u SAD obuhvata tekstilne brendirane proizvode kao što su *Harli Davison* i *Levi's*, neka luksuzna vlakna (na primjer kašmir i vlakna od kamile), modnu obuću, antičke predmete i slično. Među korisnike „dijamanta” spadaju i dobro poznati dizajneri Ralf Loren i Dona Karan. Mnogi „dijamanti” se prodaju na svjetskom tržištu. Američka odjeća je veoma cijenjena i u drugim dijelovima svijeta. Tako je, na primjer, Japan najveći uvoznik američkih „dijamanta”. Mnogi su zainteresovani za kupovinu autentične *Harli Dejvison* odjeće, *Ralf Loren* polo majica i odjeće brenda *Tomi Hilfinger* sa crvenim, bijelim i sivim potpisom na etiketi. Ipak, prilikom kupovine ovih proizvoda, potrebno je dobro poznavati modne trendove kako bi se mogli pronaći „dijamanti” u ogromnoj količini korištenog tekstila.

9.7.4. Konstituenti reciklaže tekstila **Textile recycling constituents**

Industriju za reciklažu tekstila sačinjavaju različite aktivnosti i brojni konstituenti koji funkcionišu u okviru jedinstvenog socio-kulturnog sistema i koji utiču na stavove i način ponašanja građana. Bez unutrašnje veze između konstituenata ovog sistema, sistem neće raditi sa punim kapacitetom, pa čak može i prestati postojati. Sistem za recikliranje tekstila je predstavljen na slici 9.7.2., gdje su predstavljene tri pozicije koje se kreću od mikro (korisnik) do makro (kulturološki sistem) (Hamilton,1997).


Na mikro nivou (pojedinaac, korisnik) fokus je dat na individualnu ideologiju koja određuje odnos građana prema reciklaži. Naučna istraživanja industrije za reciklažu tekstila i njena veza sa potrošnjom odjeće su ograničeni i u najbo-

Ijem slučaju preliminarni. Potrošači kao pojedinci imaju specifične determinante koje utiču na njihove stavove i odnos prema reciklaži tekstita. Rezultati velikog broja studija pokazali su da mnogi potrošači imaju pozitivan stav prema ekologiji, ali kada je u pitanju uklanjanje njihove odjeće, ekonomska korist često ima prioritet nad stavovima o životnoj sredini. Na makro nivou se nalaze „sudije“ sistema za recikliranje tekstita, odnosno tu su smještena različita profitna i neprofitna preduzeća koja provode proces reciklaže u tekstilnoj industriji. Ostali arbitri se nalaze na lokalnom, državnom i saveznom nivou. Oni su uključeni u određivanje politike i donošenje zakona koji podržavaju ili ne podržavaju reciklažu tekstita.



Slika 9.7.2. Model društvenog sistema reciklaže tekstita
Figure 9.7.2. The model of the social system of recycling textiles (Wang, 2006)

Kultura je integralni dio ljudskog postojanja, to je ljudska priroda, ali često dolazi do promjene postojećih stavova i uvjerenja. Ovdje se ubrajaju ideje, stavovi, odnosi, društvene organizacije, nivo tehnologije, sistemi vjerovanja i institucionalna (korporativna) odgovornost prema društvu, koji značajno doprinose stavovima i ponašanju prema reciklaži tekstita. U vrijeme velike potražnje za recikliranim proizvodima na tržištu, veliki problem predstavlja nedovoljno snabdjevanje sirovinama i tekstilnim proizvodima. Ovo se može pripisati kulturnoj etici koja utiče na ponašanje potrošača, programima za upravljanje čvrstim komulanim otpadom ili dobrotvornim organizacijama. Na primjer, potrošači se od stvrane politike ili socioekonomske politike ohrabruju da recikliraju staklo,



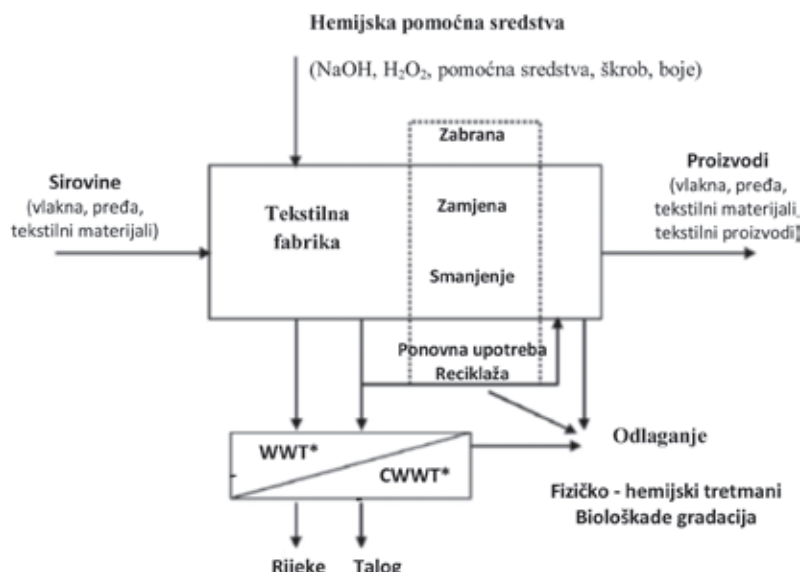
aluminijum i plastiku, ali je tekstil u programima recikliranja rijetko zastupljen. U mnogim državama, se provode politike i programi za smanjenje tekstilnog otpada u cilju smanjenja zagađenja. Intervju sa potrošačima su pokazali da mnogi korisnici odjeće ne znaju za mogućnosti, koje im stoje na raspolaganju, za uklanjanje odjeće i da mnogi veoma malo znaju da industrija za reciklažu tekstila postoji nezavisno od neprofitne dobrotvorne organizacije. Svjetska ekonomija, zakoni o međunarodnoj trgovini, tehnološka i inženjerska dostignuća, kulturni razvoj, konkurentski uslovi i infrastruktura (uključujući i opcije za dostupnost otpadu) su isto tako važni faktori za ovaj model.

9.7.5. Tekstilni procesi

Textile Processes

Procesi izrade tekstila su povezani sa potrošnjom velike količine vode visokog kvaliteta. Tokom različitih procesa oslobađa se velika količina zagađene vode. Prosječna potrošnja vode u tekstilnoj industriji iznosi 100-200 l po kilogramu proizvoda. U odnosu na godišnju proizvodnju od 40 miliona tona tekstilnih vlakana, procjenjuje se da količina nastale otpadne vode može dostići 4-8 biliona kubnih metara godišnje. Dugo vremena toksičnost nastalih otpadnih voda je određivana na osnovu bioloških faktora zagađenja, pojavi pjene i intenzivnog obojenja rijeka u blizini tekstilnih postrojenja. Danas je identifikacija i klasifikacija otpadnih voda u saglasnosti sa postojećim higijensko-sanitarnim propisima. Opšti propisi definišu najvažnije supstance koje se trebaju kontrolisati od strane potrošača i predlažu set aktivnosti koji treba da se primijene u cilju minimiziranja količine nastalih opasnih materija. Neophodno je integrisati predloženi set aktivnosti u sam proizvodni proces (Schönberger i Kaps, 1994). U tekstilnim fabrikama postoji nekoliko faza mehaničke obrade (tkanje, pletenje i izrada odjeće) i nekoliko procesa mokre obrade (priprema, bojenje, štampanje i završna dorada), između kojih postoji jaka veza.

Na slici 9.7.3. su prikazani opšta šema tekstilne fabrike i strateške pozicije koje doprinose negativnom uticaju na životnu sredinu. Aktivnosti, koje se odnose na tretman opasnih materija, se kreću u širokom dijapazonu: od zakonom zabranjenog ispuštanja do reciklaže opasnih hemikalija. Zavisno od vrste proizvoda i primjenjenog postupka, ovi koraci mogu pokazati ekstremnu varijabilnost.



WWT* – stanice za prečišćavanje vode

CWWT* – komunalne stanice za prečišćavanje (na primjer, kombinacija taloženja, aerobnog tretmana, anaerobnog tretmana, nitrifikacije i uklanjanja fosfora)

Slika 9.7.3. Šematski prikaz tekstilne fabrike
Figure 9.7.3. Schematic representation of the textile factory
(Schönberger and Kaps, 1994)

9.7.6. *Otpadne vode iz tekstilne industrije* *Wastewater in textile industry*

U procesima obrade tekstila se troše velike količine vode. Ovi procesi se ubrajaju među najveće izvore zagađenja. Najveći uticaj na zagađenje imaju mo-kri postupci i završna obrada tekstilnih materijala. Oni se razlikuju od slučaja do slučaja. Tako postoji razlika između količine zagađenih voda iz procesa pre-rade pamuka i procesa prerade vune. Zagađenje vode u tekstilnoj industriji prvenstveno potiče od nečistoća koje se izdvajaju tokom završne obrade tek-stila i hemijskih sredstava koja se koriste u tehnološkim procesima. Karakteri-zacija otpadnih voda se vrši na osnovu hemijske analize, a na osnovu provede-ne analize se donosi zaključak da li je ta voda pogodna za tehničku upotrebu.

Najveće količine zagađene vode nastaje u fazama prerade tekstila: pranje, bijeljenje, škrobanje (sizing) i ispiranje škroba (desizing), optičko bijeljenje, mer-cerizacija, bojenje, štampanje i ispiranje. Hemijska i biološka potrošnja kiseoni-ka (HPK i PBK₅) izraženi u mg O₂/l, se povećavaju sa povećanjem stepena zaga-đenja otpadnih voda. Različite vrste škrobova predstavljaju veliki dio zagađivača otpadnih voda u tekstilnoj industriji. Ako se, kao pokazatelj za mjerenje zaga-

đenja koristi biološka potrošnja kiseonika (PBK_5), škrob se može zamijeniti sa drugim proizvodima, kao što su karboksimetil celuloza ili polivinilhorid. Škrob je prirodna materija koja se može lako razgraditi pod uticajem bakterija. Međutim postoje i vrste škroba koje su otporne na djelovanje bakterija u kratkom vremenskom periodu. Sve dok se ne razvije mikroflora, oni ostaju nerazloženi i predstavljaju stabilnu formu zagađivača u gornjim slojevima vode. Smanjenje potrošnje kiseonika zbog razgradnje škroba može se postići upotrebom oksidacionih sredstava (kao što su persulfati) i enzima, koji mogu da ubrzaju razgradnju škroba. Dokazano je da upotreba persulfata kao agensa za smanjenje PBK_5 , može da smanji potrošnju kiseonika sa 190 kg na 50 kg za 3 tone tkanih. Teški metali As, Pb, Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Hg i drugi, koji se koriste za obradu i doradu tekstilnih materijala, mogu snažno da optereće otpadne vode (Bokić, 1994). Oni predstavljaju ozbiljan problem po životnu sredinu, a kada se nađu u tekstilnim materijalima mogu predstavljati potencijalnu opasnost po zdravlje ljudi. Teški metali se u tekstilnoj industriji koriste kao oksidansi, boje i sredstva za poboljšanje svojstava stabilnosti. Toksični uticaji teških metala na zdravlje ljudi su dobro poznati, tako da je neophodno da se kontroliše njihovo prisustvo tokom prerade tekstilnih materijala (Zeiner et al., 2007). Kao izvor zagađenja, u vodu oni mogu dospjeti tokom bojenja tekstilnih materijala. Njihovo prisustvo u vodi se može odrediti upotrebom različitih metoda: hromatografske, spektrofotometrijske i elektrohemijske. Najuočljivije vizuelno zagađenje otpadnih voda predstavljaju tekstilne boje, od kojih je oko 10% opasno po zdravlje i spadaju u toksične proizvode. Isto tako, pomoćna sredstva koja se koriste tokom dorade tekstilnih materijala (surfakanti, soli, kerieri –nosioci) su opasni zagađivači. Nemetali se nagomilavaju u toku predtretmana i dorade tekstilnih materijala. Oni se u kade dodaju direktno. Njihovo učešće u zagađenju otpadnih voda je zanemarljivo u poređenju sa surfakantima. Proizvodi nastali njihovom degradacijom ne predstavljaju opasne zagađivače.

Parametri na osnovu kojih se vrši klasifikacija otpadnih voda u tekstilnoj industriji su: pH vrijednost, ukupna suva materija, suvi ostatak i gubici tokom žarenja, sadržaj azotnih jedinjenja, sadržaj soli, sadržaj rastvorenih gasova, sadržaj toksičnih materija, rastvorene čvrste materije, dinamika taloženja, količina rastvorenog kiseonika, HPK, BPK_5 , sadržaj sulfida, sadržaj ulja i masti i biološke osobine (makro i mikroorganizmi). Hemijska potrošnja kiseonika (HPK) – predstavlja količinu kiseonika koji je potreban za razgradnju organske materije u otpadnim vodama ($mg\ O_2/l$). Analitičko određivanje se vrši sa kalijum bihromatom, K_2CrO_7 , u jako kiseloj sredini. Neka hemijska jedinjenja su otporna i na tako jako oksidaciono sredstvo kao što su kalijum bihromat i zbog toga se u ovom slučaju za određivanje hemijske potrošnje kiseonika treba koristiti drugi neki parametar. Jedan od tih parametara je poznat kao ukupni organski ugljenik (TOC), koji daje tačnu sliku stepena razgradnje prisutnih organskih jedinjenja. Biohemijska potrošnja kiseonika (BPK) – predstavlja količinu kiseonika koji mi-

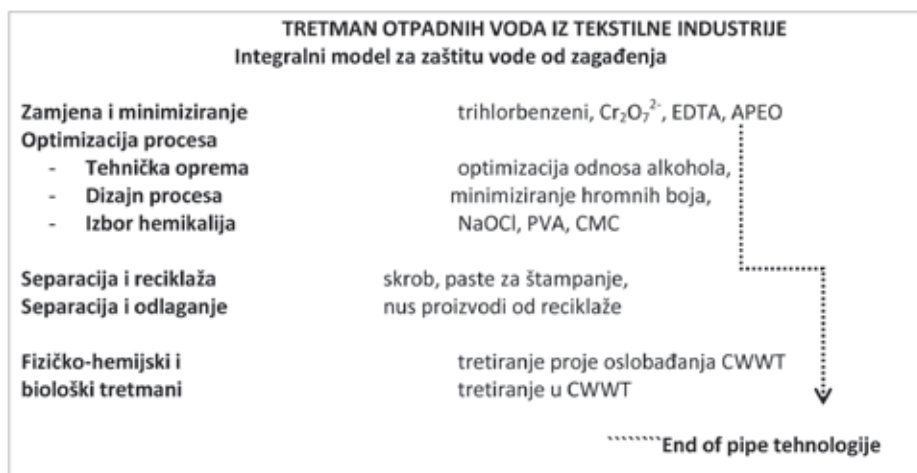
kroorganizmi u određenom vremenskom periodu koriste za razgradnju organske materije koja se nalazi u vodi. Kao jedinica se koristi petodnevná potrošnja kiseonika (BPK_5), koja predstavlja količinu kiseonika koja se troši u procesima razgradnje organske materije od strane mikroorganizama u toku 5 dana na temperaturi od 20°C.

9.7.7. *Minimiziranje otpadnih voda u fabrikama tekstilne industrije* *Minimizing of the wastewater from textile factories*

U posljednje vrijeme se povećavaju napori za organizovanje i prestrukturiranje procesa na način koji će osigurati smanjenje štetnog uticaja na životnu sredinu. U isto vrijeme, ovi napori su usmjereni prema razvoju odgovarajuće tehnologije za tretman otpadnih voda i uspostavljanje odgovarajućeg odnosa između propisa i industrije. Da bi se smanjila količina generisanih otpadnih voda, neophodna je primjena sistematskog pristupa na izvor otpadnih voda. Drugačije rečeno, ovaj pristup sprečava stvaranje otpadnih voda umjesto korištenja metoda poznatog kao end-of-pipe tehnologije.

Ova tehnika se treba primijeniti kod svih ulaza i izlaza u jednom proizvodnom procesu. Smanjenje količine sastojaka u otpadnim vodama je važno, doprinosi smanjenju operativnih troškova, smanjenju rizika od odgovornosti i potrebe obrade primjenom end-of-pipe tehnologije. Isto tako, ovo omogućava povećanje efikasnosti proizvodnih procesa, zaštite životne sredine i zdravlja stanovništva, unapređenje javne svijesti i podizanje morala zaposlenih.

Na slici 9.7.4. je predstavljen akcioni plan za minimiziranje problema veza-nih za ispuštanje otpadnih voda u fabrikama tekstilne industrije (Anon, 1992;



Slika 9.7.4. Akcioni plan za unapređenje postojećeg stanja
Figure 9.7.4. Action plan for improving the current situation
(Anon, 1992; Schönberger and Kaps, 1994)

Schönberger i Kaps, 1994). Kao prvi korak primjenjuje se smanjenje ili zamjena opasnih supstanci u otpadnim vodama sa manje opasnim hemikalijama ili se preporučuje izmjena procesa, na primjer:

- primjena procesa bojenja kod visokih temperatura (NT – bojenje) za poliesterska vlakna, umjesto procesa koji koriste keriere (nosače),
- zamjena organskohlorinih nosača,
- zamjena konzervanasa koji sadrže organska jedinjenja sa As, Hg ili Sn,
- zamjena „hlornih” sredstava za bijeljenje prirodnih vlakana sa peroksidnim sredstvima za bijeljenje,
- zamjena sredstava sa niskom biorazgradivosti, na primjer, karboksimetilceluloza (CMC),
- zamjena „teških” oblika kompleksih agenasa (etilen-diamin-tetrasirćetna kiselina – EDTA, fosfata i sl.

Primjenom navedenih koraka u procesu obrade značajno će se smanjiti hemijsko opterećenje otpadnih voda. Zamjena supstanci koje imaju visoku toksičnost ili jako nisku biorazgradivost, posebno može olakšati efikasan tretman otpadnih voda. Drugi korak, koji se preporučuje za poboljšanje postojeće situacije jeste optimizacija procesa obrade sa ciljem da se smanji količina ispuštenih opasnih supstanci (Glober i Lorrain, 1993). U mnogim slučajevima ovakva strategija je dobra i jeftina u odnosu na aktivnosti završne obrade ispuštenih otpadnih voda. Tipični primjeri moguće optimizacije su: preispitivanje boja i mašina koje se koriste tokom bojenja (stepen iskorištenja, fiksiranje i sl), optimizacija bojenja i smanjenje regenasa tokom sulfatnog postupka, optimizacija potrošnje vode i sl. Tokom faze separacije i reciklaže provodi se optimizacija količine sredstava koja se koriste za štirkanje i ispiranje štirke, marseriziranje, bojenje, procese završne obrade ili procese štampanja u cilju recikliranja što već dijela i njihove ponovne upotrebe. U slučaju da nije moguća primjena regeneracije primjenjenih sredstava, preporučuje se korištenje separacije na različite vrste otpadnih materijala, budući da je obrada koncentrata jeftinija u odnosu na obradu ukupne količine otpada. Cilj ovog vida obrade jeste minimiziranje troškova za odstranjivanje (odstranjivanje taloga, pasti za štampanje, hemikalija) ili dostizanje definisane granice različitih parametara tokom analize otpadnih voda: pH vrijednost, sadržaj teških metala i sl. Dugo vremena obrada otpadnih voda iz tekstilne industrije je uglavnom bila usmjerena na sljedeća dva aspekta: regeneracija koncentrisanih otpadnih voda u smislu uštede hemikalija ili smanjenje troškova za hemijsku obradu otpadnih voda visoke toksičnosti. U toku posljednje decenije situacija se značajno promijenila: definisane su dozvoljene količine za veliki broj jedinjenja i određeni parametri pomoću kojih se mogu izbjeći problemi:

- biotoksičnost (na primjer, narušavanje procesa biodegradacije),
- sadržaj teških metala,
- problemi sa korozijom (na primjer, sulfat može da uzrokuje koroziju betonskih cijevi),

- ukupna hemijska potrošnja kiseonika (HPK) i biološka potrošnja kiseonika (BPK₅) u otpadnim vodama.

U tabeli 9.7.2 su predstavljeni najvažniji parametri na osnovu kojih se definiše kvalitet otpadnih voda ispuštenih iz fabrika tekstilne industrije (Anon, 1992).

Tabela 9.7.2. Definisana ograničenja parametara u otpadnim vodama iz fabrika tekstilne industrije

Table 9.7.2. Restrictions on the parameters defined in the wastewater from the textile factory industry (Anon, 1992)

Parametri	Ispuštanje u rijeke	Ispuštanje u CWWT
Opšti parametri		
Temperatura (°C)	30,0	40,0
Toksičnost	< 2	Nema prepreka biodegradaciji
Ostatak kod filtracije (mg / L)	30	500
Sediment (mL/L)	< 0,3	/
pH vrijednost	6,5-8,5	6,5-9,5
Neorganski parametri (mg/L)		
Aluminijum	3,0	Ograničeno sa ostatkom na filteru
Olovo	0,5	0,5
Kadmijum	0,1	0,1
Hrom, ukupni	0,5	1,0
Hrom- VI	0,1	0,1
Gvožđe	2,0	Ograničeno sa ostatkom na filteru
Kobalt	0,5	0,5
Bakar	0,5	0,5
Cink	2,0	2,0
Kalaj	1	1,0
Slobodni hlor (kao Cl ₂)	0,2	0,5
Hlor, ukupno (kao Cl ₂)	0,4	1,0
Amonijum (kao N)	5,0	/
Fosfor ukupno (kao P)	1,0	Nema problema sa eliminacijom P
Sulfat (kao SO ₄)	/	200,0
Organski parametri (mg / L)		
TOC (ukupni organski ugljenik, kao C)	50,0	>70 % biodegradacija
HPK (hemijska potrošnja kiseonika)	150,0	>70 % biodegradacija
BPK ₅ (biološka potrošnja kiseonika)	20,0	
AOH (organohlorna jedinjenja, kao Cl)	0,5	0,5
Ukupni ugljovodonici	5,0	15
VOX (isparljivi organski halogeni)	0,1	0,2
Ukupni anioni i kationi	1,0	Nema problema sa kanalizacijom i CWWT

U tabeli su prikazani parametri za otpadne vode koje se direktno ispuštaju u površinske vode (rijeke) i ispuštene u higijensko-sanitarne prečišćivačke stanice (CWWT). Tabela 9.7.2 može poslužiti kao koristan vodič za definisanje „opasnih” otpadnih materija iz tekstilnih fabrika. Propisi vrše pritisak na menadžment fabrika tekstilne industrije da primijene adekvatan strateški koncept koji će omogućiti smanjenje dnevne količine otpadnih voda i koncentraciju opasnih supstanci u njima. Zbog raznovrsnosti tekstilnih procesa i proizvoda, teško je razviti realan koncept za efikasan tretman otpadnih voda bez detaljne analize konkretne situacije u fabrici tekstilne industrije.

9.7.8. *End-of-pipe tehnologije* ***End-of-pipe techniques***

End-of-pipe tehnologije koje se koriste za obradu otpadnih voda mogu biti ili vrlo jednostavne procedure ili veoma sofisticirani koncepti, odnosno skup metoda koji su prilagođeni specifičnoj situaciji u tekstilnoj fabrici i primjenjuju se sukcesivno. Odvajanje koncentrisanog otpada i obrada male količine koncentrata je mnogo efikasniji postupak u odnosu na obradu miješane otpadne vode.

Brojne tehnike i vrste opreme su razvijene i testirane u laboratorijskim uslovima i primijenjeni u praksi. Uvođenje adekvatne tehnike se ponekad kombinuje sa opštim postupcima obrade otpadnih voda. Ove tehnike se odabiru u zavisnosti od konkretne situacije u tekstilnoj fabrici (Park i Shore, 1984). Kao prvi korak, preporučuje se odvajanje (separisanje) različitih vrsta otpadnih voda u sljedeće grupe:

- koncentrisane tečnosti (paste za štampanje, kade za bojenje i sl),
- srednje zagađene otpadne vode (na primjer, voda za pranje, kade za ispiranje i sl) i
- nisko zagađene vode (na primjer, voda za hlađenje).

9.7.9. *Pregled raspoloživih metoda za obradu otpadnih voda* ***Overview of Techniques for Wastewater Treatment***

Postoje različite fizičke, hemijske, fizičko-hemijske i biološke metode (postupci) za obradu otpadnih voda u tekstilnoj industriji (tabela 9.7.3.), koje se mogu podijeliti na nekoliko grupa (Schönberger i Kaps, 1994). Kriterijum za izbor metode jeste efikasnost u odnosu na strogo definisane ekološke kriterijume. Obično se koristi kombinacija više metoda. Prilikom izbora postupka za obradu otpadnih voda potrebno je voditi računa o kvalitetu vode i ekonomskoj opravdanosti, koji su najčešće kritični faktori u industrijskoj primjeni. Osim toga, tokom izbora metode na umu treba imati dodatno opterećenje vode sa proizvodima nastalim raspadanjem hemikalija i sredstava koja trebaju biti uklonjena, a bila su korištena tokom prečišćavanja. U tabeli 9.7.3. dat je prikaz prednosti i nedostataka nekih od metoda za prečišćavanje otpadnih voda iz procesa bojenja.

Tehnologija koja će se koristiti za obradu zavisi od vrste otpadnih voda, pa u zavisnosti od toga postoje i primjenjuju se različite vrste postupaka. Kombinacijom različitih postupaka i opreme može se uspostaviti više različitih konceptata. Prije primjene bilo koje *End-of-pipe* tehnologije za obradu, potrebno je provesti odvajanje kontaminiranih tokova vode od relativno čistih tokova vode. Na ovaj način sistem obrade postaje jeftiniji, jer se obrađuju manja količina otpadne vode, što opet utiče na smanjenje operativnih troškova. Isto tako, ovo omogućava da se koriste specifične metode obrade, nasuprot naporu da se pronađe jedinstvena metoda za obradu miješanih otpadnih voda različitih karakteristika. Odvojeni čisti tokovi vode se, poslije određenog tretmana ili bez naknadne obrade, mogu koristiti na drugim mjestima u fabrici (Barclay i Buckley, 2000). Postoje dva mjesta za obradu otpadnih voda: (1) u tekstilnoj fabrici ili (2) u fabrici za obradu otpadnih materija. Prednost obrade vode u samoj tekstilnoj fabrici je u tome što omogućava djelimičnu ili potpunu ponovnu upotrebu vode. Najčešće se primjenjuju sljedeće tehnologije: taLoženje i/ili filtracija, membranski procesi (mikrofiltracija, nanofiltracija), adsorpcija (primjena aktivnog uglja, silicijuma, gline, prirodnih ili sintetičkih bioadsorbenasa), oksidacija (fotokataliza, napredni procesi oksidacije, ozonizacija) i biološki tretmani (aerobni i anaerobni).

S obzirom na činjenicu da su otpadne vode tekstilne industrije kompleksne i promjenljivog sastava, postoji mala vjerovatnoća da će jedna tehnologija biti pogodna za obradu i recikliranje otpadnih voda iz svih faza u procesu proizvodnje u tekstilnoj industriji (Turner, 1978). U tabeli 9.7.4 data je lista specifičnih metoda za obradu otpadnih voda iz različitih procesa u tekstilnoj industriji.

Tabela 9.7.3. Metode za obradu otpadnih voda

Table 9.7.3. Methods for waste water treatment source (Schönberger and Kaps, 1994)

Separisanje, koncentrisanje	Dekompozicija, degradacija	Procesi izmjene
Membranski procesi: mikrofiltracija, ultrafiltracija (UF), nanofiltracija (HF), reverzna osmoza	Oksidacija: aerobna, vlažna oksidacija, stvaranje peroksida (uključujući Fenton-ove reagense), pzonizacija, elektrohemijaska oksidacija	Izmjena jona
Mehanički procesi: Sedimentacija, filtracija	Sagorijevanje	
Uparavanje	Redukcija: hemijska, elektrohemijaska	
Koagulacija/flokulacija		
Flotacija		
Adsorpcija		
Ekstrakcioni procesi		

Otpadne vode iz procesa bojenja sadrže mnogo komponenti u različitim koncentracijama, na primjer, sredstva za bojenje, baze, kiseline, soli i različiti pomoćni materijali. Prvo se provodi postupak separacije otpadnih voda prema stepenu zagađenosti sa hemikalijama. Tretman otpadnih voda sa niskim stepenom zagađenja i njihova ponovna upotreba može se postići jednom od sljedećih kombinacija:

- podešavanje pH i temperature,
- sedimentacija, taloženje,
- flokulacija ($\text{Fe}^{2+/3+}$, Al^{3+} , polielektroliti),
- filtracija,
- adsorpcija (na primjer, aktivni ugalj),
- obrada ozonom.

U mnogim slučajevima uklanjanje boje je glavni cilj koji se želi postići.

Procesi oksidacije uključuju: arerobnu oksidaciju, vlažnu oksidaciju, nastanak peroksida (uključujući i *Fenton*-ove reagense), ozoniranje, elektrohemijsku oksidaciju (Hickman, 1993). Hemijska oksidacija otpadnih voda se koristi za oksidaciju kontaminenata do krajnjih proizvoda ili poluproizvoda, koji kasnije mogu biti degradirani biološkim putem ili uklonjeni adsorpcijom. Redoks procesi su često prisutni u vodenim sistemima, jer mnoge reakcije između organskih i neorganskih jedinjenja obuhvataju procese oksidacije i redukcije. Obezbojavanje vode tokom procesa oksidacije nastaje kao posljedica kidanja veza u molekuli bojene materije. Otpadne vode koje sadrže sumpor i disperzne boje teško se obezbojavaju, dok otpadne boje koje sadrže reaktivne komponente, baze i kiseline se lako obezbojavaju. Glavni nedostatak oksidacionih metoda je u tome što se sa sigurnošću ne zna koji degradacioni proizvodi nastaju u procesu oksidacije i što se u nekim slučajevima, iako dođe do obezbojavanja vode, krajnji proizvodi mogu biti toksičniji u odnosu na primarne supstance. Procesi aerobne biorazgradnje često imaju negativne rezultate, pošto je veliki broj azo boja otporan na djelovanje aerobnih mikroorganizama.

Procesi redukcije uključuju hemijsku i elektrohemijsku redukciju. Razgradnja azo grupe putem redukcije može se postići direktnom anaerobnom obradom boje u stanici za prečišćavanje, ali ovaj postupak ima ograničenu mogućnost za tretman bojenih materija koje sadrže teške metale zbog zagađenja taloga sa teškim metalima. U mnogim slučajevima uklanjanje boja putem redukcije se vrši dodavanjem redukujućih sredstava ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ i Fe^{2+} soli) u kadu za bojenje. Prilikom odabira najpogodnije aplikacije u obzir treba uzeti informacije o mogućnostima nastajanje aromatskih amina tokom redukcije.

Koagulacija/flokulacija. Otpadne vode iz tekstilne industrije mogu da sadrže neorganske i organske suspenzije koje se sporo talože zbog svoje stabilnosti. U toku procesa koagulacije u otpadne vode se mogu dodavati različite hemikalije.

Tabela 9.7.4. Specifični metoda za obradu otpadnih voda iz tekstilne industrije
Table 9.7.4. The specific method for the treatment of wastewater from the textile industry

Proces	Otpadne vode	Koagula- cija/flo- kulacija	Ad- sorp- cija	Mem- branski proces*	Oksi- dacija	Are- obna obrada	Ana- erobna obrada	Ostali po- stupci
Škrobanje (Sizing)								
Škrobne materije	HPK, BPK ₅ , SS					X	X	
Sintetičke materije	HPK, BPK ₅ , SS			X			X	
Ispiranje škroba (Desizing)								
Pamuk/ mješavine	HPK, BPK ₅ , SS,TOC			X		X	X	
Pranje								
Pamuk/ mješavine	HPK, TOC, boja					X	X	Ispa- rav.
Sintetički	BPK ₅ , TDS					X	X	
Vuna	pH, BPK ₅ , TOC					X	X	
Bijeljenje								
Pamuk/ mješavine	SS, peroksid			X				
Sintetički	SS, peroksid			X				
Vuna	SS			X				
Mercerizacija								
Pamuk/ mješavine	Alkalni, TOC			X				Ispa- rav.
Bojenje								
Reaktivni	Boja, BPK ₅ , TOC, m			X ²	X		X ³	
Raduktivni		X	X	X	X	X	X ³	
Disperzni		X		X	X	X	X	
Direktni		X	X	X	X		X	
Kiseli				X	X	X	X	
Bazni			X	X	X	X	X	
Sulfatni		X	X	X	X	X	X	
Štampanje								
Svi tekstilni materijali	Boja, BPK ₅ , SS	X				X	X	
Dorada								
Pamuk/ mješavine	TOC, BPK ₅	X						
Sintetički	TOC, BPK ₅	X						

(Izvor:<http://www.indiantextilejournal.com/articles/FAdetails.asp?id=1431%20>)

SS – ukupni čvrsti otpad odstranjen u toku primarnog taloženja

*Co moguća reciklaža

² ako se koristi NaCl kao elektrolit, boja može biti odstranjena putem nanofiltracije, omogućavajući reciklažu vode i soli za ponovnu upotrebu u procesu bojenja

³ Boje bazirane na azo hloroformi će se obezbojiti anaerobno

Tokom ovog procesa dolazi do destabilizacije koloidnih čestica, što dovodi do slabljena sila koje održavaju čestice u suspenziji i formiranja velikih flokula koje se brzo talože.


Ovo je poznata metoda koja se koristi za prečišćavanje vode. Prilikom obrade obojenih otpadnih voda koriste se neorganske (glina, kreč, magnezijum i soli železa) i organske (polimeri) hemikalije za taloženje, bilo pojedinačno bilo u međusobno različitim kombinacijama. Na primjer: dodavanjem soli željeza/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ je prilično jednostavan i jeftin način formiranja taloga, ali se u obzir moraju uzeti dodatni troškovi za separaciju i uklanjanje taloga. Odvajanje taloga se može postići taloženjem i filtracijom. Ako se voda reciklira, dodatni zagađivači se trebaju ukloniti (na primjer, tokom adsorpcione metode odvajanja taloga potrebno je ukloniti sve dodate jone metala i pomaćna sredstva za flokulaciju).

Membranski procesi. U zavisnosti od aplikacije u kojoj se žele primijeniti, membranske tehnike se mogu podijeliti na:

- mikro, ultrafiltraciju (na primjer, polimeri, pritisak $P=1-10$ bara)
- nanofiltracija (na primjer, organski molekuli, $P=10-40$ bar)
- reverzna osmoza (na primjer, $P=1-80$ bar).

Prečišćavanje otpadnih voda se vrši propuštanjem vode kroz polupropusne membrane. Tom prilikom voda i neke rastvorene materije prolaze kroz membranu, a na membrani zaostaju materije koje se trebaju ukloniti iz vode. U principu, nanofiltracija i reverzna osmoza su najefikasnije metode za uklanjanje bojenih supstanci i prečišćavanje vode (Majewska-Nowak, Winnicki i Wisniewski, 1989).

Osnovni nedostatak ovih procesa su veliki troškovi. Najčešće korišten metod jeste reverzna osmoza, koja se zasniva na principu osmoze. Proces se odvija u bazenu koji je podijeljen pomoću polupropusne membrane. Voda iz posude sa rastvorom niže koncentracije prelazi u posudu sa višom koncentracijom, sve dok se koncentracije sa obadje strane membrane ne izjednače. Razlika u pritisku sa dvije strane nakon izjednačenja koncentracija se naziva osmotski pritisak. Ako je pritisak u posudi sa višom koncentracijom veći od osmotskog, voda će se pomjerati u obrnutom smjeru kroz polupropusnu membranu. Tom prilikom će se povećati koncentracija otpadnih materija u posudi sa većom koncentracijom, a u drugoj posudi će ostati čista voda. Zbog obrnutog toka vode, proces se naziva reverzna osmoza. Otpadne vode iz tekstilne industrije



se podvrgavaju umjerenom pritisku (1,5-4 MPa) kako bi mogle proći kroz polupropustljivu membranu. Tom prilikom nastaju očišćena frakcija i koncentrat kontaminenata. Na ovaj način iz vode se može očistiti 99% soli i najveći dio organskih jedinjenja. Prije odlaganje, koncentrat se mora podvrći detaljnoj obradi iako je nivo nečistoće do 6 puta manji nego u primarnim otpadnim vodama. Kod nanofiltracije se koriste membrane koje djeluju kao filter molekula. One zadržavaju makromolekule koje su veće od pora na membrani. Koncentrat sadrži skoro sve organske nečistoće i veliki dio polivalentnih neorganskih soli i treba se dodatno obraditi prije odlaganja. Očišćena frakcija sadrži monovalentne jone (na primjer, jone natrijuma i hlora). Ovaj postupak je efikasan prilikom obrade voda iz kade za bojenje sa reaktivnom bojom (na primjer, kada se kao elektrolit koristi natrijum hlorid). S obzirom da prečišćena frakcija sadrži soli i skoro je bezbojna, ona je pogodna za ponovnu upotrebu u procesu bojenja sa reaktivnim bojama, što omogućava uštedu dvije osnove komponente: vode i soli. Ultrafiltracija i mikrofiltracija, kao samostalni postupci za obradu, pogodni su samo za obradu vode u cilju smanjenja hemijske potrošnje kiselika i suspenzovanih materija u rastvoru. Ovi postupci su efikasni u kombinaciji sa drugim postupcima kao što je koagulacija/flokulacija, a isto tako korisni su za djelimično uklanjanje boja i organskih materija prije ispuštanja vode u kanalizaciju.

Adsorpcioni procesi i jonski **ekstrakcioni procesi** se takođe mogu koristiti za uklanjanje bojenih materija iz otpadnih voda. Adsorpcija je proces tokom kojeg se dešava uklanjanje supstanci iz otpadnih voda i njihovo vezivanje na površini čvrstog tijela. Ova osobina se koristi tokom prečišćavanja otpadnih voda, kada se molekule ili joni nerazgradivih organskih jedinjenja vezuju na površinu čvrstog tijela i tako izdvajaju iz vode. Čvrsta materija koja vrši adsorpciju se naziva adsorbent, a materija koja se adsorbuje naziva se adsorbovana materija. Pomoću adsorpcije se odstranjuju nerazgradiva jedinjenja, mirisi i boje. Efikasnost adsorpcije je veoma visoka i zbog toga se ona koristi za završno čišćenje otpadnih voda, a posebno kod uklanjanja fenola, deterdženata, nitrata, hlora, boja i mirisa. Osnovni problem, koji se treba riješiti tokom procesa adsorpcije, jeste rješavanje pitanja „šta na kraju uraditi sa adsorbentom (regeneracija, odlaganje)?” Slična situacije i sa jonskim ekstrakcionim procesima, u kojem se kasnije formirana koncentrovana organska faza treba obraditi. Jedan od najčešće korištenih adsorbenata je aktivni ugalj. On je efikasan za uklanjanje organskih komponenti iz otpadnih voda (ali ne i neorganskih jedinjenja). Mora se voditi računa o načinu uklanjanja organskih materija, jer one vremenom mogu stvoriti probleme vezane za zaštitu životne sredine. Drugi adsorbensi, koji se koriste, su neorganska jedinjenja, kao što su silicijum dioksid, različite gline i dr. Bioadsorbensi su prirodni polimeri koji su biorazgradivi. Razvijeni su i sintetički celulozni bioadsorbensi za koje preliminarna istraživanja pokazuju da će se moći koristiti za uklanjanje reaktivnih boja.

Biološke metode. Najveći dio kanalizacione mreže radi na principu koji se zasniva na aerobnom tretmanu. Dolazne otpadne vode su izložene djelovanju bakterija, koje tekstilni otpad prevode u ugljen dioksid i talog. Talog se kasnije šalje u anaerobne digestore na dodatni tretman. Istraživanja provedena od strane velikog broja istraživača su pokazala da aerobne metode nisu dovoljne za obradu obojenih otpadnih voda iz tekstilne industrije. Odstranjivanje boje iz taloga se provodi adsorpcijom, umjesto da se vrši razgradnja molekule boje.

Anaerobna digestija je proces biorazgradnje kompleksih organskih molekula, bez prisustva kiseonika, na ugljendioksid, metan i vodu. To je efikasan proces za obradu otpadnih voda sa visokom hemijskom potrošnjom kiseonika (na primjer, štirkanje, ispiranje štirke, pranje i dr). Nastali metan se može koristiti kao izvor energije za grijanje. Redukcioni uslovi u anaerobnim digestorima uzrokuju dekolORIZACIJU azo boja putem razgradnje azotne veze i kasnije, razgradnje hromoforne grupe.

Procesi isparavanja tokom prečišćavanja i reciklaže otpadnih voda se koriste u različitim konceptima. Glavni problemi, koji se trebaju imati na umu, jesu: potrošnja energije, stvaranje toplote, raslojavanje i čišćenje, korozija, tretman koncentrisanog ostatka (na primjer, spaljivanje). U mnogim zemljama uklanjanje koncentrisanog otpada je prilično komplikovano, jer se sa ovim materijalom mora postupati kao sa opasnim otpadom. Isparavanje se može koristiti za prečišćavanje otpadnih voda koje sadrže teške metale, ali se i ovdje javlja problem tretmana nastalog taloga ili uklanjanje nastalih koncentrisanih sastojaka. U mnogim slučajevima se koristi kombinovana tehnika za dobijanje optimalnog procesa:

- nanofiltracija-oksidacioni procesi,
- nanofiltracija-isparavanje-oksidacija i
- isparavanje-oksidacija.

Polimeri koji su prisutni u otpadnim vodama iz procesa uklanjanja štirke, mogu da budu uklonjeni tokom reciklaže vode i to korištenjem ultrafiltracije i isparavanjem. Međutim, visoki investicioni troškovi i dodatni troškovi za uklanjanje koncentrata, sprečavaju da se ova tehnika koristi kao opšti proces obrade.

Proces za uklanjanje vlakana/prediva tokom predtretmana pletenih materijala može biti izvor masti i silikona u otpadnim vodama. Uklanjanje ovih komponenti je potrebno zato što one nisu biorazgradive i u stanicama za prečišćavanje se apsorbiraju u talog. Kada se talog iz ovih stanica koristi kao đubrivo u poljoprivredi, ove materije se oslobađaju i prelaze u obradivo zemljište.

Otpadne vode iz procesa štampanja i završne obrade tekstila sadrže zgušnjivače, a u nekim slučajevima, dodatne teškoće mogu proisteci i zbog upotrebe pomoćnih hidrotropnih sredstava. Kao rezultat toga, visoka hemijska potrošnja kiseonika u ovoj vrsti otpadnih voda i *end-of-pipe* tehnologiji mora da se suoči sa velikom količinom taloga.

Pitanja i odgovori

1. Šta predstavlja reciklaža tekstila?

Postoje mnogi relevantni načini za reciklažu otpadnih materija iz tekstilnih procesa i proizvoda. Oni podrazumijevaju očuvanje prirodnih resursa, smanjenje potrebe za odlaganjem i plaćanjem troškova za uklanjanje otpada i obezbjeđenje jeftinih sirovina za proizvodnju.

2. Kako se dijele tehnologije reciklaže tekstilnog otpada?

Tehnologije za reciklažu se dijele na primarne, sekundarne, tercijalne i kvaterne. Primarne tehnologije obuhvataju reciklažu proizvoda u njegovu originalnu formu. Sekundarna reciklaža obuhvata preradu polimernih proizvoda u nove proizvode koji imaju slabija fizička, mehanička i hemijska svojstva. Tercijalna reciklaža obuhvata procese kao što su piroliza i hidroloza, koji otpadne materijale prevode u osnovne hemikalije ili gorivo. Kvaterni reciklaža je spaljivanje čvrstog tekstilnog otpada i njegovo korištenje za proizvodnju toplotne energije.

3. Kako se dijele tekstilni materijali za reciklažu?

Tekstilni materijali se mogu podijeliti na dvije grupe: otpadni materijali nastali prije korištenja i materijali nastali nakon korištenja.

4. Objasnite model piramide za sortiranje tekstilnog otpada i razmislite da li su potrebne i dodatne kategorije?

Model piramide predstavlja način sortiranja tekstilnog otpada za reciklažu na kategorije koje se zasnivaju na zapremini. Kategorije za sortiranje obuhvataju: vrste tekstilnog otpada koji se izvozi u zemlje u razvoju, tekstilni otpad koji se prevodi u novi proizvod (otvorena reciklaža ili redizajn), otpad isječen na krpe namijenjene za brisanje i poliranje, odlaganje ili incineracija otpada za dobijanje energije i otpad označen kao „dijamant”.

5. Koji su najveći zagađivači otpadnih voda u tekstilnoj industriji?

6. Šta predstavljaju HPK i BPK5?

7. Objasnite sistematski pristup za smanjenje otpadnih voda iz tekstilne industrije!

8. Navedite raspoložive metode za obradu otpadnih voda!

9. Objasnite proces adsorpcije!

Literatura

- Anon. 1992. Verordnung über die Begrenzung von Abwasseremissionen aus Textilbetrieben 2/14., BGBl 1992/612, Regulation of the Ministry of Agriculture and Forestry, Austria.
- Barclay S. and Buckley C. 2000. Waste Minimization Guide for the Textile Industry – A Step Towards Cleaner Production, Volume I.
- Bokić, Lj., Soljačić, I., Moskaliuk, K. 1994. Afinitetvunenog materijala prema ionima teških metala Tekstil, 43, 109-112

- European commission. 2005. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), Reference Document on Best Available Techniques for the Textiles Industry, (http://www.bvt.umweltbundesamt.de/archiv-e/bvt_textilindustrie_zf.pdf)
- Engelhardt A. 2005. Fiber Production Hits All-Time High, *International Fiber Journal*, p. 6–8, April;
- Glober B., Lorrain H. 1993. Waste minimization in the dye house. *Text. Chem. Color.*, 25, 15–20.
- Hamilton J. A. 1997. The macro–micro interface in the construction of individual fashion forms and meanings, *Clothing and Textiles Research Journal*, 15 (3) 164–171.
- Hickman W.S. 1993. Environmental aspects of textile processing, *J. Soc. Dyers Colour*, 109, 32–37.
- Majewska-Nowak K., Winnicki T., Wisniewski J. 1989. Effect of flow conditions on ultrafiltration efficiency of dye solutions and textile effluents, *Desalination*, 71, 127–135
- Министерство за економија. 2007. Стратегија за развој на текстилната индустрија во Република Македонија, Скопје, (http://www.economy.gov.mk/WBStorage/Files/Strategija_za_razvoj_na_tekstilnata_industrija07.pdf);
- Schönberger, H., Kaps, U. 1994. Reduktion der Abwasserbelastung in der Textilindustrie, Umweltbundesamt, Berlin
- Park J., Shore, J. 1984. Water for the dyehouse: Supply, consumption, recovery and disposal, *J. Soc. Dyers Colour*, 100, 383–399.
- Влада на Република Македонија. 2008. Стратегија за управување со отпад на Република Македонија (2008 – 2020), Скопје, (<http://www.moepp.gov.mk/WBStorage/Files/Final%20Strategija%20za%20otpad%20-%20mak.pdf>);
- Turner MT. 1978. Waste Water Treatment and Re-use within the Textile Industry, Water Services Annual Technical Survey.
- Zeiner, M., Rezić, I., Steffan, I. 2007. Analitičke metode za određivanje teških metala u tekstilnoj industriji, *Kemija u industriji*, 56, 587–595
- Wang Y. 2006. Recycling in textiles, The Textile Institute, Woodhead Publishing Ltd
- Williams P. T. 2005. Waste treatment and disposal. Second Edition, John Wiley & Sons Ltd, England.
- Waste minimisation in textile industry, *The Indian Textile Journal* September 2008, <http://www.indiantextilejournal.com/articles/FAdetails.asp?id=1431%20>



STUDIJE SLUČAJEVA

CASE STUDIES

9.8.1. ODRŽIVI RAZVOJ – ZAGAĐENJE I SPREČAVANJE ZAGAĐENJA U PROIZVODNJI GLINICE NA OKOLINU

SUSTAINABLE DEVELOPMENT– POLLUTION AND ENVIRONMENT PROTECTION FROM POLLUTION BY ALUMINA PRODUCTION

Dragica Lazić, Živan Živković, Ljubica Vasiljević

Univerzitet Istočno Sarajevo, Tehnološki fakultet Zvornik

Uvod

Introduction

Priroda je danas u potpunosti podređena čovjeku, njegovom direktnom ili indirektnom uticaju, pri čemu je iskorištavanje prirodnih resursa dostiglo nivo kada se više ne može govoriti o netaknutoj prirodi u bilo kom dijelu na Zemlji. Sastavni dijelovi biosfere danas su megalopolisi, kao i drugi tipovi naselja, poljoprivredna zemljišta, opustošena vegetacija najčešće nastala kao posljedica sječe šuma, industrijske zone i deponije.

Antropološki faktor uticaja na biosferu veoma je značajan, i uglavnom negativan. Ljudske djelatnosti koje dovode do zagađenja i narušavanja životne sredine mnogostruke su i međusobno povezane, a odražavaju se kroz promjene fizičkih i hemijskih uslova sredine. U najopštijem smislu to su: industrija, poljoprivreda, energetika, komunalne djelatnosti, saobraćaj, vojne aktivnosti i drugo. Najveće promjene u hemijskom sastavu pretrpjela je atmosfera prihvatajući najrazličitije zagađivače, kako prirodne (CO_2 , CO, SO_2 , O_3 , NH_3 , oksidi azota), tako i ljudskom djelatnošću stvorene i prirodi nepoznate materije (fluoridi, hidrokarbonati, ketoni, azbest, teški metali). Vodena sredina je takođe izložena uticaju različitih zagađivača od kojih su najagresivniji industrija, saobraćaj i poljoprivreda. Ispuštanje otpadnih voda iz procesnih postrojenja dovodi do promjene fizičko-hemijskih uslova sredine, što se često veoma negativno odražava na živi svijet u vodi (Anon, 2006.)

Industrija kao izvor zagađenja zauzima vodeće mjesto u kategorizaciji emitera zagađivača, i u sklopu ovog projekta bazirajući se na tehnologiji glinice, govoriće se o otpadnim vodama, koje predstavljaju jedan od najaktuelnijih problema svih industrija sa kojima se čovječanstvo suočava, i kome se posljednjih godina pridaje veliki, i iznad svega, opravdan značaj. U ovom procesu pored zagađenja sredine ispuštanjem voda u recipijent govoriće se i o otpadnom crvenom mulju, koji se baca na deponiju i mjestima zagađenja od dimnih gasova i čestica prašine boksita, glinice i zeolita. Ne samo da će se govoriti o

zagađivačima i zove tehnologije, nego i o mogućnostima korištenja otpadnih materija za stvaranje nekih novih vrijednosti tj nekih novih proizvoda.

Pored otpadnih materija u ovom kompleksnom procesu mogu se razvijati čitav niz novih proizvoda (specijalnih vrsta glinica, novih tipova zeolita, novih namaterijala na bazi alumosilikatne hemije), a sve u cilju racionalizacije procesa.

Voda je veoma značajan resurs, jer je sve manje čiste vode u svijetu, a broj stanovnika na planeti ubrzano se povećava, te s toga i potreba za vodom raste. Do 2025. godine dvije trećine čovječanstva osjetit će ozbiljan nedostatak vode. Procjene stručnjaka kažu da oko 1,1 milijarda ljudi nema pristup pijaćoj vodi, 2,5 milijardi nema obezbjeđene elementarne sanitarne uslove, a više od 5 miliona ljudi godišnje umire od bolesti, koje su uzrokovane zagađenom vodom. Organizacija Ujedinjenih nacija je prije desetak godina proglasila 22. mart za Svjetski dan voda, sa namjerom da istakne njenu važnost, kao i opasnost da postane ograničavajući faktor razvoja naše civilizacije. Takođe, njihovi izvještaji kažu da će u narednih 20 godina prosječna količina vode kojom će ljudi raspolagati biti manja za trećinu, te ključno rješenje vide u prečišćavanju otpadnih voda i njihovom ponovnom korištenju. Najveći dio pitke vode koristi se za navodnjavanje i proizvodnju hrane, a veliki dio mogao bi da se sačuva, ukoliko bi se za navodnjavanje koristile prečišćene otpadne vode.

Najadekvatnije rješenje kontrole zagađenja okoline jeste mjerenje zagađenja. Dovođenje zagađenja u optimalne granice, kada ono neće imati pogubne posledice po živi svijet i prirodu uopšte, predstavlja u isto vrijeme i znak da se proces vodi optimalno i da se štedi energija. Prvi korak kontrole zagađenja počinje uzorkovanjem vode na njegovom izvoru prije ispuštanja u recipijent, i identifikacijom štetnih supstanci, da bi došli do podataka o količini, sastavu, koncentraciji i toku otpadnih materija. Na taj način bi kontrola zagađenja postala sastavni dio procesa.

Osnovne segmente životne sredine je Evropska Unija regulisala Okvirnim direktivama (Oficial Journal L 135, 1991) za vode i vazduh (Water Framework Directive – WFD i Air Framework Directive – AFD) koje kontrolišu i sprečavaju zagađivanje i obezbjeđuju očuvanje i unapređenje ekosistema kao osnovnog cilja. Pojedine oblasti i vrste zagađenja definisane su brojnim direktivama, koje su sada već na snazi u EU. Pored direktiva koje su obavezujuće za zemlje članice, postoje i brojni međunarodni propisi i normativi koji su praktično obavezni za cijeli svijet.

Ekološki aspekti ulaznih sirovina proizvodnje glinice

Ecological aspects of input raw materials in the process of alumina production

Sirovine koje se koriste u fabrici glinice „Birač“ su:

- boksiti
- kaustična soda (100% NaOH),
- kreč (CaO),

- kvarcni pijesak,
- sumporna kiselina (98%),
- hlorovodonična kiselina (30%) i
- flokulanti.

Sumporna i hlorovodonična kiselina se koriste za hemijska čišćenja razređenih koncentracija, koje su i pored toga opasne po okolinu, jer se radi o jakim neorganskim kiselinama. Kalcijum-oksidi se dodaju u mlin u praškastom stanju ili pak kao gašeni kreč. Kalcijum-hidroksid je slabija baza od natrijum-hidroksida, ali bez obzira na to on predstavlja opasnost po okolinu. Kvarcni pijesak kao sirovina ne predstavlja neku opasnost po okolinu.

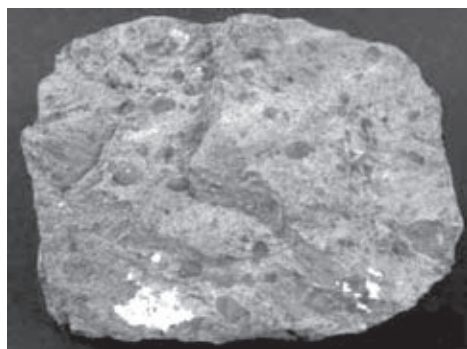
Boksiti

Bauxites

Po hemijskom sastavu, boksiti predstavljaju složene polikomponentne materijale, koji pored minerala aluminijuma sadrže i druge primjese, od kojih su najznačajniji minerali gvožđa, silicijuma, titana, kalcijuma i magnezijuma (Vračar, Živković, 1993). U boksitima, koji se prerađuju u fabrici glinice „Birač” AD Zvornik, osnovne komponente prisutne su u granicama od: Al_2O_3 (45-55%), SiO_2 (max 6,5%), Fe_2O_3 (20-30%) TiO_2 (2-3%). U manjim količinama prisutni su minerali Na, K, P, Cr, V, Ga, Zr, Zn, Pb, Cu, Ni, Mn, Co, itd., kao i organske materije. Utvrđeno je da su u boksitima prisutna 42 hemijska elementa, i preko 100 različitih minerala (Lazić i sar., 2008). Aluminijum je u boksitu uglavnom prisutan u obliku hidratiziranih oksida: hidrargilita (gipsita), $\text{Al}(\text{OH})_3$ ili $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$, bemita, AlOOH ili $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ i diaspora, AlOOH ili $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$.

U manjoj mjeri prisutni su korund i različiti aluminosilikati. U zavisnosti od sadržaja glavnih minerala boksiti se dijele na: hidrargilitne (gipsitne), bemitne, diasporne i mješovite (hidrargilitno-bemitne i bemitno-diasporne).

Fizičke osobine boksita uglavnom zavise od mineraloškog sastava (Housecroft, Sharpe, 2008). Tvrdća boksita zavisi u kom obliku je prisutan aluminijum-oksidi, i ona je uvijek bliska tvrdoći osnovnog minerala (hidrargilita, bemita i diaspora) i kreće se od 2,5 do 7 po Mosovoj skali. Specifična masa boksita kreće se od 2,5 do 3,3. Boja boksita takođe zavisi od hemijskog sastava, i kreće se od bijele do crvene boje različitog intenziteta. Crvena boja potiče od oksida gvožđa (slika 9.8.1.1). Od rijetkih metala koji su prisutni u boksitima najznačajniji su vanadijum čiji se sadržaj kreće od 0,03-0,08% i galijum prosječnog sadržaja do 0,005%. Ovi metali u boksitima ne postoje kao samorodni minerali, već su prisutni u rasutom stanju, ugrađeni u strukturu osnovnih minerala aluminijuma, željeza i silicijuma. U procesu luženja boksita po Bajerovoj tehnologiji, vanadijum i galijum se raspoređuju između čvrstog ostatka (crvenog mulja) i aluminatnog rastvora, i na taj način koncentrišu u aluminatnom rastvoru. Potvrđeno je da se ta dva metala mogu dobiti iz alkalnih rastvora. Sadržaj pratećih metala u boksitima dat je u tabeli 9.8.1.1.



Slika 9.8.1.1. Fotografija boksita
Figure 9.8.1.1. Photo of bauxite

Kaustična soda (natrijum-hidroksid)

Solution of sodium hydroxide

Natrijum-hidroksid je alkalni hidroksid, vrlo jaka baza ($pK_b = -0,67$) (Arseni-jević, 1994). To je bela kristalna supstanca, koja brzo apsorbuje vlagu i ugljen-dioksid iz vazduha. U void se lako rastvara, uz izdvajanje znatne količine toplote, ali se slabo rastvara u alkoholu. Vodeni rastvor je ljeigav, korozivan i natrijum-hidroksid je u tom rastvoru veoma disosovan, što je svojstvo jake alkalije. U skladu sa tim, mjenja boju lakmusa u plavo, kao što mjenja boje i drugih indikatora, a sa kiselinama reaguje gradeći soli. Reaguje sa kiselinama, kiselim oksidima, amfoternim oksidima, nemetalima, solima prelaznih metala. Natrijumhidroksid je vrlo higroskopna supstanca. Na vazduhu se prevlači slojem NaHCO_3 usled reakcije sa ugljen-dioksidom iz vazduha (Parkes, Phil, 1973). Natrijum-hidroksid je veoma jaka baza i ukoliko dođe do njenog proliivanja u okolinu, proliiveni

Tabela 9.8.1.1. Sadržaj pratećih metala u boksitima

Table 9.8.1.1. The content of accompanying metals in bauxites

Element	Sadržaj (%)	Element	Sadržaj (%)
Litijum	0,001	Germanijum	0,0005
Berilijum	0,001 – 0,01	Arsen	0,001
Bor	0,0005 – 0,001	Stroncijum	0,03
Skandijum	0,005	Itrijum	0,001
Hrom	0,01 – 0,5	Niobijum	0,001
Vanadijum	0,03 – 0,08	Cirkonijum	0,3
Mangan	0,04 – 0,3	Molibden	0,001 – 0,003
Kobalt	0,0006 – 0,001	Kalaj	0,005
Nikl	0,001 – 0,01	Barijum	0,1 – 0,3
Cink	0,02 – 0,15	Lantan	0,006
Galijum	0,005	Olovo	0,001 – 0,003

material treba prekriti odgovarajućim apsorbujućim materijalom, npr. Suvo zemljište ili pijesak, te prikupljeni material transportovati u zatvorenoj posudi na bezbjedan depo za odlaganje. Vodeni rastvor NaOH je opasan i u kontaktu sa kožom stvara rane. Visoka rastvorljivost u vodi i nizak pritisak para ukazuju na to, da će NaOH predominantno biti prisutan u vodi.

Opis tehnološkog procesa proizvodnje glinice po fazama

Alumina production process description by stages

Kako je ranije navedeno, proizvodnja glinice Bayerovim postupkom se zasniva na prevođenju aluminijuma iz aluminijum-oksida u natrijum-aluminat, jedinjenje rastvorljivo u vodi, korištenjem natrijumovih lužina. Bajerov proces proizvodnje glinice sastoji se od slijedećih osnovnih tehnoloških faza: pripreme mineralnih sirovina, luženja boksita, hlađenja autoklavne pulpe, razblaživanja, odvajanja i ispiranja crvenog mulja, razlaganja, uparavanja, kaustifikacije i kalcinacije (Vračar, i Živković, 1993).

Priprema mineralnih sirovina

Preparation of mineral raw materials

Prva faza proizvodnje glinice jeste priprema boksita koja podrazumijeva drobljenje, homogenizaciju i mljevenje, sa ili bez dodatka kreča (Vračar, Živković, 1993).

Iz prijemnih bunkera boksit se transportnim trakama transportuje do drobilice, gdje se drobi do veličine čestica od 50 mm, a zatim, preko sita odlazi na stok, gdje se homogenizuje radi ujednačenja kvaliteta, odnosno sastava. Osnovni cilj homogenizacije jeste da se homogenizuje boksit u cilju dobijanja što ujednačenijeg kvaliteta, kako se nebi uslovi u procesu luženja stalno mijenjali.

Nakon toga, vrši se mljevenje boksita u mlinovima sa kuglama, a zajedno sa boksitom ubacuje se povratni rastvor natrijum-hidroksida (NaOH) i po potrebi kreč. Cjelokupna masa se melje do granulacije ispod 100 μm , pri čemu se dobija sirova pulpa, koja se dalje transportuje na desilikatizaciju. Na desilikatizaciji pulpa se zadržava osam časova, na temperaturi 105°C, pri čemu se dobija desilikatizirana pulpa, koja se vodi na luženje. Tom prilikom dolazi do reakcije između SiO_2 i NaOH pri čemu se izdvaja veći dio natrijum-hidroalumosilikata (permutita), a desilikatizacija se nastavlja kroz dalje faze procesa.

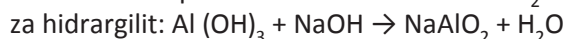
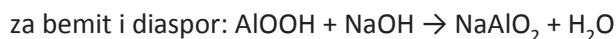
Luženje boksita

Leaching of bauxite in autoclaves

Dobijena pulpa samljevenog boksita i povratnog rastvora, koji sadrži 200-300 $\text{g/dm}^3 \text{Na}_2\text{O}_{\text{uk}}$, 18-45 $\text{g/dm}^3 \text{Na}_2\text{O}_{\text{kar}}$ i $\alpha_k=3-3,8$ nakon desilikatizacije odlazi u autoklave, gdje se boksit luži na 150-250°C i pritisku 25-35 bara (Vračar, Živković, 1993). Luženje boksita je najvažnija i najsloženija faza proizvodnje glinice sa gledišta osobina hemijskih reakcija i uslova izvođenja procesa (Perušić M., Gligorić M., Lazić D., Živković Ž., 2006.) Luženje boksita podrazumijeva reakciju hidratizanih oksida aluminijuma iz boksita sa NaOH, pri čemu nastaje rastvor

natrijum-aluminata. Autoklavi su uređaji za luženje, koji obezbjeđuju potrebne uslove za odvijanje reakcije, tj. visoke temperature i pritiske. Ova faza procesa se u fabrici glinice „Birač” Zvornik izvodi u autoklavnoj bateriji sa 12 autoklava (Djurić isar., 2010). U prvih 7 autoklava pulpa se predgrijava parom, koja se oslobađa u ekspanderima, a posljednjih 5 autoklava grije se svježom parom od 60 bara. U posljednjim autoklavima dolazi do hemijske reakcije između Al_2O_3 i NaOH , pri čemu se dobija rastvor natrijum-aluminata (NaAlO_2), dok se ostale komponente iz boksita izdvajaju u mulju, kao čvrste komponente, a neznatne količine ostaju rastvorene (Bao, Nguyen, 2010).

Reakcije obrazovanja natrijum-aluminata su slijedeće:



Dobijena pulpa sa visokom koncentracijom Na_2O_k i Al_2O_3 , na visokom pritisku i temperaturi se naziva autoklavna pulpa (Lazić i sar., 1998). Kao što je već rečeno, boksiti pored osnovnih komponenata sadrže i minerale, odnosno okside drugih metala: Si, Fe, Ti, Ca i Mg, a u manjim količinama prisutne su primjese organskih supstanci, jedinjenja sumpora, fosfora, vanadijuma, galijuma, hroma, itd. (Lazić, Živković, 2000). Pošto se ove primjese tokom luženja uglavnom prevode u crveni mulj, njihov uticaj kao zagađivača je značajan.

Hlađenje i razblaživanje autoklavne pulpe

Cooling and dilution of autoclave pulp

Pulpa aluminatnog rastvora i crvenog mulja, dobijena luženjem, hladi se u samouparivačima (ekspanderima). Njihov zadatak je da pulpu brzo ohladi do temperature koja odgovara atmosferskom pritisku, i da omoguće hvatanje i korištenje vodene pare, koja se obrazuje hlađenjem pulpe. Pulpa se hladi usled širenja i pada pritiska u radnom prostoru ekspandera. Tom prilikom obrazovanja para, tzv. sekundarna para, koristi se za predgrijavanje svježije pulpe koja dolazi na luženje u izmjenjivačima toplote ili u autoklavima baterije za luženje (Vračar, Živković, 1993.).

Ohlađena autoklavna pulpa sa 180-280 $\text{g/dm}^3 \text{Na}_2\text{O}_k$, 190-290 $\text{g/dm}^3 \text{Al}_2\text{O}_3$, pri $\alpha_k=1,4-1,5$ razblažuje se do koncentracije 140-160 $\text{g/dm}^3 \text{Na}_2\text{O}_k$ i 150-165 $\text{g/l Al}_2\text{O}_3$ vodom od ispiranja crvenog mulja koja sadrži 80 $\text{g/l Na}_2\text{O}_k$, 70-75 $\text{g/dm}^3 \text{Al}_2\text{O}_3$, pri $\alpha_k=1,75-1,8$. U fabrici glinice „Birač” autoklavna pulpa se razblažuje do koncentracije Na_2O_k oko 150 g/dm^3 . Osnovni cilj razblaživanja pulpe je smanjenje stabilnosti aluminatnog rastvora, što olakšava njegovo kasnije razlaganje i izdvajanje aluminijum-hidroksida. Pored toga, razblaživanjem se smanjuje viskozitet pulpe, što olakšava odvajanje i ispiranje crvenog mulja. Takođe, razblaživanjem se smanjuje ravnotežna rastvorljivost natrijum-silikata, tako da silicijum prelazi u mulj i rastvor se dodatno prečišćava od silicijuma.

Priprema rastvora

Preparation of solutions

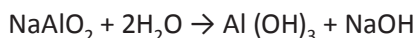
Odvajanje i ispiranje crvenog mulja. Odvajanje crvenog mulja od aluminatnog rastvora se izvodi u zgušnjivačima (dekanterima) po principu zgušnjavanja i sedimentacije. Brzina sedimentacije zavisi od mineraloškog sastava, veličine čestica crvenog mulja, temperature i koncentracije aluminatnog rastvora. Radi povećanja brzine sedimentacije crvenog mulja i olakšanja njegovog odvajanja od aluminatnog rastvora, često se zgušnjavanje izvodi pomoću flokulanata. Odvajanje crvenog mulja od aluminatnog rastvora fabrika glinice „Birač” vrši uz pomoć flokulanata u seriji dekantera. Tečna faza se iz dekantera izvodi kao preliv, a mulj se izvlači sa dna dekantera i uvodi u seriju od 6 ispiračagdjeseispira, zatim razrijeđuje vodom i šalje na deponiju crvenog mulja. Nakon ispiranja, suspenzija crvenog mulja ima gustinu 1,2-1,3 g/dm³ i sadržaj suvih materija 250-350 g/dm³, i kao takva se odlaže na deponiju. Tečna faza crvenog mulja sadrži u prosjeku oko 7 g/l Na₂O i predstavlja ozbiljnog zagađivača životne sredine (Vračar, Živković, 1993).

Osim glavnih komponenata (aluminijuma, lužine, gvožđa, silicijuma i titana), crveni mulj može, u zavisnosti od sastava polazne sirovine, sadržati i visoke koncentracije teških metala (V, Ga, Zn, Pb, Cu, Co, Mn, Cr, itd) (Loretta, Rutherford, 1996). Fabrika glinice „Birač” Zvornik ima odlagalište crvenog mulja u mjestu Petkovci-Klisa, oko 5 km udaljeno od fabrike.

Prerada rastvora

Solution treatment

Razlaganje aluminatnog rastvora i odvajanje hidrata. Poslije odvajanja crvenog mulja taloženjem i filtracije sitnih čestica iz aluminata preko kolača od trikalcijumaluminata, aluminatni rastvor se, hlađenjem u izmjenjivačima toplote do temperature od 55-65°C, priprema za razlaganje (Vračar, Živković, 1993). U ovim izmjenjivačima toplote istovremeno se vrši predgrijavanje povratnog rastvora prije uparavanja. Prije razlaganja aluminatni rastvor se miješa sa povratnim aluminijum-hidroksidom, čije čestice služe kao klice za kristalizaciju, kojepospješuju proces razlaganja (Smiljanić isar, 2009). Razlaganje se izvodi u dekompozerima, uz lagano miješanje i ravnomjerno hlađenje rastvora do temperature od 42-46°C i kaustičnog odnosa $\alpha_k = 3,0-3,8$. To je, u suštini, proces izdvajanja čvrstog aluminijum-hidroksida, tzv. hidrata, i oslobađanja, odnosno regeneracije NaOH po reakciji:



Proces se zasniva na činjenici, da pri hlađenju do ove temperature, rastvor postaje prezasićen aluminijum-hidroksidom, pri čemu dolazi do kristalizacije aluminijum-hidroksida sve dok se ne dostigne ravnotežno stanje rastvora za datu temperaturu.

Stepen prezasićenja aluminatnog rastvora predstavlja odnos sadržaja Al_2O_3 prezasićenog i ravnotežnog rastvora ili kaustičnog modula u ravnotežnom i prezasićenom rastvoru, odnosno:

$$\eta = \frac{Al_2O_{3\text{ prez.}}}{Al_2O_{3\text{ rav.}}} = \frac{\alpha_{krav.}}{\alpha_{kprez.}}$$

U fabrici glinice „Birač” prije razlaganja rastvor se hladi do temperature 72°C, te se miješa sa sitnim česticama hidrata, koje služe kao centri kristalizacije (Smiljanić i sar., 2010) Ovako pripremljena suspenzija vodi se u kristalizatore, kojih ima 11 u jednoj bateriji. U njima se razlaganje aluminatnog rastvora vrši u trajanju od 72 sata, do stepena razlaganja oko 52%. Tako se dobija hidratna pulpa, koja sadrži hidrat i istrošeni NaOH. Hidratna pulpa se klasira u hidroseparatorima. Donja faza hidroseparatora, gdje dominiraju krupne čestice hidrat šalje se na produkcionu filtraciju. Na produkcionoj filtraciji odvaja se hidrat, ispira kondenzatom i šalje na kalcinaciju. Gornja faza hidroseparatora, gdje dominiraju sitne čestice, šalje se na cjepivu filtraciju, gdje se sitne čestice odvajaju od rastvora i miješaju sa aluminatnim rastvorom, u kome služe kao centri (klice) za kristalizaciju (Smiljanić i sar., 2010). Rastvor istrošen pri proizvodnji glinice, koji se dobija pri obje ove filtracije, naziva se matični rastvor sa 160 g/dm³Na₂O_k i 80 g/dm³Al₂O₃ šalje se na uparavanje, gdje se vrši njegovo koncentrisanje.

Uparavanje povratnog rastvora

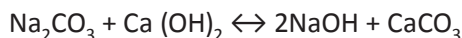
Mother liquid evaporation

U Bayer-ovom postupku proizvodnje glinice, bilans vode je takav, da je količina unijete vode, veća od količine vode, koja se iz procesa iznosi (Vračar, Živković, 1993). Voda se unosi za potrebe ispiranja crvenog mulja i aluminijum-hidroksida, kao sastavni dio boksita i kondenzovanjem pare, ako se zagrijavanje autoklava izvodi uvođenjem pare u pulpu. Istovremeno, voda se iz procesa iznosi zajedno sa pulpom ispranog crvenog mulja i s vlažnim aluminijum-hidroksidom, kao i prilikom obrazovanja pare u ekspanderima. Zbog svega ovoga potrebno je da se višak vode unijete u proces odstrani iz istrošenog povratnog rastvora, što se izvodi uparavanjem. Istovremeno uparavanje služi i za koncentrisanje povratnog rastvora do koncentracije Na₂O=290g/dm³, vrijednosti potrebne za luženje boksita. Uparavanje se izvodi u višestepenim uparivačkim baterijama međusobno povezanih uparivača. Upareni rastvor se podvrgava korekciji sadržaja NaOH, da bi se nadoknadili gubici lužine.

U fabrici glinice „Birač” upareni matični rastvor sadrži 290 g/dm³Na₂O_k, koja se dodatno uvećava nadoknadom lužine izgubljene u procesu. Rastvor koji se vraća na luženje boksita koristi se niže koncentracije, pa se upareni rastvor razblažuje neuparenim rastvorom do koncentracije NaOH od 220-235 g/dm³.

Kaustifikacija povratne karbonatne sode Caustification of return sodium carbonate

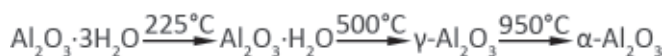
Soda (natrijum-karbonat), koja se izdvaja pri uparavanju povratnog rastvora, podvrgava se procesu kaustifikacije u cilju regeneracije NaOH (Vračar, Živković, 1993). Processeodvija tretiranjem sode krečom po povratnoj reakciji:



Sa povećanjem temperature smanjuje se stepen konverzije sode u lužinu, ali se poboljšava sedimentacija nastalog kalcijum-karbonata i povećava brzina kaustifikacije. Zato se u praksi kaustifikacija izvodi na temperaturi od 70-90°C i sa iskorištenjem koje obično ne prelazi 90%.

Kalcinacija aluminijum-hidroksida Calcination of aluminium hydroxide

Kalcinacija predstavlja proces dobijanja bezvodnog aluminijum-oksida (glinice), dehidratacijom i faznim transformacijama aluminijum-hidroksida, uzkorištenjevisokih temperatura po reakciji (Vračar, Živković, 1993):

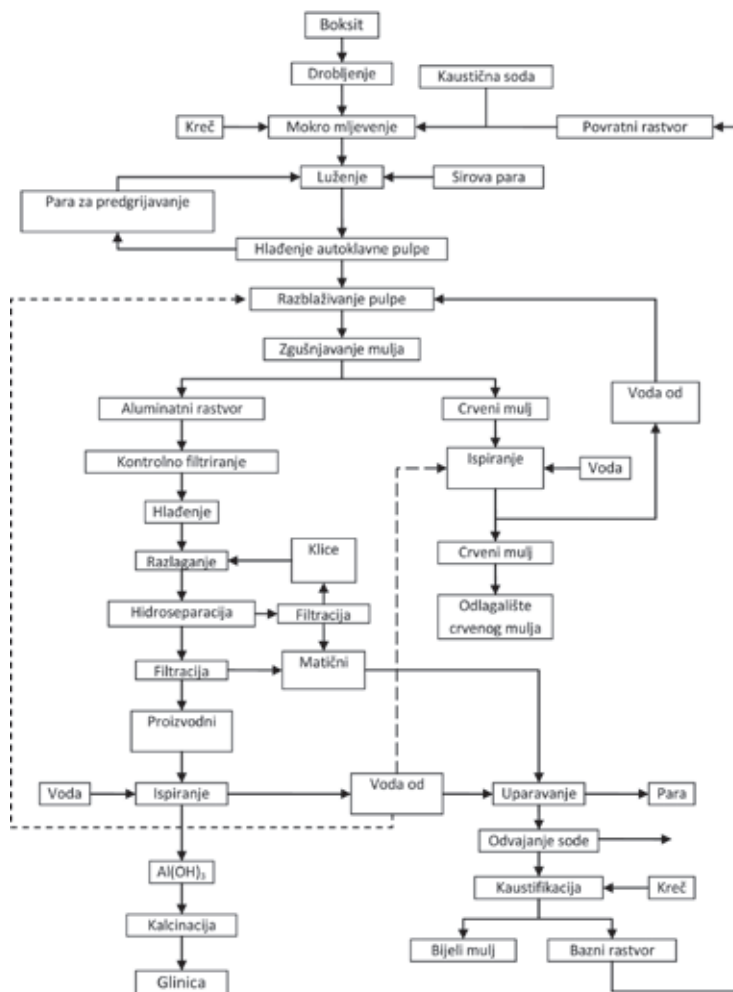


U fabrici glinice „Birač”, proizvodi se nisko kalcinisana metalurška glinica, tipa SANDY, s tim, da fabrika planira proizvodnju više tipova glinice, sa niskim sadržajem sode i visokim sadržajem kristalne faze, za nemetalurške namjene (Smiljanić, 2008.). Proizvedena glinica je praškast materijal, bijele boje, netoksičnog karaktera i nije zapaljiva. Pakuje se i transportuje u automobilskim ili željezničkim cisternama, odnosno kontejnerima za praškaste i zrnaste materijale, ili u tzv. „džambo” vrećama mase 1000 kg.



Slika 9.8.1.2. Proizvodnja glinice u fabrici glinice „Birač” Zvornik
Figure 9.8.1.2. Alumina production process in „Birač” Zvornik

Pojednostavljena šema procesa proizvodnje data je na slici 9.8.1.3.



Slika 9.8.1.3. Pojednostavljena šema Bayer-ovog postupka
Figure 9.8.1.3. Simplified diagram of the Bayer process

Proizvodnja zeolita

Zeolite production

Postupak proizvodnje zeolita u fabrici glinice „Birač” AD Zvornik odvija se kroz sledeće faze procesa (Vasiljević, 2009):

1. Priprema sirovina natrijum-silikata i natrijum-aluminata (uzima se iz procesa proizvodnje glinice)
2. Mješanja natrijum-aluminata sa rastvorom vodenog stakla (natrijum-silikatom)

3. Kristalizacije hidrogela i odvajanje kristalnog taloga od rastvora

4. Pripreme matičnog rastvora za ponovno vraćanje u process.

U procesu proizvodnje zeolita reakciona smjesa veoma brzo obrazuje gel. Struktura gela izgrađena je od neuređenih $-Al-O-Si-O-$ lanaca različitih dimenzija, linearnih i cikličnih, koji imaju sastav $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2-3)SiO_2 \cdot (>7)H_2O$. Voda u ovim strukturama se pojavljuje kao ugrađena u strukturu gela i dio pod formom OH. Sa porastom gustine smjese, gel se sa vremenom razvija u dvije faze, čvrstu i tečnu. Čvrsta faza taloži se iz gela i predstavlja kristalnu fazu zeolit. Kristali zeolita razvijaju se oko proizvedenih jezgara, na račun vrsta koje se nalaze u rastvoru. Jezgra kristalizacije su rastvorljivi aluminijum silikati, dimeri i tetrameri. Broj početnih kristala se povećava sa presičenošću rastvora i zavisno od temperature i alkalnosti rastvora. Efikasno mješanje ima zadatak da slo-mije gel i da omogućiti oslobađanje jezgra, koje se nalazi u njegovoj unutrašnjosti. Povećani broj centara kristalizacije ima za posledicu kristale malih dimenzija. Tečna faza (matični rastvor zeolita) se uparava u uparivačkim jedinicama za proizvodnju glinice i ponovo vraća u proces, kako bi ovaj proizvodni proces bio što ekonomičniji.

Ekološki aspekti gotovih proizvoda

Ecological aspects of finished products

Glinica (aluminijum-oksidi). Glinica je bezvodni oksid aluminijuma (Al_2O_3) (Housecroft, Sharpe, 2008). Kristalografski se javlja u nekoliko stabilnih polimorfnih oblika, od kojih su najvažnije α , γ i β modifikacije, a α i γ -oblici najviše su izučeni. Glinica je praškast materijal, bele boje, bez mirisa i ukusa, nije toksična i nije zapaljiva (Lide, 2006; Susan, 2001). Osnovne karakteristike glinice, proizvedene u ovoj fabrici prikazane su u tabeli 9.8.1.2.

Tabela 9.8.1.2. Karakteristike proizvedene glinice u fabrici „Birač”

Table 9.8.1.2. Characteristics of alumina produced at the plant „Birač”

Al_2O_3	%	min. 98,7
Na_2O_{uk}	%	max. 0,4
SiO_2	%	max. 0,010
Fe_2O_3	%	max. 0,015
CaO	%	max. 0,030
Gubitak žarenjem (1100°C)	%	max. 1,0
Frakcija -45 mikrona	%	max 10
Nasipna težina	kg/m ³	950 – 1050

Glinica je slabo rastvorljiva u vodi, a pH 10% suspenzije iznosi 9. Zbog toga je neophodno voditi računa da glinica ne dođe u kontakt sa zemljištem, vodenim tokovima, odvodima i kanalizacijom. Nisu poznate opasnosti po životnu

okolinu. U slučaju prosipanja u okolinu radi nezgode, odmah o tome obavjestiti nadležnu ustanovu. Izbjegavati udisanje prašine koja proizlazi iz upotrebe supstance. Izbjegavati dodir sa kožom i očima. Prašina se javlja u procesu kalcinacije transportovanja i utovara. Dimni gasovi koji izlaze iz peć i pri kalcinaciji nose sitne čestice glinice, koje se odvajaju u ciklonima i elektrofilterima. Primjenjuju se uobičajene mere za rad sa praškastim materijalima.

Aluminijum hidroksid. Aluminijum hidroksid, $\text{Al}(\text{OH})_3$ je najstabilnije jedinjenje aluminijuma pod normalnim uslovima. Može se naći u prirodi u obliku rude gipsit. Veoma je sličan sa hidroksidom aluminijum-oksida, $\text{AlO}(\text{OH})$, i aluminijum oksidom, Al_2O_3 , od kojih se razlikuje samo po količini vode (Housecroft, Sharpe, 2008). Pošto je aluminijum-hidroksid hidratizani oblik glinice, pa prema tome navedene karakteristike glinice mu u potpunosti odgovaraju, jedino se razlikuju u sadržaju vlage koja se kreće od 5-8% i gubitku žarenjem od 34%. Parametri glinice mogu se preračunati na hidrat djeljenjem sa 1,53, pošto za tonu glinice treba apsolutno suvog hidrata 1,53t.

Zeoliti. Zeoliti su kristalni alumosilikati trodimenzionih struktura (Vasiljević, 2009). Osnovne strukturne izgrađivačke jedinice čine atomi silicijuma i aluminijuma, koji se nalaze u centru tetraedra na čijim rogljevima su atomi kiseonika. Tetraedri silicijuma $[\text{SiO}_4]_4$ - i aluminijuma $[\text{AlO}_4]_5$ -se međusobno povezuju preko atoma kiseonika. Tetraedri kao osnovne izgrađivačke jedinice strukture zeolita, mogu se povezati na različite načine, pri čemu grade četvoroclane ili šestoclane prstenove. Udruživanjem tetraedara u druge strukturne oblike, nastaju takozvane sekundarne izgrađivačke strukturne jedinice. Tehnologija izmene jona, sa iskorišćenjem zeolita za zaštitu životne sredine, može se primeniti za izvlačenje raznih štetnih komponenata iz komunalnih, poljoprivrednih i industrijskih otpadnih voda: jona amonijaka, raznih teških metala, stroncijuma, gvožđa, površinski aktivnih materija, pesticida, hlороorganskih jedinjenja, flotoreagenasa itd. Pri opštem prečišćavanju otpadnih voda u cilju zaštite životne sredine, prirodni zeoliti mogu da rade kao polufunkcionalni sorbenti, apsorbujući istovremeno nekoliko štetnih komponenata koji se nalaze, kako u jonskoj, tako i u nejonskoj formi. U većini tih slučajeva, u otpadnim vodama prisustvuje jedan, ređe, nekoliko glavnih štetnih komponenata. U većini slučajeva, za prečišćavanje otpadnih voda, koristi se zeolit sa mineralom klinoptilolitom u prirodnom obliku ili posle obrade kiselinama, alkalijama ili solima natrija. Zeolit je praškasta, alkalna supstanca. To je nezapaljiva, neorganska supstanca, nerastvoriva u vodi. Vrijednost pH 5% suspenzije je 11. U kontaktu sa zeolitom ugroženi su organi za disanje. Udisanje supstance u obliku prašine može uzrokovati respiratorne iritacije. Uticaj na nezaštićene oči može uzrokovati mehaničku iritaciju. Produžen ili ponovljen uticaj na nezaštićenu kožu može da izazove iritaciju kože.

Održivi razvoj

Sustainable development

Opšte prihvaćena definicija održivog razvoja je ona koju je razvila Brundtland-ska komisija (Trumić i sar., 2010): „Održivi razvoj je razvoj koji zadovoljava potrebe sadašnjosti, bez da se ugrožavaju mogućnosti budućih generacija da zadovolje svoje potrebe”. Cilj održivosti je da ostavi budućim generacijama onoliko mogućnosti koliko smo ih imali i mi. Jedno od ključnih pitanja održivosti jeste svjesnost da su prirodni i materijalni resursi na našoj planeti ograničeni. Čistija proizvodnja predstavlja cilj koji se savršeno uklapa u napore koji vode održivom razvoju.

Koncept i definicija čistije proizvodnje

Cleaner production concept and definition

Koncept čistije proizvodnje se zasniva na novim metodama koje treba da su čistije, da koriste mnogo manje energije i da ne proizvode štetne nusproizvode (Trumić i sar., 2010). Cilj ovog pristupa je da zadovolji ljudske potrebe, bez ugrožavanja života ljudi ili cjelovitosti eko sistema, od kojeg zavisimo. Čistija proizvodnja je preventivni pristup. Glavni cilj čistije proizvodnje je da se fokusira na prevenciju ili smanjenje nastanka otpada i neefikasne upotrebe energije i resursa. Da bi se ovo postiglo, potrebno je usvojiti nove tehnologije i tehnike, zajedno sa novim vrijednostima i načinima zadovoljavanja potreba čovječanstva. Pored toga, ovaj pristup treba biti primjenjen na proizvodni proces, potrošnju i odlaganje robe i usluga, da bi se dobio isti ili veći proizvodni učinak sa mnogo manje količine utrošene energije i resursa. UNEP je čistiju proizvodnju definisao kao: „Čistija proizvodnja je konceptualni i proceduralni pristup proizvodnji, koji zahtjeva da sve faze ciklusa proizvoda trebaju biti obrađene sa ciljem prevencije ili minimizacije kratkoročnih i dugoročnih rizika po ljude i okolinu”.

Postupci i metode rješavanja otpadnih materija

Procedures and methods of waste management

Postojeće stanje. Za tehnološki proces proizvodnje glinice, fabrika koristi znatne količine vode iz rijeke Drine. Voda se koristi za hlađenje, preradu u destilovanu vodu, za razblaživanje, obradu crvenog mulja i kao medijum u kome se odvijaju reakcije (pri mokrom mljevenju, luženju, kaustifikaciji sode, itd.). Na termoenergetskom postrojenju fabrike, proizvodi se para od 100 i 60 bar. Para od 60 bara koristi se u procesu luženja boksita, pri čemu pritisak pare pada na 7 bar i ponovo vraća u termoenergetsko postrojenje. Odatle se para vodi na pogon uparavanja povratnog rastvora, gdje se koristi za uparavanje rastvora lužine, koji se istrošio u procesu.

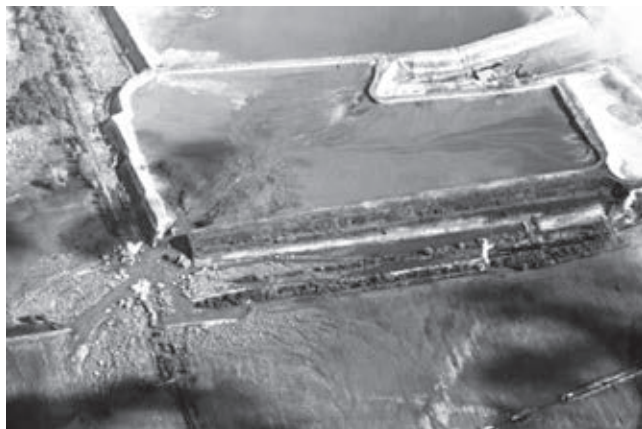
Prilikom luženja boksita, odnosno prilikom pada pritiska sa 60 na 7 bar, stvara se kondenzat koji se koristi za ispiranje crvenog mulja. Voda od ispiranja crvenog mulja koja izlazi iz prvog ispirača sadrži 70 g/l Na_2O_k i taj rastvor

se koristi za razblaživanje autoklavne pulpe. Kao što vidimo, svi kondenzati se koriste u procesu, tako da se voda u sistemu nalazi u zatvorenom ciklusu, a izuzetak čine vode, koje se koriste za pranja platformi, kišne i toaletne kanalizacije, koje su povezane sa Drinskim kolektorom. Isprani crveni mulj razrijeđuje se povratnom vodom sa deponije crvenog mulja i ukoliko je potrebno, tehnološkom vodom od pranja opreme, pri čemu je dobijeni crveni mulj pogodan za transport. Na deponiju crvenog mulja, takođe, odlaze vode iz laboratorije. Sistem otpadnih voda fabrike glinice „Birač” sastoji se iz dva podsistema, i svaki sistem ima vlastiti ispušt otpadnih voda. Prvi podsistem (V_1) nalazi se na ulazu fabrike, 20-ak metara iza portirnice. Ovaj podsistem predstavlja sabirni šaht (tzv. Drinski kolektor) tehnoloških, sanitarnih i atmosferskih otpadnih voda, koje se bez prečišćavanja ispuštaju u rijeku Drinu. Drugom podsistemu (V_3) pripadaju samo atmosferske otpadne vode, koje se ispuštaju u rijeku Sapnu. Na ovom ispustu nema stalnog toka otpadnih voda, one se ispuštaju šaržno u zavisnosti od količine padavina. Snabdijevanje vodom za potrebe tehnološkog procesa i za hidrantsku mrežu, fabrika vrši zahvatanjem vode iz rijeke Drine.

U procesu proizvodnje glinice javljaju se dimni gasovi pri kalcinaciji glinice i na termoenergani. Gasovi sa kalcinacije nose sa sobom sitne čestice glinice, koje se odvajaju u tri stepena ciklona i u elektrofilterima. Nakon izlaska dimnih gasova iz elektrofiltera gasovi se ne kontrolišu na sadržaj čvrste komponente. Dimni gasovi na termoenergani kontrolišu se sedmično na sadržaj kiseonika (O_2) i ugljen-dioksida (CO_2). Kao gorivo u fabrici se koristi prirodni gas, a ponekad i mazut. Pri drobljenju boksita javlja se velika količina prašine u prostorijama gdje se odvija drobljenje i prosejavanje boksita, kao i pri transportovanju boksita na stokove i sa stokova do bunkera, koji se nalaze ispred mlinova. Kroz čitav proces prisutni su aluminatni rastvori različitih koncentracija po Na_2O i Al_2O_3 koji cirkulišu kroz proces i prate se njihove koncentracije svakih dva sata. Minerali aluminijuma, prisutni u boksitu, pri luženju prelaze u rastvor, a sve ostale komponente većim djelom prelaze u crveni mulj, koji predstavlja otpad pri ovom procesu i baca se na deponiju crvenog mulja. U crvenom mulju dominiraju sledeće komponente: Na_2O (vez.)=6-7%, Na_2Osl .=1-2%, Al_2O_3 =14-16%, SiO_2 =10-14%, Fe_2O_3 =40-60% TiO_2 =4-6%, CaO = 3-5%, a ostale komponente nalaze se u neznatnim količinama (Zn, Mg, V, P, Cr, K, Co, Ni, Mn, Ga i dr.). Minerali prisutni u mulju su: natrijum-alumosilikat, hidrogranat, natrijum-titanat, kalcijum titanat (perovskt), hematit, getit, anatas, rutil, kalcit, itd.


Glavni problem u crvenom mulju predstavlja slobodni natrijum-hidroksid, koji mu daje veliku alkalnost, što predstavlja veliku opasnost po okolinu. O opasnosti ovog otpada govori i ekološka katastrofa u Mađarskoj, koju je izazvalo pucanje brane crvenog mulja i izlivanje mulja u okolinu. Deponija je sadržavala crveni mulj dobijen 50-godišnjom proizvodnjom fabrike MAL” kod Ajke u Mađarskoj, 160 kilometra zapadno od Budimpešte. Na sledećoj slici (slika 9.8.1.4) prikazana je brana crvenog mulja, koja je pukla. U pritokama Dunava, zbog

baznog efekta izlivenog otpada ove deponije došlo je do pomora ribe i drugog životinjskog sveta, a mrlja se proširila kilometrima.



Slika 9.8.1.4. Deponija crvenog mulja fabrike M" kod Ajke u Mađarskoj
Figure 9.8.1.4. Red mud landfill MAL factories with characteristics in Hungary

Prijedlozi poboljšanja i najbolje raspoložive tehnologije. U cilju efikasnije proizvodnje i održivog razvoja primarni cilj Upravnog odbora i menadžmenta Fabrike glinice "Birač" je podizanje obima proizvodnje do stepena maksimalne efikasnosti, kako bi, uz što racionalnije iskorišćenje svih resursa i optimizaciju proizvodnih troškova, obezbijedili stabilnost u radu fabrike. Dostignut je veoma visok kvalitet proizvoda – glinice, zeolita, hidrata i vodenog stakla. Kvalitet glinice nije ni jednog momenta bio niži od očekivanog, i po hemijskom sastavu fabrika ima kvalitet na nivou najvećih proizvođača glinice u svijetu. I pored toga neophodno je težiti još racionalnijem procesu proizvodnje glinice i zeolita uvođenjem informacionih tehnologija praćenja procesa, u cilju postizanja smanjenja utroška energije i smanjena gubitaka osnovnih komponenata u sistemu (Na_2O i Al_2O_3). Obzirom da se radi o kontinuiranom procesu, koji se može korigovati sve do izlaza gotovog proizvoda, brža informacija o parametrima procesa omogućuje da se na vrijeme reaguje u korekciji poremećenih parametara (Đorđević I sar., 2010). Korištenjem programa ANNM (Artificial Neural Network Methodology) u fazi raščinjavanja, razlaganja aluminatnih rastvora i kristalizacije će se moći definisati ulazni i izlazni parametri ovih faza procesa, njihov stepen važnosti i međuzavisnosti sa ostalim parametrima procesa proizvodnje glinice (Živković i sar., 2009; Đorđević i sar., 2010). Sabirni šaht (tzv. Drinski kolektor) tehnoloških, sanitarnih i atmosferskih otpadnih voda, koje se bez prečišćavanja ispuštaju u rijeku Drinu neophodno je usmjeriti u postrojenje za neutralizaciju, koje je neophodno obezbijediti, kako bi se spriječilo ispuštanje lužnate vode u Drinu ($\text{pH}=11$).



Na pogonu pripreme mineralnih sirovina u prostorijama drobljenja boksita, neophodno je obezbjediti ventilaciju i otprašivanje vazduha u tim prostorijama od čestica prašine boksita. Takođe je neophodno obezbjediti kontinuirano praćenje prisustva čestica prašine u vazduhu tih prostorija.

Dimni gasovi sa kalcinacije se otprašuju u ciklonima i elektrofilterima, koje treba unaprediti u cilju potpunijeg odstranjivanja sitnih mikronskih čestica iz gasova i postizanja čistijih gasova, koji se ispuštaju u okolinu, a samim tim i bolje efikasnosti proizvodnje. Neophodno je uvesti monitoring dimnih gasova sa kalcinacije i sa termoenergane. Ukoliko termoenergana pređe na ugalj, što se zagovara, javiće se dodatni problemi sa dimnim gasovima, koji će sadržavati sumpor-dioksid u sebi i moraće se vršiti dodatno prečišćavanje gasova. Pored gasova javiće se i pepeo od sagorjevanja uglja, što će biti dodatni problem u zagađenju okoline.

Trenutno najveći problem fabrike glinice je crveni mulj, koji se već 31 godinu lageruje na deponiju i ozbiljno prijeti zagađenju okoline, a njegovim nekorištenjem stvara se neracionalan proces. Poslednja svjetska istraživanja sve su više usmjerena na korištenje crvenog mulja i nekih komponenata prisutnih u aluminatnom rastvoru, a sve u cilju postizanja racionalnije i čistije proizvodnje. U svijetu se odavno izdvaja galijum, vanadijum i fosfor iz aluminatnih rasvora. Takođe se u nekim fabrikama glinice iz crvenog mulja izdvaja titan.

Crveni mulj, može se koristiti kao sirovina za proizvodnju želatinoznog flokulanta koji se upotrebljava kao sredstvo za prečišćavanje industrijskih i gradskih otpadnih voda, metodom koagulacije, odnosno flokulacije, u uređajima koji su specijalno konstruisani za tu svrhu, s tim da se prije bilo kakve obrade iz mulja mora ukloniti lužina. U Australiji je u skorije vrijeme proizveden uređaj za prečišćavanje otpadnih voda koji kao koagulant koristi upravo aktivni crveni mulj.

Prema pojedinim literarnim podacim (Klauber i sar., 2011), a crveni mulj, oslobođen lužine i dodatno obrađen, mogao bi se iskoristiti za proizvodnju pigmenta, specijalnog cementa, keramike i opeke, ili kao katalizator u preradi nafte. Neophodno je vršiti neutralizaciju crvenog mulja, a ona bi se mogla vršiti sa nekom slabom kiselinom kao što je ugljena ili borna kiselina (Wanchao i sar., 2009). Uklanjanjem natrijuma iz mulja naročito bi se otvorile njegove široke mogućnosti korištenja u keramičkoj industriji na velike količine, što bi uticalo na smanjenje izdvajanja troškova za gradnju velikih brana, a proces bi bio čistiji i racionalniji (Jonston i sar., 2010).

Takođe se može vršiti ekstrakcija aluminijuma i gvožđa iz crvenog mulja u cilju dobijanja koncentrata ovih metala, paralelno hidrometalurškim putem i postupkom elektromagnetnog separiranja. Izdvojeni koncentrat aluminijuma, u kome dominira aluminijum-oksidi, može se vratiti u Baye-rov postupak dobijanja glinice, ili se daljim tretmanom može prevesti u vrijedna jedinjenja aluminijuma, poput aluminijum-sulfata i drugih. Dobiveni koncentrat gvožđe-oksida može poslužiti kao sirovina za dobijanje elementarnog gvožđa, a njegovom

daljom obradom moguće je pripremiti niz korisnih produkata, od kojih su fero-feri pigmenti svakako najatraktivniji. Ekstrakcijom aluminijuma i gvožđa, kao komponenti iz crvenog mulja, postižu se ekonomski i ekološki benefiti.

Proizvodi fabrike glinice, kao što su zeolit i amorfni silicijum-dioksid, sve više nalaze primjenu u biomedicini za izradu nanomaterijala, koji se koriste u stomatologiji, a i mogućnosti korištenja u farmaciji, kao nosača aktivne komponente. U ovoj oblasti materijali alumosilikatne tehnologije sve će više nalaziti primjenu, što predstavlja interesantno područje za istraživanja.


Literatura

- Arsenijević S., Opšta i neorganska hemija, Naučna Injiga, Beograd, (1994)
- Bao L., Nguyen V., Developing a physically consistent model for gibbsite leaching kinetics, *Hydrometallurgy*, 104 (2010) 86.
- Council Directive 91/271/EEC of 21 May 1991 concerning urban waste-water treatment, *Official Journal L* 135, 30.05.1991., str. 40-52
- Djurić I., Mihajlović I., Živković Ž., Filipović R., Modeling the compensation effect for different bauxite types leaching in NaOH solution, *Chemical Engineering Communications*, 197 (2010) 1485.
- Đorđević P., Mihajlović I., Živković Ž., Comparasion of linear and nonlinear ststistics methods applied in industrial process modeling procedure, *Serbian Journal of Management*, 5 (2), (2010) 189.
- Housecroft E., Sharpe G.. *Inorganic Chemistry*, 3rd, Prentice Hall. ISBN 978-013175553 (2008)
- Johnston M. Clark M., McMahon P. and Ward N. Alkalinity conversion of bauxite refinery residues by neutralization, *Journal of Hazardous Materials*, 182 (2010), 710-715.
- Klauber C., Grafe M., Power G., Bauxite residue issues: options for residue utilization, *Hydrometallurgy*, 108 (2011) 11-32.
- Loretta L., Rutherford K., Effect of bauxite properties on the settling of red mud, *International Journal of Mineral Processing*, 48 (1996) 169-182.
- Lazić D., Penavin-Škundrić J., Popović Z., Vasiljević LJ., G. Ostojić., *Određivanje sadržaja aluminijuma u boksitu različitim metodama*, VII Naučno-stručni simpozijum sa međunarodnim učešćem "Metalni i nemetalni anorganski materijali", Zenica, BiH, (2008), 69-74.
- Lazić D., Živković Ž., Grujičić D., Influence of lime addition on diaspore Bauxite leaching, *Journal of Mining and Metallurgy*, 34 (3B), Bor, SCG (1998), Str.111-124.
- Lazić D., Živković Ž., Grujičić D., Influence of lime addition on diaspore Bauxite leaching, *Journal of Mining and Metallurgy*, 34 (3B), Bor, SCG (1998), Str.111-124.
- Lazić D. and Živković Ž., Influence of Lime Addition in Bauxite Leaching Process on Red Mud, *Travaux*, Vol.27., No.31., 13th international symposium of ICSOBA, Teheran, Iran, (2000) 167-174
- Lide D., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87th, Boca Raton, FL: CRC Press. 0-8493-0487-3. (2006)
- Perušić M., Gligorić M., Lazić D., Živković Ž., The kinetic analysis of gibbsite boemhite and diaspore leaching process, 38th International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor, Srbija, 06.-08. october, 2006., str. 629-632.

- Parkes D., Phil D. Molerova moderna neorganska hemija, Beograd, Naučna knjiga, (1973).
- Smiljanić R., Lazić D., Smiljanić D., Živković Ž., Influence of Decomposition parameters on the Formation Rate of New Crystallizations Centers of Aluminium Hydroxide, TMS, Proceedings Light Metals 2010, Sijetl, Vašington, 2010, 221-230
- Smiljanić R., Lazić D., Smiljanić D., Živković Ž., Optimizacija klasiranja dekompozirane suspenzije natrijum aluminatnog rastvora, VIII Naučno-stručni simpozijum sa međunarodnim učešćem "Metalni i nemetalni materijali", Zenica, 27-28. april, 2010. str.249-254.
- Smiljanić, R., Lazić, D., Živković, Ž., Smiljanić, D., Smiljanić, M., Vasiljević, L., & Filipović, R., Brzine rasta čestica aluminijum-hidroksida u zavisnosti od veličine i količine cjepiva. Zbornik radova Tehnološkog fakulteta, Leskovac, (19), (2009). 150-157.
- Smiljanić R., Optimizacija tehnoloških parametara razlaganja aluminatnih rastvora, Magistarski rad, Tehnološki fakultet, Zvornik, (2008).
- Susan B., The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals, 13th, Merck Publishing. ISBN 0911910131. (2001)
- Trumić M., Čalić N., Andrić Lj., Ignjatović M., Reciklažne tehnologije i održivi razvoj, Simpozijum „reciklažne tehnologije i održivi razvoj“, Soko Banja, (2010),
- Vračar R., Živković Ž., Eksperimentalna metalurgija aluminijuma, Beograd, (1993).
- Vasiljević Lj., Modeliranje sinteze i karakterizacija zeolita A u cilju poboljšanja njegovih osobina, Doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet, Banja Luka, (2009).
- Anon. 2006. „Voda 2006“, Zbornik radova, 35. godišnje konferencije o aktuelnim problemima korišćenja i zaštite voda, Zlatibor, (2006).
- Živković Ž., Mihajlović I., Nikolić Dj., Artificial neural network applied on the nonlinear multivariate problems, Serbian Journal of Management, 4 (2), (2009) 143.
- Wanchao Liu, Jiakuan Yang, Bo Xiao, Review on treatment and utilization of bauxite residues in China, International Journal of Mineral Processing, 93 (2009) 220-231.

Pitanja i odgovori

1. Da li se dimni gasovi sa kalcinacije i termoelektrane kontrolišu i na koje komponente u fabrici glinice „Birač“.
Dimni gasovi sa kalcinacije prolaze kroz ciklone i elektrofiltere i nakon toga se ne kontrolišu, što nije dobro, jer nose sa sobom sitne čestice glinice i zavisno od toga koje se gorivo koristi (prirodni gas ili mazut) mogu sadržavati i sumpor-dioksida. Gasovi iz termoelektrane se kontrolišu na sadržaj CO₂ i O₂ sedmično, a ostale komponente se ne kontrolišu. I u ovim gasovima može biti sumpor-dioksida, zavisno od toga koje se gorivo koristi. Trenutno se koristi prirodni gas i mazut, a zagovara se korišćenje uglja kao goriva, jer je projekat već urađen, što će dodatno izazvati probleme zagađenja okoline po pitanju sadržaja sumpor-dioksida i ostatka od sagorjevanja (pepela).
2. Gdje se odlaže crveni mulj proizveden u fabrici glinice „Birač“ i šta u sebi sadrži?
Crveni mulj proizveden u fabrici glinice „Birač“ AD Zvornik odlaže se na deponiju, koja se nalazi u mjestu Petkovci-Klisa, oko 5 km udaljenom od



fabrike. Crveni mulj sadrži: aluminijuma (14-16%), natrijuma (6-8%), gvožđa (40-60%), silicijuma (10-13%) titana (4-6%), a u zavisnosti od sastava polazne sirovine, može sadržavati i visoke koncentracije teških metala (V, Ga, Zn, Pb, Cu, Co, Mn, Cr, itd)

3. Za šta se u poslednje vrijeme koristi crveni mulj kod prečišćavanja industrijskih otpadnih voda?

Crveni mulj se može koristiti za proizvodnju želatinoznog flokulanta, koji se u poslednje vrijeme koristi pri prečišćavanju otpadnih industrijskih voda.

Pitanja

1. Koje se komponente, koje se nalaze u boksitu, mogu izdvojiti pri procesu proizvodnje glinice?
2. Za šta se može koristiti crveni mulj nakon oslobađanja od slobodne lužine?
3. Kojim postupcima se može izdvojiti aluminijum i gvožđe iz crvenog mulja.

9.8.2. ELEKTROHEMIJSKA INDUSTRIJA ELECTROCHEMICALINDUSTRY

Milorad Tomić, Miomir Pavlović

Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik

Uvod

Introduction

Elektrohemijska ima značajno mesto u visokotonažnoj hemijskoj i metalurškoj industriji sa kapacitetom od više desetina miliona tona proizvoda godišnje (prvenstveno proizvoda hlor-alkalne elektrolize i elektrolitičkog dobijanja aluminijuma i cinka). Proizvodnja svih materijala u elektrohemijskoj industriji sledi istu opštu shemu. Ona se sastoji od pripreme sirovina, spravljanju rastvora/ rastopa elektrolita, prečišćavanja elektrolita, elektrolize i obrade proizvoda u oblike pogodne za tržište.

Elektrohemijska se klasično definiše kao nauka o hemijskim promjenama izazvanim električnom strujom i proizvodnji elektriciteta iz energije hemijske reakcije. Elektrohemijska je dio nauke posvećen razumjevanju posebne vrste fizičkih i hemijskih pojava i procesa transformacije materije vezanih za postojanje i dijelovanje osnovne čestice elektriciteta „slobodnih” pokretnih elektrona koji u koordinisanom kretanju čine električnu struju.

Osnovu elektrohemijske dakle, čine hemijske reakcije u kojima je aktivni učesnik (reaktant) elektron, kao osnovna čestica elektriciteta i električne struje. Interakcija između elektrona i molekula (ili jona) hemijske supstance izaziva redukciju (ukoliko supstanca primi elektron) ili oksidaciju (ukoliko ga odaje). U tom smislu elektrohemijske reakcije su slične hemijskim redoks reakcijama. Međutim, dok u redoks reakcijama elektron izmenjuju dva molekula (jona) hemijske supstance, u elektrohemijskim reakcijama elektron predaje ili prima elektroda, po pravilu metalna, koja sadrži slobodne elektrone u vidu elektronskog gasa koji ispunjava prostor između pozitivnih čestica kristalne rešetke. *Elektrodna reakcija (eng. electrode reaction)* se uvek odigrava na graničnoj površini elektroda – elektrolit, odnosno u veoma tankom *reakcionom sloju (eng. reaction layer)*, koji predstavlja praktično dvodimenzionalnu fazu, budući da je nanometarskih dimenzija.

Prema jednoj od vodećih ličnosti u elektrohemijskoj druge polovine dvadesetog vijeka, Džonu Bokrisu elektrohemijska je oblast nauke koja opisuje stvaranje supstanci pomoću elektriciteta i stvaranje elektriciteta trošenjem supstanci (Bockris i sar. 1998).

Primjenjena elektrohemijska u industriji predstavlja elektrohemijsko inženjerstvo, koje je dio hemijskog inženjerstva kao što je i sama elektrohemijska dio hemije. Elektrohemijsko inženjerstvo se ne bavi samo temama koje se mogu smatrati samo elektrohemijskim, već prenosom energije u toj industriji, iskorišćenjem dobijene energije, projektovanjem, konstrukcijom i pogonom uređaja,

mašina i postrojenja, ekonomskim razmatranjem konkurentnosti hemijske i elektrohemijske metode za iste ili slične proizvode, njihovom prodajom, raspodjelom, potrošnjom i uticajem na živa bića i životnu sredinu. Elektrohemijsko inženjerstvo je most između hemijskog inženjerstva, elektroinženjerstva i elektrometalurgije (Murphy i sar., 1992; Landay i sar., 1980; Đorđević, 1972).

Zastupljenost elektrohemijskih procesa u svakodnevnom životu i privredi mnogo je veća nego što je to poznato prosječnom građaninu, pa i stručnjacima svih struka osim tehnološke.

Prvi izvor kontinualanog toka elektrona – električne struje ostvario je Alessandro Volta (Alessandro Volta, 1796. godine), u vidu „Voltinog stuba” elektrohemijske ćelije (sprega) sastavljenog od većeg broja naslaganih parova pločica bakra i cinka, razdvojenih vlažnim filter-parirom natopljenim rastvorom soli (Despić, 2003). Najnovija dostignuća iz ove oblasti predstavljaju, na primjer, litijumove baterije, naročito one zasnovane na uređivanju („interkalaciji”) atoma litijuma u ugljeničnu osnovu. Litijumove baterije izrađuju se danas u obliku listova (kao listovi papira) i to veoma velike specifične snage po jedinici mase. Sa prvim Voltinim stubom kao izvorom struje bilo je moguće izvoditi i prve elektrolize eksperimentalnim putem.

Elektrohemijsko inženjerstvo proučava elektrohemijske sisteme u kojima se odigravaju elektrohemijske reakcije (procesi elektrolize, galvanski spregovi i korozioni spregovi), čija ukupna hemijska relacija ima kao rezultat konverziju energije (Mantell, 1960; Pletcher, 1984; Zečević i sar., 2001):

električna energija \rightleftharpoons hemijska energija

Procesi elektrolize. U elektrohemijski reaktor (elektrolizer) se iz spoljnog izvora dovodi jednosmjerna struja niskog napona i na račun ove energije odigrava se hemijska reakcija, čime se električna energija pretvara u hemijsku. Odigravanje hemijske reakcije u elektrolizeru nije spontan proces i praćen je pozitivnom vrijednošću promjene Gibsove energije ($\Delta_r G > 0$). Naziv elektrohemijski reaktor uveden je po analogiji sa hemijskim reaktorom, kao uređajem u kome se proizvodi nova supstanca (dobijanje i rafinacija metala, proizvodnja organskih i neorganskih jedinjenja, galvanotehnika).

Galvanski spregovi (hemijski izvori struje). U elektrohemijskim izvorima energije se na račun spontanog odigravanja hemijske reakcije ($\Delta_r G < 0$), hemijska energija pretvara u električnu energiju u obliku jednosmjerne struje niskog napona. Najpoznatiji predstavnici sistema ove grupe su suve baterije i olovni akumulator. Ovi sistemi proizvode električnu energiju sve dok se jedan od reaktanata u hemijskoj reakciji ne potroši. Suve baterije se prave za jednokratnu upotrebu (primarni izvori energije), ali se akumulatori (sekundarni izvori energije) mogu ponovo napuniti, tj. dovođenjem električne energije iz spoljnog izvora, smjer hemijske reakcije u akumulatoru se mijenja i konverzija se odigrava u pravom smislu te riječi.

Korozioni spregovi. Slično elektrohemijskim izvorima energije i kod korozivnih spregova odigrava se spontano hemijska reakcija ($\Delta_r G < 0$), odnosno konverzija energije se odigrava s desna u lijevo. Međutim, električna energija koja se tom prilikom stvara nije korisna, već se tokom odigravanja reakcije nepovratno pretvara u toplotu, a krajnji rezultat je razaranje materijala (korozija).

Visoko raznovrsne oblasti industrijske elektrohemije obuhvataju procese za sintezu organskih i neorganskih jedinjenja, konverziju i skladištenje energije, galvansko taloženje metala i legura. Elektrohemija takođe igra vodeću ulogu u zaštiti od korozije, razvoju senzorskih uređaja i drugim vrstama tehnologija. U današnje vreme, sve više je istraživanja koja su specijalizovana za određene probleme multidisciplinarnog karaktera u vezi hemije, fizike, biologije, medicine, elektronike i nauke o materijalima. Elektrohemijska površinska tehnologija je postala ključno pitanje, jer skoro svaki komercijalni proizvod prolazi kroz neku vrstu površinske obrade da „popravi” svoj izgled, funkcionalnost i svojstva. Takođe, zaštita životne sredine je nezamisliva bez primjene elektrohemijskog inženjerstva.

Na elektrohemijske pojave se nailazi na površini diobe (graničnoj površini metal-rastvor), dviju sredina koje karakterišu različiti mehanizmi provođenja električne struje i na kojima se, iz određenih razloga, dešava tzv. razdvajanje negativnog i pozitivnog naelektrisanja (elektrolit), koji bolje ili lošije, takođe provode električnu struju, ali drugim mehanizmom.

Primjena elektrohemijskog inženjerstva

The application of electrochemical engineering

Kao što je već naglašeno, elektrohemijsko inženjerstvo se bavi razvojem i optimizacijom elektrohemijskih procesa zasnovanim na osnovnim zakonima elektrohemije i hemijskog inženjerstva. Danas, u industrijskim razmerama, prevladavaju procesi koji uključuju elektrolizu soli za proizvodnju hlora i natrijum-hidroksida (hlor-alkalna elektroliza) i povezani procesi za proizvodnju hlorata i hipohlorita, peroksidisulfata i vodonik-peroksida. Proizvodnja i prerada metala, kao što su aluminijum i magnezijum iz rastopa soli ili bakar, nikal i cink iz vodenih elektrolita, su tehnološki održivi procesi koji se danas isključivo koriste u proizvodnji čistih metala i stalno usavršavaju. Dodatni primeri značaja elektrohemije u industriji danas su, na primer: elektroorganska sinteza adipodinitrila kao preteče poliamida (proizvodnja najlona), elektrohemijska obrade otpadnih voda, koje sadrže male koncentracije teških metala, primjena elektrohemije u galvanskoj i automobilskoj industriji itd (Mantell, 1960; Bockris i sar., 1970; Hine, 1971; Pletcher, 1984; Matić, 1988; Zečević i sar., 2001).

Potrebe čovječanstva za novim proizvodima uslovio je razvoj elektrohemije, elektrohemijskog inženjerstva i elektrohemijske industrije i obrnuto, kao i razvoj novih materijala i grana industrije. Bez razvoja elektrohemijske industrije ne bi se desio razvoj drugih grana industrije, kao što je: proizvodnja štampanih

kola u elektronskoj industriji; izrada motora u automobilskoj industriji je nezamisliva bez poroznih prevlaka hroma, proizvodnja filamenata za volframore svjetiljke, zubarskih instrumenata, proizvodnja kugličnih bezuljnih ležajeva, probojnih projektila, elemenata za nuklearna goriva, ortopedskih implantata, dijelova za razne mašine i alate, filtera za rad na visokim temperaturama, proizvodnja avionskih kočnica, baterija sa mogućnošću punjenja i u proizvodnji komponenta za mlazne motore, izdvajanja retkih i plemenitih metala iz otpadnih voda, sistemi elektrohemijske zaštite od korozije skupih uređaja i objekata, itd.

Koristeći znanja iz hemijskog inženjerstva, metalurgije i elektrohemije, uz poznavanje osnovnih zakonitosti u elektrohemijskom inženjerstvu i vodeći računa o tehnološkim pokazateljima elektrohemijske proizvodnje, može se pristupiti projektovanju elektrohemijskih reaktora, opreme i postrojenja. Uz svu kompleksnost pri projektovanju hemijskih postrojenja i elektrohemijskih reaktora (i postrojenja) situacija se još više usložnjava zbog uticaja električne struje. Za efikasnost jednog elektrohemijskog procesa posebno je važna raspodjela gustine struje i elektrodnog potencijala na elektrodi. Potrebno je izvršiti optimizaciju svakog elektrohemijskog postupka proizvodnje vodeći računa o tehničko-tehnološkim aspektima elektrohemijske proizvodnje.

Pod tehničko-tehnološkim aspektima elektrohemijske proizvodnje podrazumjevaju se:

- Parametri elektrolize (elektrodni potencijal, gustina struje, materijal i struktura elektroda, koncentracija reaktanata, vrsta i sastav elektrolita, temperatura, pritisak, režim prenosa mase, konstrukcije i tipa elektrohemijskog reaktora);
- Separatori u elektrohemijskom sistemu;
- Elektrohemijski reaktori sa više elektroda (načini električnog povezivanja elektroda u reaktoru);
- Cirkulacija elektrolita u reaktoru i hidraulično povezivanje više reaktora.

Pri projektovanju bilo kog postrojenja, pa i elektrohemijskog, projektuje se njegov životni vijek uz sve mjere za smanjenje hemijske i elektrohemijske korozije, na što je moguće manju mjeru, uz korišćenje optimalnog sistema zaštite od korozije. Staro je pravilo da je izbor materijala pri projektovanju najbolji izbor zaštite, jer se na taj način elektrohemijska korozija (koja je zastupljena oko 90%) može minimizirati, a za to su potrebna znanja iz elektrohemije i moraju se poznavati mehanizmi korozionih procesa. Isti principi važe i pri projektovanju elektrohemijskih izvora električne energije, bilo primarnih ili sekundarnih.

Elektrohemijska industrija se može grubo podijeliti na više grupa (Mantell, 1960; Bockris i sar., 1970; Hine, 1971; Pletcher, 1984; Matić, 1988; Zečević i sar., 2001):

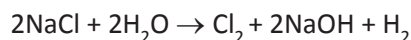
1. Hlor – alkalna industrija
2. Dobijanje i rafinacija metala elektrolizom
3. Elektrohemijske tehnologije proizvodnje neorganskih supstanci

4. Elektrohemijske tehnologije proizvodnje organskih supstanci
5. Elektrohemijska obrada površina metala-galvanotehnika
6. Elektrohemijsko mašinstvo
7. Korozija i zaštita
8. Elektrohemijski izvori električne energije
9. Proizvodnja metalnih prahova elektrohemijskim putem
10. Elektrohemijski tretman otpadnih voda
11. Ostale elektrohemijske tehnologije

Hlor – alkalna industrija

Chlorine – alkali industry

Elektroliza vodenih rastvora hlorida alkalnih metala (hlorida natrijuma i u manjoj mjeri kalijuma) je jedan od najznačajnijih procesa elektrohemijske (i procesne) industrije, kojom se dobija hlor i natrijum-hidroksid. Ovaj industrijski postupak poznat je pod nazivom "hlor-alkalniprocen", a odigrava se uskladu sa jednačinom:



Valorizacija procesa se iskazuje kroz činjenicu da se dobijaju tri proizvoda izuzetno važna za hemijsku industriju. (Do danas su razvijena tri industrijska postupka za elektrolizu natrijum-hlorida i svi su u upotrebi).

U zavisnosti od načina razdvajanja katodnog i anodnog procesa uspostavljena su tri tipa elektrolizera za elektrolizu natrijum-hlorida:

- Elektrolizer sa živinom katodom,
- elektrolizer sa dijafragmom i
- elektrolizer sa membranom.

Godišnja proizvodnja hlora u svijetu je oko $3.5 \cdot 10^7$ tona, što godišnje troši oko 110TWh električne energije.

Upotreba hlora i hidroksida prikazana je u tabeli 9.8.2.1. (Zečević i sar., 2001). Iz tabele 9.8.2.1. je uočljivo koliki je značaj samo jednog elektrohemijskog procesa za razvoj drugih grana hemijske industrije.

Vodonik se, za sada, ne koristi u punoj mjeri. U elektrolizama većih kapaciteta, pogotovu ako su one u sklopu velikih kompleksa (npr. petrohemijska industrija), vodonik se upotrebljava u raznim sintezama (hidrogenovanje ulja, proizvodnja sone kiseline itd.). Poseban značaj vodonik ima kao moguće gorivo, odnosno kao izvor energije. U oblasti nekonvencionalnih izvora energije (gorivni galvanski spregovi) razvijen je na toj bazi koncept tzv. vodonične ekonomije te će svakako u budućnosti značaj vodonika sve više rasti. Sve je ovo u skladu sa zaštitom životne sredine i nultom emisijom, te je budućnost u vodniku kao čistom gorivu, pri čijem sagorijevanju ne nastaju štetni gasovi nego voda:

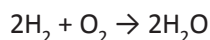


Tabela 9.8.2.1. Upotreba hlora i hidroksida (%) (Zečević i sar., 2001)
Table 9.8.2.1. The use of chlorine and hydroxide (%).

Hlor		Hidroksid	
Proizvodnja polivinilhlorida	17	Viskoza i tekstil	7
Proizvodnja organskih rastvarača	18	Sredstva za pranje	4
Proizvodnja propilen oksida	10	Proizvodnja papira i celuloze	15
Druge organske sinteze	17	Organske sinteze	39
Bijeljenje celuloze i papira	13	Proizvodnja glinice (aluminijuma)	7
Neorganske sinteze	10	Prerada nafte	6
Obrada vode	5	Neorganske sinteze	11
Ostalo	10	Ostalo	11

Zanimljivo je da je prva elektroliza vode izvedena još u osamnaestom veku, pre nego što je Volta konstruisao svoj stub kao prvi stabilniji izvor električne struje. Prvi ogled koji je potvrdio mogućnost da elektricitet razgrađuje supstancu na sastavne delove izveli su 1789. godine Pets van Trustvijk (*A. Paets van Troostwijk*) i Dejman (*J.R. Deimann*), koristeći elektricitet iz elektrostatičke mašine, pražnjenjem naboja preko dve elektrode uronjene u vodu. Ipak, smatra se da su prvu pravu elektrolizu vode izveli Nikolson (*W. Nicholson*) i Karlajl (*A. Carlisle*) 1800. godine, neposredno pošto je Volta objavio mogućnost konstruisanja svog stuba (Despić, 2005).

Dobijanje i rafinacija metala elektrolizom

Production and refining of metals by electrolysis

Elektrohemijski postupak se primjenjuje i u onim slučajevima kada se pored osnovnog metala dobijaju i drugi materijali koji su prisutni u rudi (pored cinka dobja se i kadmijum), zatim kada je ruda siromašna u osnovnom metalu, pa je elektrohemijski postupak ekonomičniji od pirometalurškog (npr. neke rude bakra), ili kada pirometalurški postupak stvara ekološke probleme.

Danas se elektrohemijskim postupkom proizvodi više od dvadeset različitih metala. Aluminijum se po proizvedenoj količini nalazi daleko ispred svih, njegova svjetska proizvodnja iznosi oko $2 \cdot 10^7$ t, što ga po važnosti u elektrohemijskoj industriji svrstava na drugo mjesto, odmah iza proizvodnje hlora i natrijum-hidroksida. Ukupna svjetska proizvodnja cinka je oko $5 \cdot 10^6$ t/god., a približno tolika je i proizvodnja bakra, pri čemu se 70% cinka i 10% bakra proizvodi elektrolizom. Godišnja svjetska proizvodnja natrijuma i magnezijuma je oko 10^5 t, dok je proizvodnja ostalih metala, prije svega kobalta, nikla, hroma, mangana, galijuma, talijuma, srebra i zlata, značajno manja. Elektrolitičko dobijanje metala primijenjeno je prvo na bakar, a kasnije komplikovanijim načinom, na cink (Zečević i sar., 2001).

Postupkom elektrolize danas se rafiniše veliki broj metala, ali po količini daleko ispred svih nalazi se bakar. Praktično cijelokupna svjetska proizvodnja

bakra ($\approx 8 \cdot 10^6$ t/god) podvrgava se elektrohemijskoj rafinaciji, pa se rafinacija bakra elektrolizom svrstava u sam vrh elektrohemijske industrije. Mada su po kapacitetu znatno manje, ali po važnosti ništa manje nisu značajne i elektrohemijske rafinacije olova, kalaja, nikla, kobalta, aluminijuma, srebra i zlata.

Činjenica je da se velik broj metala ne može dobiti redukcijom sa ugljenikom, ili je pak korištenje nekog jačeg redukcionog sredstva, npr. natrijuma skupo. U ovu grupu spadaju metali čiji je potencijal redukcije vrlo negativan, kao što su npr. Li, Na, K, Ca, Mg, Al. U pogledu čistoće dobijenog metala, u prednosti je elektrohemijski postupak, jer on daje metal vrlo visoke čistoće (cink proizveden elektrolizom je čistoće 99,99 %, kao i bakar). Pri elektrolizi bakra nastaje tzv. anodni mulj iz koga se dalje u postupku elektrolize dobijaju zlato, srebro, platinski metali, telur i dr. Ovo je očigledan primjer nulte emisije.

Elektrohemijske tehnologije proizvodnje neorganskih supstanci **Electrochemical technologies of inorganic substances production**

Pored hlora elektrolizom se proizvode: hlorati, hipohlorati, perhlorati, persulfati, fluor, derivati fluora, teška voda i vodonik-peroksid, natrijum-perborati, permanganati, hromati, bihromati, hromne kiseline, metalni oksidi MnO_2 i Cu_2O , i vodonik i/ili kiseonik elektrolizom vode. Ova jedinjenja ne proizvode se u velikim količinama, ali zauzimaju veoma značajno mjesto u industrijskoj praksi.

Dobijanje vodonika elektrolizom koristilo se prevashodno za sintezu miliona tona amonijaka, radi dobijanja veštačkog đubriva, gde ima prednost nad katalitičkim dobijanjem iz prirodnog gasa, jer se proizvodi u tako čistom stanju da može odmah da se koristi u sintezi. Ovakva indistrijska postrojenja su se gradila tamo gde se jeftina električna energija dobija iz velikih hidroelektrana. Danas, međutim, elektrolitički vodonik se koristi u farmaceutskoj industriji za organske sinteze osjetljive na nečistoće kao i u uljarama za hidrogenaciju ulja. Osim toga, već se vrlo daleko napredovalo u razvoju ideje „vodonične ekonomije” (Rifkin 2002; Anon., 2004), prema kojoj bi vodonik zamenjivao prenos električne energije putem razvodne mreže. Vodonik bi se dobijao elektrolizom na samom izvoru električne energije u udaljenim elektranama (npr. daleko u Sibiru) i transportovao do mesta velike koncentracije stanovništva (u velikim gradovima), gde bi se ponovo preobraćao u električnu energiju u gorivnim ćelijama sa visokom efikasnošću. Još nerešen problem je u tome što je energija sadržana u vodoniku u gasovitom stanju pod normalnim uslovima „razblažena energija”, pa je neophodno njegovo kondenzovanje u tečnost – ukapljavanje (*eng. liquefaction*), ili neki drugi način njegovog skladištenja u obliku pogodnom za transport.

Sama elektroliza je vrlo fleksibilna, tako da njena upotreba može da se uskladijuje sa tarifnim sistemom i da se koristi za izravnavanje mrežnog opterećenja.

Elektrohemijske tehnologije proizvodnje organskih supstanci

Electrochemical technologies of organic substances production

Elektrosinteza neorganskih supstanci u industrijskoj meri (Cl_2 , NaOH , KOH , Al , Na , Cu , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ClO_4^- , H_2O_2 , O_3 , HgNO_3 , Cu_2O , MnO_2 , K_2SnO_3 , itd.), ima dugu tradiciju koja započinje u prvoj polovini XIX veka. Elektroorganska sinteza nalazi primenu u industriji tek polovinom XX veka. Danas se elektroorganska sinteza koristi u preko 60 komercijalizovanih procesa, dok je preko 120 procesa u fazi poluindustrijskog razvoja (Pletcher i sar., 1990; Genders i sar., 1990).

Elektrolizom se pripremaju mnoga organska jedinjenja. Većina se priprema preko multistepsinteze (sinteze u više koraka) iz sirove nafte, ulja ili biljnih ekstrakata. Ove reakcije se odvijaju uz procese oksidacije i redukcije. I zaista, istraživanja su pokazala da je prenos elektrona u hemijskim reakcijama, analogan onom koji se odvija na elektrodama kod elektrohemijskih reakcija. Elektrodne reakcije gotovo svih organskih sinteza su u vezi sa prenosom elektrona. Međutim, elektrohemijske reakcije nisu moguće u neprovodnim rastvorima.

Činjenica je da je bilo organski elektrolitičkih procesa u prošlom vijeku, ali je taj broj još uvek mali i elektrohemija tek treba da napravi veliki uticaju oblasti hemijske sinteze organskih supstanci. U ovom trenutku broj komercijalnih procesa polako raste i očekuje se da se ovaj trend nastavi:

1. Mnogi neorganski redoks reagenasi se koriste u organskoj sintezi, npr. Na , K , Zn , Cl_2 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, ako bi se zamijenili, uz odvijanje elektrodnih reakcija, smanjio bi se broj koraka sinteze.
2. U poređenju sa mnogim hemijskim oksido-redukcionim reakcijama, elektrohemijske reakcije zagađuju okolinu i bezopasane su. Korišćenje redoks reagenasa u industriji, npr. metalni prah (Fe , Zn) su piroforne i proizvode velike količine vodenog efluenta koji sadrže odgovarajuće jone: permanganat, mangan-dioksidni jon, hlor, brom, natrijumikalijum, koji mogu predstavljati problem i stalno je prisutna opasnost.
3. Struja je najsvestraniji „reagenas“ koji može biti proizveden na više načina. Elektrolitički procesi mogu postati posebno atraktivni ukoliko se ostvari cilj proizvodnje jeftinije električne energije (nuklearna ili solarna), što je danas sasvim realno.

Problemi koji trenutno sprečavaju rasprostranjenu komercijalnu eksploataciju organske elektrosinteze su da su ovi procesi hemijski mnogo složeniji od drugih. Obično, reakcije na elektrodama nisu jednostavna razmjena elektrona, već niz elektrotransfera i hemijskih procesa na površini elektrode ili u njejoj neposrednoj blizini. Elektrosinteza omogućava veću selektivnost proizvoda, usled mogućnosti fine kontrole potencijala elektroda. Takođe, određene direktne hemijske reakcije se dešavaju i u interakciji sa okolinom. Nažalost, to nije trivijalan problem jer hemijske reakcije se dešavaju u blizini reakcionog sloja na elektrodi, a elektrodne reakcije izazivaju promjene u ovom sloju (npr. razli-

čite pH vrijednosti i/ili koncentracije reaktanata), pa stoga nije uniformno reakciono okruženje. Još mora mnogo toga da se uči o kontroli organskih elektrodnih procesa, bez obzira što je jasno koji su to parametri koje treba pratiti: elektrodni potencijal, napraviti pravi izbor elektrodnog materijala, odabrati odgovarajući rastvarač i elektrolit, strogo kontrolisati pH vrijednost i koncentraciju svih vrsta koje učestvuju ili pomažu elektrodne procese, temperaturu, pritisak, oblik i veličina ćelije treba da odgovaraju procesu „sinteze organske supstance“, izvršiti optimalan izbor separatora i sl.

Kombinacija elektrohemije i organske hemije će skoro uvijek zahtijevati kompromis u odnosu koncentracija elektrolita i organskog medijuma. Takođe, mali ili srednji obim proizvodnje nije opravdavao razvoj elemenata elektrohemijske ćelije od kojih zavisi ova proizvodnja (elektrode, membrane, separatori), jer organski procesi zahtijevaju upotrebu različitih medijuma i uslova. Kao rezultat toga je da su organske elektrosinteze vršene u neprikladnim ćelijama sa neodgovarajućim komponentama, pa je pokrenuta tehnologija bila daleko od optimalnog procesa, što je nesumljivo uticalo na njihove performanse.

Danas je u industrijskoj praksi najviše zastupljena elektrohemijska hidrodimerizacija akrilonitrila, a u manjem obimu proizvodnje još nekoliko desetina procesa (npr. proizvodnja dialdehid skroba, prečišćenog voska, sorbitola, manitola, antrahinona, tolualdehida, salicilaldehida, glukonske kiseline, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, $\text{C}_8\text{F}_7\text{COF}$, itd.

Za očekivati je u budućnosti da se upotreba elektrohemije u industriji intenzivira ukoliko se posveti pažnja u sledećim oblastima: (1) edukaciji organskih hemičara u području elektrohemije; (2) razvoju elektrohemijskog inženjerstva i (3) razvoju elektrohemijskih uređaja i materijala za izradu elektrolitičkih ćelija.

Elektrohemijska obrada površina metala-galvanotehnika

Electrochemical surface treatment of metal-Galvanotehnika


Površine metalnih predmeta najčešće zahtevaju posebnu obradu iz dva glavna razloga: u dekorativne svrhe, radi poboljšanja izgleda, radi zaštite od degradacije delovanjem različitih procesa korozije i radi poboljšanja osobina predmeta koji se obrađuje (npr. poboljšanje otpornosti na habanje). U savremenoj tehnici dominiraju elektrohemijski procesi obrade koji se nalaze u danas široko razvijenom području „galvanotehnike“ (eng. *electroplating and surface finishing*), i to katodnog nanošenja prevlaka drugih metala ili anodnog rastvaranja bilo u cilju *glačanja* (eng. *electropolishing*), bilo u cilju stvaranja prevlake od vrlo stabilnih i estetski privlačnih oksida metala od kojeg je predmet načinjen (Lowenheim, 1974; Maksimović, 1995; Prentice, 1991; Đorđević i sar., 1997).

Svi ovi postupci imaju za svoju osnovu upoznavanje pojava i uočavanje zakonitosti u oblasti *elektrohemijskog taloženja* (eng. *electrodeposition*) ili *elektrokristalizacije* (eng. *electrocrystallization*) i *elektrohemijskog rastvaranja* (eng. *electrochemical dissolution*) metala i legura, do kojih se došlo kroz intenzivna istraživanja u prošlom veku.

Pored ovih vrlo često su zastupljeni i procesi *hemijskog taloženja metalnih prevlaka* (eng. *electroless plating*) na metalnoj osnovi ili na predmetima od plastike koji se zasnivaju na posebnoj vrsti autokatalize koja može da se tumači elektrohemijskim mehanizmom. Svrstavanje tako različitih postupaka u jedinstvenu oblast galvanotehnike je svakako posledica činjenice da je za praktičnu primenu tih postupaka potrebna slična priprema predmeta koje treba obraditi, kao i da se koriste slična oprema i slična završna obrada.

Pod galvanotehnikom se podrazumjeva elektrohemijsko taloženje metala na metalnoj ili nemetalnoj podlozi se ciljem da se na njoj formira metalna prevlaka željene debljine i zaštitnih i/ili dekorativnih svojstava. Nanošenjem relativno tankih slojeva dobija se proizvod bitno izmjenjenih osobina površine. To omogućava da se pojedini predmeti izrađuju od jeftinijih metala i legura, čiji se estetski izgled i fizičko-hemijske osobine kasnije poboljšavaju prevlačenjem pogodnim metalom ili legurom. Ima nagoveštaja da je još u starom Vavilonu bilo iskustveno poznato galvansko taloženje prevlaka od zlata, ali je ta tehnologija nestala u vekovima koji su odneli i ta napredna carstva. Međutim, ubrzo posle otkrivanja mogućnosti da se stabilna električna struja dobija iz hemijskog izvora struje, stvaranje galvanskih prevlaka nalazilo se među prvim elektrohemijskim procesima korišćenim u praktične svrhe. Tokom poslednja dva veka razvijen je veoma veliki broj postupaka taloženja čistih metala i metalnih legura, kao i složenih višeslojnih i kompozitnih prevlaka koje sadrže nemetalne uključke. Uvidelo se, takođe, da pored tradicionalnog korišćenja stalne i stabilne jednosmerne struje, primena promenljivih režima struje, posebno različitih vrsta pulsirajuće struje, može da vodi poboljšanju različitih osobina, odnosno kvaliteta metalne prevlake. (Sami nazivi galvanski, galvanizacija i galvanotehnika, dolaze iz tog najranijeg perioda, mada razlozi za to danas nisu sasvim razumljivi i ne koriste se u anglosaksonskoj literaturi za ovu vrstu procesa) (Despić, 2005).

Za oblast galvanotehnike postoji obimna literatura, koja sadrži do detalja opisane postupke za ceo široki spektar metala i legura koji se koriste za galvanotehničku obradu predmeta (Đorđević i sar., 1997; Schlesinger i sar., 2000). Kao što je već naglašeno, galvanotehnika ne služi samo za dobijanje pokrivnih slojeva na površini predmeta od metala ili nemetala, kao što je porculan ili plastika. *Elektrooblikovanje* (eng. *electroforming*) je postupak dobijanja predmeta katodnim taloženjem slojeva metala dovoljno debelih da proizvod koji se time dobije može da "nosi sam sebe", tj. da bude dovoljno čvrst da postoji bez dodatnog učvršćivanja. (U posebnim slučajevima velikih ravnih površina on može da zahteva postavljanje na čvršću osnovu). Elektrooblikovanje se od najranijih dana postojanja elektrohemije razvijalo naporedo sa razvojem taloženja metalnih prevlaka. (U našoj novijoj terminologiji koristi se izraz elektroformiranje prema engleskoj reči *electroforming*, a u starijoj, izraz galvanoplastika, prema nemačkoj reči *galvanoplastik*) (Lowenheim, 1974; Despić, 2005).



Da bi se dobio željeni predmet mora prethodno da se izradi precizan, kalup, matrica ili model jer proizvod koji se dobija ovim postupkom u potpunosti reprodukuje fine detalje svoje osnove sa preciznošću koja nijednim drugim postupkom nemože da se nadmaši. Na primer, kod izrade matrica za gramofonske ploče, najnovije generacije sa mikrobrazdama, zahteva se preciznost u nanometarskim dimenzijama. Površina ove osnove mora da bude elektroprovodna ali, za razliku od taloženja galvanskih prevlaka koje moraju što čvršće da prijanjaju uz podlogu, metalni predmet koji se dobija elektroformiranjem, treba što je moguće lakše da se odvoji od osnove. Pogodni materijali za dobijanje ovakvih osnova su bakar, nikal i čelik. Relativno lako odvajanje dobijenog predmeta od osnove postiže se posebnim postupcima pasivacije površine (npr. tretiranjem čelika rastvorom bихromata u trajanju do 1 min).

Kalupi, koji predstavljaju negative predmeta koji se proizvodi, prave se obično za masovnu proizvodnju te se izrađuju od trajnih materijala. S obzirom da površinu dobijenog predmeta određuje prvi sloj nataloženog metala, ona biva onoliko glatka u mikrorazmerama, koliko je glatka osnova na koju se metal nanosi. Hrapavost površine konačno dobijenog predmeta nije od bitnog značaja jer predstavlja njegovu unutrašnju stranu. Nasuprot tome, modeli željenih predmeta predstavljaju pozitive, te se na taloženje metala na njih odnose sva pravila koja važe za galvanske prevlake. Ako je potrebno da se dobije glatka i sjajna površina, moraju da se koriste kupatila za dobijanje glatkih i sjajnih prevlaka. Modeli mogu da budu trajni, za masovnu proizvodnju određenog predmeta, ili potrošni, koji se koriste za izradu unikata. Trajni modeli i kalupi se prave od postojećih materijala, dok potrošni modeli mogu da se rade od lako topivih legura, ali i gipsa, topive plastične mase ili od voska, tako da na povišenoj temperaturi mogu da iscuri iz predmeta koji sa na njima formirao. Ovo se koristi naročito za izradu predmeta od Au (zlatnog nakita). Modeli koji su načinjeni od materijala koji ne provode struju moraju da se premažu nekim elektroprovodnim materijalom u tankom sloju (npr. lakom koji sadrži fini prah Ag).

Elektrooblikovanje se koristi za izradu velikog broja drugih proizvoda kao što su igle za injekcije, vrlo tanke folije ($2.5\text{ }\mu\text{m}$), sita, mrežice aparata za brijanje i slično, ali i predmeti velike težine za koje se traži visoka preciznost, a čijom mehaničkom obradom bi se dobijala prevelika količina otpada (npr. upravljači radarskih talasa koji sadrže dve krivine pod pravim uglom sa tolerancijom manjom od $2.5\text{ }\mu\text{m}$). Elektrooblikovanje kao tehnološki proces ima i niz nedostataka koje treba imati u vidu. To je, pre svega, skupa tehnologija, jer taloženje metala traje satima, a ponekad i više dana, te se koristi samo ako drugom tehnologijom ne može da se ostvari odgovarajući kvalitet. Problem predstavljaju oštri uglovi i uska, a duboka udubljenja kao i nagle promene profila (debljine zidova) koje bi zahtevale naknadnu mašinsku obradu. Ako se model ili kalup zagrebu, dobijeni predmet reprodukuje ogrebotinu. Najzad, u nekim pro-

cesima taloženja javljaju se opasna unutrašnja naprezanja koja nastaju pri taloženju koja se ne ispoljavaju odmah, a koja mogu da izazovu naknadno pucanje predmeta. Ipak, ovo je i do danas u pojedinim situacijama sa specifičnim zahtevima često nezamenljiv proces.

Zahtijevi koje mora da zadovolji svaka metalna prevlaka su: dobra adhezija za podlogu (osim u elektroformiranju), fina sitnozrna struktura, homogenost, čvrstoća i jednaka debljina. Od ostalih zahtijeva, u zavisnosti od primjene, najčešći su: koroziona stabilnost, tvrdoća, duktilnost, sjaj, mogućnost lemljenja i zavarivanja itd.

U galvanotehnici priprema površine je veoma važna faza koja direkto utiče na kvalitet istaložene prevlake. Prema načinu izvođenja postupci pripreme se dijele na mehaničke, hemijske i elektrohemijske. Pre taloženja metalne prevlake najčešće se koriste kombinacije mehaničkog i hemijskog postupka sa elektrohemijskim. Kvalitet elektrohemijske prevlake zavisi od: sastava elektrolita, vrste anoda koje se upotrebljavaju (rastvorne, nerastvorne – oblika anoda), temperature elektrolita, miješanja elektrolita, gustine i raspodjele gustine struje, i debljine metalne prevlake, kao i od postrojenja za galvanizaciju. Najvažnije metalne prevlake su prevlake nikla, bakra, cinka, kalaja, hroma, srebra, prevlake legura i kompozitnih materijala. U najznačajnije metalne dorade spadaju: anodna oksidacija, elektrohemijsko poliranje (glačanje), elektrohemijsko skidanje oksidnih opni, fosfatiranje, hromatizacija, elektrograviranje itd. Anodni procesi odvijaju se u svakoj ćeliji za galvansko taloženje metala na elektrodi suprotnoj od one na kojoj se metal taloži (anodi). Moguća su dva anodna procesa zavisno od tipa anode: proces rastvaranja metala anode i proces izdvajanja O_2 .

Anodna oksidacija aluminijuma predstavlja danas veoma važan industrijski proces finalizacije predmeta načinjenih od ovog metala. Proces može da se vodi na tri načina: tako da se njime postiže glačanje do visokog (ogledalskog) sjaja, da se stvori "zaprečni" sloj ili da se stvori porozni sloj oksida koji daje vrlo lep izgled površini predmeta koja se obrađuje. Ovi efekti postižu se u različitim kupatilima. Anodna oksidacija aluminijuma je proces elektrohemijske oksidacije i formiranja oksidnog filma na površini. Koristi se najčešće za oplemenjivanje površine aluminijuma, ali i oplemenjivanje površine titana, bakra, čelika, kao i za proizvodnju elektrolitičkih kondenzatora na bazi aluminijuma, titana i niobiuma.

Elektrohemijsko mašinstvo

Electrochemical Mechanical Engineering

Elektrohemijsko mašinstvo (eng. electrochemical machinical engineering) se zasniva na kontrolisanom anodnom rastvaranju metalnog predmeta koji se obrađuje, u cilju dobijanja posebnog oblika ili visoko glatke površine, ili posebno oštih ivica.

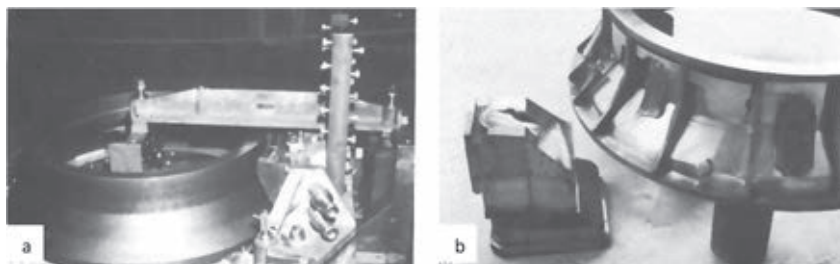
Ova oblast elektrohemije je relativno novijeg datuma. Ona se razvila kada su konstrukcije mašina postavile pred obradu metala zahteve koje nisu mogle

da zadovolje konvencionalni alati i alatne mašine, kao što su vrlo složeni profili, ili na primer, bušotine različitih necilindričnih oblika (pravougaone, truglaste, zvezdaste i sl.). Ove probleme uspele su da savladaju elektrohemijske tehnike obrade metala, te se razvilo elektrohemijsko mašinstvo kao posebna oblast primenjene elektrohemije. U novije vreme, veoma se intenzivno istražuju mogućnosti da se elektrohemijskim metodama razvijenim u galvanotehnici, a posebno u oblasti elektrooblikovanja, razviju mikromašinske i nanomašinske tehnologije, koje bi omogućile da se složene mašinske i elektrotehničke konstrukcije (npr. elektromotori submilimetarskih dimenzija koji postižu i 10000 obrta u min), dobiju na ovaj način. Neke od tih tehnologija razvijene su do nivoa koji omogućuje masovnu proizvodnju (Despić, 2005).

Za mašinsko oblikovanje metala koriste se alati koji moraju biti veće tvrdoće od metala koji se obrađuje. Razvojem novih materijala, posebno u avionskoj industriji, postalo je nemoguće pronaći materijal za izradu alata. To je dovelo do razvoja nekonvencionalnih metoda obrade metala među kojima su: *elektrohemijsko profilisanje i bušenje metala* (eng. *Electrochemical deburring*), *elektrohemijsko brušenje* (eng. *electrochemical grinding*), *elektrohemijsko glačanje-poliranje* (eng. *electropolishing*) i *mikroelektrohemijsko mašinstvo* (eng. *electrochemical micromachining*). Kao što je već naglašeno, sve metode su zasnovane na kontrolisanom anodnom rastvaranju metala (Rumyantsev i sar., 1989; Prentice 1991; Đorđević i sar., 1997; Schlesinger i sar., 2000).

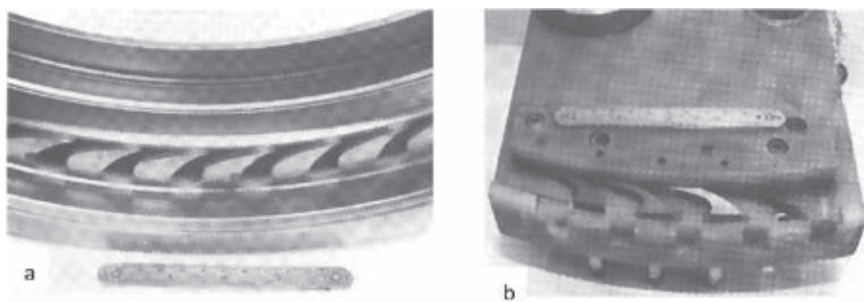
Ove metode su uglavnom razvijene od strane specijalizovanih kompanija ili njihovih dijelova. Savladavanje tehnologija minijaturizacije za potrebe izrade mikroelektronskih komponenata ili pak delova avionskih motora, otvorilo je širok spektar mogućnosti izrade i drugih korisnih predmeta u mikrodimenzijama. Na slici 9.8.2.1 data je ilustracija kompleksnog oblika dela kućišta avionskog motora koji se može dobiti pomoću elektrohemijskog mašinstva (Pletcher, 1984).

Na slikama 9.8.2.1. i 9.8.2.1. dat je prikaz uklanjanja metala u obliku rupa ili drugih karakteristika putem anodnog rastvaranja metala (Pletcher, 1984).



Slika 9.8.2.1. Kućište avionskog motora: a) prije i b) posle elektrohemijske obrade (Fotografije kompanije Rolls Royce Ltd, Aero Division) (Pletcher, 1984)

Figure 9.8.2.1. Housing of an aircraft engine: a) before and b) after electrochemical treatment (Photos of the Rolls Royce Ltd, Aero Division Company)



Slika 9.8.2.2. Elektrohemijske obrade kanala za prolaz vazduha u komponentama motora aviona: a) završni deo, b) maske i elektrode (Pletcher, 1984)
 Figure 9.8.2.2. Electrochemical processing of channel for passage of air in components of engine aircraft: a) final part, b) masks and electrodes

Korozija i zaštita

Corrosion and Protection

Korozija je pojava degradacije materijala rušenjem njegove strukture oksidacijom, bilo hemijskim, bilo elektrohemijskim putem. Ona predstavlja izuzetno štetnu pojavu, jer se korisno upotrebljeni materijali pretvaraju u nekorisne, pa često i štetne sa ekološkog stanovišta, jer zagađuju životnu sredinu ponekad i otrovnim materijam (Mladenović, 1990).

U najširem smislu definisana, korozija predstavlja spontano razaranje materijala usled delovanja fizičko-hemijskih faktora okolne sredine (Shreir, 1976; Mladenović, 1978; Bockris i sar., 1981; Dilon, 1986; Mladenović, 1990). Pri ovako široko definisanom pojmu korozije, pod koroziju se može podvesti razaranje metalnih materijala, što je verovatno najznačajnija i najdetaljnije izučena oblast korozije, ali i degradacija prirodnih ili sintetičkih materijala organskog porekla (proizvoda od drveta, plastičnih masa, gume), propadanje materijala neorganskog, nemetalnog porekla, kao što su građevinski materijali – opeka, crep ili beton itd. Dosledno razvijajući ovaj pristup pojmu korozije, može se zaključiti da je korozija sveprisutna neželjena pojava koja degradira proizvode ljudske aktivnosti vraćajući prirodi ono što joj je čovek, uz ulaganje znanja, truda i energije, oduzeo i prilagodio svojim potrebama.

Osnovna karakteristike korozije metala je da počinje na površini metala odakle se brže ili sporije širi u dubinu, pri čemu dolazi do promjene sastava metala i njegovih svojstava. To je spontan proces koji nanosi ogromne štete privredi. Ustanovljeno je da godišnji troškovi zbog korozije metala, uključujući i mjere za zaštitu od korozije, iznose u visoko industrijalizovanim zemljama do 1000 dolara po stanovniku. Posljednja opsežna istraživanja izvedena u SAD u vremenu od 1999. do 2001. godine, pokazala su da godišnji troškovi zbog korozije iznose oko 275 milijardi dolara, što je oko 3% njihovog nacionalnog bruto dohotka. Ovi podaci nisu potpuni jer ne obuhvataju sekundarne štete nastale

zbog korozije, npr. nesreće, ugroženost zdravlja ljudi, gubici u proizvodnji, teške ekološke katastrofe, propadanje spomenika kulture i dr. Iz navedenog proizlazi veliki značaj pravovremene i kvalitetne zaštite od korozije (<http://korozija.fkit.hr/korozija.php>, www.metalcinkara.co.rs).

Pored metala koroziji podliježu i nemetali (malter, beton i druge vrste građevinskog materijala, a takođe i staklo i keramika), i supstance organskog porijekla (drvo, plastika, premazi, tekstil i drugi materijali). Svaki materijal pod određenim uslovima pri fizičko-hemijskim dejstvom određenih agenasa može obrazovati neželjene produkte. Svako obrazovanje bilo kog produkta pri dijelovanju ma kog agensa na neki materijal koji teče protiv naše volje (nekontrolisano), predstavlja koroziju.

Zbog velike raznovrsnosti pojava oblika, procesi korozije se klasifikuju na različite načine, na pimer, prema (Emelin i sar., 1980):

- Mehanizmu procesa;
- Sredini u kojoj se nalazi konstrukcioni materijal;
- Materijalu koji korodira;
- Industrijskoj grani ili vrsti postrojenja;
- Odnosu između korozije i drugih štetnih procesa;
- Geometrijskom obliku korozionog razaranja.

Klasifikacije *elektrohemijske korozije metala* u različite oblike je donekle proizvoljna. Najopštija klasifikacija data je od Fontane i Grina (*Mars G. Fontana i Norbert D. Greene*) i prikazana je kao osam oblika korozije i to (Fontana i sar., 1978):

1. Uniformna ili opšta korozija (eng. uniform ili general corrosion)
2. Galvanska (kontaktna) ili bimetalna korozija (eng. galvanic ili bimetalic corrosion)
3. Korozija u zazorima (pukotinama) (eng. crevice corrosion)
4. Tačkasta (piting) korozija (eng. pitting corrosion)
5. Međukristalna (intergranularna) korozija (eng. intergranular corrosion)
6. Selektivna (strukturna) korozija (eng. selective leaching ili dealloying)
7. Impakt (udarna) korozija [eroziona korozija (eng. erosion corrosion), korozija udarom (eng. impingement corrosion), kavitaciona korozija (eng. cavitation corrosion) i abraziona korozija (eng. fretting corrosion)]
8. Prskanje usled naponske korozije ili naponska korozija sa prskotinama (eng. stress corrosion cracking) i korozioni zamor (eng. corrosion fatigue)

Budući da korodiraju i metalni i nemetalni konstrukcioni materijali, osnovna podela je na koroziju metala i koroziju nemetala. Korozija metala prema mehanizmu procesa deli se na koroziju u *neelektrolitima* ili hemijsku koroziju i koroziju u *elektrolitima* ili elektrohemijsku koroziju.

Imajući u vidu da su moguće veoma različite vrste korozije materijala, posebno metala, kao danas najčešće primenjenih konstrukcionih materijala, i postupci zaštite materijala, uključujući metale, veoma su brojni. Iz ovih razloga,

principi na kojima se zasnivaju postupci zaštite materijala od korozije su različiti, mada se svi svode na težnju da se različitim metodama uspori ili potpuno zaustavi koroziono razaranje materijala.

Zaštita materijala od korozije izvodi se sledećim postupcima:

1. Elektrohemijska zaštita;
2. Zaštita obradom korozione sredine;
3. Zaštita pomoću prevlaka;
4. Zaštita oplemenjivanjem materijala (legiranjem);
5. Zaštita putem racionalnog konstruisanja.

Postupci elektrohemijske zaštite se primenjuju isključivo za metale i legure. Postupci obrade korozione sredine, zaštite prevlakama, oplemenjivanje materijala i racionalno konstruisanje se primenjuju i za sve ostale konstrukcione materijale.

Elektrohemijski izvori električne energije

Electrochemical power sources

Arheolozi su našli nagoveštaje da je u starom Vavilonu (današnjem Iraku), pre više milenijuma, bilo poznato galvansko pozlaćivanje malih predmeta. To je bilo moguće samo pomoću jednosmerne električne struje, te je to istovremeno značilo da je bio poznat njen izvor. Odista, nađeni su i ostaci keramičkog ćupa u kome su bili komad bakra i komad gvožđa, i koji je prema nađenim tragovima bio punjen sokom od grožđa, što je moglo da proizvodi neku struju, bez obzira na to da li su tadašnji žitelji razumeli o čemu se radi (Despić, 2005).

Ta tehnika je, međutim, bila zaboravljena tokom narednih milenijuma. Tek pre dve stotine godina Alesandro Volta (*A. Volta*), uspeo je da dobije električnu struju praveći stub od naizmenično postavljenih pločica od cinka i srebra, sa filter hartijom natopljenom rastvorom soli, stavljenom između ovakvih parova. Na taj način on je ostvario prvi *hemijski izvor struje* (eng. *chemical power source*). Tokom XIX veka uočene su mogućnosti korišćenja mnogih sistema za ostvarenje Voltine zamisli dobijanja dugotrajnog i stabilnog toka električne struje. Posle svega nekoliko decenija ostvarene su preteče današnjih hemijskih izvora struje u tri osnovna tipa, u koje se svi izvori razvrstavaju i do danas. Tako je Džon Frederik Danijel (*G.F. Daniell*) 1838. godine načinio izvor koji je mogao dugotrajno da daje znatno veće struje od Voltinog stuba. On je u staklenu posudu stavio bakarni cilindar i nalio rastvor bakar (II)-sulfata. U središte cilindra stavio je posudu od porozne keramike, u nju ulio rastvor cink (II)-sulfata i u sredinu uronio štap od metalnog cinka. Dobijen je električni napon. Pri radu ovog „Danijelovog sprega” cink predstavlja anodu, jer se oksidiše i prelazi u rastvor, a bakar katodu, na koju se metalni bakar taloži iz rastvora.

Ovo ostvarenje bilo je prototip brojnih sličnih izuma najrazličitijih osobina koji su imali jednu zajedničku crtu – pretvarali su energiju jednog elektrohemijskog procesa u električnu energiju, te su dobili i zajednički naziv *primarni izvori struje* (eng. *primary current sources*). Međutim, pravi prodor u široku

praktičnu primenu učinio je uskoro Žorž Leklanše (*G. Leclanche*) 1855. godine, sa sistemom cink/mangan-dioksid. Na taj način, dobijen je snažan izvor struje koji se u manje-više istoj konstrukciji održao i do danas, i koji je popularno nazvan *suva baterija* (*eng. dry battery*).

1859. godine, sa olovnim elektrodama uronjenim u rastvor sumporne kiseline, Jakob Sinšteden (*J. Sinsteden*) i Gaston Plante (*G. Plante*), stvorili su novu kategoriju izvora struje – *sekundarni izvori struje* (*eng. secondary power source*), u kojima može da se skladišti električna energija, popularno nazvani *akumulatori*.

Skoro istovremeno sa Danijelom, u Engleskoj je Viljem Grouv (*Sir W. Grove*) naznačio mogućnost stvaranja nove klase hemijskih izvora struje, tzv. *gorivnih ćelija* (*eng. fuel cells*). Radeći na elektrolizi vode na platinskim elektrodama, on je ustanovio da i dobijeni vodonik i kiseonik mogu da reaguju na istim elektrodama, pretvarajući se ponovo u vodu i dajući nazad utrošenu struju. Gorivne ćelije u suštini, takođe, predstavljaju primarne izvore struje. Međutim, dok primarne ćelije, u napred navedenom smislu reči, mogu da daju struju samo dok se ne potroši elektroaktivni materijal, pretvarajući se u proizvode elektrohemijske reakcije, u gorivne ćelije može da se dovodi elektrohemijsko „gorivo” u neograničenim količinama, te i ćelija može da daje električnu struju dokle god se to čini.

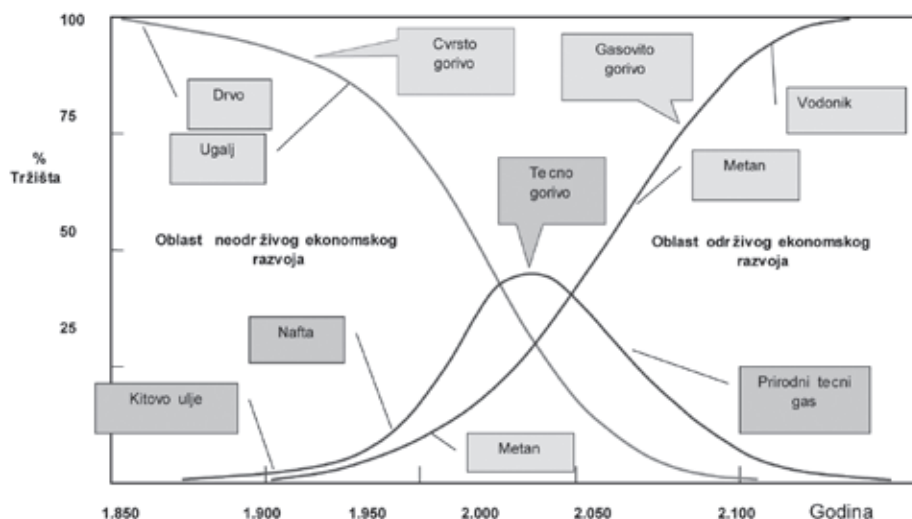
Prema tome, elektrohemijski izvor energije (EIE) je elektrohemijski sistem koji konvertuje energiju hemijske reakcije u električnu energiju u obliku jednosmjerne struje niskog napona.

Na području dobijanja i uštede energije elektrohemija posjeduje visok inovacioni potencijal. Elektrohemija nudi i u nauci i u tehnici nove impulse, ideje i tehnička rješenja. Danas se u svijetu proizvodi od 4 -10 različitih baterija godišnje po stanovniku, a samo se Leklanšeovi elementi proizvode u svijetu u više od dvadeset oblika i veličina normalnih kapaciteta, između 0.05 i 500 Ah, u količini od preko 10^{10} elemenata godišnje.

Od primarnih elektrohemijskih izvora najčešće upotrebljavani su: alkalni elementi cink/mangan–dioksid, cink/živa-oksidi, cink/srebro-oksidi, litijumski primarni elementi, cink/vazduh sa neutralnim i alkalnim elektrolitom, aluminijum/vazduh sa neutralnim i alkalnim elektrolitom, itd. Sekundarni elektrohemijski elementi koji se najčešće koriste su: olovni akumulatori, kadmijum/nikl-oksidi, gvožđe/nikl-oksidi, cink/srebro-oksidi i srebro/kadmijum akumulatori. Od svih akumulatora najzastupljeniji je olovni akumulator.

Energija je jedan od velikih problema današnjice, a sa razvojem proizvodnih tehnologija i rastom potrebe čovječanstva za energijom, taj problem će u budućnosti biti još izraženiji. Tečna i gasovita fosilna goriva za proizvodnju energije su na izmaku. Uglja takođe ima u ograničenim količinama, a koristi se i sa relativno niskim stepenom iskorišćenja u termoelektranama, a uz to njegova eksploatacija nosi i velike probleme u zaštiti okoline. Prognoza je da će nuklearna energija i solarna energija (termičko korišćenje ili fotoelektrohemijska

konverzija uz upotrebu poluprovodnika) biti glavni energetske resursi. Očekuje se značajna proizvodnja energije iz biomase. Zatim, korišćenje mehaničke energije vjetrova, plime i oseke. Elektrohemijski sistemi u takvoj perspektivi imaju značajno mjesto kako sa aspekta proizvodnje i potrošnje, tako i sa aspekta konzervacije – čuvanja električne energije. Na slici 9.8.2.3 dat je prikaz globalnog tržišta energenata u prošlosti i prognoze za budućnost, odakle se vidi da je vodonik gorivo budućnosti (Stanojević i Tomić, 2005).



Slika 9.8.2.3. Globalno tržište energenata u prošlosti i prognoze za budućnost (Stanojević i Tomić, 2005)

Figure 9.8.2.3. The global energy market in the past and forecasts for the future.

Proizvodnja metalnih prahova elektrohemijom putem

Production of metal powders by electrolysis

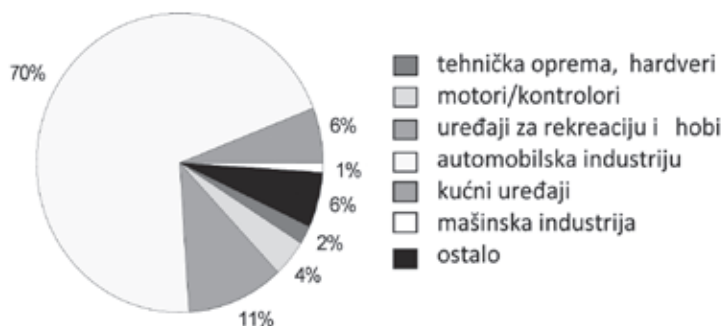
Metalni prahovi se danas proizvode u velikim količinama pri čemu se veliki deo dobija elektrohemijom putem. Elektrolizom je moguće uspešno proizvesti prahove oko 60 metala. Elektrolizom vodenih rastvora i rastopa soli dobijaju se prahovi bakra, srebra, gvožđa, cinka, nikla, kadmijuma, olova, kalaja, antimona, titana, cirkonijuma, vanadijuma, tantaluma, urana, torijuma i drugih metala. Većina ovih metala dobija se iz rastopa soli, dok se oko 20 metala uspešno dobijaju taloženjem iz vodenih rastvora. Prahovi proizvedeni elektrohemijom putem imaju visoku čistoću i vrlo su "aktivni" tokom sinterovanja (Despić i sar., 1972; Calusaru, 1979; Anon., 2000; Pavlović i Popov, 2005).

Elektrohemijom putem, metalni prahovi mogu se dobiti na dva načina: (1) direktnim taloženjem praha na katodi; (2) mlevenjem obrazovanog krstog taloga. Prvi način se koristi u slučajevima metala sa malom prenapetošću taloženja (Ag, Pb, Sn, Cu, Cd, Zn), dok se drugi primenjuje kod metala sa velikom

prenapetošću taloženja, kao što su metali trijade gvožđa (Fe, Co, Ni). Elektroli-
zom rastvora prahovi metala se talože u uslovima niske koncentracije jona
metala, velike koncentracije radnog elektrolita, visoke viskoznosti rastvora,
niske temperature i male brzine kretanja elektrolita (Pavlović i Popov, 2005).

Odgovarajućim režimima elektrolize moguće je dobiti prahove različitih
svojstava i predvideti karakteristike koje su važne za kvalitet prahova i njihovu
odgovarajuću primenu. Za primenu metalnih prahova od važnosti su: fizička,
hemijska i tehnološka svojstva. Sva tehnološka svojstva (nasipna masa, brzina
tečenja, prividna gustina, mogućnost presovanja, itd.), uglavnom zavise od
oblika i veličine čestica, zbog čega je pri taloženju prahova od velike važnosti
dobiti česticu odgovarajuće morfologije. Tendencija razvoja u ovoj oblasti je
proizvodnja što čistijih prahova metala i ultrafinih nanostrukturiranih prahova,
kao i proizvodnja prahova legura. Elektrolitička metoda dobijanja prahova ima
niz prednosti u poređenju sa drugim metodama proizvodnje prahova. U nizu
slučajeva za dobijanje metal-keramičkih proizvoda koriste se isključivo praho-
vi dobijeni elektrolizom, na primer, pri izradi samopodmazujućih ležajeva i
magnetnih materijala.

Poslednjih decenija prošlog vijeka prahovi metala nalaze široku primjenu u
raznim oblastima industrije: u proizvodnji filamenata za volframove svetiljke,
zubarskih instrumenata, proizvodnji kugličnih bezuljnih ležajeva, probojnih pro-
jektila, elemenata za nuklearna goriva, ortopedskih implantata, dijelova za razne
mašine i alate, filtera za rad na visokim temperaturama, proizvodnji avionskih
kočnica, baterija sa mogućnošću punjenja i u proizvodnji komponenata za mla-
zne motore. Metalni prahovi takođe se koriste i za pigmente za boje, štampana
kola, eksplozive, elektrode za zavarivanje, raketno gorivo, mastilo za kompu-
tersku štampu, katalizatore itd. Na slici 9.8.2.4 dat je globalni prikaz potrošnje
metalnog praha u modernoj svjetskoj industriji (Anon., 2000).



Slika 9.8.2.4. Procentualni prikaz potrošnje metalnog praha u modernoj
svjetskoj industriji

Figure 9.8.2.4. Percentage representation of the use of metal powder in
the modern world industry (Anon., 2000)

Godišnja svjetska potrošnja metalnog praha danas iznosi oko 10^9 kg. Od svih metalnih prahova najveću potrošnju imaju gvožđe i čelik, aluminijum, bakar, nikal, volfram itd. Većina nabrojanih primjena je moguća zahvaljujući oblasti koja se naziva metalurgija praha i ona proučava proces proizvodnje metalnog praha, njegovu karakterizaciju i preradu do finalnog proizvoda, Metalurgija praha pruža jedinstvenu mogućnost da se proizvedu komponente određenih dimenzija na ekonomski efikasan način, jer značajno smanjuje ili sasvim eliminišu dodatne operacije i nastajanje otpada. U zavisnosti od karakteristika komponenata, iskorišćenje materijala u metalurgiji praha može da bude i do 95%, što je dva puta više u odnosu na mašinsku obradu čvrstog tijela. Takođe i energetski zahtevi su znatno manji i iznose 30-50% od onih za mašinsku obradu čvrstih tijela. Metalurgija praha takođe omogućava da se dizajniraju proizvodi različitih oblika, kao i legure i kompozitni materijali različitih svojstava. Omogućava proizvodnju komponenata s veoma tankim zidovima, kao i poroznih struktura, što je otvorilo vrata i proizvodnji proizvoda sa samopodmazivanjem.

Elektrohemijski tretman otpadnih voda **Electrochemical treatment of wastewater**

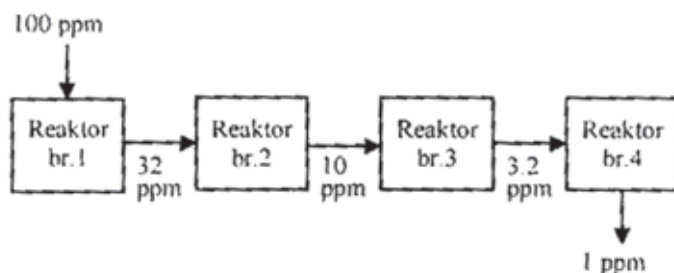
Prečišćavanje otpadnih voda je jedan od najvećih problema koje savremena nauka i tehnologija treba da riješe i to u cilju:

1. smanjenja štetnih materija do onih vrijednosti sa kojima prečišćene otpadne vode postaju bezopasne po život i zdravlje ljudi, i ne dovode do neželjenih promjena u životnoj sredini;
2. ponovnog korišćenja otpadnih materija i
3. male potrošnja energije.

Postupci za prečišćavanje otpadnih voda mogu se podijeliti na mehaničke, fizičko-hemijske i biološke. Od količine i vrste otpadnih voda, kao i od troškova postupka zavisi koji će se postupak/postupci primijeniti. Elektrohemijsko prečišćavanje otpadnih voda, kao jedan od fizičko-hemijskih postupaka, najčešće se koristi za prečišćavanje industrijskih otpadnih voda, koje sadrže jone metala (otpadne vode iz galvanizacije, flotacije, postupaka nagrivanja, u proizvodnji štampanih kola, foto laboratorija itd.). Elektrohemijski se tretiraju i prirodne vode koje sadrže veliku koncentraciju jona teških metala zbog blizine mineralnih naslaga (Calusaru, 1979; Scott, 1991; Veselinović i sar., 1995.). Troškovi elektrohemijskog prečišćavanja otpadnih voda nisu određeni utroškom električne energije, kao što bi se na prvi pogled moglo naslutiti, jer su koncentracije jona metala u otpadnim vodama male (obično oko 100 ppm), pa su i struje male. Troškove određuje prostorno-vremenski prinos reaktora. Za efikasno uklanjanje metalnih jona iz razblaženih rastvora potrebne su velike površine elektroda u elektrohemijskom reaktoru i intenzivno miješanje elektrolita. Elektrohemijski reaktori koji se koriste za prečišćavanje otpadnih voda mogu biti (Zečević i sar., 2001):

1. reaktori u kojima je efikasnost prečišćavanja obezbeđena intenzivnim miješanjem elektrolita (to su reaktori sa rotirajućim elektrodama ili reaktori sa slojem inertnih čestica);
2. reaktori u kojima je efikasnost prečišćavanja obezbeđena velikim površinama elektroda po jedinici zapremine elektrolita (reaktori sa paralelnim pločastim elektrodama i Swiss-Roll® reaktori);
3. reaktori u kojima je istovremeno ostvareno i intenzivno miješanje elektrolita i velika površina elektroda po jedinici zapremine elektrolita (reaktori sa poroznim elektrodama i fluidizovanim slojem).

Na slici 9.8.2.5 prikazano je smanjenje koncentracije Cu^{2+} jona u kaskadi od 4 reaktora koji rade u uslovima granične difuzione struje.



Slika 9.8.2.5. Smanjenje koncentracije Cu jona u kaskadi od 4 ECO® cell reaktora
Figure 9.8.2.5. Reduction of concentration of Cu ions in the cascade of 4 ECO® cell reactor

Ostale elektrohemijske tehnologije Other electrochemical technology

Elektrohemijske tehnologije koje su po zastupljenosti i kapacitetima daleko iza npr. proizvodnje hlora, aluminijuma ili elektrohemijske rafinacije metala, ali za koje se može očekivati da će u budućnosti imati veći značaj su: elektrodijaliza, elektroforeza, elektroosmoza, elektrokataliza, bioelektrohemija i nano-tehnologije (Mantell, 1960; Pletcher, 1984; Zečević i sar., 2001).

Dijaliza je postupak za razdvajanje rastvorenih supstanci iz nekog rastvora na osnovu različitih brzina kojima one difunduju kroz polupropustljivu membranu pod dejstvom razlike hemijskih potencijala tih supstanci sa obe strane membrane. Dijalizu u praksi redovno prati osmoza, tj. difuzija rastvarača kroz membranu. Dijaliza je spontan proces, što znači da nije potrebno ulagati energiju spolja, ali je to jako spor proces, ako su razlike hemijskih potencijala rastvorene supstance u difuzatu i dijalizatu male.

Elektrodijaliza je postupak analogan dijalizi, ali se vrši pod uticajem električnog polja prinudno kretanje jona. Elektrodijaliza se može primjeniti samo na rastvore elektrolita. Za razliku od dijalize, elektrodijalizom se mogu ukloniti i

poslednji tragovi elektrolita iz dijalizata, što ovaj postupak čini pogodnim za praktičnu primjenu. Osim toga elektrodijaliza nije spontan proces, pa je potrebno uložiti energiju da bi se ona odvijala (Zečević i sar., 2001; Viličić, 1971).

Elektrodijalizom se može postići razblaživanje i koncentrovanje elektrolita i razdvajanje jonskih od molekulskih vrsta. Danas se elektrodijaliza najčešće primjenjuje u sledećim oblastima:

1. priprema pitke vode desalinacijom morske vode;
2. prerada otpadnih voda radi smanjenja zagađenja prirodnih vodotokova. Najčešće se ovom metodom vrši rekuperacija metalnih jona i kiselina iz otpadnih voda koje potiču iz procesa galvanizacije;
3. demineralizacija (dejonizacija) vode za napajanje parnih kotlova, čime se smanjuje njena korozivnost;
4. razlaganje rastvora soli čime se dobijaju odgovarajuće kiseline i baze (npr. elektrolizom Na_2SO_4 dobijaju se H_2SO_4 i NaOH);
5. uklanjanje neorganskih sastojaka iz rastvora dobijenih izluživanjem šećerne repe (čime se povećava količina šećera), može se smanjiti kiselost limunskih sokova (čime se smanjuje dodatak šećera), može se postići desalinacija sirutke i kravljeg mlijeka u proizvodnji hrane za bebe itd.

Elektroforeza je pojava kretanja čestica suspenzije, emulzije ili koloidnog rastvora pod uticajem električnog polja. Ukoliko tečna faza kao cijelina nije spriječena da se kreće u jednom smjeru, pojavu elektroforeze pratiće i elektroosmoza.

Primjena elektroforeze se može podijeliti na elektroforetsko frakcionisanje i elektroforetsko taloženje. Elektroforetsko frakcionisanje se najviše primjenjuje u hemiji proteina i medicini. Moguće je elektroforezom dobiti razne biološke materijale u čistom stanju, što će u bliskoj budućnosti doživjeti i industrijalizaciju. Elektroforetsko taloženje upotrebljava se za:

1. dobijanje predmeta tankih zidova od nemetalnih materijala (elektroforetsko oblikovanje);
2. dobijanje zaštitnih i ukrasnih prevlaka od nemetalnih materijala (elektroforetsko prevlačenje);
3. zgušnjavanje koloidnih rastvora u industriji (elektrodekantacija ili elektrostratifikacija).

Elektroosmoza se upotrebljava u građevinarstvu za elektroosmotsko odvodnjavanje tla i potpovršinskih slojeva, za elektroosmotsko injektiranje, sušenje i izolovanje zidova, u proizvodnji opeka za elektroosmotsko podmazivanje.

Elektrokataliza ima za cilj da obezbedi alternativne reakcione puteve koji će da izbjegnu spori stepen reakcije omogućavajući da se reakcija odvija sa višim strujama u blizini ravnotežnog potencijala, tj. da se poveća gustina struje izmjenne. Mnoge reakcije na elektrodi odvijaju se mjerljivom brzinom tek na veoma visokim prenapetostima, tj. imaju malu gustinu struje izmjene (Pletcher, 1984).

Generalno, katalizator može biti ili adsorbovana ili neka slobodna vrsta u rastvoru. Iako su mnogi primjeri ovog zadnjeg demonstrirani u laboratoriji, kao npr. oksidacija propilenoksida katalizovana bromidnim jonom, samo nekoliko je našlo industrijsku primjenu. Međutim, s druge strane, elektrokataliza adsorbovanim vrstama je od velike važnosti, npr. kod kiseonikove elektrode, izdvajanja vodonika i hlornih anoda.

Reakcija izdvajanja vodonika ima istorijsku vrijednost, s obzirom da je studija ove reakcije u mnogome doprinijela razumijevanju elektrodnih reakcija. Ova reakcija se sreće npr. u fenomenu korozije, kao katodna reakcija kod elektrolize vode, nekih hlornih ćelija i drugih procesa oksidacije.

Bioelektrohemijska je nova grana elektrohemijske. Posebnu ulogu elektrohemijska ima u biologiji, jer veliki broj bioloških fenomena su elektrohemijske prirode. Svjesna misao i mehanizmi provođenja nervnih impulsa, su zasnovani na elektrohemijskim pojavama, fiziologija disanja kao i mehanizmi funkcionisanja ćelija su samo neki od bioloških fenomena elektrohemijske prirode. Otkucaji srca su rezultat impulsa, takođe elektrohemijske prirode. Danas se u medicini koristi veliki broj elektro-hemijskih senzora.

Nano-tehnologije predstavljaju novu oblast koja se poslednjih godina brzo razvija. Npr. proizvode se čestice veličine milijarditog dijela metra koje materijalima daju posebne osobine, neviđene u krupnim komadima istih materijala. Veliku budućnost u ovoj oblasti ima elektrohemijska i elektrohemijska industrija.

Zaključci

Conclusions

Prošlo je više od 200 godina od kada je Alessandro Volta dao nauci prvi izvor kontinualnog toka elektrona i obezbedio naučnicima prvi stalni izvor jednosmerne struje.

Pošto je Volta objavio mogućnost konstruisanja svog stuba, jedan od najvećih pronalazaka svih vremena, novo polje istraživanja bilo je otvoreno za naučnike, iskorišćavajući čudesan alat, a to je elektrolitička ćelija. Danas su mnogi industrijski procesi zasnovani u elektrolitičkim ćelijama.

Elektrohemijska će odigrati glavnu ulogu sutra u svetu, naročito što će u budućnosti elektricitet biti nužan srednji obrazac energije, bilo da je izveden iz fosilnih goriva, sunca, mora, zemljine unutrašnjosti ili od nuklearnih reakcija.

Širom sveta elektrohemijski procesi već koriste skoro 10% od ukupne proizvedene električne energije i većina se koristi za proizvodnju hlora i aluminijuma. Međutim, u Sjedinjenim Američkim Državama elektrohemijska industrija uključena je u više od 20% bruto nacionalne proizvodnje i u budućnosti može imati veći udeo sa novim procesima i većom efikasnošću ćelija.

Očigledno je da je koncept „nulte emisije“ nezamisliv bez elektrohemijske i elektrohemijskog inženjerstva, kako danas tako i u budućnosti. Elektrohemijsko inženjerstvo omogućava maksimalno iskorišćenje prirodnih resursa u smislu

dobijanja najčistih proizvoda, a samim tim i nema proizvoda u „otpadu” u vidu štetnih materija. Mogu se koristiti rastvori vrlo malih koncentracija za proizvodnju. To omogućava proizvodnju rijetkih metala koji se elektrolizom mogu dobiti iz rastvora male koncentracije, kao i izdvajanje štetnih teških metala iz otpadnih voda.

Proizvodnja, racionalno upravljanje, konzerviranje električne energije nije moguće bez EHI energije. Korišćenje energije sunca za proizvodnju vodonika elektrolizom vode je samo jedan od elemenata koji će veoma brzo zaživjeti kroz koncept „nulte emisije”. Takođe, paralelno će se razvijati gorivni galvanski spregovi i elektrokatalitičke reakcije u njima. Ovo je jedna od tri strategije koje je razvijeni svijet usvojio za povećanje energetske efikasnosti i zaštitu planete zemlje.

Iz izloženog je jasno da će elektrohemijska industrija u budućnosti sve više dobijati na značaju, jer u kombinaciji sa drugim industrijama, omogućava bolje korišćenje svih prirodnih resursa, uključujući i koncept nulte emisije.

Literatura

- Anon. 2004. International German Hydrogen Energy Congress, 2004 – www.H2Congress.de.
- Anon. 2000. Industry segment profile, SIC 33991, Center for Materials Production, EPRI 2000.
- Bockris J.O'M., Reddy A.K.N. 1970. Modern Electrochemistry. Vol.2, Plenum press, New York and London.
- Bockris J.O'M., Conway B., Yeager E., White R. 1981. Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Plenum Press, New York- London.
- Bockris J.O'M., Reddy A.K.N., Gamboa-Aldeco M. 1998. Modern Electrochemistry. Vol.2A, 2nd ed., Plenum press, New York and London, p.1035.
- Calusaru A. 1979. Electrodeposition of Powders from Solution, Elsevier, New York.
- Despić A.R., Popov K.I. 1972. In Modern Aspects of Electrochemistry, Vol. 7 (R.E. White, B.E. Conway and J.O'M. Bockris, Eds.), Plenum Press, New York.
- Despić A. 2003. Osnove elektrohemijske, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd
- Despić A. 2005. Elektrohemijske tehnike i tehnologije, Izd. SANU, Beograd.
- Dillon C.P. 1986. Corrosion Control in the Chemical Process Industries, McGraw-Hill Book Company, New York.
- Đorđević S. 1972. Elektrometalurgija, TMF, Beograd.
- Đorđević S., Maksimović M., Pavlović M., Popov K. 1997. Galvanotehnika, Tehnička knjiga, Beograd.
- Emelin M.I., Gerasimenko A.A. 1980. "Zashchita mashin ot korrozii v usloviyakh ekspluatatsii", Izd. "Mashinostroyeniye", Moskva.
- Fontana M.G., Green N. D. 1978. "Corrosion Engineering", McGraw-Hill Book Company, New York.
- Genders D., Pletcher D. 1990. Electrosynthesis, From Laboratory to Pilot, to Production, Chapter 3 and 14, Buffalo, Electrosynthesis Co., New York.

- Hine F. 1971. *Electrode Processes and Electrochemical Processes*, Elsevier, Amsterdam.
- Landay U., Yeager E., Krotan D. 1980. *Electrochemistry in Industry*, Plenum press, New York and London.
- Lowenheim F.A. 1974. *Modern Elektroplating*, Third Edition, Wiley, New York.
- Maksimović M. 1995. *Galvanotehnika*, TMF, Beograd.
- Mantell C.L. 1960. *Elektrohemijsko inženjerstvo*, Tehnička knjiga, Zagreb.
- Matić Đ. 1988. *Elektrohemijsko inženjerstvo*, SKTH/Kemija u industriji, Zagreb.
- Mladenović S. 1978. *Korozija materijala*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.
- Mladenović S. 1990. *Korozija i zaštita*, TMF, Beograd.
- Murphy O.J., Srinivasan S., Conway B.E. 1992. *Electrochemistry in Transition from the 20th to the 21st Century*, Plenum press, New York and London.
- Pavlović M.G., Popov K.I. 2005. *Electrochemistry Encyclopedia*, <http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/>.
- Pletcher D. 1984. *Industrial electrochemistry*, Chapman and Hall, New York.
- Pletcher D., Walsh F.C. 1990. *Industrial Electrochemistry*, 2nd ed., Chapman and Hall, London.
- Prentice G. 1991. *Electrochemical Engineering Principles*, Prentice Hall, Englewood Cliffs.
- Rifkin J. 2002. *Hydrogen Economy*, Blackwell Publishers.
- Rumyantsev E., Davydov A. 1989. *Electrochemical Machining of Metals*, MIR Publishers, Moscow.
- Schlesinger M., Paunović M. 2000. *Modern Electroplating*, Eds., Wiley, New York.
- Scott K. 1991. *Electrochemical Reaction Engineering*, Academic Press, London.
- Shreir L. 1976. *Corrosion*, Newsness – Butterworths, London – Boston.
- Stanojević D., Tomić M. 2005. Gorivna ćelija juče, danas i sutra, *Hem. ind.* 59 (5-6) 109-124.
- Zečević S., Gojković S., Nikolić B. 2001. *Elektrohemijsko inženjerstvo*, TMF, Beograd.
- Veselinović, Gržetić I., Đarmati Š., Marković D. 1995. "Stanja i procesi u životnoj sredini", Izd. Fakultet za fizičku hemiju, Beograd.
- Viličić Ž. 1973. *Elektrodijaliza*, u knjizi *Tehnička enciklopedija*, Vol. IV, Jugoslovenski Leksikografski zavod, Zagreb.
- <http://korozija.fkit.hr/korozija.php>
- www.metalcinkara.co.rs
- <http://www.doiserbia.nb.rs>

Pitanja i odgovori

1. Elektrohemijsko inženjerstvo je dio kog inženjerstva i čime se ono bavi?
Elektrohemijsko inženjerstvo, koje je dio hemijskog inženjerstva kao što je i sama elektrohemija dio hemije. Elektrohemijsko inženjerstvo se ne bavi samo temama koje se mogu smatrati samo elektrohemijskim, već prenosom energije u toj industriji, iskorišćenjem dobijene energije, projektovanjem, konstrukcijom i pogonom uređaja, mašina i postrojenja, ekonomskim razmatranjem konkurentnosti hemijske i elektrohemijske metode za iste ili slične proizvode, njihovom prodajom, raspodjelom, potrošnjom i uticajem na živa bića i životnu sredinu. Elektrohemijsko inže-

njerstvo je most između hemijskog inženjerstva, elektroinženjerstva i elektrometalurgije. Elektrohemijsko inženjerstvo proučava elektrohemijske sisteme u kojima se odigravaju elektrohemijske reakcije (procesi elektrolize, galvanski spregovi i korozioni spregovi), čija ukupna hemijska relacija ima kao rezultat konverziju energije.

2. U čemu je ključna razlika pri projektovanju jednog elektrohemijskog postrojenja u odnosu na projektovanje hemijsko postrojenja?

Koristeći znanja iz hemijskog inženjerstva, metalurgije i elektrohemije, uz poznavanje osnovnih zakonitosti u elektrohemijskom inženjerstvu i vodeći računa o tehnološkim pokazateljima elektrohemijske proizvodnje, može se pristupiti projektovanju elektrohemijskih reaktora, opreme i postrojenja. Uz svu kompleksnost pri projektovanju hemijskih postrojenja i elektrohemijskih reaktora (i postrojenja) situacija se još više usložnjava zbog uticaja električne struje. Za efikasnost jednog elektrohemijskog procesa posebno je važna raspodjela gustine struje i elektrodnog potencijala na elektrodi. Tako da je ključna razlika pri projektovanju elektrohemijskih postrojenja u odnosu na hemijska postrojenja uticaj električne struje koja dodatno usložnjava ceo proces.

3. Elektrohemijska industrija se može podijeliti na više grupa?

Elektrohemijska industrija se može grubo podijeliti na više grupa:

- Hlor – alkalna industrija
- Dobijanje i rafinacija metala elektrolizom
- Elektrohemijske tehnologije proizvodnje neorganskih supstanci
- Elektrohemijske tehnologije proizvodnje organskih supstanci
- Elektrohemijska obrada površina metala-galvanotehnika
- Elektrohemijsko mašinstvo
- Korozija i zaštita
- Elektrohemijski izvori električne energije
- Proizvodnja metalnih prahova elektrohemijskim putem
- Elektrohemijski tretman otpadnih voda
- Ostale elektrohemijske tehnologije

Pitanja

1. Koje su najznačajnije elektrohemijske tehnologije sa aspekta primjene u industriji i svakodnevnom životu?
2. Da li je moguće sprovesti koncept „nulte emisije” bez elektrohemije i elektrohemijskog inženjerstva?
3. Kako vidite elektrotrohemijsko inženjerstvo i elektrohemijsku industriju u budućnosti i kakva će biti njihova uloga?

9.8. 3. PRIMJENA ELEKTROHEMIJE U ZAŠTITI ŽIVOTNE SREDINE **ENVIRONMENTAL ELECTROCHEMISTRY WITHIN** **THE ENVIRONMENTAL ENGINEERING**

Perica Paunović

Univerzitet "Sv. Kiril i Metodij", Tehnološko-metalurški fakultet, Skopje

Ekološka slika planete Zemlje

Environmental picture of the Earth

Da bi se moglo govoriti o primjeni elektrohemije u zaštiti životne sredine, potrebno je prvo predstaviti trenutnu sliku svijeta. Za bolje razumijevanje ove slike, potrebno je vratiti se u prošlost i hronološki pratiti promjene u životnoj sredini. Biosfera i drugi ekosistemi, kao i krug kretanja materija i energije su uvijek bili u ravnoteži koja je samoodrživa. Sa termodinamske tačke gledišta, krug kretanja materije i energije nije zatvoren, tako što dio materije i energije napušta sistem, akumulirajući se u kori Zemlje u obliku naslaga fosilnih goriva (ugalj, nafta, prirodni gas). Od svog postanka do danas, čovjek je bio uključen u globalni ekosistem Zemlje, koristeći ga za proizvodnju vlastitih resursa – materijali, hrana i energija. Eksploatacija metala od strane čovjeka je bila poznata još od praistorijskog perioda i definisala je duge vremenske periode zavisno od toga koji je od metala najviše korišten u tom periodu, na primjer željezno, bakarno ili bronzano doba. Tokom 4500 godina postojanja ljudske civilizacije, od njenog nastanka do pojave industrijske revolucije (druga polovina XVIII vijeka), eksploatacija prirodnih resursa je bila održiva i Zemlja je bila sposobna da održi ravnotežu unutar svog globalnog ekosistema. Sve što je čovjek odlagao kao otpad, Zemlja je lako razgrađivala. Poznati svjetski ekolog iz prošlog vijeka Вернадски (Vernadsky, 1945), je ovaj period označio kao *homosapiens* doba ("*homo sapience era*").

U periodu između prve industrijske revolucije i sredine XX vijeka došlo je do naglog povećanja broja stanovnika, pa samim tim i porast potreba za materijalima i energijom. Ovo je period intenzivnog porasta naučnih otkrića koji su podstaknuli potrebom stanovništva za konformnijim načinom života. Udoboljenje ovim potrebama je dovelo do značajnog povećanja potrebe za materijalima i energijom, uz istovremeno nastajanje otpadnih materijala i porast zagađenja. Tokom ovog perioda dolazi do narušavanja ravnoteže u prirodi zbog velike količine nastalog otpada, koji se teško i sporo razlaže. Pokretačka sila za razvoj ekosistema Zemlje više nije priroda, već čovjek sa svojim intelektualnim i proizvodnim aktivnostima. Vernadski ovaj period naziva doba svjesnog i radnog *homo sapiensa* ("*homosapiens faber epa*"). Tadašnja slika demografske eksplozije na Zemlji i eksponencijalni porast potrebe za materijalom, energijom i robama, kao i potreba za osvjetljenjem, grijanjem, putovanjima na velike udaljenosti, materijali za ličnu potrebu, zadovoljenje visoko-tehnoloških

zahtjeva, doveli su do nekontrolisane eksploatacije materijalnih i energetske resursa, što je dovelo do ozbiljnog narušavanja ravnoteže na Zemlji, koje je izraženo kroz nepovratno zagađenje životne sredine. Ovaj najkraći period u razvoju na planeti Zemlji, ruski naučnik Голцов (Goltsov, 2001), nasljednik Vernadskog, naziva doba nerazumnog i pohlepnog homo sapiensa ("*homo desapiens faber epa*").

Današnja ekološka slika na Zemlji nije ni ružičasta ni optimistička. Najvažniji vid narušavanja ravnoteže na Zemlji je rezultat čovjekovih aktivnosti i poznato je kao „efekat staklene bašte“ ("*green house effect*"). Temperatura na Zemlji je kontrolisana odnosom apsorbovanog i reflektovanog sunčevog zračenja (Bockris, 2004; Salmond, 2006). Sastojci u atmosferi koji apsorbuju sunčevo zračenje su CO₂, vodena para i ozon. Kao rezultat ogromnog porasta količine CO₂ što je rezultat čovjekovih aktivnosti (industrija, transport, itd.), na površini Zemlje se zadržava velika količina sunčeve energije (toplota), što dovodi do porasta njene temperature. Pored toga, efekat staklene bašte dovodi do „globalnog zatopljenja“ i „klimatskih promjena“ na Zemlji (Bockris, 1991; Manahan, 2000). U 1985 god., NASA satelit, koji je kružio iznad Zemlje, je zabilježio rupe u zaštitnom ozonskom sloju iznad Antartika. Postojanje „ozonskih rupa“ je potvrđeno od strane velikog broja naučnih timova, koji su mjerili topljenje leda usljed štetnog uticaja sunčevih ultravioletnih talasa. Jedna od štetnih posljedica oštećenja ozonskog omotača jeste česta pojava raka kože koji se veoma širi među stanovništvom.

Sredinom XX vijeka zapažena je nova nepovoljna ekološka pojava – „fotohemijaskismog“. Kao rezultat izduvnih gasova iz vozila, od NO₂ i nezasićenih ugljovodonika nastaje jedinjenje paracetil nitrat, sa fotohemijaski generisanim NO stvara suspenziju koja smanjuje vidljivost – smog. Nakon 1980 god., zabilježene su neobične pojave kao što su pomor riba u jezerima, uništenje šuma, uništenje građevinskih objekata itd. Ove ekološke katastrofe nastaju kao posljedica djelovanja „kiselih kiša“. Kao posljedica rada u metalurgiji ili rada u termoelektranama nastaje SO₂ koji u vlažnom vazdu prelazi u H₂SO₄. Nastale kiše su veoma agresivne i smrtonosne za određene ekosisteme. Eksplozivni industrijski razvoj i potrošnja materijala i energije uzrokovali su enormnu proizvodnju „komunalnog i industrijskog otpada“. Oni mogu da sadrže opasne, nerazgradive, toksične i druge komponente. Odlaganje takvih otpada znači zaposjedanje velikih površina zemljišta, što direktno dovodi do narušenja ravnoteže na planeti Zemlji. Sa druge strane, opasni i toksični otpadi predstavljaju direktnu opasnost za „zagađenje površinskih i podzemnih voda“, što dalje može da dovede do „zagađenja hrane“. Zagađenje hrane, često nastaje kao posljedice upotrebe pesticida i vještačkih đubriva.

Osim navedenih ekoloških poremećaja, dio ekološke slike Zemlje zauzima i „iscrpljenjem materijalnih i energetske resursa“. Prema nekim procjenama sa kraja XX vijeka, rezerve nekih minerala, kao na primjer Sn, Pb, Zn, W, Cu, Mn, Mo i Ni,

će biti potrošene tokom ovog vijeka ako se ne bude koristilo njihovo recikliranje (Janke, 1997). Slična situacija je i sa fosilnim gorivima. Eksponencijalni porast stanovništva i industrije doveli su do ekspanzije potrošnje energije, koja se najvećim dijelom proizvodi iz fosilnih goriva. Međutim, globalno zagađenje koje je posljedica eksploatacije fosilnih goriva i njihovo iscrpljivanje nisu jedini problem. Motiv svih savremenih ratova je zapravo borba za resurse fosilnih goriva. Tokom ratova koriste se hemijsko, biološko i radioaktivno oružje, koje može dovesti do dodatnog zagađenja i masovnog uništenja ljudi i prirode u nekim dijelovima Zemlje. Nekoliko posljednjih decenija čovječanstvo se suočilo sa rješavanjem nekoliko ozbiljnih ekoloških i energetskih problema. Savremena nauka i zakonodavstvo nastoje da promovišu čiste tehnologije, smanjenje trošenja materijala i energije, upotrebe i konzumiranje „čistih proizvoda“, bezbjedno odlaganje opasnih i toksičnih materijala itd. Kao rezultat tendencija da se riješe navedeni problemi, osnovano je novo naučno i inženjersko područje – inženjerstvo životne sredine (Engl., *Environmental Engineering*). To je interdisciplinarno područje, u kojem je elektrohemija našla svoje mjesto. Ona ima veliki potencijal za poboljšanje ekološke slike Zemlje.

Elektrohemija životne sredine **Environmental electrochemistry**

Dio elektrohemije koji se bavi izučavanjem problema inženjerstva životne sredine se naziva elektrohemija životne sredine (Engl. *Environmental Electrochemistry*).

Elektrohemijski procesi zavise od koncentracije (pritiska) i temperature, slično kao hemijski procesi. Međutim, sistemi u kojima se odvijaju elektrohemijske reakcije – vodena sredina (elektrolit u koji su uronjene dvije elektrode) omogućavaju im da se odvijaju kod niskih temperatura, a učesnici reakcije ne napuštaju sistem.

Osnovna područja gdje se primjenjuje elektrohemija životne sredine su:

- ekološka dijagnostika: kvalitativno i kvantitativno određivanje kontaminirajućih materija organskog i neorganskog porijekla pomoću elektrohemijskih metoda,
- elektromedijacija: razgradnja kontaminirajućih materija u svim sredinama (vazduh, voda i zemljište) pomoću elektrohemijskih postupaka,
- reciklaža metala,
- alternativni izvori energije.

Elektrohemijski procesi imaju određene prednosti (Rajeshwar, 1997) nad klasičnim postupcima, a to su:

- Ekološki čista tehnologija

Jedini reagensi su elektroni, tj istosmjerna struja. Nema potrebe za dodavanjem drugih hemikalija.

- **Velika prilagodljivost**
Moguće je tretirati veliki broj različitih organskih, neorganskih ili biohemijskih zagađivača u čvrstom, tečnom ili gasovitom stanju, bez obzira da li su negativno ili pozitivno naelektrisani. Produkti elektrolize obično imaju primjenu. Elektrohemijske ćelije mogu biti različite, isto kao i elektrode koje su uronjene u njih. Isto se odnosi na oblik, dimenzije i kapacitet ćelija. Kapacitet može da varira od nekoliko mikrolitara do miliona litara.
- **Racionalnost**
Elektrohemijski procesi se mogu odvijati kod mnogo nižih temperatura i pritiska u odnosu na slične klasične postupke (sagorevanje kod visokih temperatura, superkritična oksidacija itd). Ćelije za elektrolizu su napravljene tako da su gubici energije usljed pada napona struje minimalni.
- **Selektivnost**
Elektroliza se može odvijati kod relativno širokog intervala kod strogo definisanog potencijala na kojem se redukuje, odnosno oksiduje ona vrsta za koju je reakcija namijenjena ili za taloženje željenog metala tokom elektrohemijske reciklaže.
- **Pogodnost za automatizaciju**
Dizajn ćelije i priroda parametara elektrolize su pogodni za automatsku regulaciju i kontrolu.
- **Ekonomičnost**
Jednostavna oprema i rukovanje procesom, kao i navedene energetske pogodnosti, utiču na to da je ova tehnologija ekonomičnija u odnosu na klasične metode.

Ekološka dijagnostika

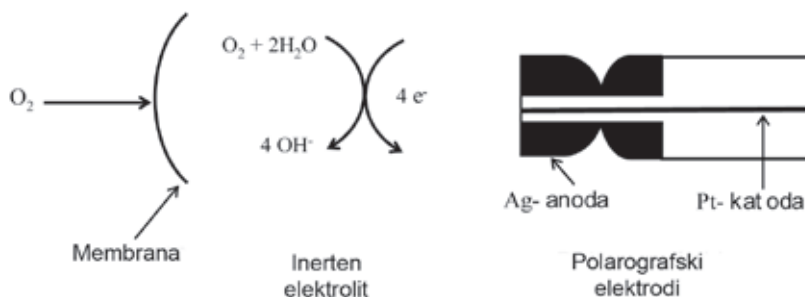
Environmental diagnostic

Elektroanalitičke metode za otkrivanje kontaminirajućih materija se koriste kod mnogih analitičkih ispitivanja – od laboratorijskih domjerenja na terenu. U ovu svrhu se koriste elektrohemijski senzori sa membranama, koji predstavljaju minijaturene ćelije za elektrolizu sa čvrstim ili tečnim elektrolitom. Pored elektrohemijskih postupaka, senzori mogu da budu **potenciometrijski, amperometrijski, konduktometrijski** i sl. Prema sredine koja se ispituje, oni mogu biti **čvrsti, tečni, gasoviti i biosenzori**.

Na slici 9.8.3.1. (Wang, 2000) prikazana je principijelna šema Klark-ovoga amperometrijskog gasovitog senzora za detekciju kiseonika.

Ovi senzori se primjenjuju za detekciju kiseonika u različitim sredinama (atmosfera, industrijske tečnosti, krv itd). Senzor se sastoji od platinske katode i srebrne elektrode koje su uronjene u elektrolit, najčešće rastvor KCl i odgo-varajućipuf. Oni su odvojeni od rastvora koji se ispituje pomoću teflonske membrane koja je propustljiva za kiseonik. Kiseonik difundira kroz membranu i redukuje se na površini elektrode senzora. Izmjerena struja je proporcional-

na sa brzinom difuzije kiseonika i njegovim parcijalnim pritiskom u ispitivanom uzorku. Potencijal na katodi zavisi od prirode materijala od kojeg je napravljena elektroda i elektrolita koji se koristi.



Slika 9.8.3.1. Membranski senzor za detekciju kiseonika, koji je zasnovan na Klark-ovoj elektrodi

Figure 9.8.3.1. The membrane sensor for detecting of oxygen based on Clark's electrode (Wang, 2000)

Elektrohemijske tehnike za detekciju su prisutne i u kombinovanim analitičkim tehnikama, na primjer elektrohemijsko određivanje pomoću jonske hromatografije ili pak kapilarne elektroforeze.

Elektrohemijsko određivanje ima prednosti u odnosu na druge metode (Rajeshwar, 1997). Tako, na primjer, upotreba elektrohemijskih detektora kod HPCL (tačna hromatografija kod visokog pritiska) omogućava detekciju tragovafenuluea (herbicid) u zagađenoj vodi, uz većuselektivnostu odnosu na ultravioletnu detekciju (UV). Isto tako, ona ima deset puta nižu granicu detekcijeu odnosu na UV ifluorescentne metode. Zbog lakoće nošenja, ovi senzori su pogodni za mjerenja na terenu. Jedna od najznačajnijih prednosti ovih senzora jeste ekonomičnost.

Elektroremedijacija

Electroremediation

Pojam elektroremedijacijeobuhvata procese prečišćavanja otpadnih voda, gasova i zemljišta od štetnih materija pomoću elektrohemijskih procesa, kao što suelektroliza, elektrosomoza, elektroforeza i migracija jona.

U sljedećem tekstu će biti opisane osnovne karakteristike elektroremedijacije u različitim sredinama, kao i vrsta zagađivača koji se mogu ukloniti.

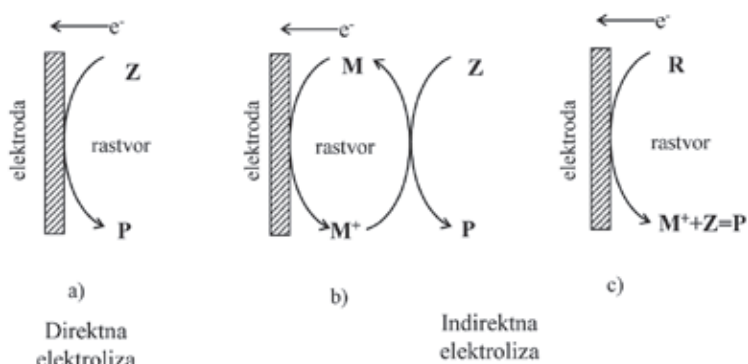
Otpadne vode

Wastewaters

Prečišćavanje otpadnih voda pomoću elektrohemijskih postupaka najčešće se vrši u slučaju kada voda sadrži veliku količinu teških metala (pogoni za dobijanje metala ili elektrorazdvajanje metala, galvanizacija, fotolaboratorije itd).

Elektromedijacija može pomoći kod uklanjanja i/ili neutralizacije velikog broja organskih zagađivača u pogonima organske industrije (Acar, 1997). Isto tako, elektrohemijski se može tretirati i prirodna voda koja se dobija u blizini mineralnih (rudnih) depozita.

Elektroliza otpadnih voda može biti direktna i indirektna.



Slika 9.8.3.2. Elektroliza otpadnih voda a) direktna, b) indirektna reverzibilna i c) indirektna ireverzibilna (Rajeshwar, 1997)

Figure 9.8.3.2. Electrolysis of wastewaters: a) direct, b) indirect reversible, and c) indirect irreversible

Kod direktne elektrolize dolazi do direktne razmjene elektrona između površine zagađivača i površine elektrode (slika 9.8.3.2a), dok se kod indirektna elektrolize razmjena elektrona vrši preko posrednika (medijatora) koji razmjenjuje elektrone sa elektrodom, a dobijeni proizvod reaguje sa zagađivačem. Posrednik se može dodati izvana, da potiče od elektrolita ili od elektrode. Ako on ostaje u elektrolitu i nakon uklanjanja zagađivača, naziva se reverzna indirektna elektroliza (slika 9.8.3.2b), a ako gradi jedinjenje sa zagađivačem i napušta sistem to je ireverzibilna elektroliza (slika 9.8.3.2c).

Kod direktne elektrolize zagađivač može biti oksidovan ili redukovan. Pomoću anodne oksidacije uglavnom se uklanjaju organski zagađivači, kao što su fenoli, ciklični (aromatski) amini, halogeni nitro derivati, biomasa, anioni na karboksilnim kiselinama, formaldehid, alkoholi, cikloheksan, tributilfosfat i sl. Od neorganskih zagađivača, direktnom elektrolizom se uklanjaju cijanidi i tiocijanati. Pomoću katodne redukcije mogu se tretirati hlorisana organska jedinjenja, polihlorirani bifenoli, hlorfenoli, hlorbenzojeva kiselina, kao i neorganski: NO_x^- joni, oksihlorisani joni i joniteških metala.

Najčešće korišteni reagensi za indirektnu elektrolizu su redoks sistemima $\text{Ag}^+/\text{Ag}^{2+}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ i $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. Pomoću srebra se mogu ukloniti etilenglikol, izopropanol, aceton, karboksilne kiseline, benzen i tributilfosfat. Željezo se koristi za uklanjanje celuloze, masti, uree, etilenglikola, šestovalentnog hroma, prečišćavanje otpadnih muljeva iz industrije itd.

Ćelije za elektrolizu mogu biti različite, u zavisnosti od vrste elektrode, debljine sloja između elektroda, vrste elektrolita itd. U zavisnosti od vrste zagađivača, elektrode mogu imati različitu geometriju (rotirajuće cilindrične elektrode, statičke trodimenzionalne elektrode, mrežaste elektrode, porozne elektrode, metalna sita ili rešetke itd) i mogu biti izrađene od različitih materijala (platina, titan, ugljeni ili neugljeni čelici, nikl, legure, ugljenostaklo, grafit itd). Prostor između anoda i katoda je razdijeljen pomoću membrana koje mogu biti bipolarne, jonoizmjenjivačke, protonoizmjenjivačke, čvrsti polimerni elektroliti itd.

Gasovi

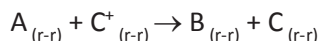
Gases

Pomoću procesa elektrolize mogu da se tretiraju izlazni gasovi koji sadrže visoku koncentraciju CO_2 , H_2S , SO_2 , NO_x , Cl_2 itd. Kako bi se mogli podvrći elektrolizi, gasovi se prvo moraju prevesti u vodene rastvore i to putem:

- direktne apsorpcije, do koje dolazi u ćelijama za elektrolizu ili
- indirektnu apsorpciju, koja se dešava u posebnim rezervoarima nakon čega se rastvori prenose u ćelije za elektrolizu.

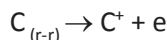
Različiti gasovi se mogu ukloniti na različite načine i to:

1. razmjena elektrona pomoću katalitičkog reagensa C^+ , koji se nalazi u rastvoru:

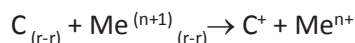


gdje je $\text{A}_{(r-r)}$ rastvoreni zagađivač, $\text{B}_{(r-r)}$ je neutralizovani zagađivač koji se može ukloniti, iskoristiti, ili se može proslijediti na dodatni tretman ako je potrebno.

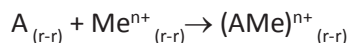
Katalitički reagens se vraća u prvobitno stanje direktnom razmjenom elektrona na anodi:



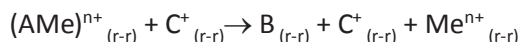
ili pomoću razmjene elektrona sa odgovarajućim metalnim jonima prisutnim u rastvoru:



2. Kompleksiranje sa metalnim jonima:



Osim toga, kompleks se oksiduje pomoću katalitičkog reagensa pri čemu zagađivač prelazi u interni ili nešto manje štetan oblik:



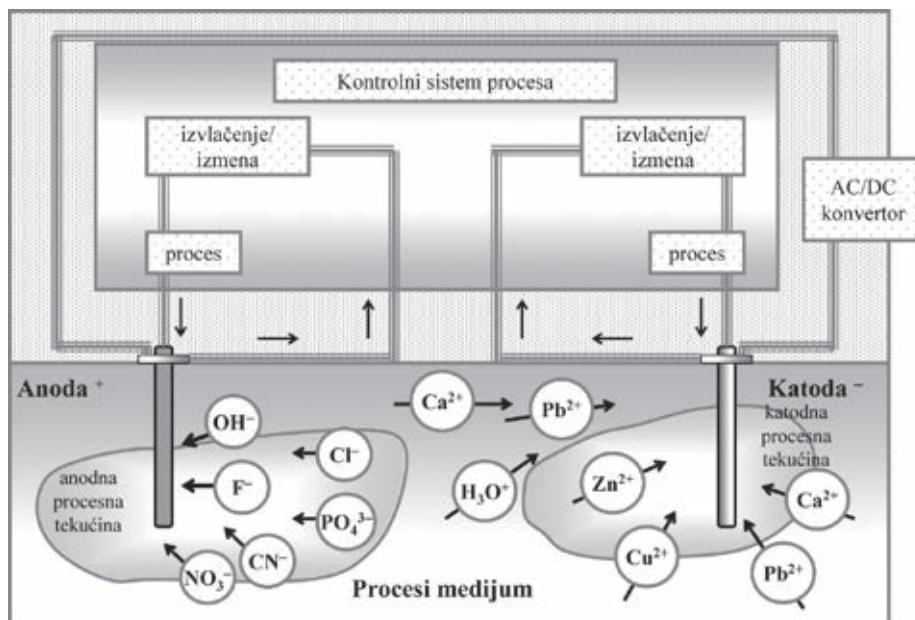
Regeneracija katalitičkog reagensa se vrši na anodi. Kao katalitički reagens C^+/C osim navedenih redoks sistema metala, mogu se koristiti i sljedeći: Br_2/Br^- , $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$, VO_2^+/VO^{2+} , MnO_4^-/MnO_2 itd. Kao kompleksirajući metalni joni se koriste prelazni metali Cu^{2+} , Pd^{2+} i sl. Slično kao kod tretiranja otpadnih voda, ćelije za elektrolizu mogu biti različite, zavisno od tipa elektroda i membrane.

Zemljište

Soils

Primjena elektrohemijskeobrade zagađenog zemljišta je naročito pogodna za zemljišta sa niskom propustljivošću, kao što su gline, kaolina, itd. Najčešće se tretiraju zemljišta u blizini industrijskih objekata (Acar, 1997). Na ovaj način se mogu ukloniti metalni joni (Cd, Cr, Pb, Hg, Ni, Zn itd), anionski zagađivači (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CN^-), biohemijski otpad, nuklearni otpad, čestice ugljenika i katrana, arsen, kiseline i organski zagađivači kao što su fenoli, benzen, toluen, trihloretan, m-ksilenitd. Kod uklanjanja navedenih zagađivača postignuta je efikasnost od 90–99%.

Na slici 9.8.3.3 prikazana je šema procesa elektromedijacije. Elektrode se stavljaju na krajeve zagađenog područja i preko njih se provodi elektroliza u vodi. Na anodi se izdvaja kiseonik i okolno zemljište se zakišeljava, a na katodi se izdvaja vodonik i okolno zemljište postaje alkalno. Ako je zemljište suvo, u prostor se ubrizgava voda. Voda služi kao elektrolit, te pored uloge da pravi kiseli i ba-



Slika 9.8.3.3. Šematski prikaz procesa elektromedijacije zemljišta
Figure 9.8.3.3. Schematic representation of land elektromediation

zni front, ona rastvara zagađivače iz zemljišta i omogućava njihov transport pomoću kojeg zagađivači dolaze do elektroda gdje se vrši njihova neutralizacija. Transport jona zagađivača se vrši putem difuzije, osmoze, elektroforeze i jonske migracije. Udio svakog od navedenih vidova transporta zavisi od osobina zemljišta: mineralni sastav, elektrohemijaska svojstva i porozitet. Zagađivači će se skupljati na elektrodi, odakle će se ukloniti i, ako je potrebno, biće prebačeni na dodatni tretman pomoću odgovarajućih fizičko-hemijskih postupaka.

Za razliku od klasičnog postupka remedijacije, kod kojih je otežan transport nutrienata koji se koriste, posebno u zemljištu sa malom propustljivošću, elektrotransportne pojave kod elektromedijacije omogućavaju uklanjanje zagađivača bez kanalisanja i kopanja zemljišta. Isto tako ovaj postupak je pogodan za kombinaciju sa klasičnim postupcima, na primjer sa bioremedijacijom, pri čemu se pomaže transport bionutrienata. Dio izdvojenih zagađivača, posebno metali, se dobijaju u obliku u kojem se mogu upotrijebiti; elektromedijacija omogućava i recikliranje metala, što je tema narednog poglavlja.

Recikliranje metala

Metal recycling

U toku industrijalizacije proizvodnja metala je postala velika. Naravno, na taj način se iscrpljuju zalihe ruda najvećeg broja metala. U tabeli 9.8.3.1 su navedeni podaci o periodu u kom će doći do potrošnje zaliha ruda (Janke, 1997). Najalarmantnija je situacija sa kalajom, olovomicinkom, dok su na raspolaganju najdugoročnije zalihe sa magnezijumom. Radi toga, reciklaža metala (korištenjem sekundarnih sirovina) se nameće kao imperativ za očuvanje mineralnih resursa, ali i za zadovoljenje čovjekovih potreba za metalima. Istovremeno, reciklažom metala se dobijaju pozitivni ekonomski i ekološki efekti. Tako na primjer, ušteda energije tokom proizvodnje aluminijuma iznosi oko 95%, bakra 85%, čelika 74%, olova 65% itd. (VanBerkelR, 2007). Isto tako se smanjuje zagađenje

Tabela 9.8.3.1. Procjena iscrpljivanja zaliha ruda nekih metala ako se ne primijeni njihovo recikliranje (Janke, 1997)

Table 9.8.3.1. Evaluation of ore reserve depletion for some metals without their recycling

Metal	Vrijeme trajanja zaliha [godine]	Metal	Vrijeme trajanja zaliha [godine]
Kalaj	14	Nikl	105
Olovo	29	Kobalt	130
Cink	38	Željezo	190
Volfram	55	Hrom	370
Bakar	56	Aluminijum	375
Mangan	90	Vanadijum	570
Molibden	95	Magnezijum	4500

vazduha i otpadnih voda, samim tim što sirovinu predstavljaju otpadni metali i legure, čija se količina kao čvrstog otpada koji se mora odložiti smanjuje.

Osnovni problem koji se javlja tokom reciklaže metala jeste nakupljanje štetnih elemenata u njima. Pirometalurško odvajanje primjesa pomoću selektivne destilacije je ekonomski neisplativo, zbog visoke temperature vrenja primjesa. Međutim, elektroliza omogućava efikasno i ekonomično odvajanje primjesa pomoću selektivnog rastvaranja i depozicije, kao rezultat različitih potencijala, u zavisnosti od naponskog reda metala. Za efikasno selektivno odvajanje primjesa potrebno je održavati konstantan napon što se postiže upotrebom potencijostata. Kao primjer biće naveden tretman starih automobilskih školjki. Prvi korak u tokom njihove reciklaže je spaljivanje u cilju odstanjivanja boje. Nakon toga one se sijeku u sitne komade i na kraju se koristi elektrohemijski tretman – selektivno rastvaranje i depozicija. U tabeli 9.8.3.2 su navedeni udjeli u količini i cijeni najčešćih metalnih komponenti sadržanih u automobilima (Bockris, 1974).

Tabela 9.8.3.2. Udio u količini i cijeni metala u automobilu
Table 9.8.2.3. Quantity and price percentage of metal in a car

Metal	Količina [%]	Cijena [%]
Čelik	96,30	74,80
Bakar	1,03	8,86
Cink	1,71	4,02
Olovo	0,64	1,52
Nikl	0,16	3,18
Hrom	0,16	7,62

Alternativni izvori energije

Alternative energy sources

Energetska budućnost Zemlje se može procijeniti na osnovu trenutne strukture izvora energije (Tabela 9.8.3.4). Kako se vidi, najveći izvor energije su fosilna goriva, dok su udio nuklearne i hidroenergije u globalnim razmjerama neznajčajni.

Tabela 9.8.3.4. Zastupljenost resursa energije na Zemlji
Table 9.8.3.4. Representation of energy resources on Earth

Vrsta energije	Zastupljenost [%]
Fosilna goriva	90
Nuklearne centrale	4
Hidroenergija	6

Negativne posljedice intenzivnog korištenja fosilnih goriva na životnu sredinu biće navedeni u ovom poglavlju. Opšti nedostaci korištenja fosilnih goriva su sljedeći:

- Iscrpljivanje zaliha fosilnih goriva

U skladu sa određenim analizama (Janke, 1997), tokom sedamdesetih godina XX vijeka potrošeno je 3 puta, a tokom devedesetih 4 puta više energije nego pedesetih godina istog vijeka. Ili, u posljednjih milion godina čovječanstvo je potrošilo energije ekvivalentne 40 milijardi uglja, što će se sredinom XXI vijeka, prema sadašnjoj potrošnji, utrošiti samo za 3 godine. Bojazan je da će se u tom periodu iscrpiti sve rezerve fosilnog goriva.

- Zagađenje životne sredine

Tokom sagorijevanja ugljenika iz uglja (čvrsta goriva) ili iz ugljovodonika (tečna i gasovita goriva) nastaju CO_2 i drugi gasovi sagorijevanja, kao što su CO , SO_2 , NO_x i drugi, koji dugoročno zagađuju atmosferu. Istovremeno nastaju i čvrsti nesagoreli ostaci (pepeo ili troska), koji takođe sadrže štetne materije (teški metali i sl).

- Malo iskorištenje energije

U ciklusu proizvodnje energije iz fosilnih goriva vrši se višestepena konverzija. Prvo se hemijska energija pretvara u toplotnu, zatim se toplotna energija pretvara u mehaničku i na kraju mehanička energija u električnu energiju. Zbog toga je ukupno iskorištenje energije svega 10-20%. Ako se tome dodaju gubici električne energije na putu od termoelektrana do potrošača, iskorištenje postaje veoma malo. Razlika do 100% predstavlja nepovratne gubitke na toplotu koja se troši za zagrijavanje okoline!

Nuklearne centrale, koje su sa energetske tačke gledišta mnogo efikasnije, iz ekološkog ugla su mnogo rizičnije, prije svega zbog mogućnosti da zakaže ljudski faktor. Posljedice nuklearne katastrofe u Černobilu 1986. godine i danas osjeća stanovništvo u Evropi. I u uslovima idealnog rada, nastaje velika količina nuklearnog otpada, što predstavlja ozbiljnu opasnost po čovjekovu okolinu.

Potencijali hidroenergetskih resursa, koji su ekološki najpovoljniji, u svjetskim razmjerama nisu iskorišteni dovoljno. Zbog toga se izlaz iz ekonomske krize bazira na većem iskorištenju hidroenergije i što većem korištenju obnovljivih izvora energije.

Doprinos elektrohemijske snabdjevanju energijom se vidi preko upotrebe tzv. hemijskih izvora struje. To su tradicionalne baterije, akumulatori, kao i otkriće novog doba – gorive ćelije, kao vrhunac naučnog i tehničkog dostignuća elektrohemijske. Mogućnost proizvodnje i prenosa energije na velike udaljenosti i u dugom vremenskom periodu, visoko iskorištenje energije, ekološki čista tehnologija, jednostavan princip rada i sl., promovišu gorive ćelije kao energetske izvore budućnosti (Bockris, 1974), a "ekonomija vodonika" (*hydrogen economy*) kao najperspektivniji energetski sistem u budućnosti čovječanstva.

Literatura

- Acar Y. B., Alshawebkeh A. N. 1993. Principles of electrokinetic remediation, Environ. Sci. Technol., 27, No 13, 2638-2647.
- Acar Y. B. J. 1997. Hazardous Materials, Special Issue – Electrochemical Decontamination of Soil and Water, Ed., 55, 1-321.
- Bockris J. O'M., Bonciocat N., Gutmann F. 1974. An Introduction to Electrochemistry Science, Wykeham Publications (London) Ltd.
- Bockris J. O'M., Veziroglu T. N., Smith D. 1991. Solar Hydrogen Energy – The Power to Save the Earth, McDonald Optima, p.p. 43-49.
- Bockris J. O'M., Reddy A. K. N. 2004. Modern Electrochemistry 2B, Kluwer Academic Publishers, p.p. 1989-2043.
- Goltsov V. A. 2001. Vernadsky's Creative Heritage and the Present, International Scientific Conference, Proceedings, Donetsk, Ukraine.
- Janke D., Savov L. 1997. Circulation of Materials, Erstes Freiburger Europa Seminar: Resources for Tomorrow – Materials Recycling, TU Bergakademie, December, p.p. 1-12.
- Manahan S. E. 2000. Environmental chemistry, CRC Press LLC.
- Salmond J.A., Clarke A.G., Tomlin A.S. 2006. The Atmosphere, in R. M. Harrison (Ed.), The Royal Society of Chemistry p.p. 8-76.
- Rajeshwar K., Ibanez J. 1997. Environmental Electrochemistry, Academic Press, San Diego.
- Wang J. 2000. Analytical Electrochemistry, Wiley-VCH, New York.
- Vernadsky V. I. 1945. Biosphere and Noosphere, American Scientist, 33, 1-12.
- van Berkel R. 2007. Eco-efficiency in primary metals production: Context, perspectives and methods, Resources, Conservation and Recycling, 51, 551-540.

Pitanja i odgovori

1. Koje nepovoljne ekološke pojave su se desile kao rezultat čovjekovih industrijskih aktivnosti?

Najvažnije narušavanje ravnoteže na Zemlji, koje je nastalo kao rezultat čovjekovih aktivnosti, jeste efekat staklene bašte, kojeg karakterišu globalno zatopljenje, klimatske promjene na Zemlji, nastanak rupa u ozonskom omotaču Zemlje. Zatim, kao rezultat djelovanja izduvnih gasova iz automobila, iz NO_2 i nezasićenih ugljovodonika nastaje jedinjenje para-cetil nitrat, koji sa fotohemijski nastalim NO stvara suspenziju koja smanjuje vidljivost, a koja je poznata kao smog. Kao rezultat tzv. kiselih kiša dolazi do pomora riba u jezerima, uništavanja šuma, smanjenja stabilnosti građevinskih objekata itd. Ove kiše su dosta agresivne i smrtonosne za ekosisteme. Prisutna je velika proizvodnja „komunalnog i industrijskog otpada“. On može da sadrži opasne, nerazgradive, toksične i druge komponente. Sa druge strane, opasne i toksične materije su direktna opasnost za zagađenje zemljišta i podzemnih voda, što na kraju može da izazove zagađenje hrane.

2. Koja su osnovna područja primjene elektrohemije u zaštiti životne sredine?
Osnovna područja primjene elektrohemije u zaštiti životne sredine su: ekološka dijagnostika (određivanje vrste i količine zagađivača), elektrohemijska remedijacija vode, zemljišta i gasova, reciklaža metala i traženje alternativnih izvora energije.
3. Navedite osnovne prednosti elektrohemijskih metoda remedijacije u odnosu na klasične hemijske postupke.
Glavne prednosti elektrohemijskih metoda remedijacije su: ekološki čiste tehnologije, mogućnost prilagođavanja svim situacijama, racionalnost, selektivnost, pogodnost za automatizaciju i ekonomičnost.
4. Objasnite razliku između direktne i indirektne elektrolize otpadnih voda.
5. Šta prvo treba uraditi sa gasovima zagađivačima atmosfere kada se žele tretirati elektrohemijskim metodama?
6. Koje vrste zemljišta su pogodne za elektrohemijsku remedijaciju u slučaju zagađenja sa teškim metalima?
7. Nabroj alternativne izvore energije koje nude elektrohemija.

9.8.4. PROIZVODNJA CEMENTA SA STANJEM ŽIVOTNE OKOLINE U FABRICI CEMENTA LUKAVAC

Mustafa Burgić

Univerzitet u Tuzli, Tehnološki fakultet Tuzla

Izet Imamović, Sead Čatić

Fabrika Cementa Lukavac

U Fabrici Cementa Lukavac tehnološki postupak proizvodnje je suhi, jer je takav način pripreme sirovina za proizvodnju. U tehnološkom smislu se proces proizvodnje može podijeliti u dva tehnološki neovisna dijela:

- prvi dio gdje se vrši priprema sirovina i proizvodnja klinkera
- drugi dio gdje se vrši mljevenje klinkera sa dodacima, skladištenje, pakovanje i otprema.

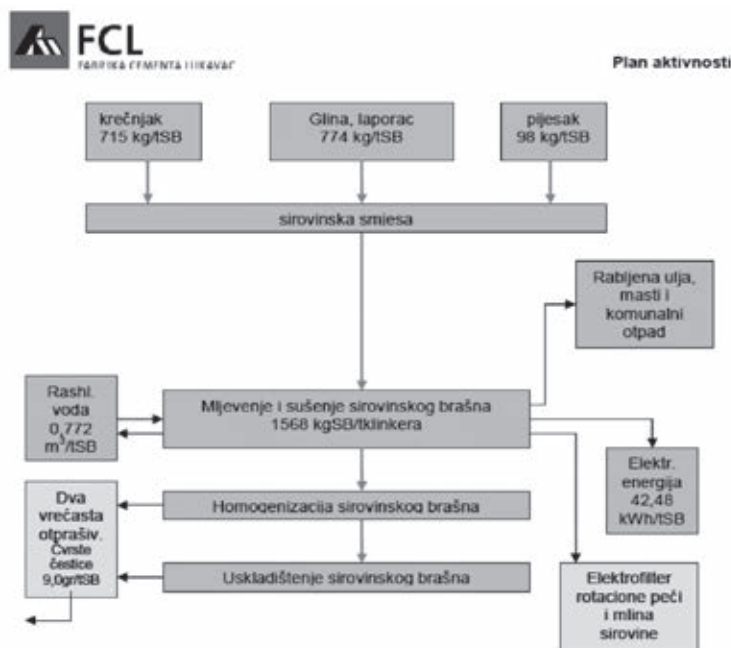
U lokacijskom smislu proces proizvodnje se odvija u zasebnim objektima kao:

- proizvodnja sirovinskog brašna
- proizvodnja (pečenje) klinkera
- proizvodnja (mljevenje klinkera i dodataka) cementa
- skladištenje, pakovanje i otprema cementa.

Proizvodnja sirovinskog brašna

Prema blok šemi, slika 9.8.4.1., osnovna sirovina krečnjak (visoka komponenta), skladišti se u pokrivenom depou cca. 25.000 t i sa deponije se putem transportera transportuje u odgovarajući bunker u pogonu kapaciteta 150 t. Granulacija materijala je od 0-60 mm, a vlažnosti 3-5%. Niska komponenta (laporovita glina, glina, pepeo) kao druga sirovinska komponenta skladišti se

na otvorenom i zatvorenom depou i istim sistemom transportera doprema u odgovarajući bunker kapaciteta 150 t. Granulacija niske komponente je 0-60 mm i vlažnosti od 0- 10%. Iz bunkera se krečnjak, niska komponenta (laporovita glina, glina, pepeo) i korigujuća komponenta pijesak ispušta preko procesnih tračnih vaga na zajednički transporter koji ih otprema u drobilicu Mlin sirovina je sa kuglama i to strujni jer se iznos materijala obezbjeđuje glavnim cirkulacionim ventilatorom U mlinu sirovine se ujedno vrši istovremeno i mljevenje i sušenje na taj način što se topli plinovi iz rotacione peći (oko 350 °C) putem ventilatora transportuje u mlin u istom smjeru kao što je kretanje sirovine mješavine.

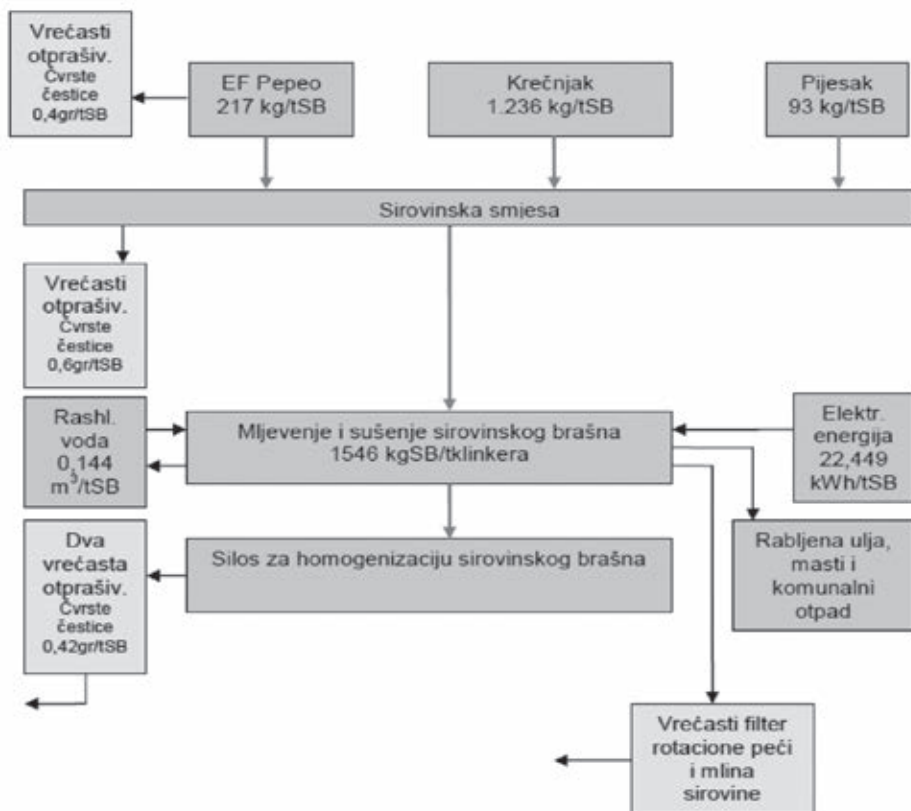


Slika 9.8.4.1. Blok šema proizvodnje sirovinskog brašna
Figure 9.8.4.1. Block diagram of raw flour production

Mlin sirovine II

Prema blok šemi, slika 9.8.4.1. osnovna sirovina krečnjak (visoka komponenta) i glina (niska komponenta) će se skladištiti u natkrivenoj deponiji cca. 25.000 t, odvojeno. Izuzimanje sa deponije se obavlja sa dva postojeća propeleler utovarivača. Jedan izuzima krečnjak, drugi glinu na postojeće transportne trake, koje materijal dopremaju na rekonstruiranu transportnu traku. Granulacija krečnjaka je od 0-60 mm, a vlažnost 3-5 %. Granulacija niske komponente je 0-60 mm i vlažnost 0-10%. Glinu i pijesak sa vanjskih deponija se mobilnim utovarivačem utovaravaju u lijevke, te su iz njih transporterima, dodavane na

transportnu traku. Transportna traka doprema sirovinu naizmjenjično kroz rekonstruiran tunel, te rekonstruirane mostiće u toranj spremnika.

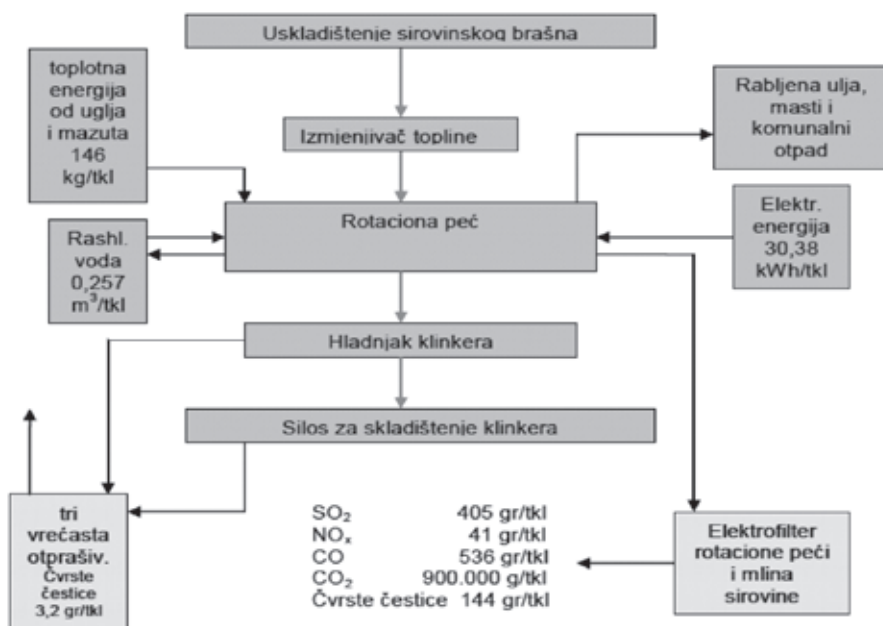


Slika 9.8.4.2. Blok šema proizvodnje sirovinskog brašna
Figure 9.8.4.2. Block diagram of raw flour production

Proizvodnja (pečenje) klinkera Rotaciona peć I

Sirovinsko brašno se prema blok šemi slika 9.8.4.2. iz silosa za skladištenje prvo transportuje putem zračnog korita do bunkera iznad dozirne tračne vage. Na procesnoj tračnoj vagi se protočno vrši odvagivanje količine brašna koja je veoma značajan parametar kod vođenja rotacione peći. Kapacitet tračne vage je 16-160 t/h. U četverostepenom ciklonskom izmjenjivaču topline se sirovinsko brašno predgrijava u protustruji u svakom stepenu od 50°C pa do 800 °C koliko ima na samom ulazu u rotacionu peć. Plinovi sagorijevanja iz peći struje kroz ciklonski izmjenjivač prema gore. Suho sirovinsko brašno dodaje se prije ciklona I stepena koje se ponovo iz plina odvaja u ciklonima i tada pada natrag nanovo u gasnu struju prije slijedećeg stepena ciklona (II). Ovaj postupak se ponavlja do pet puta do izlaza iz najnižeg, ciklonskog stepena u rotacionu peć.

Sirovinsko brašno se na ovaj način predgrije na temperaturu od oko 800°C plinovima koji na izlazu iz peći imaju temperaturu oko 1000°C a na izlazu iz ciklonskog izmjenjivača oko 350°C. Predgrijani sirovinski materijal ulazi u rotacionu peć u kojoj se praktično odvija glavna hemijska reakcija (proces sinterovanja). Ovaj proces se odvija na temperaturi 1350 – 1450°C. Da bi se ovako visoka temperatura dobila na izlazu iz peći postavljen je gorionik kojim se gorivo ubacuje u peć. Sagorjevanje ovog goriva u obliku plamene buktinje određene dužine sa temperaturom do blizu 2000°C obezbjeđuje odvijanje ove reakcije i stvaranje klinkera. Vrijeme zadržavanja materijala u ciklonskom izmjenjivaču topline iznosi oko 25s, a u rotacionoj peći oko 30–60 min.



Slika 9.8.4.3. Blok šema proizvodnje klinkera
Figure 9.8.4.3. Block diagram of clinker production

Rotaciona peć II

Sirovinsko brašno za liniju peći II se skladišti u silosu homogenizacije čiji je kapacitet 6.000 t. Oprema za mjerenje i kontrolirano pražnjenje sirovinskog brašna je smještena ispod konusa silosa. Instaliran je jedan spremnik za vaganje čiji je kapacitet cca. 40 m³ unutar kojeg je instaliran odvojeni sistem za aeraciju.

Oprema za smanjivanje negativnog uticaja

Jedan od glavnih zadataka je praćenje uticaja na okoliš cjelokupnog tehnološkog procesa proizvodnje. Na taj način prisutno je plansko preduzimanje aktivne zaštite čovjekove okoline, tj. zraka, vode i tla. U Fabrici Cementa Lukavac

ugrađeno je 45 vrećastih filtera i 1 elektro-filter, 11 dvokomornih septičkih jama, 1 prečistač voda sa separatorom za odvajanje ulja, 15 taložnika (separatora) oborinskih voda, 2 postrojenja za prečišćavanje oborinske vode.

Zaštita zraka

Instalirani su moderni sistemi za otprašivanje tj. vrećasti i elektro sistemi. Stalno praćenje emisija potpomaže u provjeri stanja filtera kako bi se moglo pravovremeno izvršiti investiranje u njihovu popravku ili zamjenu.

Zaštita voda

Proizvodni sistemi Fabrike Cementa Lukavac uključuje sisteme vodosnabdijevanja industrijskom rashladnom, hidrantskom (protiv-požarnom) i vodom za piće. Izuzimanje industrijske rashladne vode vrši se iz glavnog kolektora Vodoprivrednog preduzeća Spreča i transportuje cjevovodom Ø 300 mm do pumpne stanice u FCL-u kapaciteta cca. 15 m³/h. Prije ispuštanja tehnološke vode u rijeku Jalu vrši se prečišćavanje vode od masti i ulja u prečistaču voda sa separatorom za odvajanje masti i ulja. Procesne otpadne vode (vode nastale od hlađenja) su relativno čiste jer ne dolaze u dodir sa sirovinama, poluproduktima, kao i gotovim proizvodima. Sve nastale sanitarne otpadne vode sakupljaju se u dvokomornim septičkim jamama, te u biološkom prečistaču. Nakon prihvatanja sanitarnih otpadnih voda i njihove obrade iste se spajaju sa procesnim otpadnim vodama i zajedno ispuštaju u rijeku Spreču. U krugu FCL-a izgrađen je sistem kanalizacije kojim se odvođe sve otpadne vode do rijeke Jale.

Zaštita tla

Fabrika Cementa Lukavac ne vrši iskop sirovina (krečnjaka, laporovite gline, kvarcnog pijeska) nego se dobavljaju sa kamenoloma Vijenac i Doboj, a laporovita glina sa površinskog kopa Đurđevik. Tlo direktno ne zagađujemo već indirektno deponovanjem laporovite gline u FCL na otvorene deponije kapaciteta 10.000 tona.

Zaštita od buke

Preduzete su značajne mjere u smanjenju negativnog uticaja ugradnjom vrata sa „sendvič limom” za smanjenje buke i vibracija u procesu proizvodnje koje se javljaju usljed rada postrojenja za meljavu sirovina i dodataka, te rada kompresora.

Svjetska iskustva

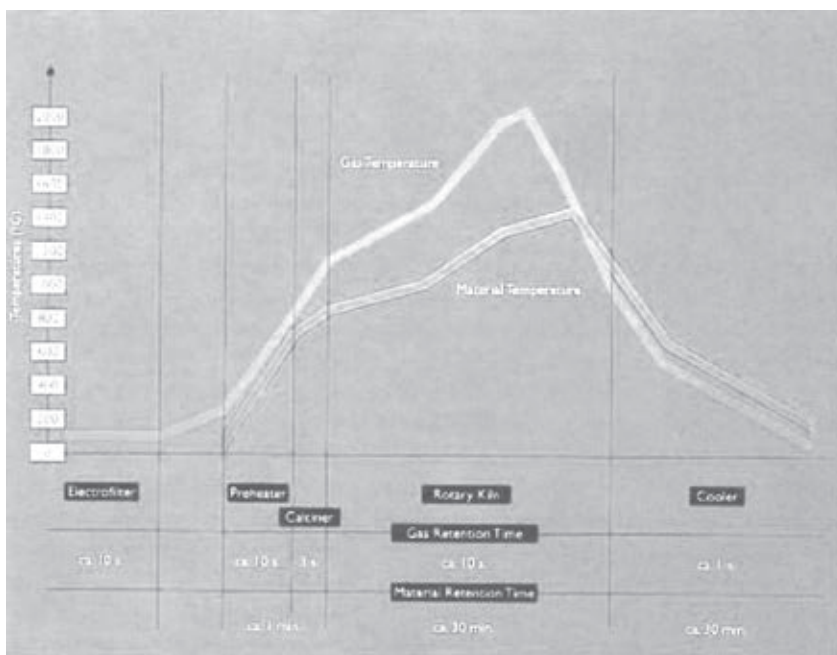
Sa stajališta zbrinjavanja otpada u cementnoj industriji važno je spomenuti da iz sirovine i iz goriva u klinker „dolaze” i teški metali u sljedećim uobičajenim koncentracijama. (Hg – 0,15 mg/kg; Tl, Cd – 1,50 mg/kg; Sb; Pl, Cu – 80 mg/kg; Ni – 140 mg/kg; Ci; V – 200 mg/kg; Zu – 350 mg/kg; Ba – 1000 mg/kg).

Temperatura materijala i plinova u peći s ciklonskim izmjenjivačem plina prikazuje tabela 9.8.4.1. i dijagram na slici 9.8.4.4.

Tabela 9.8.4.1. Pregeled temperatura u peći za klinker i spalionicama opasnog otpada
Table 9.8.4.1. Temperatures in the furnace clinker and hazardous waste incinerators

Parametar	Cementna peć	Spalionica opasnog otpada
Najviša temperatura plamena	> 2200 °C	> 1500 °C
Najviša temperatura materijala	1450-1500 °C	> 1400 °C
Zadržavanje plinova > 1100 °C	6-10 sekundi	0-3 sekunde
Zadržavanje materijala > 1100 °C	20-30 minuta	2-30 minuta
Oksidacijska atmosfera	da	da
Turbulencija (Reynoldsov broj)	> 100.000	> 10.000

Prvi uslov kad se primjenjuju otpadne materije kao sekundarne sirovine u nekim industrijskim procesima jeste da takvo zbrinjavanje otpada nema štetnog uticaja na osobine osnovnog proizvoda, klinkera odnosno cementa. Važna činjenica koja omogućuje mogućnost zbrinjavanja otpada u cementnoj industriji jeste da se teški metali sadržani u cementu vrlo malo izlužuju iz cementnih proizvoda – betona i maltera. To je važno kako zbog teških metala uključenih u klinker prilikom spaljivanja otpada ili korištenja alternativnih goriva tako i zbog mogućnosti korištenja pepela iz spalionica komandnog i posebnog otpada (takođe obogaćenih teškim metalima), kao mineralnih dodataka cementu.



Slika 9.8.4.4. Temperature i vrijeme zadržavanja plinova
Figure 9.8.4.4. Temperatures and residence time of gases

Mogućnost korištenja alternativnih goriva – otpadnih ulja, solidifikata, rabljenih auto guma i sl. u pećima za cementni klinker predstavlja poseban oblik zbrinjavanja otpada koji je povezan sa znatnim energetske uštedama. Ovakav pristup u cementnoj industriji vodi racionalnom korištenju toplinske energije posebno zbog toga što su konvencionalna goriva za cementnu industriju – mazut, ugalj skupa, otpadni materijali kao rabljena ulja, organska otapala, auto gume, gradski i industrijski otpaci i sl., do sada su smatrani isključivo otpadom.

Njihovo zbrinjavanje predstavljalo je veliki problem u ekološkom i finansijskom smislu. Danas, navedeni materijali uz potrebnu preradu sve se više koriste kao alternativna goriva u fabrikama cementa. Na takav način oni se sasvim djelotvorno zbrinjavaju zahvaljujući karakteristikama tehnološkog procesa proizvodnje klinkera a fabrike cementa istovremeno nalaze rješenje u racionalnom snabdjevanju energijom.

U postupcima korištenja alternativnih goriva u cementnoj industriji treba voditi računa o sljedećem:

- da se prekomjerno ne ugrozi učinkovitost postojanja za proizvodnju klinkera,
- da se prekomjerno ne poveća specifični utrošak emisije u proizvodnom procesu,
- da se očuva kvalitet klinkera – cementa,
- da se ne naruši stanje okoliša,
- da se uspostavi racionalna komunikacija s javnošću.

Emisija čvrstih čestica i gasova u zrak

Proizvodnja cementa je pored ostalog okarakterisana i kao proces pri kome se stvaraju određene količine prašine a što je normalno i očekivati jer osnovni poluproizvod (sirovinsko brašno) odnosno finalni proizvod (cement) imaju oblik najfinije prašine. Ova prašina s jedne strane predstavlja gubitak u sirovini (sirovinsko brašno) odnosno u finalnom proizvodu (cement), dok s druge strane predstavlja zagađivača pogona i što je još gore i okoline koja je okružuje. Da bi se smanjila količina ove prašine koja prati praktično sve procese proizvodnje cementa koriste se uređaji za usisavanje prašine poznati pod imenom otprašivači. Postavljaju se kao sistemi čiji je zadatak da smanje pomenute gubitke u sirovinskom brašnu odnosno cementu, odnosno kao sistemi čiji je zadatak da smanje količinu prašine koja odlazi u slobodnu atmosferu zagađujući okolinu.

Pri proizvodnji cementa dolazi do stvaranje prašine koja po svom karakteru odnosno izvoru nastajanja može sistematizovati kao prašina koja nastaje pri:

- transportu i uskladištenju osnovnih sirovina (prašina kamenog odnosno mineralnog porijekla),
- mljevenju, transportu i uskladištenju sirovinskog brašna,
- mljevenju čvrstog goriva (ugljena prašina),
- pečenju klinkera (prašina u dimnim gasovima),

- uskladištenje klinkera (prašina u silosu klinkera i klinker hali),
- mljevenje klinkera u cement odnosno transportu i uskladištenju cementa u silose cementa (cementna prašina),
- pakovanje cementa u vreće, paletiranje i transport cementa u vrećama do skladišta odnosno do vozila otpreme (cementna prašina).

Za sprečavanje emisija čvrstih čestica i gasova u zrak u FCL instalisani su slijedeći otprašivači:

- Elektrofilter (1 kom) proizvođača „Lurgi” Rotaciona peć 1
- Vrećasti otprašivači (45 kom) proizvođača „Beth” Njemačka i „Enven” Češka, „Redecam” Italija.

Emisija SO_2 , NO_x , CO_2 su u zakonskim granicama što FCL postiže kombinacijom uvoznog mrkog uglja i domaćeg mrkog uglja (radi smanjenja sadržaja sumpora u energentu). Emisija NO_x u probnom radu nove linije je na granici normi zakonske regulative te se sprovode aktivnosti za smanjenje istih ispod propisanih veličina.

Otpadne vode

U FCL koristi se industrijska rashladna voda iz jezera Modrac te pitka voda iz gradskog vodovoda kao sanitarna voda. Te kao takva javljaju se slijedeće otpadne vode:

- industrijska rashladna otpadna voda
- sanitarna otpadna voda
- atmosferske oborinske vode

Industrijska rashladna otpadna voda predstavlja otpadnu vodu koja se poslije indirektnog hlađenja kompresora ležajeva, rolni vraća u zajedničku kanalizacionu mrežu. Ova voda je relativno čista. Na novoj proizvodnoj liniji (Mlin sirovine 2, Rotaciona peć 2, Mlin cementa 2) instaliran je sistem za recirkulaciju rashladne vode čime se smanjila potreba za vodom cca. 70%.

Sanitarne otpadne vode poslije upotrebe se odvođe u 11 dvokomornih septičkih jama, odakle se odvođe u biološki prečištač gdje se vrši tretiranje istih. Tretiranje i pražnjenje septičkih jama koje nisu u navedenom sistemu (3 kom.) obavlja komunalno preduzeće „Rad” Lukavac. Sve otpadne vode poslije tretiranja se odvođe u zajedničku kanalizacionu mrežu kapaciteta cca. 400 m³/dan do zajedničkog separatora koji se nalazi na izlazu iz kanalizacione mreže FCL. Kolektor-separator je snabdjeven mehaničkom prečišćivačem otpadnih ulja, masti, kao i taložnikom čvrstih čestica. Dokaz o neopterećenosti otpadnih voda FCL su elaborati o utvrđivanju ekvivalentnog broja otpadnih voda (EBS) koji se kreće od 922-1448 ES.



Literatura

- P. Bartos, Fresh Concrete, Properties and test, Elsevier, Amsterdam, London, New York, Tokyo, 1992.
- Cement admixtures, uses and applications, Ed.P.C. Hewlett, Langman Scientific & Technical, Avon, 1988.
- A. Dureković, Cement, cementni kompozit i dodaci za beton, IGH i Školska knjiga, Zagreb, 1996.
- R. Krstulovic, Tehnološki procesi anorganske industrije, Sveučilište u Splitu, Tehnološki fakultet, Split, 1986.

9.8.5. KORISTI I PRIMJENA ČISTIJE PROIZVODNJE NA POBOLJŠANJU ZAŠTITE OKOLIŠA U PROIZVODNJI KALCINIRANE SODE – Na_2CO_3 (SISECAM FABRIKA SODE LUKAVAC)

Mustafa Burgić

Univerzitet u Tuzli, Tehnološki fakultet Tuzla

Nihad Akeljić

Sisecam Fabrika sode Lukavac

Milovan Jotanović

Univerzitet Istočno Sarajevo, Tehnološki fakultet Zvornik

Kratak opis tehnološkog postupka proizvodnje kalcinirane sode – Na_2CO_3

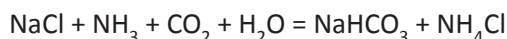
Kalcinirana soda – soda (natrijumkarbonat), je hemijski proizvod koji se koristi u nizu grana hemijske industrije. Natrijumkarbonat je poznat pod komercijalnim nazivom soda i poslije natrijumhlorida predstavlja najznačajniju so natrijuma. Upotrebljava se najčešće kao sredstvo za neutralizaciju i podešavanje pH vrijednosti rastvora u procesu kao i za proizvodnju niza hemikalija kao što su kriolit, perborat fosfat, silikat i drugi, sredstva za pranje i sapune, zatim u industriji celuloze, papira, tekstila, stakla, keramike, hrane, neorganskih pigmenata, aluminijuma, za omekšavanje vode, itd.

Najznačajnije komercijalne vrste kalcinirane sode (bezvodnog natrijumkarbonata) su „laka soda” i „teška soda” koje se međusobno razlikuju po raspodjeli veličina čestica a time i po nasipnoj zapreminskoj masi. Laka soda ima nasipnu zapreminsku masu od 500 – 600 kg/m³, a teška soda od 1050 – 1150 kg/m³. U industriji se više koristi teška soda pošto se manje praši i rasipa od lake sode.

Teška soda se proizvodi iz lake sode, koja direktno nastaje u procesu proizvodnje, na taj način što se vreloj sodi iz procesa kalcinacije dodaje toliko vode da nastaje $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, koji se potom podvrgava dehidraciji.

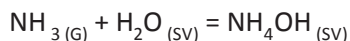
Osnovne karakteristike Solvay– evog procesa proizvodnje sode

Solvay-ev, ili amonijačni postupak proizvodnje zasniva se na obrazovanju relativno teško rastvornog natrijumhidrogenkarbonata (poznatog u industriji sode pod imenom bikarbonat) uvođenjem CO_2 u rastvor NaCl – a zasićen amonijakom, što je prikazano reakcijom:



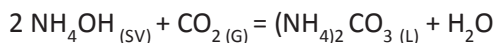
Proces dobijanja NaHCO_3 odvija se u dva stepena:

Prvi stepen je apsorpcija amonijaka u zasićenoj slanoj vodi. Kao rezultat ove operacije dobije se amonijačna slana voda u pogonu apsorpcije,

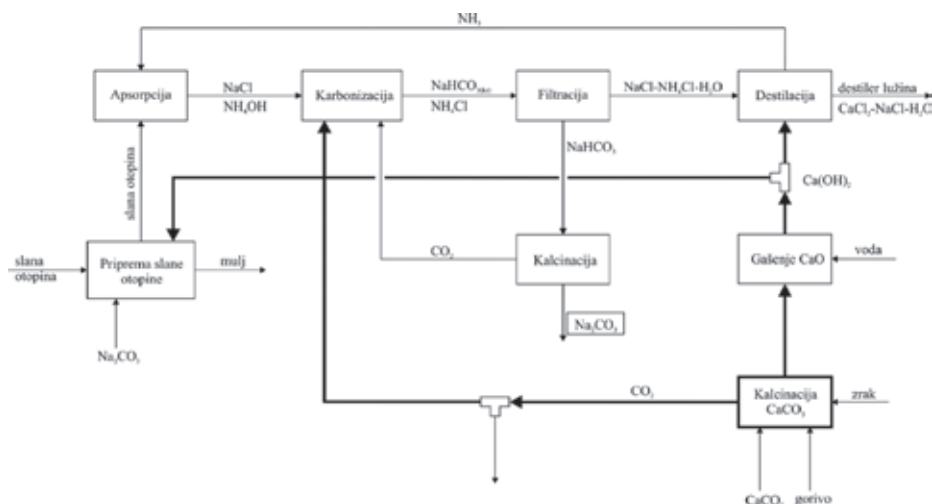
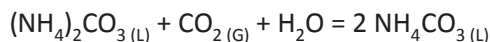


(Indeks _(SV) označava da se reakcija odvija u otopini soli, odnosno u slanoj vodi).

Drugi stepen procesa se odnosi na apsorpciju CO_2 u amonijačnoj slanoj vodi i naziva se karbonatacija, a odvija se u pogonu karbonatacije.

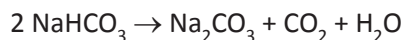


Daljnjim uvođenjem CO_2 sukcesivno se odvijaju još dvije reakcije :



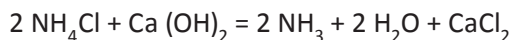
Slika 9.8.5.1. Blok shema proizvodnje soda po Solvay-evom postupku

Znači, kao rezultat procesa karbonatacije dobija se suspenzija koja sadrži kristale NaHCO_3 , te rasrvorene amonijačne soli (NH_4HCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4Cl i dio neiskorištenog NaCl . Rastvor iz karbonatacionih kolona se transportuje u pogon filtracije u kome se vrši razdvajane tečne i čvrste faze. Izdvojeni kristali NaHCO_3 se vode u pogon kalcinacije, gdje se termički razlažu na temperaturi 180°C prema reakciji:



U procesu kalcinacije nastali CO_2 plin se odvodi u pogon karbonatacije, gdje se miješa sa gasom iz krečnih peći i uvodi na dno kolona za karbonataciju. Rastvor sa filtera, odnosno FLR- lužina, se trnsportuje u pogon destilacije u kome se vrši njena obrada u cilju izdvajanja NH_3 , koji u procesu služi kao prenosna materija. Izdvojeni NH_3 se vraća na početak procesa uz neznatne gubitke do 0.3 %

u recirkulaciji. Kako je najveći dio NH_3 vezan u vidu NH_4Cl , lužina se hemijski obrađuje sa krečnim mlijekom prema reakciji:



Rastvor koji nakon obrade sa krečnim mlijekom predstavlja sistem $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$, se podvrgava destilaciji sa vodenom parom u cilju izdvajanja gasovitog amonijaka, a kao nus proizvod nastaje otpadna DS – lužina. Krečno mlijeko, koje predstavlja suspenziju $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u vodi, dobija se gašenjem pečenog kreča (CaO) sa vodom. Potreban kreč nastaje razlaganjem krečnjaka u krečnim pećima na temperaturi od 900° do 1100°C . U ovoj reakciji nastali CO_2 se odvodi u pogon karbonatacije, gdje se upotrebljava kao gornji plin (42 %, teoretski do 46 %), ali i za miješanje sa plinom iz kalcinatora. Navedenim operacijama u procesu proizvodnje kalcinirane sode prethodi čišćenje slane vode. Cilj ove operacije je da se uklone joni Ca^{2+} i Mg^{2+} , jer njihovo prisustvo u rastvoru dovodi do stvaranja inkrustacija u aparatima i cjevovodima. Najčešće se primjenjuje kreč – soda postupak, pri čemu se soli navedenih elemenata uklanjaju u vidu teško rastvornih taloga CaCO_3 i $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Proizvodnja kaustične sode koja je neekonomična i veliki zagađivač, je trajno obustavljena.

Analiza postojećeg stanje

Tehnička analiza postrojenja u proizvodnim linijama fabrike i to redom datim u blok shemi:

- | | |
|------------------------|---|
| 1. Priprema slane vode | 7. Dekarbonizacija |
| 2. Apsorbcija | 8. Kalcinacija |
| 3. Karbonatizacija | 9. Proizvodnja sode bikarbone |
| 4. Kompresija | 10. Energetika |
| 5. Filtracija | 11. Snabdijevanje industrijskom vodom |
| 6. Destilacija | 12. Proizvodnja kreča, krečnog mlijeka i CO_2 gasa |

Cjelokupan proces se odvija u više pogona od kojih se izdvajaju četiri ključna:

- | | |
|--------------------------|---------------------------------------|
| 1. pogon termoelektreane | 3. pogon proizvodnje kalcinirane sode |
| 2. pogon krečnih peći | 4. pogon proizvodnje sode bikarbone |

U fabrici imaju instalirane tri kompletne linije za proizvodnju sirovog bikarbonata. Usljed vrlo teških uslova proizvodnje, (agresivno stanje) proizvodnja sirovog bikarbonata pogoni zahtijevaju učestale remonte da bi se održala proizvodna sposobnost. Zato uvijek imaju dvije linije, radne i jedna linija koja služi kao rezerva.

Pregled postojećeg stanja otpadnih voda

Pri proizvodnji sode se uglavnom javljaju „mokri” procesi za koje je neophodna velika količina industrijske vode iz čega proizilazi da će se pojaviti i odgovarajuće količine vode koja se odbacuje kao otpadna. Otpadne vode od pogona do pogona, različite su i po količini i po kvalitetu što je u zavisnosti od prirode procesa pri kojima nastaju. Karakter otpadnih voda, nastalih pri fabricaciji sode, određen je uglavnom sirovinama, tehnološkim procesima prerade, kao i drugim materijama koje se unose u proces proizvodnje. Osnovne otpadne materije u proizvodnji sode, skoro da stehiometrijski zavise od proizvodnih kapaciteta. To su: kalcijum hlorid i neiskorišteni natrijum hlorid, kao rastvorene materije, kalcijum karbonat, kalcijum sulfat, otpadni krečnjak, pijesak i šljaka, kao čvrste otpadne materije.

U odnosu na osnovne karakteristike, vode koje se odbacuju iz procesa proizvodnje mogu se podjeliti na:

- zagađene otpadne vode
- nezagađene otpadne vode

I Grupa otpadnih voda (zagađene vode)

U prvu grupu otpadnih voda dolaze otpadne vode nastale kod:

- A. pripreme slane vode
- B. destilacije
- C. hemijske pripreme vode
- D. proizvodnje pare (TE)

II Grupa otpadnih voda (nezagađene vode)

Drugoj grupi otpadnih voda pripadaju sve vode nastale hlađenjem pojedinih postrojenja, kao i vode nastale ispiranjem gasova.

I 1. Grupa otpadnih voda (zagađene vode)

A. Otpadne vode (pripreme slane vode)

Mekšanjem sirove slane vode, soli kalcija i magnezija prevode se u teško topivi oblik i taloženjem izdvajaju. Kvalitet nastalog taloga

CaCO_3	92,35 %	SiO_2	0,21 %
CaO	9,36 %	Al_2O_3	0,48 %
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	1,32 %	Fe_2O_3	0,19 %; netopivo 0,05 %

- količina otpadne suspenzije je $5 \text{ m}^3/\text{h}$ - količina čvrste supstance je $0,83 \text{ t/h}$

B. Otpadne vode destilacije

Otpadna lužina destilacije je ustvari 10 % – tni rastvor CaCl_2 sa suspendovanim česticama kreča, pijeska, gipsa i CaCO_3 . Ova lužina sadrži još i oko 4% rastvora NaCl koji nije iskorišten u procesu proizvodnje.

Sastav:

CaCl ₂	107,09 g/l	Ca (OH) ₂	1,02 g/l
NaCl	46,70 g/l	NH ₄ OH	0,07 g/l
CaSO ₄	1,85 g/l		

Sastav taloga:

Ca (OH) ₂	17,5 %	temperatura suspenzije oko	100°C
CaCO ₃	7,8 %	količina otpadne suspenzije	140 m ³ /h
CaSO ₄	3,1 %	količina čvrste suspenzije	6 t/h
silikati	21,5 %		

C. Otpadne vode od hemijske pripreme vode:

Kod pripreme vode za napajanje kotlova nastali talog se povremeno odbacuje kao suspenzija.

Sastav taloga:

CaO	33,29 %	Na ₂ SO ₄	0,22 %
MgO	16,52 %	CaSO ₄	0,28 %
CO ₂	34,70 %	netopivo	2,33 %
SiO ₂	8,68 %	količina suspenzije	8,8 m ³ /h
Al ₂ O ₃	2,46 %	količina čvrste supstance	0,03 t/h
Fe ₂ O ₃	1,52 %		

D. Otpadne vode termoelektrane:

U termoelektrani iz ložišta kotlova javlja se elektro filterski pepeo i šljaka kao otpadak, a transportuje se pomoću vode korištene u procesu proizvodnje.

Sastav suspenzije:

suspendovane materije	9,09 g/l
rastvorljivih materija	0,39 g/l
pH vrijednost	9,0
temperatura suspenzije	250° C
količina otpadne suspenzije	40,1 m ³ /h
količina čvrste suspenzije	3,65 t/h

II 2. Grupa: nezagađene otpadne vode

Industrijska voda se u Fabrici Sode, najvećim dijelom koristi kao rashladna voda, odnosno kao voda za ispiranje gasova. Ukupne potrebe za industrijskom vodom, iznosi oko 70 %. Poslije korištenja za hlađenje, odnosno ispiranje

gasova, voda se odbacuje kao otpadna voda, mada nema nikakvih pokazatelja zagađenja.

Kvalitet vode:

temperatura vode 25 – 70° C

pH vrijednost 6 – 7

BPK₅ 1,5 – 4,1 mg O₂/l

suspendovane materije neznatne (zavise od svježije zahvaćene vode)

Aktivnosti na unapređenju postojeće proizvodnje

Strateški partner je investirao i unio nou-hau (know-how) za izgradnju pogona teške sode, krečnih peći, rashladnih tornjeva, nove kalcinacije te nabavku nove i revitalizaciju postojeće opreme, automatizaciju procesa, ekologiju i ZNR.

Poboljšanja

Poboljšanja u procesu rezultat su investicionih ulaganja u automatizaciju vođenja proizvodnje, a rezultat su smanjeni trošci sirovina po jedinici gotovog proizvoda.

Tabela 9.8.5.1. Gotovi proizvodi od 2007–2010 godine, (t)

Godina	Teška	Laka	Bikarbona	UKUPNO
2007.	4.444	141.143	13.287	158.874
2008.	68.741	107.365	19.444	195.550
2009.	93.052	82.631	21.895	197.578
2010.	121.335	103.900	35.986	261.221

Čvrsti otpad iz procesa proizvodnje

Kreč i kamen iz pogona Krečnih peći: 2007.godine aktiviran mlin otpatka, sitni otpad ide na mlin, a zatim na proces destilacije. Krupni otpad ide u proces na ponovno pečenje. Ugradit će se trakasti transporter za transport krupnog otpatka za ponovni povrat u proces.

Snabdijevanje industrijskom vodom i monitoring kvaliteta vode u SSL-u

Voda za tehnološke potrebe zahvata se iz akumulacije jezera Modrac.

Aktiviranjem rashladnih tornjeva količina zahvaćene vode iz akumulacije Modrac smanjena za 70%.

Otpadne vode SSL-a sastoje se od:

- tehnoloških otpadnih voda,
- rashladnih otpadnih voda i
- sanitarnih i oborinskih otpadnih voda.

U SSL-u je uvedeno svakodnevno praćenje ekoloških parametara koji bi mogli da imaju uticaja na okolinu.

Ovlaštena institucija radi monitoring kvaliteta ispusta u rijeku Spreču. (mesečno i godišnje).

Tabela 9.8.5.2. Potrošnja ulaznih sirovina po jedinici proizvoda

Godina	Koks + Antr.	Kam. krečnjak	Sl. voda	Ugalj	Voda	Amon.	El. energ.	Mazut
	kg/t	kg/t	m3/t	kg/t	m3/t	kg/t	kWh/t	kg/t
2007.	121	1.530	6,2	1.408	87	11,1	50	3,4
2008.	121	1.510	6,1	1.402	94	10,9	100	3,0
2009.	98,5	1.321	5,7	1.302	53,5	6,4	55	2,0
2010.	108	1.304	5,7	1.247	27,5	8,7	81	1,8
INDEKS								
2010/2007	0,89	0,85	0,92	0,88	0,32	0,78	1,62	0,53
2010/2008	0,89	0,86	0,93	0,89	0,29	0,80	0,81	0,60
2010/2009	1,1	0,99	1	0,96	0,51	1,36	1,47	0,90

„Bijelo more”

Ispust tehnoloških otpadnih voda na profilu u rijeku Spreču; 4 taložnice za bijelo more ukupne površine 580 000 m²

Izvršena nadogradnja taložnica 2 i 3.

Instalisan novi cjevovod za transport otpadne tehnološke vode (SO-pogon-pumparnica-Bijelo more) u dužini od 2000 m

(PSV, HPV, DS) Izvršena je rekonstrukcija kanalne mreže te zagađene vode iz SO-pogona takođe idu na Bijelo more

„Crno more”

Odlagalište elektrofilterskog pepela i šljake – 4 taložnice

Preliv taložnice ispušta se na odgovarajući profil u tok otpadnih voda.

Neutralizacija preliva ”Crno more”

Za izradu idejnog rješenja neutralizacije preliva taložnice „Crno More” i smanjenja uticaja na okoliš posmatrana su stanja dva pogona u Sisecam Soda Lukavac d.o.o. i to:

Pogon Termoelektrane Preliv taložnice ”Crno More” visokog pH smanjiti na granične vrijednosti propisane Zakonom o zaštiti voda.

Pogon krečne peći Karakteristike otpadne vode nakon ispiranja i hlađenja gasa svesti na granične vrijednosti propisane Zakonom o zaštiti voda. Rješenje za neutralizaciju preliva taložnice elektrofilterskog pepela i šljake „Crno More” došlo je idejom da se industrijska voda koja se koristi za pranje i hlađenje CO₂

gasa na krečnim pećima koja se ispuštala u kanal sa niskim pH i povišenim sadržajem suspendiranih materija preusmjeri odnosno koristi umjesto svježe industrijske vode za odšljakivanje elektrofilterskog pepela i šljake

Rješenje neutralizacije preлива „Crno more”

Smanjenje ukupnog zahvata svježe industrijske vode sa jezera Modrac za cca 150 m³/h odnosno 3600 m³/h koja se koristila za odšljakivanje

Smanjenje zagađenja vodotoka rijeke Spreče prestankom ispuštanja vode sa niskim pH, visokom temperaturom (oko 40°C) i sadržaja suspendiranih materija (89 mg/l odnosno 0.089 g/l) nakon pranja i hlađenja CO₂ gasa iz pogona krečne peći za cca 150 m³/h odnosno 3600 m³/dan.

Neutralizacija preлива taložnice ”Crno More” u rijeku Spreču, gdje korištenjem vode nakon ispiranja i hlađenja CO₂ gasa sa krečnih peći, a zbog karakteristika iste, preliv taložnice je sveden na pH 8~9, suspendirane materije se zadržavaju u taložnici, a temperatura vode na prelivu taložnice je u graničnim vrijednostima propisanim Zakonom o zaštiti voda.

Sa ekonomskog aspekta smanjenje ukupnih troškova (cijena+doprinos) po m³ zahvaćene vode na godišnjem nivou iznosi 130.086 KM.

Smanjenje taxi za vrijednost smanjenog EBS-a za 15.000 na godišnjem nivou za iznos 30.000 KM.

Informacione tehnologije i standardi

Realizovan je SAP-projekat. Softverski paket koji sadrži više modula neophodnih za vođenje preduzeća tzv. ERP-paket (Enterprise Resource Planning) koji obuhvata:

- planiranje,
- provođenje i kontrolu svih poslovnih procesa od proizvodnje do prodaje,
- računovodstvo,
- kadrovske poslove.

SSL posjeduje ISO 9001:2008, te HALAL i KOSHER standard za prehrambenu sodu bikarbonu.

U završnoj fazi je uvođenje i OHSAS 18001:2007 standarda

Europski standardi

Članicama Europske Unije za realizaciju koncepta prevencije u pogledu zaštite okoliša, industrijskim preduzećima stoje na raspolaganju priručnici o ”Najboljim raspoloživim tehnikama” (BAT-Best Available Techniques).

Zahtjevi koje propisuje BAT u pogledu sirovina: kamen krečnjak, slana voda, koks i antracit, zadovoljavaju propisane vrijednosti (fizičko-hemijske karakteristike, prisustvo teških metala i sl).

Proizvodnja i gotovi proizvodi odgovaraju zahtjevima BAT-a.

Otpadni tokovi nastali u procesu proizvodnje (destilacija, HPV, PSV) takođe zadovoljavaju standarde BAT-a.

Zaključak

Sa uloženi 50 miliona eura u dosadašnju implementaciju investicija smanjila se potrošnja sirovina po jedinici gotovog proizvoda što je uzrokovalo i smanjenje samog tereta zagađenja (EBS) u 2009 godini za oko 43% u odnosu na teret zagađenja prije ulaska strateškog partnera.

Godina	2008	2009	2010
EBS	615.040	496.492	438.955

Aktiviranjem tornjeva za recirkulaciju rashladne vode, teret zagađenja otpadnih voda (EBS) se smanjio za još dodatnih 20 %. Smanjen je utrošak sirovina po jedinici gotovog proizvoda. U toku 2010 godine realizacijom gore navedenih projekata u vezi tretiranja voda, teret zagađenja otpadnih voda (EBS) se smanjio za 12 %.

Literatura

- Bakr A., Salem S. H., Hamid H. S: Removal of Sulfur Compounds from Naphta Solutions Using Solid Adsorbents, Chem. Eng. Technol. 20, 342-347, 1997.
- Begon, M., Harper. J.L, Townsend, C.R.: Ecology, Blackwell Science, 1996.
- Chemical Exposure Predictions, Ed.: Calamari, D., Lewis Publishers, Ann Arbor – London-Tokyo, 1992.
- Cooke, G.D., Welch, E.B., Peterson, S.A., Newroth, P.R.: Restoration and Management of Lakes and Reservoirs, Lewis Publishers, Boca Raton, New York, 1993.
- Del Vecchio R. J.: Understanding Design of Experiments, Carl Hanser Verlag, Munich, 1997.
- Ecotoxicology: Problems & Approaches, Eds.: Levin, S.A., Harwell, M.A., Kelly, J.R., Kimball, K.D., Springer Verlag, New York-Berlin, 1989.
- Encyclopedia of separation technology, Vol.I-II, Editor, D.M. Rurhven, A Kirk-Othmer encyclopedia, JohnWiley & Sons, Inc., NewYork-Chichester-Weinheim-Brisbane, 1997.
- Hopp, V. Grundlagen der chemischen Technologie,VCH, Weinheim, New York Basel, Cambridge, Tokyo, 1993.
- Joksimovic-Tjapkin, S. Procesi sagorevanja, Univerzitet u Beogradu, TMF, Beograd, 1981.
- Krebs, C.J.: Ecology, Harper & Row Publishers, New York, San Francisko, London, 1994.
- Levin, M.A., Strauss, H.S.: Risk Assessment in Genetic Engineering, Mc Graw Hill, Inc., N.Y., 1991.
- Ma X., Sun L., Song C.: A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and cell applications, Catal. Today, 77, 107-116, 2002.
- Montgomery D. C.: Design and Analysis of Experiments, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001.
- Mužic M., Sertic-Bionda K., Gomzi Z.: Kinetic and Statistical Studies of Adsorptive Desulfurization of Diesel Fuel on Commercial Activated Carbons, Chem. Eng. Technol. 31, 355-364, 2008.
- Ng F. T. T., Rahman A., Ohasi T., Jiang M.: A study of the adsorption of thiophenic sulfur compounds using flow calorimetry, Appl Catal. B : Environ., 56, 127-136, 2005.

- Odum, E.P.: Fundamental of Ecology. W.B. Saunders Comp., Philadelphia, London, Toronto 1971.
- Parab H., Joshi S., Shenoy N., Lali A., Sarma U. S., Sudersanan M.: Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Co (II), Cr (III) and Ni (II) onto coir pith, Process Biochem., 41, 609-615, 2006.
- Pozin, M.E., Tehnologija mineralnih udobrenia i soli, Izdateljstvo, "Himia", 1967. (prijevod TK, Beograd, 1967).
- Rant, Z., Die Erzeugung von Soda nach dem Solvay verfahren, Verlag, Forschungsinstitut für Bergbau und Chemische technologie Tuzla und „Veselin Masleša“ Sarajevo 1968.
- Seki Y., Seyhan S., Yurdakoc M.: Removal of boron from aqueous solution by adsorption on Al₂O₃ based materials using full factorial design, J. Hazard. Mater. 138, 60-66, 2006.
- Stoica A., Stroescu M., Iavorschi G., Dobre T.: Kinetic studies on methylene blue adsorption on various activated carbons, Proc. of the 34th International Conference of SSCHE (Eds: J. Markos, V. Stefuca), SSCHE, Tatranske Matliare, Slovakia, 2007.
- Toxicology in Transition, Eds.: Degen, G.H., Seiler, J.P., Bentley, P., Archives of Toxicology, Suppl.17, Springer-Verlag, New York-Berlin, 1995.
- Walker, C.H., Hopkin, S.P., Sibly, R.M., Peakall, D.B.: Principles of Ecotoxicology, Taylor&Francis, London, 1997.
- Winacker, K., L.Kuhler, Chemische Technologie, Band I-VII, Carl Hanser Verlag, Munchen, 1971.
- Wu C.-H.: Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, J. Hazard. Mater. 144, 93-100, 2007.

9.8.6. PROIZVODNJA NATRIJUMHLORIDA (Kuhinjska sol) I OKOLINA

Mustafa Burgić

Univerzitet u Tuzli, Tehnološki fakultet Tuzla

Izudin Kapetanović, Abdulah Ahmetović, Ragib Babović

Solana DD. Tuzla

Milovan Jotanović

Univerzitet Istočno Sarajevo, Tehnološki fakultet Zvornik

Uvod

Solana Tuzla je jedini proizvođač soli u BiH i najveći proizvođač soli na području bivše Jugoslavije (ostali proizvođači su Solana Ulcinj, Solana Pag i Solana Portorož). Zbog trenutne ekonomske situacije nije moguća izgradnja novih proizvodnih pogona i već godinama se radi na revitalizaciji i modernizaciji postojećih postrojenja. Fabrika u ovom momentu doživljava značajne promjene u smislu revitalizacije u skladu sa kontinuiranim tendencijama osavremenjavanja tehnološkog procesa i zaštite okoline. Proizvodnja soli u Tuzli datira od 1885 godine, u industrijskim razmjerima, dok uopšteno gledano proizvodnja soli na ovim prostorima ima tradiciju od više stotina godina. Trenutno se proizvodnja odvija u četverostepenoj vakuum isparivačkoj stanici, u tri smjene.

Napori koji se ulažu u cilju optimalizacije proizvodnje koji vode ka nižoj proizvodnoj cijeni soli, kao i operativnoj pouzdanosti postrojenja, efikasnosti korištenja sirovina i energije, istovremeno imaju svoje efekte uticaja proizvodnje soli na okolinu. Pored značajnih količina osnovne sirovine, slane vode proizvodno postrojenje zahtjeva i značajne količine energije (tehnološke pare) kao i dodatnih sirovina. Kvalitet sirovina i funkcionalnost rada postrojenja imaju veliki uticaj na sastav, količinu i tretman otpadnih voda.

Djelatnost fabrike bazira se na proizvodnji soli u više asortimana, kao i drugih proizvoda na bazi soli:

- | | |
|------------------------------|-------------------------------------|
| – Jodirana so za jelo | – Tabletirana so |
| – Nejodirana industrijska so | – Nitritna so |
| – So za kožarsku industriju | – Dodatak jelima sa sušenim povrćem |
| – So za posipanje puteva | – Supe |

Proizvodnja gore navedenih proizvoda, po tehnološkim cjelinama, odvija se u više pogona i to:

- | | |
|--------------------------------------|---------------------------------------|
| – pogon za prečišćavanje slane vode; | – pogon za proizvodnju nitritne soli; |
| – pogon za proizvodnju soli; | – pogon za proizvodnju dodatka jelima |
| – pogon za sušenje, pakovanje i | sa sušenim povrćem; |
| skladištenje soli; | – pogon za proizvodnju supa. |

So je hemijski proizvod koji se koristi u prehrani, raznim granama industrije i za posipanje puteva. Prema literaturi so se koristi u oko 14.000 proizvoda.

Struktura potrošnje soli je (prosjeak)

- | | |
|--------------------------|------|
| – Industrija | 70 % |
| – Posipanje puteva | 15 % |
| – Prehrana | 10 % |
| – Ostalo | 5 % |

So – natrijum hlorid, NaCl je osnovna sirovina za čitavu paletu veoma značajnih proizvoda neorganske i organske tehnologije. Najznačajniji proizvodi primarne prerade soli su:

- | | |
|---|--|
| – hlor Cl_2 | – natrijum sulfat Na_2SO_4 |
| – kalcinirana soda Na_2CO_3 | – natrijum nitrat NaNO_3 |
| – kaustična soda (lužina) NaOH | – natrijum nitrit NaNO_2 i td. |
| – natrijum Na (tečni ili metalni) | |

Instalisani kapacitet proizvodnje je 150.000 tona soli godišnje. Tržišna situacija diktira nivo proizvodnje i ona je u 2008. godini iznosila:

- | | |
|---|-------------|
| – Natrijum hlorid NaCl | 80.156 tona |
| – Nitritna so | 879 tona |
| – Dodatak jelima sa sušenim povrćem | 169 tona |
| – Supe | 3.420 kg |

Opis proizvodnog procesa

Ranije je napomenuto da se pogon za proizvodnju soli sastoji od više cjelina od kojih su ključne:

- pogon za prečišćavanje slane vode;
- pogon za proizvodnju soli sa rashladnim tornjevima;
- pogon za sušenje, pakovanje i skladištenje soli.

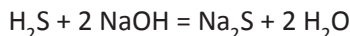
Priprema (prečišćavanje) slane vode

U postrojenju za prečišćavanje slane vode iz iste se uklanjaju:

- suspendovane materije;
- joni stvarajući inkrustaciju (Ca^{2+} ; Mg^{2+} ; HCO_3^- i CO_3^{2-});
- gasovi sadržani u slanoj vodi (ako ih slana voda sadrži).

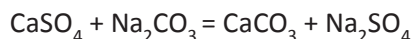
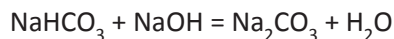
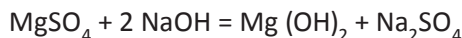
Sirova slana voda (SSV) se u krug SOLANE doprema sonovodom sa izvorišta slane vode Tetima. Pumpama se SSV ubacuje na vrh desulfuratora gdje se preko sloja Rašingovih prstenova ista spušta u sabirni bazen. U desulfurator se sa donje strane ubacuje zrak ventilatorom. Vodonik sulfid H_2S sadržan u slanoj vodi nosi se strujom zraka u apsorber u koji ulazi sa donje strane. U protustruji sa zrakom preko sloja Rašigovih prstenova cirkuliše otopina NaOH pri čemu se iz zraka uklanja H_2S da se ne izbaci u atmosferu (okolinu) zbog njegove otrovnosti (toksičnosti).

Pri tome se odvija reakcija:



Na ovaj način se eliminiše kontaminacija okolne atmosfere sa otrovnim H_2S .

Postupak prečišćavanja slane vode je po metodi „soda – kaustična soda” tj. $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaOH}$, a SSV se prethodno predgrije u izmjenjivaču topline. Pripremljeni rastvori Na_2CO_3 i NaOH dodaju se na vrh reaktora pri čemu se odvijaju slijedeće hemijske reakcije:



Reakcije taloženja $\text{Mg}(\text{OH})_2$ i CaCO_3 odvijaju se u kontaktnom sloju unutar reaktora. Mulj (talog) koji sadrži $\text{Mg}(\text{OH})_2$ i CaCO_3 se izvodi na dnu reaktora i prebacuje u posudu koja je istih dimenzija. Ugušćeni mulj vodi se na filter presu gdje se mulj sabija i smanjuje mu se sadržaj vlage. Slana voda nastala u procesu presovanja mulja vraća se u rezervoar. Količina taloga nastalog u procesu prečišćavanja slane vode uslovljena je hemijskim sastavom SSV. Prosječna količina taloga (mulja) iz procesa prečišćavanja slane vode je:

$\text{CaCO}_3 = 10 \text{ kg/t NaCl}$;

$\text{Mg (OH)}_2 = 0,2 \text{ kg/t NaCl}$

Prosječan sastav filtriranog mulja sa filter prese je:

CaCO_3	$56 \div 75 \%$
Mg (OH)_2	$6,5 \div 11,8 \%$
NaCl	$14,8 \div 29,4 \%$
Na_2SO_4	$0,02 \div 5,39 \%$
Na_2CO_3	$1 \div 2 \%$
NaOH	$1 \div 2 \%$
H_2O	$17,9 \div 40 \%$

Filtrirana slana voda se transportuje u pogon za proizvodnju soli. U Solani d.d. Tuzla pakuju se slijedeći asortimani soli:

1. Kuhinjska jodirana so (100 gr, 250 gr, 500 gr, 1 kg, 5 kg, 10 kg, 25 kg, 50 kg).
2. Industrijska nejodirana so (25 kg, 50 kg).
3. Stočna so (10 kg, 50 kg).
4. Tabletirana nejodirana so (2 kg, 25 kg, 40 kg).
5. So za kožarsku industriju (25 kg, 50 kg).
6. Ciklonska so (50 kg).

Proces se odvija uz propisane radne operacije korištenjem instalisane opreme.

Opis procesa sa aspekta okoliša

Osnovne faze procesa proizvodnje soli su: transport i prečišćavanje slane vode, isparavanje i kristalizacija soli u isparivačkoj stanici, centrifugiranje, sušenje, pakovanje i distribucija soli.

Osnovne sirovine za proizvodnju su je zasićena slana voda prosječnog sastava:

NaCl	$305 \div 308 \text{ g/l}$
Ca^{2+}	$0,70 \div 0,90 \text{ g/l}$
Mg^{2+}	$0,02 \div 0,03 \text{ g/l}$
HCO_3^-	$0,16 \div 0,20 \text{ g/l}$
SO_4^{2-}	$1,70 \div 2,10 \text{ g/l}$

Od sastava slane vode zavisi kvalitet gotovog proizvoda, cijena proizvodnje i konačno mogućnost potencijalnog zagađivanja čovjekove okoline. Kao hemikalije u procesu prečišćavanja slane vode koriste se kalcinirana soda $-\text{Na}_2\text{CO}_3$ i kaustična soda NaOH U toku manipulacije sa ovim hemikalijama provode se postupci koji onemogućuju zagađenje okoliša. Energetski mediji su tehnološka

para, temperature $t = 140-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ i električna energija. U proizvodnji soli se ne vrši spaljivanje bilo koje vrste goriva u cilju proizvodnje energije.

Zagađenost u nultom stanju

Tuzlanski kanton je kanton sa stogodišnjom tradicijom u eksploataciji mineralnih sirovina, ugalj, kamena so, kvarcni pijesak, krečnjak. Ujedno je i najveći rudarsko-industrijski bazen u Bosni i Hercegovini. Međutim intenzivnom eksploatacijom i nedovoljnim aktivnostima na zaštiti okoliša u mnogome je doprinijelo narušavanju temelja ravnoteže čovjeka i prirode. Stanje životne sredine na području Solane Tuzla, kao i općine Tuzla direktan je odraz razvoja privrede, eksploatacije prirodnih resursa, izgradnje naselja, saobraćajnica i drugih objekata.

Stanje kvaliteta zraka

Kvalitet zraka za period 1980-1999.godina je dat u tabeli 9.8.6. 1., a na osnovu podataka iz Informacije o stanju kvaliteta okolice na području Tuzlanskog kantona za 1999. godinu, dati su osnovni pokazatelji zagađenosti zraka za navedene vremenske periode za područje Tuzlanskog kantona.

Tabela 9.8.6.1. Uporedni pregled kvaliteta zraka u periodu do 1999. godinu
Table 9.8.6.1. Comparative overview of air quality in the period up to 1999

Polutant	Period 1980-1990	1999 godina
● čestica	27232 t/god	15251,00 t/god
● sumpordioksida (SO_2)	62993,St/god	45327,00 t/god
● ugljenmonoksida (CO)	7653 t/god	7024,00 t/god
● azotnih plinova (NO_x)	26523 t/god	19720,00 t/god
● olova (Pb)	7,3 t/god	12.90 t/god

Prema datim podacima, iako se radi o smanjenim emisijama polutanata u zrak u odnosu na razdoblje do 1999 godine, može se pretpostaviti da je emisija ovih polutanata u zrak u uže industrijsko područje Tuzle bila iznad dozvoljenih graničnih vrijednosti za pojedine polutante.

Analiza dobivenih rezultata ispitivanja kvaliteta zraka

Na osnovu pokazatelja kvalitete zraka na lokalitetima mjernih stanica Skver, BKC i Bukinje koji su navedeni u tabeli 9.8.6.1. možemo izvesti zaključak da na osnovu prezentiranih rezultata koji se odnose na kvalitet zraka na području općine Tuzla, da se zaključiti da nema bitnijih razlika u kvalitetu zraka kada je u pitanju lokalitet u blizini Solane – MS2 BKC i drugih mjernih stanica.

Stanje zagađivanja sliva voda

Najveće slivno područje u regiji Tuzla je slivno područje rijeke Spreče u koju se ulijeva rijeka Jala koja je recipijent svih ispuštenih otpadnih voda na području općine Tuzla. Prema Uredbi o klasifikaciji voda i voda obalnog mora Jugoslavije

u granicama Socijalističke republike Bosne i Hercegovine („Službeni list SRBiH broj 19/80) i Uredbi o klasifikaciji vodotoka („Službeni list SRBiH 42/67“) klasifikacija kvaliteta voda slivnog područja Spreča je: I Rijeka Jala na ulazu u Tuzlu prije upuštanja otpadnih voda industrije i gradskog kolektora pripada II kategoriji II Rijeka Jala na ušću u Spreču poslije upuštanja otpadnih voda industrije i gradskog kolektora, pripada III kategoriji.

Stanje kvaliteta voda slivnog područja Spreča

Prema podacima istraživanja provedenim na području Tuzlanskog kantona (Informacija o stanju kvalitete okolice na području Tuzlanskog kantona za 1999. godinu), a koja su obavljena prije 1990. ovo područje je imalo najzagađenije površinske vode u BiH. Osnovni izvori zagađenja bili su prije svega kanalizacija većih naselja, veći i manji industrijski objekti, energetska postrojenja i rudnici locirani na ovom području.

Procjena sadašnjeg stanja slivnog područja Spreča

Upoređujući utvrđeni kvalitet voda u vodotocima na osnovu objavljenih istraživanja sa propisanim kategorijama proizilazi da su skoro svi vodotoci u lošijem stanju od zakonom propisanog. Većina površinskih voda-vodotoka je i dalje degradirana ili se smatra „mrtvim“ vodotocima.

Kvalitet rijeke Jale

Rijeka Jala je recipijent otpadnih voda grada Tuzle, sa prigradskim naseljima, otpadnih voda termoelektričnog sektora i širokog dijapazona industrija od prehrambene do hemijske. Prema podacima kojima se raspolaže (Interna dokumentacija Instituta za hemijsko istraživanje, Istraživanja Sliva rijeke Spreče), ovaj vodotok od grada Tuzle pa do ušća u Spreču u zadnjih 30 godina skoro da konstantno odgovara vodama iznad IV kategorije – van kategorije.

Otpadne vode u Solani

Solana d.d. Tuzla u svom sastavu ima više proizvodnih jedinica koje u svom tehnološkom procesu koriste vodu u procesu proizvodnje ili kao vodu za hlađenje. Ovdje posebno treba naglasiti da se za potrebe procesa proizvodnje soli (za brtvljenje pumpi i povremena pranja pogona) uglavnom koriste kondenzati nastali u procesu proizvodnje (cca 3,0 m³/tona proizvedene soli). Tamo gdje to specifičnosti rada pojedinih pumpnih agregata ne dozvoljavaju, za brtvljenje pumpi se koristi recirkulaciona rashladna voda iz P-8 ili gradska voda. Isto tako u dijelovima fabrike u kojima nije razvedena cijevna mreža kondenzata za povremena pranja pogona koristi se voda iz gradske vodovodne mreže.

Zavisno od uslova vođenja procesa povremeno se dešava da se recirkulaciona rashladna voda zasoli i da sadržaj soli u njoj dostigne vrijednost od 5 ÷ 10 [gr/l]. Odsoljavanja rashladnog sistema tj. smanjenje koncentracije soli vrši se kondenzatom (u hladnijem periodu dana) ili vodom iz gradske vodovodne mreže tj. bunarskom vodom (u toplijem periodu dana) da bi se dostigla koncentracija

soli u rashladnoj vodi od cca 1,0 [gr/l]. Treba naglasiti da je potrošnja vode iz gradske vodovodne mreže na nivou od 0,37 m³/toni proizvedene soli.

Porijeklo i nastanak otpadnih voda

U Solani d.d. Tuzla nastaju slijedeće otpadne vode:

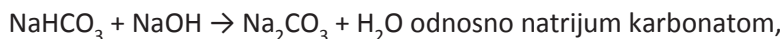
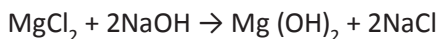
- Sanitarne otpadne vode
- Atmosferske otpadne vode
- Procesne otpadne vode

Sanitarne otpadne vode iz mokrih čvorova proizvodnje, upravne zgrade, mašinske i elektroradionice te vatrogasnog spremišta se ispuštaju u kolektor gradske kanalizacije i nakon zajedničkog prečišćavanja sanitarnih otpadnih voda grada Tuzla se ispuštaju u vodotok. Sa aspekta zagađenja vodotoka one nisu interesantne za ovaj materijal. Atmosferske otpadne vode nastaju prikupljanjem voda od atmosferskih padavina ili pranja tvorničkog kruga i zajedno sa procesnim otpadnim vodama ispuštaju u vodotok. Procesne otpadne vode nastaju u:

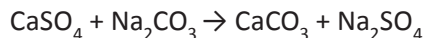
- procesu prečišćavanja slane vode
- procesu proizvodnje soli
- procesu sušenja i pakovanja soli
- procesu hlađenja recirkulacione rashladne vode

U procesu prečišćavanja slane vode iz sirove slane vode se uklanjaju joni stvarajući inkrustaciju, koji bi se u slučaju da se ne uklone iz slane vode bili istaloženi u isparivačkom postrojenju što bi u krajnjem dovelo do značajnog pada koeficijenta prolaza topline i neekonomičnog rada proizvodnog postrojenja.

Joni koji se uklanjaju iz slane vode su kalcij (Ca²⁺), magnezij (Mg²⁺) i bikarbonatni jon (HCO³⁻). Uklanjanje nepoželjnih jona vrši se natrijevom lužinom NaOH po reakcijama:



Na₂CO₃ po reakciji:



Mulj od čišćenja slane vode sastava: CaCO₃, Mg(OH)₂, Na₂CO₃, NaOH, NaCl, H₂O izvodi se kontinuirano iz reaktora za prečišćavanje slane vode.

Količina čvrstog taloga je približno: CaCO₃ = 8 ÷ 10 kg/t soli i Mg(OH)₂ = 0,1 ÷ 0,2 kg/t soli. Mulj se pumpama transportuje u filter presu gdje se izdvaja čvrsti talog, a odfiltrirana slana voda se vodi u proces proizvodnje soli. Čvrsti talog – mulj, gore navedenog sastava se koristi kao sirovina za proizvodnju paste za ruke ili kao đubrivo za popravljivanje kvaliteta „kiselih” poljoprivrednih zemljišta.

U slučaju kvara na filter presi mulj od prečišćavanja slane vode direktno se ispušta u retenzioni bazen u vidu 50% suspenzije.

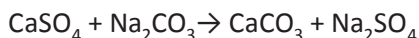
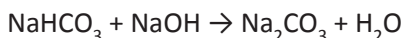
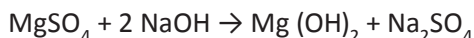
U procesu proizvodnje soli otpadne vode nastaju: ispuštanjem matične lužine prilikom generalnog pranja postrojenja tj. prilikom pojedinačnih pranja aparata, raznim curenjima uslijed nepravilnog vođenja tehnološkog procesa. Ispuštanje matične lužine je posljedica specifičnog sastava slane vode tuzlanskog ležišta (slana voda sadrži NaCl, Na₂SO₄ i kao posljedicu prečišćavanja slane vode još i Na₂CO₃ i NaOH). U momentu kada kristalizacijom soli, uz istovremeno povećavanje koncentracije sulfata ona dostigne vrijednost od 60 [gr/l] Na₂SO₄, mora se vršiti ispuštanje matične lužine iz postrojenja da bi se spriječila istovremena kristalizacija NaCl i Na₂SO₄ tj. onečišćenje osnovnog proizvoda – soli NaCl.

Količina ispuštene matične lužine je: 0,11 ÷ 0,17 m³/t proizvedene soli. Ova matična lužina se ispušta u kanal otpadnih voda IK2 i preko retenzionog bazena ispušta u rijeku Jalu

Otpadni materijali koji napuštaju proces

U procesu prečišćavanja slane vode tj. uklanjanja nepoželjnih jona kalcija, magnezija i bikarbonata, pojavljuje se otpadni tok koji sadrži teško topive soli CaCO₃ i Mg (OH)₂.

One nastaju po reakcijama:



U zavisnosti od sastava ulazne slane vode količina ovog taloga (otpadnog taloga) iznosi:

$$\text{GT} = 1,798-2,322 \text{ [kg/m}^3\text{]}$$

Na ovaj talog se apsorbuju i ostale soli koje se nalaze u prečišćenoj slanoj vodi. Ovaj otpadni tok ispušta se iz reaktora za prečišćavanje slane vode u vidu 10 % suspenzije. Prosječan sastav taloga nastalog u procesu čišćenja sirove slane vode (SSV) je: CaCO₃ – 79,5 %, Mg (OH)₂ – 2,26 %, NaCl- 15,34 %, Na₂CO₃ – 0,54 %, NaHCO₃ – 0,15 %, Na₂SO₄- 2,21 %.

U procesu uparavanja slane vode dolazi do kristalizacije soli iz prečišćene slane vode korištenjem vodene pare temperature 140°C kao ogrevnog medija. U ovom dijelu procesa pojavljuju se sljedeći otpadni tokovi: kondenzat (kontinuirano), matična lužina (kontinuirano), zasoljeni kondenzat od pranja aparata (periodično), zasoljeni kondenzat od pranja aparata (periodično).

Eventualni gubici (čvrsti i tečni)

Kondenzat nastaje kao posljedica uparavanja slane vode. Količina kondenzata koja napušta proces proizvodnje soli je : $G_k = 3,0$ [t/t NaCl], $T_k = 64-70$ °C. Ovaj kondenzat se djelomično koristi za predgrijavanje sirove slane vode prije njenog prečišćavanja. Matična lužina nastaje kao posljedica povećanja koncentracije Na_2SO_4 u slanoj vodi koja se uparava. U momentu kada koncentracija Na_2SO_4 dostigne koncentraciju 50-60 [gr/l] vrši se ispuštanje određene količine slane vode (matične lužine) da ne bi došlo do istovremene kristalizacije NaCl i Na_2SO_4 . Prema literaturnim podacima eutonička tačka tj. momenat istovremene kristalizacije NaCl i Na_2SO_4 na temperaturi 50°C je pri koncentraciji Na_2SO_4 od 5,3 % (tj. 64,5 gr/l). Količina matične lužine zavisi od sastava slane vode, sastava matične lužine i temperature tj. $VML = f(C_1, C_2, C_3, T_{klj.})$ gdje je: C_1 -koncentracija NaCl u prečišćenoj slanoj vodi (PSV) (gr/l) C_2 -koncentracija Na_2SO_4 u prečišćenoj slanoj vodi (PSV) (gr/l)

C_3 -koncentracija Na_2SO_4 u matičnoj lužini (ML) (gr/l) $T_{klj.}$ -temperatura ključanja u posljednjem aparatu isparne stanice je konstantna i iznosi 50°C. U 2010. godini prosječne vrijednosti koncentracija su iznosile: $C_1 = 307$ (gr/l) $C_2 = 2,8$ (gr/l) $C_3 = 55$ (gr/l) Iz ovog proizilazi da je po jednoj toni proizvedene soli ispuštena količina ML iznosila: $VML = 0,174$ [m³/t] Kondenzati od pranja aparata su periodični otpadni tok. Svakih 15-20 dana vrši se generalno pranje postrojenja za proizvodnju soli sa čistim kondenzatom. Zavisno od stepena zaprljanosti postrojenja sadržaj soli u kondenzatu nakon generalnog pranja postrojenja kreće se u granicama $C_{\text{NaCl}} = 50-200$ (gr/l) Po jednom generalnom pranju količina zasoljenog kondenzata je približno 400 m³. Ostali otpadni tokovi koji se pojavljuju u procesu proizvodnje soli se jedinstveno zbrinjavaju tj. skupljaju u poseban rezervoar i vraćuju u proces.

Metode rješavanja otpadnih produkata

Pored kondenzata koji nastaje u procesu uparavanja slane vode pojavljuju se: kondenzat iz sušnice soli ($G = 1,1$ t/h; $t = 160$ °C), kondenzat iz procesa grijanja fabrike ($G = 2,0$ t/h ; $t = 140$ °C). Svi kondenzati se skupljaju na jednom mjestu i koriste se za predgrijavanje sirove slane vode i prečišćene slane vode. Postižu se dva značajna efekta: koristi se toplina kondenzata ekvivalentna količini tehnološke pare od 2,0-2,4 (t/h), dobija se čist kondenzat temperature $t = 25$ (°C) koji se može koristiti na niz načina. Sadržaj soli u ovom kondenzatu je 0,2-0,3 (gr/l), te se može koristiti za: razblaženje recipijenta rijeke Jale, za smanjenje koncentracije soli u rashladnoj vodi, za dopunu gubitaka u sistemu grijanja, za brtvljenje pumpi, za izluživanje soli na rudniku Tetima, itd

Mulj od prečišćavanja slane vode

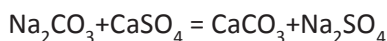
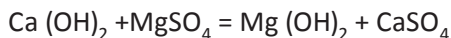
Mulj ranije navedenog sastva u obliku 10% suspenzije transportuje se u filter presu na ugušćenje. Ugušćeni mulj (do 70 %) se vodi na dalju preradu ili odlaganje, a filtrat tj. prečišćena slana voda se vraća u proces proizvodnje. Potrebno

je razmotriti mogućnosti korištenja filtriranog mulja (npr. primjena za kalcifikaciju „kiselih zemljišta“, kao dodatak stočnoj hrani itd.). Svakako pozitivan efekt je korištenje filtrata u procesu proizvodnje, koji na godišnjem nivou iznosi 5.000-6.000 m³/god.

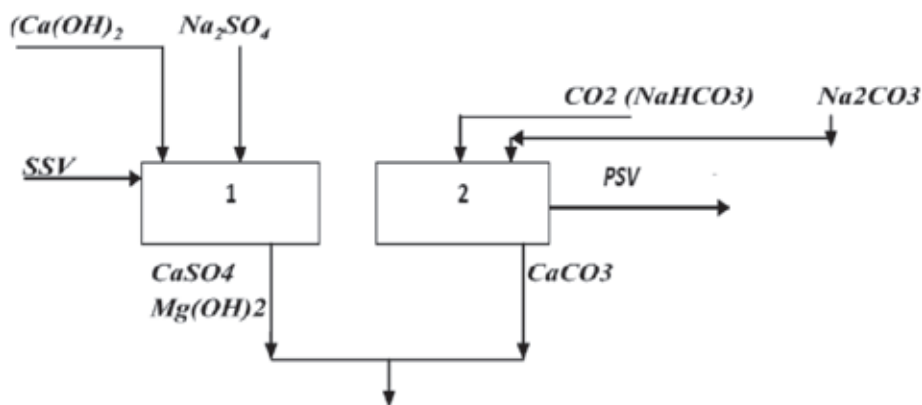
Matična lužina

Moguće je koristiti na dva načina: a) skupljanje i uparavanje, b) korištenje u procesu prečišćavanja SSV. Varijanta a) podrazumijeva prikupljanje matične lužine u rezervoare. Kada se rezervoari napune pristupa se preradi matične lužine na isti način kako se vrši i uparavanje slane vode. Lužina se može miješati sa PSV i od odnosa miješanja (ML:PSV) zavisi i kvalitet proizvedene soli. Varijanta b) podrazumijeva prečišćavanje slane vode metodom kreč-sulfat-soda tj. $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3$, umjesto do sada primjenjivane metode „soda-soda“ ($\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaOH}$). Kao izvor Na_2SO_4 pojavljuje se matična lužina. U narednom periodu potrebno je izvršiti dodatna istraživanja u cilju izbora povoljnije varijante korištenja matične lužine.

Reakcije prečišćavanja slane vode metodom $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3$:



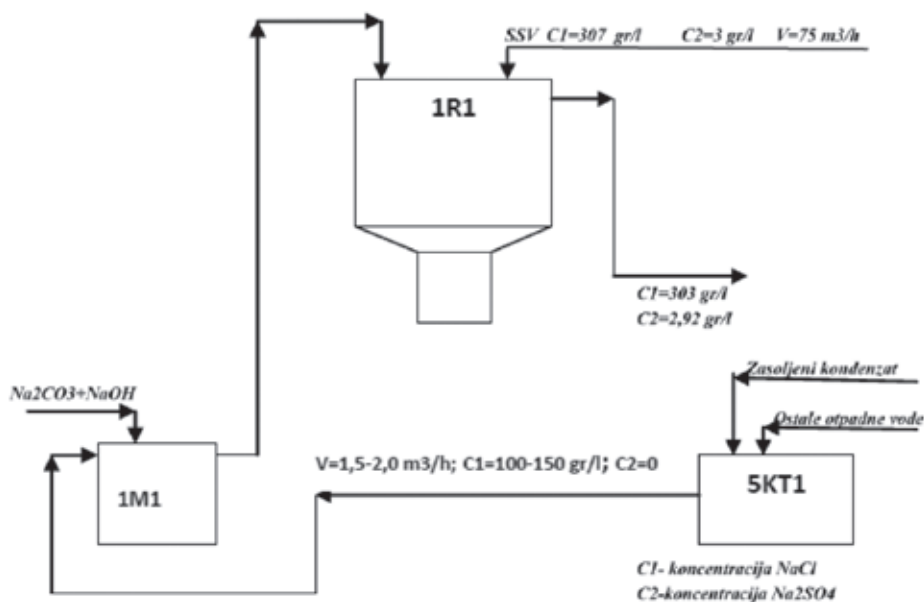
Šematski prikaz prečišćavanja slane vode dat je na slici 9.8.6.1.



Slika 9.8.6.1. Šematski prikaz prečišćavanja slane vode $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$
Figure 9.8.6.1. Blok diagram of salt water purification $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$

Zasoljeni kondenzati

Kondenzati sa sadržajem NaCl od 50-200 gr/l se skupljaju i ponovo koriste u procesu proizvodnje. Mogućnosti njihovog ponovnog korištenja su: a.) u slučaju da je koncentracija NaCl između 50 i 100 gr/l, koriste se za ponovno pranje aparata čime se u konačnom dobije zasićena slana voda sa sadržajem NaCl od 200-300 gr/l. Nakon toga se koriste u procesu uparavanja i proizvodnje soli. b.) u slučaju da je koncentracija NaCl između 150 i 250 gr/l koriste se za pripremu hemikalija za proces prečišćavanja sirove slane vode. Šema korištenja zasoljenih kondenzata prikazana je na slici 9.8.6.2.



Slika 9.8.6.2. Korištenje zasoljenih kondenzata

Figure 9.8.6.2. Use of salt condensates

Primjena BAT-ova u proizvodnji soli

Zbog nepostojećeg BAT-a za proizvodnju soli vakuum uparavanjem Solana d.d. Tuzla prati BAT-ove srodnih industrija i tehnologija i pokušava svoju tehnologiju maksimalno uskladiti sa propisanim BAT. U tabeli 9.8.6.2. su propisi za kvalitet zraka.

U tabeli 9.8.6.3. prikazane su vrijednosti parametara kvaliteta vode prije ispušta u vodotok, a u skladu sa „Water Framework Directive 2000/60 EC”.

Tabela 9.8.6.2. BAT vodič za sektor piva, slada i destilacije.

Tabela 9.8.6.2. BAT Guidance Note- for the Brewing, Malting & Distilling Sector

Table 6.1: BAT Associated Emission Levels for Emission to Air Constituent Group or Parameter	Emission Level (mg/m ³)	Mass Threshold (g/hr) ^{Note 1}
Total Particulate Matter (including emissions from material handling)	5 - 50 - 150	>200 At mass flow up to 200
Total Organic Carbon ^{Note 2}	50	500
Other	-	Note 3

Tabela 9.8.6.3. Pridruženi nivoi emisije za ispuštanja u vodi

Tabele 9.8.6.3. BAT – Associated Emission Levels for Discharges to Water

Constituent Group or Parameter	Emission Level	Notes
pH	6 - 9	
Number of Toxicity Units (TU)	5	1
bod ₅	>90% removal ³ , or 20 – 40 mg/l	
COD	>75% removal ³ , or 125 – 250 mg/l	
Suspended Solids	50 mg/l	
Total Ammonia (as N)	10 - 15mg/i	
Total Nitrogen (as N)	>80% removal ³ , or 5 – 25 mg/l	2,4
Total Phosphorus (as P)	>80% removal ³ , or 2 – 5 mg/l	4
Oils, Fat and Grease	10 – 15 mg/l	
Mineral Oil (from interceptor)	20 mg/l	
Mineral Oil (from biological treatment)	1.0 mg/l	
Other	–	5

Zaključci

Iz prezentiranih podataka o količini i kvalitetu otpadnih voda može se zaključiti da Solana Tuzla u narednom periodu treba primjeniti nove mjere koje podrazumijevaju: nova tehnološka rješenja posebno u procesu prečišćavanja slane vode; zamjenu dotrajale i zastarjele opreme; ugradnju nove opreme za smanjenje i sprječavanje zagađenja vodotoka; dodatne mjere bazirane na rezultatima monitoringa. Gore navedene mjere moguće je izvršiti u planskom periodu od 5 godina. Za eventualno nove mjere koje će proizaći iz monitoringa potrebno je osiguravati dodatno tranzicijsko razdoblje.

Realne su potpune ili djelimične mogućnosti korištenja tj. prerade svih ključnih otpadnih tokova koji se pojavljuju u procesu proizvodnje soli. Pravilnim deponovanjem ili preradom mulja iz procesa prečišćavanja SSV sprečava se zagađivanje vodotoka, a istovremeno u proces proizvodnje se vraća 5.000-

6.000 m³/god. prečišćene slane vode, što je ekvivalentno količini soli od 1350-1620 tona soli. Korištenjem kondenzata za predgrijavanje SSV i PSV iskoristi se količina topline koja je ekvivalentna količini ogrijevne pare od 2,5-2,8 t/h. Korištenjem matične lužine eliminiše se najznačajniji otpadni tok u proizvodnji soli i u proces se vraća količina slane vode koja je ekvivalentna količini od 4.000-5.000 tona soli na nivou godine. Upotrebom zasoljenih kondenzata iskoristi se dodatnih 560-1.800 tona soli.

Literatura

S. Pribičević, Lj. Milosavljević. Natrijum hlorid I, Tuzla 1975. godina
Plan postupaka u incidentnim situacijama, Solana d.d. Tuzla

9.8.7. UPRAVLJANJE MEDICINSKIM OTPADOM U TUZLANSKOM KANTONU MEDICAL WASTE MANAGEMENT IN TUZLA CANTON

Franc Andrejaš, Zoran Iličković, Gordan Avdić

Univerzitet u Tuzli, Tehnološki fakultet Tuzla

Aleksandar Aleksovski

ZADA pharmaceutical Tuzla

Uvod

Ratna zbivanja su na prostoru Tuzlanskog Kantona (TK) kao uostalom u BiH u cjelini, kao direktne posljedice donijela, može se slobodno reći, katastrofalno stanje u ekonomiji a to je opet posredno dovelo do ozbiljnog pogoršanja stanja u upravljanju medicinskim otpadom, posebno kada se govori o poboljšanjima u odlaganju, koja su se pojavila početkom devedesetih godina i koja bi da tada nisu zaustavljena dovela do ubrzanog izjednačavanja sa praksom i standardima Evropske Unije (EU). Degradiranje standarda u oblasti zdravstva, u ratu i poslije rata, rezultiralo je postepenim narastanjem negativnih učinaka po javno zdravlje. To je posebno izraženo u slučajevima direktne izloženosti radnika koji rukuju medicinskim otpadom, zatim u slučajevima naselja u neposrednoj blizini odlagališta ili preko zagađenja voda, bilo onih koje služe za vodozahvate pitke vode, bilo onih koje se koriste za navodnjavanje usjeva i napajanje stoke. Ukoliko bi se ova nepoželjna praksa nastavila, tada postoji velika opasnost za još veće i ozbiljnije posljedice po zdravlje. Nastavljanje i povećanje zagađenja, te gubitak površinskih izvora pitke vode će zahtijevati skupe postupke prečišćavanja i saniranja zemlje i vode. Zbog svega toga je unapređenje upravljanja medicinskim otpadom identificirano kao visoki prioritet.

Evidentno je da se EU standardi u upravljanju medicinskim otpadom koji su trenutno na snazi ne mogu trenutno implementirati u naš sistem, te je promjena u smislu postepene nadgradnje jedini kako ekonomski, tako i socijalno prihvatljiv način na koji se mogu proizvesti poboljšanja koja bi dala dugoročne pozitivne rezultate.

U kompleksu mjera za upravljanje medicinskim otpadom, jasno se izdvajaju četiri osnovna aspekta:

- pravni,
- ekonomski,
- organizacioni i
- tehnološki.


Očigledno je da se samo multidisciplinarnim pristupom i racionalnim rješenjima pruža mogućnost uspješnog upravljanja medicinskim otpadom.

Medicinski otpad je otpad od zdravstvene zaštite ljudi i životinja i srodnih istraživanja. Svaki materijal nastao od tretmana dolazećih ili odlazećih pacijenata na medicinskim ili hiruškim odjeljenjima bi trebalo da predstavlja medicinski otpad. Pod medicinskim otpadom se podrazumijeva sav otpad nastao u zdravstvenim ustanovama, bez obzira na njegov sastav, osobine i porijeklo. Nastanak otpada uopšte je posljedica ljudske djelatnosti, pa tako i zdravstvene. Medicinski otpad predstavlja značajan problem za zdravlje ljudi, životinja i ekološki sistem. Svako civilizirano društvo svjesno je opasnosti do kojih može doći zbog neodgovornog postupanja s otpadom koji nastaje u zdravstvenim ustanovama, s jedne strane za zdravstvene radnike i druge zaposlene, korisnike usluga, a s druge strane za bližu i dalju okolinu. Razvoj zdravstvene tehnologije promijenio je količinu i sastav otpada.

Otpad koji nastaje kao rezultat pružanja zdravstvenih usluga, u zdravstvenim ustanovama, predstavlja mješavinu komunalnog i opasnog medicinskog otpada. Uobičajena klasifikacija svrstava medicinski otpad na osam glavnih kategorija:

- opšti otpad,
- patološki otpad,
- radioaktivni otpad,
- hemijski otpad,
- infektivni i potencionalno infektivni otpad,
- medicinski instrumenti za jednokratnu upotrebu,
- farmaceutski otpad i
- sudovi pod pritiskom

Zbog toga je neophodno da se kao prva faza sagledavanja i rješavanja ovog problema izvrši identifikacija medicinskog otpada. Identifikaciji vrste i količina medicinskog otpada kao prvoj fazi u procesu upravljanja mora se posvetiti maksimalna pažnja u cilju izbjegavanja rizika koji medicinski otpad sam po sebi nosi. Da bi se izbegli rizici uzrokovani medicinskim otpadom koji vode ka infektivnim i hroničnim bolestima i nesrećama (akcidentima) potrebno je poznavanje vrsta bolesti koje može prouzrokovati neodgovarajući kontakt sa takvim otpadom, a to su bolesti prouzrokovane bakterijama, virusima, gljivicama i parazitima te povrede nastale rukovanjem ovim vrstama otpada.



Upravljanje medicinskim otpadom počinje u zdravstvenim ustanovama od čekaonice do bolničkog odjeljenja. U suštini, postoji uzročno-posljedična veza između pakovanja, skladištenja i transporta medicinskog otpada. Čitav niz radnji, u postupanju s medicinskim otpadom, otpočinje sa razdvajanjem takvog otpada na izvoru, sa posebno označenim spremnicima i kontejnerima. Kao što je praksa kod upravljanja komunalnim i drugim otpadom tako i kod medicinskog otpada moraju se preduzimati mjere minimizacije i reciklaže otpada, čime se čitav proces upravljanja medicinskim otpadom pojednostavljuje i čini ekonomičnijim.

Na prostoru TK kao i u BiH u cjelini dosad se nije poklanjala odgovarajuća pažnja upravljanju medicinskim otpadom (izuzev nekoliko organizacija koje se mogu uzeti kao pozitivni primjeri i koje su već napravile pozitivan pomak u toj oblasti).

Instaliranjem uređaja za spaljivanje otpada, odnosno izgradnjom ekoloških deponija, ponuđene mogućnosti tretmana i odlaganja medicinskog otpada pomoći će da se ovi problemi kvalitetno – ekonomski opravdano i uz poštovanje propisanih mjera sigurnosti na najbolji način riješe, a u cilju očuvanja zdravlja i životne sredine i manjih zdravstvenih rizika po zaposlene u medicinskim ustanovama stanovništvo u cjelini. Posebnu pažnju treba obratiti na odlaganje i tretman farmaceutskog otpada zato što je u Bosni i Hercegovini izražen problem odlaganja lijekova sa isteklim rokom trajanja. U BiH su otpočele pionirske aktivnosti na implementaciji Strategije upravljanja opasnim otpadom, pri čemu medicinski otpad zbog svoje specifičnosti predstavlja poseban izazov. Iskustva zemalja u tranziciji, SAD-a i Evrope omogućavaju ne samo nova saznanja već putokaz kojim treba rješavati ovaj problem.

TUZLANSKI KANTON

Lokacija

Tuzlanski kanton smješten je u sjeveroistočnom dijelu BiH, a njime prolaze cestovni pravci od Sarajeva prema Orašju, odnosno rijeci Savi i susjednoj Hrvatskoj te cestovni pravac prema Posavskoj županiji i prema Srbiji. Na sjeveru je ovo područje poveznica sa Distriktom Brčko kao i sa Savskim plovnim putem (na koji se priključuje kopnenim prometom) čija važnost raste u kontekstu ostvarenja projekta višenamjenskog kanala Dunav-Sava (VKDS – Šamac – Vukovar). Zbog ovakve orijentiranosti prema susjednim državama; u smislu uključenja na međunarodne prometne koridore cestovnog, željezničkog te u razvojnoj perspektivi riječnog i zračnog prometa; položaj Tuzlanskog kantona (slika 9.8.7.1) ima novo geopolitičko značenje.

Sjedište Kantona je grad Tuzla, a u njegovom sastavu su još i gradovi: Banovići, Lukavac i Živinice, te općine: Čelić, Doboj-Istok, Gračanica, Gradačac, Kalesija, Kladanj, Lukavac, Sapna, Srebrenik, i Živinice. Na tom prostoru – 2.649 km



Slika 9.8.7.1. Položaj Tuzlanskog kantona u prostoru BiH
Figure 9.8.7.1. The position of Tuzla Canton in B&H

živi 499.057 stanovnika* s prirodnim prirastom od 1,84%^{**}, a važna demografska značajka ovoga prostora je i omjer ruralno-urbanog udjela u ukupnom stanovništvu^{***}, što je svakako značajno u kontekstu zaštite okoliša odnosno uvjeta nastajanja i gospodarenja otpadom na ovom prostoru.

Kanton pored humanih resursa raspolaže i znatnim zemljišnim površinama; oranicama, voćnjacima, pašnjacima, livadama i obradivim tlom (99.052,05 ha), kao i šumama; visoke, izdanačke i ostale; na 115.907,25 ha. Značajne resurse predstavljaju i rudna bogatstva – prirodne mineralne sirovine: energetske, nemetalne i metalne, te mineralne: termalne i termomineralne vode. Konačno, sam grad Tuzla kao središte regije temelji svoj razvoj na soli i ugljenu kao najekonomičnijim resursima. Oslanjanje na industrijski razvoj donosi i neizbježne probleme s otpadom, što je naročito vidljivo u kakvoći sastavnica okoliša u Tuzlanskom kantonu koji tako ima nedostatne količine pitke vode i to s koncentracijama opasnih tvari u istoj i preko 100 puta više od dopuštenih.

* Federalni zavod za statistiku BiH, Sarajevo, 2010

** Zavod za javno zdravstvo Tuzlanskog kantona 2010

*** Urbana područja sada čine 14,74 % ukupne površine Tuzlanskog kantona, a predviđa se da će kanton 2025 godine imati oko 25% ruralnog stanovništva. Ruralna područja imaju istaknuto mjesto u razvojnim strategijama zemalja članica EU kao svojevrstne „oaze zdravog življenja”, u smislu postizanja standarda zaštite okoliša i društvene uključenosti i odgovornosti za okoliš. Tom prostoru potrebno je ostvariti bolju prometnu povezanost, infrastrukturnu opremljenost te potaknuti razvoj gospodarskih i društvenih struktura i time potaknuti sveukupni razvoj i usporiti depopulacijske procese



Slika 9.8.7.2. Naselja u Tuzlanskom kantonu
Figure 9.8.7.2. Municipalities of Tuzla Canton

Razvojni činitelji Tuzlanskog kantona: industrija, energetika, promet, poljoprivreda iskazuju se kao opterećenje za okoliš pritiscima na okolišnu i vodno gospodarstvenu infrastrukturu. Istovremeno okoliš tj. značajni prirodni resursi zahtijevaju zaštitu po pripadajućim standardima u smislu smanjenja emisija u okoliš i stručnog gospodarenja otpadom – prema nadolazećim EU normama. Naročito je u tom smislu opterećen grad Tuzla sa užom i širom okolinom zbog raznih izvora zagađenja

Podaci o stanovništvu

Na cijelom području kantona živi 499.057 stanovnika koji gravitiraju uglavnom užem i širem i gradskom području Tuzle u kojoj živi 131.718 stanovnika*. Ukupno stanovništvo obitava u 373 naselja, pri čemu 315 naselja (84%) broji do 2.000, stanovnika, dok samo 58 naselja (16%) ima iznad 2.000 stanovnika. Sadašnja naseljenost je prilično neravnomjerna obzirom na gustoću i omjer urbanog i ruralnog područja (tablica 9.8.7.1.):

Podaci o ekonomskim aktivnostima

Tuzla i tuzlansko okruženje uvijek su bili snažno gospodarsko središte s razvijenom industrijom na osnovi mineralnih bogatstava sadašnjeg kantona: za lihe soli, ugljena, drvene mase, proizvodnja električne energije, poljodjelstvo – povrtlarstvo i voćarstvo. Kao takva Tuzla je bila i ostala pokretač cijelog kraja, te su se uz nju razvili i okolni gradovi. U takvom ambijentu bile su značajne migracije zaposlenih. Međutim rat i poratno doba su promijenili kvalitetu tih

* Federalni zavod za statistiku BiH, 2010

Tabela 9.8.7.1. Značajke stanovništva po brojnosti, gustoći i urbanosti*
Table 9.8.7.1. Population features by number, density and urbanity

r/b	Općina	Broj stanovnika		Gustoća naseljenosti		Urbanost naselja		
		1998.	2010.	Stanovnika/km ²		km ²		%
				1998.	2010	ukupno	urbano	
1.	Banovići	28.060	25.786	182	139	181,97	11,40	6,27
2.	Čelić	14.992	13.945	136	100	135,99	8,66	6,37
3.	Doboj-istok	9.755	10.243	40	250	39,96	12,95	32,42
4.	Gračanica	51.829	52.212	215	242	215,34	26,74	1242
5.	Gradačac	44.876	46.164	219	212	219,01	52,41	23,93
6.	Kalesija	32.989	35.751	198	178	198,00	34,13	17,24
7.	Kladanj	15.331	14.981	328	45	328,43	18,87	5,75
8.	Lukavac	50.120	50.998	338	151	338,32	51,77	15,3
9.	Sapna	13.724	12.862	122	109	122,00	12,55	10,29
10.	Srebrenik	40.427	41.692	248	168	247,72	28,57	11,53
11.	Teočak	6.440	7.400	31	255	30,86	6,25	20,27
12.	Tuzla	132.244	131.718	296	448	296,27	81,65	27,55
13.	Živinice	50.071	55.305	298	190	298,06	44,89	15,06
	Kanton	490.866	499.057	2.652	188	2.651,91	390,86	14,74

kretanja, a zaposlenost je pala pa sada u Tuzlanskom kantonu ima više nezaposlenih (81.882) nego zaposlenih (92.037), odnosno taj omjer je 47%:53%. Zaposlenost ukupnog stanovništva je oko 16%, a pokrivenost uvoza izvozom poljoprivrednih roba u Tuzlanskom kantonu samo 18,5%.

Zaposlenost stanovništva zasniva se na baznim djelatnostima: industrija, rudarstvo i energetika, u kojim radi oko 42% ukupno zaposlenih. Pored toga, najviše zapošljavaju trgovina i usluge, potom graditeljstvo i prateća djelatnost, te obrazovanje, zdravstvo i socijalne usluge.

DEFINICIJE

Opasni otpad

Opasan otpad, je bilo koji otpad, ili kombinacija otpada, koji predstavlja bitnu opasnost, sada ili u budućnosti, po ljudski život, biljni i životinjski svijet, i koji ne može biti tertiran ili odložen bez posebnih predostrožnosti. Uz ograničenu proizvodnju otpada, prirodni ekosistemi su bili u mogućnosti da sopstvenim mehanizmima autoregulacije održe stabilnost. Nekontrolirana proizvodnja otpada, posebno opasnog, dovela je do toga da su danas u mnogim djelovima svijeta ispunjeni ekološki kapaciteti najvećih ekosistema, pa priroda više nije u stanju da prihvati i razgradi sve ono što se svakodnevno odbacuje. Opasan otpad,

* Federalni zavod za statistiku BiH. 2011

po definiciji, predstavlja otpad koji ima takva fizička, hemijska ili biološka obilježja da zahtjeva specijalno rukovanje i postupke obrade kako bi se izbjegli rizici i štetna djelovanja na zdravlje ljudi i životinja te životnu sredinu općenito.

Ako se prihvati da opasan otpad predstavlja sve one materije koje se stvaraju i oslobađaju u proizvodnji, pružanju usluga i potrošnji, a imaju karakteristike zapaljivih, eksplozivnih, korozivnih, reaktivnih i toksičnih supstanci i mogu ugroziti zdravlje ljudi i životnu sredinu, onda se može reći da malo zemalja raspolaze podacima o količinama takvih materija na svojoj teritoriji. Najgrublja procjena je da se godišnje u svijetu proizvede oko 350 miliona tona opasnog otpada.

Opasan otpad mora se odvojiti od ostalog otpada i samim tim posebno kontrolirati zbog neophodnosti specifičnog sakupljanja, transporta, tretmana i odlaganja. Na osnovu definiranja opasnog otpada može se krenuti dalje u definiranje sistema, koji se, da bi bio uspješan, mora sastojati od najmanje tri komponente:

- odgovarajuće zakonodavstvo,
- programi sa mjerama za njihovo sprovođenje i
- adekvatna postrojenja za tretman i odlaganje.

Medicinski otpad

Posebna vrsta otpada, koja po karakteru spada u opasan otpad, je i medicinski otpad. To je ona vrsta otpada koja predstavlja sve otpadne materije nastale kao proizvod pružanja zdravstvene zaštite, kako ljudi, tako i zaštite životinja. Prema tome, otpad nastao u procesima liječenja, istraživanja, odnosno svih srodnih medicinskih djelatnosti predstavlja medicinski otpad.

Prema Zakonu o upravljanju otpadom i Pravilniku o kategorijama otpada, karakteristikama koje ga svrstavaju u opasni otpad, djelatnostima povrata komponenti i odlaganja otpada, opasni otpad je onaj koji ima slijedeće osobine:

- toksičnost,
- korozivnost,
- kancerogenost i
- infektivnost.

Pod medicinskim otpadom podrazumjeva se sav otpad nastao u zdravstvenim ustanovama, bez obzira na njegov sastav, osobine i porijeklo. To je heterogena mješavina klasičnog smeća, infektivnog, patološkog i laboratorijskog otpada, organskog materijala, ambalaže lijekova i drugog hemijskog otpada. Definiran je i kao otpad koji sadrži bilo kakve kontaminirane tvari ljudskog ili životinjskog porijekla koje mogu prouzrokovati prijenos bolesti na ljude i životinje, kao i hemijske supstance, radioaktivne materije, lijekove i druge materije koje predstavljaju rizik od zagađenja okoline ili ugrožavanja zdravlja.

On uključuje i otpad porijeklom iz "minornih" ili rasutih izvora, kao što su domaćinstva. Za uspješno rješavanje problema upravljanja medicinskim otpa-

dom posebno su značajni infektivni i patološki otpad, jer njihove karakteristike i količine određuju i način postupanja sa medicinskim otpadom.

Prema definiciji Agencije za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Američkih Država (US EPA), slijedeće grupe medicinskog otpada se smatraju infektivnim, odnosno opasnim:

- pribor za zasijavanje i kultivisanje,
- krv, krvni derivati i produkti krvi,
- igle, špricevi, pipete, epruvete i laboratorijsko staklo,
- otpad sa hirurgije i iz obdukcionih sala,
- otpad iz infektivnih odjeljenja i karantina,
- ljudska tkiva, ekskreti i organi koji sadrže patogene mikroorganizme,
- otpad koji nastaje pri hemodijalizi i transfuziji krvi,
- otpad iz proizvodnje vakcina i seruma,
- tkiva, organi i laboratorijske životinje korišćeni za eksperimente sa patogenim mikroorganizmima.

U mnogim evropskim zakonima, medicinski otpad je definiran kao:

1. Otpad koji se djelomično ili sasvim sastoji od :

- ljudskog ili životinjskog tkiva,
- krvi i ostalih tjelesnih tečnosti,
- ekskreta,
- lijekova ili drugih farmaceutskih proizvoda,
- briseva ili zavoja,
- špiceva, igli i drugih oštih instrumenata koji, ako nisu osigurani, mogu biti opasni za osobe koje sa njima dolaze u dodir.

2. Otpad koji potiče od medicinske, zubarske, veterinarske, apotekarske ili slične prakse, istraživanja, tretmana, zaštite, ili uzimanja krvi za transfuziju, čini otpad koji može izazvati zarazu bilo koje osobe koja sa njim dođe u dodir.

Dvije posebne kategorije medicinskog otpada se dalje pravno definiraju i podvrgavaju kontroli i određenoj praksi, a uključuju:

- Otpad koji sadrži ili se sastoji od lijekova koji se izdaju samo na recept, uključujući citostatike,
- Upotrebljene oštre instrumente i/ili prazne špriceve koji mogu sadržati ili biti zagađeni lijekovima koji se izdaju samo na recept, ili igle/oštri instrumenti koji su korišćeni na pacijentima sa infekcijom.

Ostali "specijalni otpad" će se stvarati u zdravstvenim objektima (kao i na drugim mjestima) i, ako se ne radi o medicinskom otpadu često će podlijegati propisima, a uključuje:

- otpad visokog stepena zaraznosti,
- otpad od bioloških agenasa,
- medicinski preparati koji se ne izdaju na recept, a imaju opasna svojstva,
- fotografske hemikalije,

- baterije,
- ulja i rastvarači,
- živa (prosuta živa, slomljeni termometri),
- hemikalije iz laboratorija zdravstvenih ustanova,
- radioaktivni otpad iz laboratorija zdravstvenih ustanova.

Klasifikacija medicinskog opasnog otpada (MOO) prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji (WHO)

U ovoj klasifikaciji upotrebljeni su termini „zdravstveno-medicinski rizični otpad” koji se definira kao:

- Biološki otpad (prepoznatljivi anatomske ostaci),
- Infektivni otpad,
- Hemikalije, toksini ili farmaceutski proizvodi (uključujući i citotoksine i lako isparljive supstance),
- Oštrice (igle, skalpeli, polomljeni materijali),
- Radioaktivni otpad.

Osim prethodno pomenutih klasifikacija, postoji takođe i klasifikacija Svjetske zdravstvene organizacije (WHO) koja se odnosi na upravljanje medicinskim otpadom, a u kojoj se koristi 5 kategorija za podjelu medicinski opasnog otpada (MOO), i to na slijedeći način:

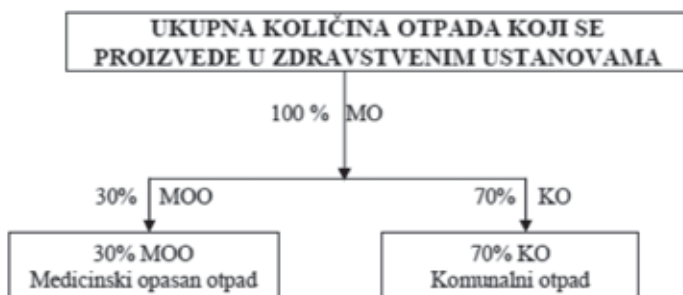
GRUPA A:	GRUPA B:	GRUPA C:	GRUPA D:
<ul style="list-style-type: none"> • Prepoznatljiva ljudska tkiva, krv, životinjske leševe, i tkiva iz veterinarskih centara, bolnica i laboratorija, • Zaprljane hirurške obloge, brisevi, i ostali sličan zaprljani otpad, • Ostali otpadni materijali, npr. od infektivnih oboljenja. 	<ul style="list-style-type: none"> • Odbačene šprice, igle, kertridži/ punjenja, • Polomljena staklena oprema, i • Svaki drugi kontaminirani oštri instrumenti ili artikli. 	<ul style="list-style-type: none"> • Mikrobiološke kulture i potencijalno zarazan otpad sa odjela patologije i ostalih zdravstvenih i istraživačkih laboratorija. 	<ul style="list-style-type: none"> • Lijekovi ili ostali farmaceutski proizvodi.

Opšti podaci o medicinskom opasnom otpadu (MOO)

Medicinski opasni otpad predstavlja značajan dio u ukupnom medicinskom otpadu koji dnevno nastaje u raznim zdravstvenim institucijama. Kako bismo pružili jasnu definiciju MOO, neophodno je prethodno definirati medicinski otpad.

Medicinski otpad (MO) se definira kao ukupan otpad koji nastane u zdravstvenoj jedinici/ ustanovi, istraživačkim jedinicama/centrima, laboratorijama, apotekama, i centrima hitne pomoći. Sastoji se od nekoliko različitih dijelova, a jedan od njih je medicinski opasni otpad (MOO). U nekim evropskim državama medicinski opasni otpad (MOO) naziva se još i „posebni medicinski otpad” i „klinički otpad”. Prvi naziv se najčešće upotrebljava u literaturi i dokumentima koje objavljuje Svjetska zdravstvena organizacija – WHO. Na slici 9.8.7.3 je dat pregled zastupljenosti medicinskog opasnog otpada u ukupnoj količini medicinskog otpada.

Prema različitim izvorima podataka i na osnovu iskustva, MOO predstavlja 20% – 50% ukupnog otpada koji se proizvede u zdravstvenim ustanovama. Međutim, sudeći prema podacima koji su prikupljeni putem anketnih upitnika i u direktnom kontaktu sa zdravstvenim institucijama, taj postotak je bliži donjoj granici, i kreće se između 25% i 30%.



Slika 9.8.7.3. Zastupljenost medicinskog opasnog otpada u ukupnoj količini medicinskog otpada

Figure 9.8.7.3. The share of medical dangerous waste in the whole amount of medical waste

Medicinski opasni otpad (MOO) prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji čine:

- **Infektivni otpad** – odbačeni materijali nastali u toku aktivnosti koje se provode u zdravstvenim institucijama na ljudima ili na životinjama koji ima potencijal prenošenja zaraznih agensa na ljude. U ovu grupu ulaze odbačeni materijali ili oprema korištena u procesu dijagnosticiranja, liječenja ili sprečavanja oboljenja, vršenja ljekarskog pregleda, ili u svrhe identifi-

kovanja, a koji su bili u kontaktu sa krvlju ili njenim derivatima, tkivima, tečnosti ili sekretima iz tkiva, ili od otpada iz izolovanih karantinskih odjeljenja na infektivnom odjelu. Ovakav otpad obuhvata slijedeće, ali nije ograničen samo na to: kulture i rodove, tkiva, obloge, briseve ili druge artikule natopljene krvlju; šprice, igle, skalpeli, pelene, kesice za krv. Materijali inkontinencije iz staračkih domova, kućnih tretmana, ili iz specijalizovanih zdravstvenih ustanova koje obično ne tretiraju rutinski infektivna oboljenja (psihijatrijske klinike) predstavljaju izuzetak od ove definicije, i ne smatraju se zaraznim medicinskim otpadom. Igle i oštrice, bez obzira na to da li su kontaminirane ili ne, potrebno je smatrati podgrupom zaraznog (infektivnog) medicinskog otpada.

- **Patogeni otpad** – ljudsko tkivo ili tečnosti (dijelovi tijela, krv i druge tjelesne tečnosti, ljudski fetus i dr.). Oštrice – igle, setovi za infuziju, skalpeli, noževi, oštrice, slomljeno staklo i dr.

Farmaceutski otpad – otpad koji sadrži lijekove i druge farmaceutske preparate (lijekovi, vaccine i serumi koji nemaju deklaraciju, sa isteklim rokom upotrebe, izmjenjenih fizičko-hemijskih karakteristika ili se više ne koriste, ambalaža koja sadrži lijekove, deformisani, izlomljeni ili zagađeni farmaceutski proizvodi, narkotici, opijati i slični lijekovi).

- **Genotoksični otpad** – otpad koji sadrži supstance sa genotoksičnim svojstvima, uključujući i citotoksične (engl. cytotoxic) i antineoplazične (antineoplastic) lijekove, genotoksične hemikalije kao i šprice, igle i bočice koje su korištene sa ovim lijekovima.
- **Hemijski otpad** – otpad koji sadrži hemijske supstance, uključujući: laboratorijske supstance i hemikalije, razvijače filmova, dezinfekcijska sredstva kojima je istekao rok upotrebe ili koja se više ne upotrebljavaju, rastvarači i razređivači, sredstva za čišćenje, i ostalo.
- **Otpad sa visokim sadržajem teških metala** – sastoji se od materijala i opreme sa teškim metalima i njihovim derivatima, uključujući: baterije, toplomjere, tremometre, manometre.
- **Kontejneri i posude pod pritiskom** – sastoji se od punih ili praznih posuda i pakovanja tečnosti, plina, ili praškastih materijala pod pritiskom, uključujući posude sa plinom i metalna pakovanja (konzerve) aerosola.
- **Radioaktivni otpad** – otpad koji sadrži radioaktivne supstance, npr. iskorištene tekućine iz radioterapije ili laboratorijskih istraživanja, kontaminiranu opremu i alate od stakla, pakovanja i papir za apsorpciju, urin i izlučevine uzete od pacijenata koji su tretirani ili testirani otvorenim (nezapečaćenim) radionuklidima, zatvorene (zapečaćene) izvore.

Prema statističkim podacima Svjetske zdravstvene organizacije otpad koji nastaje u jednoj zdravstvenoj ustanovi ima slijedeći sastav:

- Opšti otpad – 80% ,
- Patološki i infektivni otpad – 15%,

- Hemijski i farmaceutski otpad – 3%,
- Oštrice – 1%,
- Specijalni opasni otpad (citostatici, kontejneri u posude pod pritiskom, materije sa teškim metalima- slomljeni termometri, baterije i dr.) – 1%.

Osim prethodno navedene klasifikacije, MOO se dijeli i prema drugim raznorodnim klasifikacijama koje definišu različiti zakoni.

Zakoni u nekim evropskim državama članicama EU detaljno klasifikuju medicinski otpad i medicinski opasni otpad, vršeći podjelu otpada na kategorije otpada visokog rizika, i ostale kategorije otpada koji nastaje u zdravstvenim ustanovama, a koji može zaraziti ljude pri direktnom kontaktu, ali, zasigurno, najšire prihvaćena i najdetaljnija klasifikacija je ona koja je ponuđena u Evropskom katalogu otpada (EKO – prema EU Direktivama 75/442/EEC i 91/689/EEC – stav 18 00) – *Otpad nastao u toku istraživanja obavljanih na ljudima i životinjama i/ili sličnim istraživanjima*. Ova klasifikacija definiše različite tipove medicinskog otpada, uključujući i igle, oštrice i hemikalije pored zaraznog otpada i ostalog otpada koji nastane za vrijeme direktnog kontakta.

Evropski katalog otpada

Klasifikacija medicinskog otpada u Evropskoj uniji određena je Evropskim katalogom otpada (EU Direktiva 75/442/EEC) na slijedeći način:

18 00 00	Otpad od zdravstvene zaštite ljudi i životinja i/ili sa tim povezanog istraživanja (isključujući otpad iz kuhinja i restorana koji nije iz neposredne zdravstvene zaštite)
18 01 00	Otpad iz porodilišta, dijagnostike, tretmana ili prevencije bolesti ljudi
18 01 01	Oštri instrumenti (izuzev 18 01 03)
18 01 02	Dijelovi tijela i organi uključujući i kese sa krvlju i krvne produkte (izuzev 18 01 03)
18 01 03*	Otpadi čije sakupljanje i odlaganje podliježe posebnim zahtjevima zbog sprečavanja infekcije
18 01 04	Otpadi čije sakupljanje i odlaganje ne podliježe posebnim zahtjevima zbog sprečavanja infekcija (npr. zavoji, gipsevi, posteljina, odjeća za jednokratnu upotrebu, pelene)
18 01 06*	Hemikalije koje se sastoje od opasnih supstanci ili sadrže opasne supstance
18 01 07	Hemikalije drugačije od onih navedenih u 18 01 06
18 01 08*	Citotoksični i citostatični lijekovi
18 01 09	Lijekovi drugačiji od onih navedenih u 18 01 08
18 01 10*	Otpadni amalgam iz stomatologije
18 02	Otpadi od istraživanja, dijagnostike, tretmana ili prevencije bolesti životinja
18 02 01	Oštri instrumenti (izuzev 18 02 02)
18 02 02*	Otpadi čije sakupljanje i odlaganje podliježe posebnim zahtjevima zbog sprečavanja infekcije

18 02 03	Otpadi čije sakupljanje i odlaganje ne podliježe posebnim zahtjevima zbog sprečavanja infekcije
18 02 05*	Hemikalije koje se sastoje od ili sadrže opasne supstance
18 02 06	Hemikalije drugačije od onih navedenih u 18 02 05
18 02 07*	Citotoksični i citostatični lijekovi
18 02 08	Lijekovi drugačiji od onih navedenih u 18 01 07

Zakonski okvir

Zakon o zaštiti okoliša ("Službene novine Federacije Bosne i Hercegovine", br: 33/03 i 38/09) ističe da je pravo na zdrav okoliš priznato kao osnovno ustavno pravo.

Zakon o zaštiti okoliša nalaže generalne odredbe prevencije zagađenja, načelo gdje zagađivač plaća, održivi razvoj, balans ekonomskog razvoja i zaštite okoliša, učešće javnosti u svim okolinskim odlukama, dostupnost informacija, sistem informiranja o okolišu, edukaciju, odgovornosti, i definira proceduru dobijanja okolinske dozvole. U ovom zakonu je dat kratak opis propisa zaštite okolišnih elemenata, kao što su: očuvanje tla, zaštita vode, zaštita zraka, očuvanje biosfere, očuvanje izgrađenog okoliša, opasne supstance i tehnologije, otpad, buka i vibracija, i radijacija. Posebnim propisima uređuju se pojedine oblasti zaštite i očuvanja komponenti okoliša i zaštite od utjecaja koji predstavljaju opasnost po okoliš.

Član 19. ovog Zakona generalno definira otpad kao „sve vrste supstanci, proizvoda, uključujući ambalažu i materijal za pakiranje tih supstanci, odnosno sve vrste proizvoda koji se odlažu ili za koje se planira da će biti odloženi”. Dalje, Zakon obrazlaže da je „Imalac otpada dužan preduzeti adekvatne mjere za upravljanje otpadom i osigurati osnovne mjere u cilju sprečavanja stvaranja otpada, recikliranja i tretiranja otpada za ponovnu upotrebu, ekstrakciju sirovina i moguće energije, te sigurno odlaganje.”

Zakonom o upravljanju otpadom ("Službene novine Federacije Bosne i Hercegovine", br: 33/03 i 72/09) uređuju se:

- sve kategorije otpada, osim radioaktivnog otpada, gasova ispuštenih u atmosferu i otpadnih voda,
 - sve vrste aktivnosti u upravljanju otpadom, operacije i postrojenja.
- Odredbe ovog zakona primjenjuju se i na:
- otpad nastao iskorištavanjem resursa, ekstrakcijom, tretmanom i iskorištavanjem mineralnih sirovina i radom kamenoloma,
 - tečni otpad,
 - životinjski otpad i drugi neopasni materijali prirodnog porijekla koji se mogu koristiti u poljoprivredne svrhe,
 - odloženi eksploziv osim ako to nije regulirano posebnim propisom.

Cilj ovog zakona je poticanje i obezbjeđenje najvažnijih uvjeta radi sprječavanja nastajanja otpada, prerade otpada za ponovnu upotrebu i reciklaže, izdva-

janje sirovinskog materijala i njegovo korištenje za proizvodnju energije te sigurno odlaganje otpada. Zakon o upravljanju otpadom uređuje sve kategorije i vrste otpada (osim pojedinih, definiranih) kao i sve vrste aktivnosti u upravljanju otpadom, operacije i postrojenja.

Radi postizanja cilja i pravovremenog sprječavanja zagađivanja i smanjenja posljedica po zdravlje ljudi i okoliš, upravljanje otpadom će se vršiti na način da osigura:

- minimalno nastajanje otpada, a posebno svođenje opasnih karakteristika takvog otpada na minimum,
- smanjenje nastalog otpada po količini, posebno uzimajući u obzir tokove otpada,
- tretiranje otpada na način kojim se osigurava povrat sirovinskog materijala iz njega,
- spaljivanje ili odlaganje na deponije na okolišno prihvatljiv način onih vrsta otpada koji ne podliježu povratu komponenti, ponovnoj upotrebi ili proizvodnji energije.

Upravljanje otpadom će se vršiti na način da se preuzmu sve neophodne mjere koje obezbjeđuju tretman i odlaganje otpada bez ugrožavanja zdravlja ljudi i bez stvaranja štete ili prouzrokovanja značajnog rizika po prirodu, a naročito:

- bez rizika po vode, zrak, tlo, životinje i biljke,
- bez stvaranja smetnji putem buke ili mirisa,
- bez štetnog utjecaja po prirodu ili mjesta koja su od posebnog interesa.

„Mora se stimulirati ponovno korištenje otpada, reciklaža otpada, zamjena sirovinskog materijala sa otpadom u cilju korištenja materijala ili energije iz otpada, a ukoliko to nije moguće, stimulirat će se korištenje otpada kao energetskog izvora. Proizvedeni otpad se koristi ako je ekološki koristan, tehnički izvodljiv i ekonomski opravdan. Otpad se odlaže samo ako nije moguće korištenje njegovog materijala i/ili energije u postojećim tehničkim i ekonomskim uvjetima i ako su troškovi ponovnog korištenja nerazumno visoki u poređenju sa troškovima odlaganja. Zabranjeno je napuštati, gomilati, odlagati ili tretirati otpad bez nadzora. Zabranjeno je miješati različite vrste otpada, osim ako se tako omogućava povrat sirovina i/ili odlaganje.”

Formiranje komunalnih preduzeća, obaveze općina, selektivno prikupljanje otpada, geografsko područje koje pokriva preduzeće, osnovni zahtjevi za osiguranje rada preduzeća, kaznene odredbe i stimulacione mjere, lokacija za deponije ili druge vrste tretmana, naknada i pronalaženje i tretiranje nezakonito odloženog otpada se određuje kantonalnim propisima.

Zakon dalje generalno definira transport otpada, spaljivanje, opće zahtjeve za rukovanje opasnim otpadom, prekogranični promet opasnim otpadom, inspeksijske i kaznene odredbe, te određuje da su postojeća postrojenja i aktivnosti dužni uraditi Plan prilagođavanja.

Bitni podzakonski akti koji su doneseni prema zahtjevima Zakona o upravljanju otpadom su:

1. Pravilnik o kategorijama otpada sa listama ("Sl. novine FBiH", broj: 9/05),
2. Pravilnik o izdavanju dozvole za aktivnosti male privrede u upravljanju otpadom ("Sl. novine FBiH", broj: 9/05),
3. Pravilnik o potrebnim uvjetima za prenos obaveza sa proizvođača i prodavaca na operatera sistema za prikupljanje otpada ("Sl. novine FBiH", broj: 9/05),
4. Pravilnik koji određuje postupanje sa opasnim otpadom koji se ne nalazi na listi otpada ili čiji je sadržaj nepoznat ("Sl. novine FBiH", broj: 9/05),
5. Pravilnik o sadržaju plana prilagodavanja upravljanja otpadom za postojeća postrojenja za tretman ili odlaganje otpada i aktivnostima koje preduzima nadležni organ ("Sl. novine FBiH", broj: 9/05),
6. Uredba o finansijskim i drugim garancijama za pokrivanje troškova rizika od mogućih šteta, čišćenje i postupke nakon zatvaranja odlagališta ("Sl. novine FBiH", broj: 39/06),
7. Uredba o selektivnom prikupljanju, pakovanju i označavanju otpada ("Sl. novine FBiH", broj: 38/06),
8. Uredba o vrstama finansijskih garancija kojima se osigurava prekogranični transport opasnog otpada ("Sl. novine FBiH", broj: 41/05),
9. Uredba koja reguliše obavezu izvještavanja operatora i proizvođača otpada o sprovođenju programa nadzora, monitoringa i vođenja evidencije prema uvjetima iz dozvole ("Sl. novine FBiH", broj: 31/06),
10. Pravilnik o životinjskom otpadu i drugim neopasnim materijalima prirodnog porijekla koji se mogu koristiti u poljoprivredne svrhe („Sl. novine FBiH”, broj: 8/08),
11. Pravilnik o obrascu, sadržaju i postupku obavješćavanja o važnim karakteristikama proizvoda i ambalaže od strane proizvođača („Sl. novine FBiH”, broj: 8/08),
12. Pravilnik o upravljanju medicinskim otpadom („Sl. novine FBiH”, broj: 77/08),
13. Pravilnik o upravljanju ambalažom i ambalažnim otpadom („Sl. novine FBiH”, broj: 83/10),
14. Pravilnik o prekograničnom prometu otpada („Sl. novine FBiH”, broj: 7/11),
15. Pravilnik o uslovima za rad postrojenja za spaljivanje otpada ("Sl. novine F BiH", broj: 12/05),
16. Pravilnik o ograničenim vrijednostima emisije zagađujućih materija u zrak ("Sl. novine F BiH", broj: 12/05).

Ovim pravilnikom utvrđuju se pravila koja se odnose na transportnu dokumentaciju opasnog otpada u drumskom, željezničkom i vodnom saobraćaju, pakovanje i označavanje takvih pošiljki. Opasni otpad koji se premješta/transportuje na drugu lokaciju, obavezno se pakuje u ambalažu koja može izdržati

pritisak i težinu uobicajene upotrebe, uslove transporta i uobicajene uslove skladištenja. Ambalaža se izrađuje od materijala koji su otporni na hemijske i mehanicke uticaje opasnog otpada ili koji ne reaguju medusobno sa opasnim otpadom stvarajući opasnosti ili štetu po ljudsko zdravlje ili životnu sredinu. Opasni otpad koji se premješta-transportuje, a ima bar jednu od karakteristika H1- 8,10,11 ili 14 propisanih u Pravilniku o kategorijama otpada, karakteristikama koje ga svrstavaju u opasni otpad, djelatnostima povrata komponenti i odlaganja otpada, mora biti oznacen karakteristikom koja ga svrstava u opasni otpad, kao i rizicima definisanih izrazima "R" i mjerama sigurnosti definisanih izrazima "S".

Ako su sastav i karakteristike opasnog otpada isti kao i materija od koje je opasni otpad nastao i ako se opasni otpad cuva u originalnom pakovanju, postojeće oznake upozorenja mogu se koristiti uz male dodatke, zavisno o čemu se radi. Ako je sastav pošiljke opasnog otpada nepoznat ili se ne može sa sigurnošću utvrditi, pakovanje se oznacava sa "Opasni otpad, sastav nepoznat", uz upozorenje opasnosti upisujući symbol "T" (toksico), "F" (lako zapaljivo), definisani izrazima rizika "R" 11-23/24/25 i sigurnosnim uputstvima definisanim izrazima "S" 1-3/7/9-36/37/39.

ZBRINJAVANJE MEDICINSKOG OTPADA PO EU DIREKTIVAMA

Razvoj i mogućnosti implementacije odgovarajućeg i dostupnog zakonodavstva bitne su komponente uspostavljanja praktičnog i ekološki održivog sistema upravljanja opasnim otpadom. U zakonodavstvu Evropske unije postoji velik broj zakona i direktiva koje opisuju i utvrđuju stanje u upravljanju otpadom. Pravni akti podeljeni su u pet kategorija koje pokrivaju celokupni sistem upravljanja otpadom, od nastanka do konačnog zbrinjavanja.

Opšti okviri (**General Framework**) su prva kategorija koja opisuje strategije i mjere vezane za smanjenje i recikliranje pojedinih vrsta otpada, odlaganje otpada, vrste odlagališta-deponija, kontrolu odlaganja.

Kategorija **specifični otpad** (Specific waste) sadrži niz uredbi i smjernica o tretiranju i odlaganju ambalažnog otpada, metalnog otpada, ulja i guma, baterija i akumulatora, elektricnog i elektronskog otpada i PVC-a.

Kategorija **opasni otpad** (Hazardous waste) definiše kontrolirano upravljanje opasnim otpadom. Tu su obuhvaćene smjernice i naredbe vezane za odvajanje, označavanje, tretiranje i konačno odlaganje opasnog i opasnog medicinskog otpada.

Posebnu kategoriju čine **radioaktivni otpad i radioaktivne tvari** (Radioactive waste and substances) i za njih važe posebni zakoni.

Peta kategorija, **spaljivanje otpada** (Incineration of waste) odnosi se na spaljivanje otpada, koje se trenutno smatra najpovoljnijom metodom uklanjanja otpada.

Direktive Evropskog parlamenta i Savjeta iz 2006. godine sadrže slijedeću preporuku koja se odnosi i na upravljanje medicinskim otpadom:

Države članice treba da preduzmu sve potrebne mjere kako bi osigurale odlaganje otpada bez ugrožavanja zdravlja ljudi upotrebom metoda koje neće štetno uticati na prirodnu sredinu naročito vodu, zrak, zemljište, biljni i životinjski svijet.

Evropsko zakonodavstvo, direktive, uredbe te različite odluke u opštem slučaju predstavljaju okvir za regulisanje upravljanja otpadom unutar zemalja članica postavljajući istim određene smjernice i ciljeve. Glavni zahtjevi su sadržani u Direktivi o otpadu (Okvirna direktiva) i Direktivi o opasnom otpadu. Direktiva o deponijama (Landfill Directive 99/31/EC) danas predstavlja ključni dio evropskog zakonodavstva o otpadu, s obzirom da postavlja jasne ciljeve svim državama članicama da smanje količinu otpada koji se odlaže na deponije.

Osnovni cilj Direktive o opasnom otpadu 91/689/EEC je da formuliše definiciju opasnog otpada i uvede veću harmonizaciju upravljanja takvim otpadom. Direktiva je dala i listu materija, koje pripadaju opasnom otpadu, sastojaka i osobina koje otpad čine opasnim. Organizacije koje zbrinjavaju otpad moraju imati licencu za to. Dozvole moraju biti u skladu sa direktivama EU. Postrojenja za tretman-insineraciju moraju da zadovoljavaju zahtjeve propisane Direktivama u cilju sprječavanja zagađenja životne sredine, ograničenja emisije i kontrole upravljanja. Evropsko zakonodavstvo se primjenjuje na nacionalnom nivou putem direktiva (indirektno) i uredbi (direktno). Direktive su "obavezujuće, s obzirom na rezultate koji se trebaju postići, za svaku zemlju članicu na koju se odnose, ali se ostavlja državi da izabere formu i metode" (član 249. Evropske zajednice – sporazum iz Nice).

Od niza direktiva i uredbi EU ističu se slijedeće:

- Direktiva Savjeta 75/442/EEC o otpadu,
- Direktiva Savjeta 91/689/EEC o opasnom otpadu sa aneksima I, II i III,
- Uredba Savjeta 259/93 o nadgledanju i kontroli prevoza opasnog otpada,
- Direktiva Savjeta 99/31/EEC o deponijama otpada,
- Direktiva Savjeta 2000/76/EEC o spaljivanju otpada.

Evropsko zakonodavstvo, kao i odgovarajuća nacionalna zakonodavstva počivaju na opšte prihvaćenim principima upravljanja otpadom:

- Načelo prevencije,
- Načelo opreznosti,
- Načelo odgovornosti proizvođača otpada,
- Načelo blizine,
- Načelo regionalnosti.

Bazelska konvencija UN je donešena 1989. godine. U njoj je sadržan Program UN o zaštiti životne sredine.

Konvencija upozorava da je najefikasniji način zaštite ljudskog zdravlja i životne sredine od opasnosti prouzrokovanih otpadom, redukcija njegovog

stvaranja na minimum u smislu količine i/ili potencijalne opasnosti po životnu sredinu.

Osnovne obaveze država članica su :

- donošenje mjera za smanjenje nastajanja otpada,
- uspostavljanje odgovarajućih mehanizama upravljanja i odlaganja opasnog otpada a i drugog otpada,
- nadzor i kontrola upravljanja opasnim otpadom,
- uspostavljanje evidencije o nastajanju i ukupnom upravljanju opasnim i ostalim otpadom.

Bazelska konvencija definiše otpad kao supstance ili predmete koji se odlaze ili za koje se ima namjera da budu odložene, ili za koje se zahtjeva da budu odložene prema odredbama nacionalnog zakonodavstva. Bazelska deklaracija o ekološkom upravljanju opasnim otpadom predstavlja "Agendu za narednih deset godina" za 119 zemalja potpisnica deklaracije.

Dodaci iz Direktive Evropske Zajednice broj 91/689 o opasnom otpadu su slijedeći:

Osobine otpada koje ga čine opasnim:

- **H1** "Eksplozivno": materije i preparati koji mogu eksplodirati pod uticajem plamena ili koji su mnogo osjetljiviji na udar ili trenje od dinitrobenzena;
- **H2** "Oksidativno": materije i preparati koji pokazuju visoko egzotermnu reakciju u kontaktu sa drugim materijama, posebno sa zapaljivim materijama;
- **H3-A** "Lako zapaljivo": tečne materije i preparati koje imaju tačku paljenja ispod 210°C (uključujući ekstremno zapaljive tečnosti);
- **H3-B** "Zapaljivo": tečne materije i preparati koji imaju tačku paljenja jednaku ili veću od 210° C i manju ili jednaku od 550°C;
- **H4** "Iritirajuće": nekorozivne materije i preparati koji tokom trenutnog, dužeg ili učestalog kontakta sa kožom ili sluznicama, mogu uzrokovati upalu.
- **H5** "Štetno": materije i preparati koji, ako se udišu ili progutaju ili ako dodu u dodir sa kožom, izazivaju ograničenu opasnost po zdravlje.
- **H6** "Toksično": materije i preparati (uključujući i veoma toksične materije i preparate) koji, ako se udišu ili progutaju ili ako dodu u dodir sa kožom, mogu izazvati ozbiljne akutne ili hronične posljedice na zdravlje, pa čak i smrt;
- **H7** "Kancerogeno": materije i preparati koji, ako se udišu ili progutaju ili ako dodu u dodir sa kožom, mogu prouzrokovati rak ili povećati njegovu raširenost;
- **H8** "Korozivno": materije i preparati koji uništavaju žive stanice u kontaktu sa njima;

- **H9** "Infektivno": materije koje sadrže žive mikroorganizme ili njihove toksine koji su poznati ili za koje se opravdano sumnja da izazivaju bolesti čovjeka ili drugih živih organizama;
- **H10** "Teratogeno": materije i preparati koje, ako se udišu ili progutaju ili ako dođu u dodir sa kožom, mogu uzrokovati nenasljedne kongenitalne deformacije ili povećati vjerovatnoću njihovog javljanja.
- **H11** "Mutageno": materije i preparati koji, ako se udišu ili progutaju ili ako dođu u kontakt sa kožom, mogu uzrokovati nasljedne genetske poremećaje ili povećati vjerovatnoću njihovog javljanja;

Stanje u oblasti upravljanja medicinskim otpadom u tuzlanskom kantonu

U okviru opsežnog istraživanja obanvlejnog u okviru pripreme ovog materijala, izvršen je detaljan pregled stanja u oblasti upravljanja medicinskim otpadom u Tuzlanskom kantonu, o čemu su detaljni podaci izloženi u publikaciji „STUDIJA UPRAVLJANJA MEDICINSKIM OTPADOM U TUZLANSKOM KANTONU: Izvještaj o upravljanju medicinskim otpadom u medicinskim i farmaceutskim institucijama sa analizom potreba korisnika". Zbog obima materijala koji je proiziđao iz tog istraživanja, u nastavku će biti izložena zaključna razmatranja izvedena iz njegovih rezultata.

ISKUSTVA DOBRE PRAKSE

Minimizacija i reciklaža medicinskog otpada

Značajna redukcija otpada stvorenog u zdravstvenim ustanovama i istraživačkim organizacijama može biti podstaknuta implementacijom određene politike i prakse, uključujući slijedeće:

- Redukcija na izvoru, podrazumijeva ograničenje nabavke materijala, zamjena za one koji ostavljaju manje medicinskog otpada,
- Reciklabilni proizvodi, upotreba materijala koji mogu da se recikliraju na licu mjesta ili na nekom drugom mjestu,
- Dobra praksa upravljanja i kontrole, posebno se odnosi na nabavku i upotrebu hemikalija i lijekova,
- Razdvajanje otpada, pažljivo razdvajanje otpada prema kategorijama je od velike važnosti za minimizaciju opasnog medicinskog otpada.

Minimizacija otpada je jako važna jer smanjuje rizike i troškove njegovog odlaganja. Svi zdravstveni radnici imaju izuzetnu ulogu u ovom procesu i s toga treba da budu obučeni za minimizaciju otpada i upravljanje opasnim materijama. Zato su službe snabdjevanja jako važne. Treba uvesti politiku malih porudžbina i sa mogućnosti vraćanja lijekova isteklog roka proizvođaču na daljnji tretman.

Medicinska i druga oprema koja se koristi u medicinskim ustanovama može se ponovo koristiti ako je projektovana za takve namjene i ako može izdržati proces dezinfekcije-sterilizacije. U takvu opremu mogu doći i određeni oštri predmeti kao što su skalpeli i igle za injekcije, špricevi, staklene boce i kontejneri i dr. Poslije upotrebe njih treba sakupljati odvojeno od neupotrebljenih

predmeta, pažljivo oprati i tek tada mogu biti sterilisani na jedan od načina. Određeni tipovi kontejnera mogu biti ponovno upotrebljeni ako se omogućiti njihovo pranje i dezinfekciju.

Reciklaža materijala kao što su metali, staklo, papir i plastika može donijeti uštede medicinskim ustanovama kroz redukciju troškova odlaganja ili kroz plaćanje kompanija za reciklažu. Kada se govori o reciklaži, moguće je reciklirati slijedeći hemijski otpad iz zdravstvenih ustanova i to:

- Neiskorištene opasne hemikalije – reagensi u originalnom pakovanju koji nisu potrebni mogu se ustupiti ili prodati drugoj medicinskoj ustanovi.
- Redestilacija rastvarača – upotrebljeni rastvarači kao što su aceton, toluol i neki alkoholi se redestilacijom mogu ponovno upotrebiti.
- Neki zapaljivi organski rastvarači mogu se upotrijebiti kao gorivo kada se pomiješaju sa drugim gorivom, ukoliko nisu visokotoksični ili daju toksične produkte sagorjevanja.
- Reciklaža hromne kiseline – otpadna hromna kiselina koja se koristi za čišćenje laboratorijskog stakla se može reciklirati za izdvajanje hroma.
- Iskorišćenje žive. S obzirom da se živa ne smije spaljivati jer stvara otrovne pare, s toga se otpadna živa iz termometara, manometara i druge opreme, treba sakupljati na siguran i pouzdan način a zatim prodati organizaciji koja se bavi komercijalnom reciklažom.
- Rastvori za razvijanje iz radioloških odjeljenja sadrže značajne količine srebra koje se može odvojiti elektrolitičkom opremom.
- Istrošeni akumulatori i baterije kao što su živine, nikl-kadmijumske i olovne, mogu biti prodane ustanovama koje se bave reciklažom navedenih materijala.
- Otpadna ulja za podmazivanje mogu se prodati ustanovama koje vrše njihovo rafiniranje. Kada je reciklaža nepraktična iz tehničkih ili ekonomskih razloga moraju se primijeniti alternativne metode tretmana.

Opasnosti i rizici vezani za neadekvatno upravljanje medicinskim otpadom

Neadekvatno upravljanje opasnim medicinskim otpadom, počev od rukovanja unutar ustanova koje pružaju medicinske ili veterinarske usluge pa do konačnog zbrinjavanja, predstavlja veoma visok rizik kako za zdravlje osoblja, pacijenata, tako i uopšte za životnu sredinu.

Medicinski otpad predstavlja rizik za:

- zdravstvene radnike (dokторе, medicinske sestre-tehničare, pomoćno medicinsko osoblje, farmaceute, osoblje za održavanje zdravstvenih ustanova).
- pacijente u zdravstvenim ustanovama ili pacijente kojima se pruža kućna njega,
- posjetioce zdravstvenih ustanova,
- radnike zadužene za popratne aktivnosti,

- širu javnost u slučaju da infektivni ili toksični otpad dospije u vodovodni sistem, ili ako životinje ili štetočine dođu u kontakt sa infektivnim otpadom i na taj način prenesu zaraze na širu javnost.

Kontakt sa medicinskim infektivnim otpadom može prouzrokovati povrede ili oboljenja kod ljudi i životinja, a loš tretman, skladištenje i odlaganje infektivnog otpada može izazvati zagađenje tla, vazduha i vode. Smatra se da je 40% otpada proizvedenog u bolnicama u stvari infektivan otpad.

Rizici od opasnog medicinskog otpada su:

- infektivne bolesti (AIDS, hepatitis B i C, crijevne infekcije, respiratorne infekcije, infekcije krvi, kožne infekcije),
- efekti radioaktivnih supstanci (kancerogeni, mutageni, teratogeni),
- intoksikacija

Mjere predostrožnosti u cilju izbjegavanja rizika

- Upoznati se sa pravilima odaganja medicinskog otpada ,
- Razvrstati otpad prema izvoru i načinu nastanka,
- Sortirati otpad na mjestu njegovog nastanka,
- Koristiti zaštitnu opremu,
- Zatvoriti ambalažu (vreće, boce, kontejnere) čim se napune otpadom,
- Pažljivo transportovati medicinski otpad do mjesta odlaganja,
- Ambalaža mora biti vidno označena,
- Prati ruke poslije kontakta sa medicinskim otpadom.


Preporuke za rukovanje medicinskim otpadom, skladištenje i transport

Upravljanje medicinskim otpadom je osnovni sistemski problem koji obično počinje u bolničkim odjeljenjima i čekaonicama. On uključuje higijensko uklanjanje i odlaganje otpada što je moguće ekonomičnijim metodama koje u svakom stadijumu minimiziraju rizik po zdravlje i životnu sredinu. Rukovanje se može definisati kao veza između pakovanja, skladištenja i transporta.

Razdvajanje i skladištenje medicinskog otpada

Opšti otpad ne zahtjeva nikakve specijalne mjere i njime se može pouzdano rukovati na isti način kao i sa komunalnim otpadom. Reiklažu treba primjenjivati kad god je to moguće. Papir, staklo, metal i plastika se mogu prodavati u zavisnosti od loklnih uslova. Nezagađena hrana se može upotrijebiti za ishranu životinja. Otpad iz kuhinja treba odlagati u zatvorene kontejnere i čuvati na hladnom ukoliko se zadržava nekoliko dana. Veliki (sabirni) kontejneri koji se koriste za opšti otpad treba da budu zaštićeni od curenja, od glodara i pasa. Oštri instrumenti treba da budu upakovani u kontejnere zaštićene od probodja, označene kao opasan otpad.

Patološki infektivni otpad mora biti odvojen. Visoko rizični infektivni otpad treba odmah da bude autoklaviran, ukoliko je moguće odmah na izvoru, da bi se smanjio rizik po osoblje i pacijente, prije pakovanja za tretman i odlaganje.



Sudovi pod pritiskom, kao što su aerosol posude, ne smiju se odlagati sa otpadom za slanje na spaljivanje. Razdvojeni otpad treba staviti u vreće za jednokratnu upotrebu zaštićene od vlage, obješene na specijalne držače ili smještene u plastične ili metalne kontejnere. Vreće trebaju da su čvrste kako bi izdržale mehanička oštećenja i treba da budu punjene do dvije trećine zapremine kako bi se lako i sigurno mogle zatvoriti. Vreće ili kontejnere u boji treba koristiti kako bi identifikacija patološkog i infektivnog otpada bila uočljiva, i treba ih označiti odgovarajućim simbolima. Kontejneri se moraju zapečatiti prije transporta i moraju biti kompatibilni sa odabranim postupkom tretmana i odlaganja.

Radioaktivni otpad mora biti propisno označen i može biti odložen do odgovarajućeg vremena poluraspada. Razdvajanje medicinskog otpada na izvoru nastanka je prvenstveno briga medicinskog osoblja, i osnova za pouzdano i sigurno upravljanje medicinskim otpadom. Razdvajanje može značajno smanjiti količinu medicinskog otpada koji zahtjeva specijalizovani tretman. Da bi odvojeno sakupljanje bilo moguće, medicinsko osoblje na svim nivoima, a posebno medicinske sestre, pomoćno osoblje i čistačice, treba da budu obučeni za razdvajanje otpada koji proizvode. Na svim odjeljenjima gdje nastaje medicinski otpad neophodno je da se postave odvojene kante sa vrećama u boji ili kontejneri koji su označeni prema vrstama otpada koji se u njih odlaže.

Neophodno je razdvajanje otpada nastalog u zdravstvenim ustanovama. Komunalni otpad se uklanja kao i otpad iz domaćinstva, a medicinski otpad se prikuplja u crvenim ili žutim vrećama koje su od punije plastike otporne na kidanje i cijepanje. Otparnost ovih vreća je od velikog značaja zbog manipulacije. Igle i oštri predmeti se prvo stavljaju u kartonske kutije pa onda u označene vreće. Kontejneri sa crvenim ili žutim vrećama se transportuju do insineratora. Plastični ili metalni kontejneri kao i kante poslije svakog pražnjenja moraju se prati i dezinfikovati. Vreće i kontejneri treba da se prazne kad se napune do tri četvrtine njihove zapremine. Razdvajanje medicinskog otpada podrazumijeva sistemski pristup u svim zdravstvenim ustanovama. Značaj pravilnog postupanja sa ovom vrstom opasnog otpada naglo raste poslednjih godina zbog pojave i širenja infektivni obolenja kao i zbog prisustva teških i toksičnih metala i organskih jedinjenja koja imaju toksični, mutageni, teratogeni i kancerogeni karakter.


Bolničko osoblje koje se bavi čišćenjem treba da bude informisano o potencijalnom riziku od rukovanja otpadom. Ono treba da bude educirano za postupke pouzdanog rukovanja i treba da nose zaštitnu odjeću i rukavice. Otpad treba sakupljati dnevno. Komunalni otpad može biti smješten na uobičajenim mjestima, pogodnim za pristup komunalnih organizacija koje brinu o krajnjem zbrinjavanju, ali opasan medicinski otpad treba da bude smješten u zatvorenim prostorijama. Otpad ne smije biti smješten u blizini pacijenata ili kuhinjskog bloka.

Kontejneri sa opasnim medicinskim otpadom treba da budu zapečaćeni prije utovara na kamione za njihov transport. Vreće i kontejneri sa opasnim otpadom treba da budu označeni sa adresom proizvođača i kategorijom otpada. Iz sigurnosnih razloga, preporučuje se da ustanove koje primjenjuju minimalni program upravljanja otpadom, u oblastima bez adekvatnog postrojenja za tretman, treba da odlažu opasan medicinski otpad unutar svog prostora. Rukovanje, smještaj i transport hemijskog otpada zahtjeva specijalne mjere ne samo zbog rizika po zdravlje unutar ustanova gdje nastaje već i zbog potencijalne opasnosti po životnu sredinu za vrijeme spoljašnjeg transporta i odlaganja. Problem se može umanjiti pomoću:

- redukovanja,
- držanja malih zaliha hemikalija i
- zamjenom opasnih hemikalija manje opasnim gdje god je to moguće.

Prvi korak u upravljanju hemijskim otpadom treba da bude odvajanje opasnih otpadnih hemikalija od onih koje nisu opasne. Ovaj otpad treba da bude odložen u kontejnere zaštićene od curenja, označene kako bi bila moguća identifikacija sadržaja i smješten u skladu sa vrstom. Hemijski otpad treba reciklirati kad god je to moguće. U cilju lične zaštite osoblja koje rukuje opasnim otpadom, sve nove prakse moraju nastojati smanjiti lično rukovanje kontejnerima medicinskog otpada na najmanju moguću mjeru. Tamo gdje se mora rukovati manjim količinama otpada, to treba da radi obučeno osoblje koje će nositi prikladnu zaštitnu odjeću. Uopšteno, otpad se mora u potpunosti nalaziti unutar tvrdih kontejnera, čak i unutar zaštitnih fleksibilnih vreća (kako bi se ispoštovali standardi UN-a), i mora se prevoziti u potpuno zatvorenim dijelovima vozila ili drugim kontejnerima koji će spriječiti bilo kakvo prosipanje ili isticanje otpada u životna sredina. Svi kontejneri moraju biti nepromočivi, kako bi se spriječilo bio-aerosolno ispuštanje te zbog kasnijeg čišćenja. Sva vozila koja se koriste za transport otpada se nikad ne smiju ostavljati, niko od zaposlenih na deponiji ne smije imati pristup do radnog područja deponovanja otpada. Samo mehanički pogon projektovan za stavljanje, sabijanje i prekrivanje otpada smije imati direktan kontakt s otpadom. Sabijanje medicinskog otpada u standardnim vozilima za skupljanje otpada se ne dozvoljava. Frekvencija skupljanja će ovisiti o volumenu proizvedenog opasnog otpada i može biti do jednom mjesečno. Hladnjače za čuvanje i sakupljanje, kojima rukuje obučeno osoblje, minimizirati će mogućnost negativnog uticaja na zdravlje medicinskog osoblja i zaposlenih na skupljanju otpada.

Spaljivanje medicinskog otpada u insineratorima, u svijetu, je priznat kao najpovoljniji metod konačnog zbrinjavanja ove vrste opasnog otpada. Ovaj način uklanjanja medicinskog otpad ima nekoliko pozitivni efekata kao što su uništavanje patogeni mikro-organizama i njihovih spora čime se smanjuje zapremina za 90 %. Dobijena energija se može upotrijebiti za zagrijavanje. Najznačajni problemi koji se javljaju spaljivanjem medicinskog otpada u insineratoru su



povećana emisija štetnih materija u vazduhu i odlaganje pepela koji ima svojstva opasnog otpada. Da bi se smanjila emisija štetnih materija u vazduhu pri inseneraciji neophodno je ugraditi filtere kako bi se emisija smanjila. U svijetu najsavremeniji postupak za uklanjanje opasnog otpada spaljivnjem je spaljivanje plazma postupkom. Kod nas je još uvijek najdominantniji način zbrinjavanja medicinskog otpada odlaganje na deponijama, pri čemu se pokriva slojem zemlje kako bi se održali kakvi takvi sanitarni uslovi.

Transport medicinskog otpada

Kako interni tako i spoljni transport medicinskog otpada treba razmatrati kao dio sveobuhvatnog sistema upravljanja otpadom u svim zdravstvenim ustanovama. Interno, otpad se transportuje od svog početnog mjesta sakupljanja do mjesta za sakupljanje-priručnog skladišta na adekvatan način. U nekim bolnicama u svijetu, za transport otpada se primjenjuje sistem pneumatskog transporta. I ako ovaj način redukuje potrebu za manuelnim rukovanjem sa otpadom, on povećava higijensko tehničke probleme. Ovaj način uvođenja zahtjeva veoma pažljivo razmatranje, bez obzira na faktor troškova, i smatra se da nije pogodan za rukovanje patološkim i infektivnim otpadom. Spoljni transport otpada ne bi trebalo da predstavlja rizik za zdravlje stanovništva ukoliko je tretiran odovarajući način. Kada se transportuje opasan otpad, sadržaj svih kontejnera i njihova potencijalna opasnost treba da budu identifikovani u dokumentima koji prate vozilo. Vozila za transport treba da su zatvorena da su obezbjeđena od curenja i moraju se redovno čistiti, prati i dezinfikovati, poslije svake upotrebe.

Koncept sistema upravljanja medicinskim otpadom

Potrebna su poboljšanja u svim oblicima upravljanja medicinskim otpadom. Međutim, zbog skromnih finansijskih sredstava, promjene se mogu uvoditi samo postepeno. Rješavanje sadašnjih problema i uklanjanje nedostataka se mora provesti hitno, u nastojanju da se društvu omogući odgovarajući nivo zaštite životne sredine. To znači da se akcije moraju poduzimati brzo, a to se može ostvariti jedino uz punu podršku i sudjelovanje svih strana, od Ministarstva zdravstva, do nivoa službe tretmana i odlaganja. Očito je da će biti potrebno neko vrijeme za pokretanje poboljšanja u upravljanju, praksi koja se provodi u postojećim objektima, a posebno će dugotrajno biti približavanje standardima EU, budući da trenutno gotovo da i ne postoji sistem, a promjene se mogu uvesti tek postepeno ili pristupom korak po korak. Jasno je i da je ukupna masa medicinskog otpada koji se stvara u pojedinoj zdravstvenoj ustanovi (čak i kod najvećih bolnica) premala za podršku ekonomičnog razvoja velikih objekata za tretman otpada u svakoj ustanovi. Kao i kod kućnog otpada, presudno pitanje je broj stanovnika koji je potreban da bi se moglo finansirati odgovarajuće upravljanje medicinskim otpadom (Strategija upravljanja otpadom-Tehnicki izvještaj 206595b)). Zbog toga će bliska saradnja između mnogih ustanova, kao

i korištenje zajedničkih objekata, biti od presudne važnosti u dugoročnom razdoblju. Zbog opasnosti koje donosi medicinski otpad, tablica vremenskih rokova za primjenu poboljšanja je izmijenjena u odnosu na sve druge tehničke izvještaje, pa dugoročno razdoblje znači 10 godina. Kratkoročna poboljšanja su hitno potrebna kao prvi korak. Iako nijedno od njih neće zahtijevati velika ulaganja, biće potrebna tehnička podrška za promjene upravljanja i finansiranja. Regionalni objekti za medicinski otpad (kojima se služi stanovništvo definisanog područja koje se sastoji od više opština) i zajedničko upravljanje pružanjem usluga moraju se uspostaviti do kraja srednjoročnog strateškog razdoblja (do 6 godina).

Generalno, upravljanje opasnim otpadom, a u okviru toga i opasnim medicinskim otpadom, zahtjeva pažljivo planiranje. Plan treba da sadrži jasno podjeljene nadležnosti uz obavezno imenovanje referenta za upravljanje otpadom koji će da koordinira rad svih osoba uključenih u proces upravljanja otpadom.

Dobro upravljanje medicinskim otpadom zahtijeva:

- tim za upravljanje otpadom koji ozbiljno shvata svoju ulogu,
- dobru administraciju,
- pažljivo planiranje,
- dobru organizaciju,
- funkcionalno zakonodavstvo,
- adekvatno finansiranje,
- kontinuiranu edukaciju svih zaposlenih.

Sakupljanje podataka

Za upravljanje medicinskim otpadom od velike važnosti je vođenje podataka o stvorenom otpadu. Zaposleni u zdravstvenim ustanovama, kao što moraju poštovati procedure oko odvajanja, odlaganja, skladištenja tako i procedure evidencije volumena medicinskog otpada. Takvi podaci će biti od važnosti za podršku izradi troškovnika za svaku zdravstvenu ustanovu. Zbog toga postoji potreba za detaljnim podacima o tipovima i masi stvorenog medicinskog otpada kako bi se planski pristupilo strateškom rješavanju opasnog medicinskog otpada na nivou TK. Proces sakupljanja podataka mora biti uspostavljen kao hitna mjera. Podaci moraju biti dostupni i Ministarstvu zdravstva i Ministarstvu prostornog uređenja i zaštite okolice, kako bi im se omogućilo da procjene finansijske i tehničke potrebe upravljanja ovom vrstom otpada.

Institucionalni zahtjevi

Ozbiljni nedostaci koji postoje u institucionalnim strukturama i potrebnim administrativnim upravljanjem medicinskim otpadom, od izvora otpada do odlaganja, mogu se grupisati u:

- nedostatak razumijevanja i svijesti ljudi na svim nivoima sa važnim nadležnostima za upravljanje medicinskim otpadom,
- nedostatak finansijskih sredstava za poboljšanje upravljanja.

Uprava svake zdravstvene ustanove treba da odredi nadležnosti za interno upravljanje svim tipovima medicinskog otpada i donošenje procedura o upravljanju medicinskim otpadom. Osoblje nadležno za rukovanje otpadom (medicinske sestre, čistačice i dr.) moraju imati jasne informacije o zahtjevima za rukovanje i interno odlaganje otpada, kako bi se osiguralo razdvajanje otpada na izvoru. Nadgledanje razdvajanja otpada je u nadležnosti zdravstvene ustanove a rukovodilac zdravstvene ustanove treba da odredi osobu koja će taj posao obavljati. Institucionalne promjene će stvoriti osnovni okvir na kojem će se graditi dugoročnija upravna struktura, koja bi trebala podržavati održivi sistem upravljanja medicinskim otpadom, uz korištenje sofisticiranije prakse, koji se mora uvesti tokom dugoročnog razdoblja. Glavni zahtjev za promjenom zasni-va se na razvoju centralnih objekata za tretman medicinskog otpada lociranih u glavnim bolnicama ili u njihovoj blizini. Ovim objektima bi upravljala specijalizovana kompanija za tretman i služit će velikom broju medicinskih subjekata uz redovan transfer medicinskog otpada od objekata do centralnog objekta za tretman. Oko glavnih bolnica se moraju osnovati Zdravstvene regije koje moraju pokriti veći broj općina. Unutar svakog zdravstvenog regiona, mora postojati jedinica nadležna za upravljanje medicinskim otpadom, a pre svega za osiguranje da se primjenjuje najbolja praksa i da se grade savremeni pogoni. U dugoročnom periodu, to će uključiti i potrebu da zdravstveni regioni sarađuju na pronalaženju ekonomičnog načina za gradnju modernog insineratora (spalionice) medicinskog otpada. Trenutno, glavni teret je finansiranje spoljnih usluga koje su potrebne za tretman medicinskog otpada na način koji je identičan standardima i praksi koju primjenjuju zemlje članice EU.

Opšte smjernice za rukovanje medicinskim otpadom:

- uvijek nositi odgovarajuću zaštitnu odjeću pri rukovanju otpadom,
- ne prepunjavati vreće za medicinski otpad,
- ne prepunjavati posude za oštre predmete,
- osigurati da su sve vreće i posude za otpad ispravno zatvorene i da je na njima označen izvor otpada,
- vreće ili posude nikada ne bacati,
- uvijek držati vreće i posude za otpad uz tijelo,
- uvijek oprati ruke poslije rukovanja otpadom,
- plastične vreće za otpad se nikad ne smiju prazniti i ponovo upotrebljavati.

Skladištenje otpada u posudama, u svakoj zdravstvenoj ustanovi treba minimizirati, a posude uklanjati, bilo da su pune ili ne, i prebacivati ih u centralni objekat za skladištenje otpada, a zatim van lokacije ustanove. Kod određenih vrsta otpada, kao što su citotoksični lijekovi, ovlaštena osoba mora dati pismeno odobrenje prije nego što se otpad transportuje do centralne lokacije za skladištenje otpada. Bilo koji centralni objekat se mora nalaziti unutar identifikovale vrste otpada koje treba odlagati u posude. Posude moraju biti tako

velike da se otpad u njih može bacati 48 sati, a da ne dođe do potpunog ispu-
njavanja njihovog kapaciteta. Sve posude u kojima se nalazi medicinski otpad
moraju se uklanjati sa lokacije ustanove najmanje jednom u 48 sati, transpor-
tovati i odložiti. Ostali opšti medicinski otpad se može držati dok se kontejneri
ne napune, ili do tri dana. Lijekove kojima je prošao rok upotrebe treba
držati u zaključanom dijelu, koji je, ako je to moguće, smješten unutar central-
nog objekta za skladištenje otpada.

Radioaktivne materijale treba držati u zaključanom objektu ili unutar cen-
tralnog područja za držanje otpada ili u posebnoj skladišnoj prostoriji. Ovi objekti
za držanje otpada treba da budu odgovarajuće označeni i mora se voditi eviden-
cija sadržaja unutar zdravstvene ustanove, kako bi se osigurala odgovarajuća
evidencija materijala koji se čuva.

Zaključci

Zbog izuzetnog značaja po zdravlje čovjeka i životnu sredinu, neophodno je
sprovođenje Strategije o upravljanju medicinskim otpadom po svim njenim pro-
cedurama. Ozbiljnost prijetnje za zdravlje i životnu sredinu koja se pojavljuje zbog
izloženosti ovoj vrsti otpada je takva, da se ovoj kategoriji otpada mora dati
najveći prioritet, kako bi se osiguralo da se otpadom upravlja na efikasan način.

Potrebna su poboljšanja u svakom vidu upravljanja medicinskim otpadom,
međutim, zbog skromnih finansijskih sredstava, promjene se mogu uvoditi samo
postepeno. Rješavanje sadašnjih problema i uklanjanje nedostataka se mora
provesti hitno, u nastojanju da se društvu omogući odgovarajući nivo zaštite
životne sredine. To se može ostvariti jedino uz punu podršku i sudjelovanje svih
strana, od Vlade Tuzlanskog kantona, do nivoa subjekata tretmana i odlaganja.

Očito je da će biti potrebno neko vrijeme za poboljšanja u upravljanju i
praksi koja se provodi u postojećim objektima, a posebno će dugotrajno biti
približavanje standardima EU, budući da trenutno gotovo da i ne postoji sistem
upravljanja, a promjene se mogu uvoditi tek postepeno, pristupom korak po
korak. Ukupna masa medicinskog otpada koji nastaje u pojedinoj zdravstvenoj
ustanovi, čak i kod najvećih kliničkih centara, premala je za ekonomsku održivost
odgovarajućih instalacija za tretman medicinskog otpada u svakoj ustanovi.

Kao i kod komunalnog otpada upitan je broj stanovnika koji je potreban da
bi se moglo finansirati adekvatno upravljanje medicinskim otpadom. Zbog toga
će bliska saradnja između mnogih ustanova, kao i korištenje aranžmana zajed-
ničke uprave i objekata, biti od presudne važnosti u dugoročnom razdoblju. Iako
nijedno od kratkoročnih poboljšanja neće zahtijevati znatna ulaganja, biće po-
trebna tehnička podrška za promjenu upravljanja i finansiranja. Regionalni obje-
kat za tretman medicinskog otpada, koji će služiti medicinskim ustanovama
definiranog područja koje se sastoji od više opština, kao i zajedničko upravljanje
uslugama zbrinjavanja mora biti konačno rješenje zbrinjavanja medicinskog
otpada.

Potrebno je spomenuti i drugi otpad, kao što je komunalni otpad, koje nastaje u medicinskim ustanovama. Ako se ovaj otpad potpuno odvoji od medicinskog otpada, tada će količina medicinskog otpada biti znatno manja i pravilnim postupanjem neće predstavljati opasnost niti za zdravstvene radnike, niti za životnu sredinu.

Medicinskim otpadom se trenutno loše upravlja i unutar medicinskih objekata (bolnice, ambulante, apoteke, veterinarske ambulante itd.), kao i na deponijama, osim malobrojnih izuzetaka. Potencijal za izazivanje zaraze, kao posljedica loše prakse koja se provodi, izuzetno je visok.

Medicinske ustanove moraju predvidjeti mjesta za držanje otpada pod nadzorom, gdje će biti odvojen otpad iz zdravstva od ostalog otpada.

Sistemi podataka za vođenje evidencije količine i vrste medicinskog otpada se moraju uvesti i u medicinskim subjektima i u kompanijama za skupljanje otpada, što je precizirano i u Pravilniku o upravljanju medicinskim otpadom ("Sl. novine FBiH", broj:77/08)

Kako bi se smanjila količina lijekova kojima je istekao rok trajanja koji se moraju odlagati, preporuka je da Ministarstvo zdravstva odredi da se lijekovi mogu kupovati samo od kompanija koje će prihvaćati povrat bilo kojeg njihovog lijeka kojem je istekao rok trajanja.

Obzirom na opasnosti koje uzrokuje medicinski otpad po ljudsko zdravlje i životnu sredinu neophodno je pod stručnim nadzorom vršiti razdvajanje, skladištenje, transport, odlaganje i pravilno deponovanje komunalnog otpada, a opasni medicinski otpad uklanjati prema uputstvima Svjetske zdravstvene organizacije, kako slijedi:

- ne sastavljati otpad,
- posude moraju biti propisno zatvorene i obilježene,
- podaci o količinama i vrstama otpada moraju biti evidentirani,
- koristiti odgovarajuću transportnu opremu,
- ne ostavljati otpad nigdje drugo osim u propisano skladište,
- prostoriju za skladištenje medicinskog otpada treba obezbijediti od pristupa neovlašćenih lica, kao i insekata i glodara,
- zaposleni koji rukuju medicinskim otpadom moraju biti educirani o mjerama sigurnosti.

Glavni cilj integralnog upravljanja medicinskim otpadom je tretman ovog otpada u skladu sa standardima, odnosno prevencija odlaganja ovog otpada, koji može biti opasan, na deponiju predviđenu za komunalni otpad. Tretman medicinskog otpada, u konačnici, mora omogućiti manipulaciju infektivnim otpadom bez ikakvog rizika po osoblje koje je zaposleno u zdravstvenim ustanovama.

9.8. 8. STUDIJA SLUČAJA RJEŠAVANJA OKOLIŠNIH PROBLEMA U ŠALEŠKOJ DOLINI

CASE STUDY SOLUTION OF ENVIRONMENTAL PROBLEMS IN ŠALEŠKA VALLEY

Stanko Blatnik

IPAK Institut, Velenje

Šaleška dolina ili Velenjska kotlina je dolina u sjevernom dijelu Slovenije. Dolina leži u smjeru sjeverozapad-jugoistok, približne je dužine 8 km i širine 2 km. U dolini se nalaze najveće zalihe ugljena u Sloveniji, sa debljinom sloja (165 m) koja spada među najveće na svijetu. Do sada je u dolini iskopano više od 180 miliona tona lignita.

Zbog rudarstva dio doline tone, tako da su unutar eksploatacione zone rudnika Velenje nastala Šaleška jezera. Najveće jezero je Velenjsko jezero, zatim slijedi Družmirsko jezero te Škalsko jezero, koje je nastalo još prije drugog svjetskog rata.

Eksploatacija ugljena počela je 1875, a već 1905. je u blizini rudnika izgrađena prva ermoelektrana (Seher, 1995).

Međutim, pravi industrijski razvoj dolina je doživjela nakon Drugog svjetskog rata. Proizvodnja ugljena je brzo rasla, te se ustalila na oko 4.000.000 tona godišnje. U dolini je izgrađena termoelektrana snage 779 MW koja danas daje trećinu električne energije u Sloveniji (u kriznim stanjima i 50%). Šezdesetih godina prošlog vijeka u Velenju se razvilo poduzeće "Gorenje" koje danas proizvodi oko 4 miliona velikih kućanskih aparata i jedan je od najvećih izvoznika u Sloveniji.

Brzi razvoj u drugoj polovici 20-tog stoljeća doveo je do velikih ekoloških problema u dolini. Na mjestu manjih naselja nastala su jezera, od kojih je najveće Velenjsko imalo pH 12 zbog odlaganja pepela iz termoelektrane. Rijeka Paka koja teče kroz dolinu postala je jedna od najzagađenijih rijeka u Sloveniji. Zrak je bio zagađen plinovima iz termoelektrane (SO_x, NO_x). Pojavile su se kisele kiše koje su uništavale šume u okolini doline (Svetina, 2004).

U 1980-tim godinama u Šaleškoj dolini nastaje jak ekološki pokret koji kulminira sa zahtjevima za ekološku sanaciju termoelektrane u Šoštanju. Ta civilna inicijativa je ubrzala donošenje odluka o sanaciji tako da su početkom 1990-tih godina doneseni programi sanacije vode, zraka i zemljišta u Šaleškoj dolini. Ti programi su uspješno realizovani tako da je zagađenje bitno smanjeno, a dolina danas predstavlja pozitivan primjer uspješne ekološke sanacije.

Sanacija rijeke Pake

Glavni vodotok Šaleške doline Rijeka Paka je u osamdesetim godinama prošlog stoljeća spadala među najzagađenije vodotokove u Sloveniji. Oko 40.000 stanovnika doline predstavljalo je preveliko opterećenje za rijeku. Pored toga,

rijeku su zagađivala industrijska poduzeća te rudnik. Tada je Paka bila u četvrtoj kategoriji, praktično rijeka bez života. Zato je 1991. puštena u pogon naprava za čišćenje otpadnih voda, kojom je iz rijeke mehanički očišćeno 40% otpada, a u rijeku se vratio život.

Početkom 1990-tih opština Velenje je kao cilj sanacijskog programa postavila izgradnju druge faze naprave za čišćenje otpadnih voda. Tako je 2006. u probni rad puštena centralna naprava za čišćenje otpadnih voda (slika 9.8.8.1). Čišćenje se obavlja postupkom biofiltracije sa fiksiranom biomasom, u kojem se ciljno vodi oksidacija ugljika, nitrifikacija i denitrifikacija. Ta tehnologija zahtijeva bitno manju zapreminu naprave pri jednakim efektima čišćenja.



Slika 9.8.8.1. Centralno postrojenje za čišćenje otpadnih voda
Figure 9.8.8.1. Central wastewater treatment plant.

Tabela 9.8.8.1. Rezultati probnog rada iz decembra 2006. godine.

9.8.8.1. Results of test work of plant in December 2006.

Parametar	Jedinica	MDV-Garantiran nivo čišćenja	Postignuto
BPK ₅	mg/l	20	0,0 – 13,7
KPK	mg/l	90	52 – 74
N- NH ₄	mg/l	10	1,0 – 3,3
Suspendirana materija	mg/l	30	0 do 10

Rijeka Paka je postala rijeka II kategorije. Sama naprava služi kao primjer zatvorenog sistema, jer se bioplin koji se dobija iz mulja koristi za kogeneraciju topline i električne struje, koje sistem koristi za grijanje te pogon kompresora. Konačni tvrdi otpad bi se mogao koristiti kao đubrivo. Izgradnja naprave je koštala 10 miliona Eura, od toga je iz EU fondova dobijeno 4,5 miliona.

Tabela 9.8.8.2. Polugodišnje praćenje parametara.

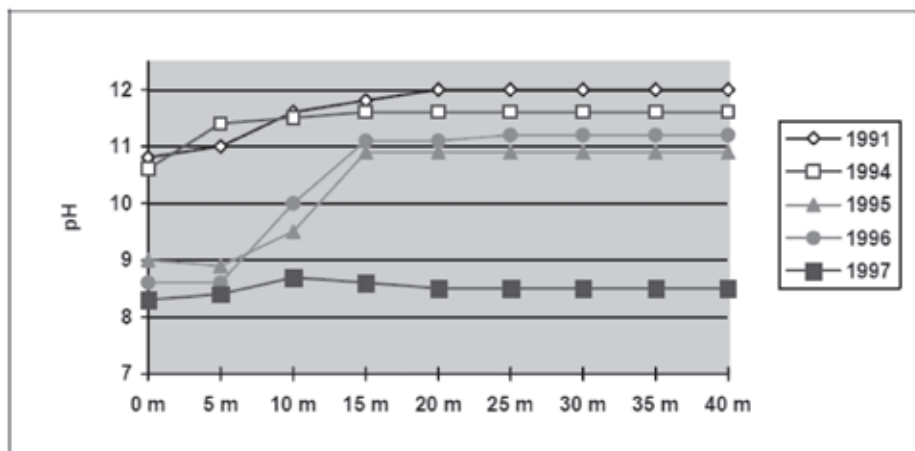
Table 9.8.8.2. Half-year parameter recording.

Parametar	JM	MDV	Januar – juni	April – juni
Amonijev azot	mg/l	10	2,5	0,9
Ukupni dušik	mg/l	15	-	12,5
BPK5	mg/l	20	22,4	14,1
KPK	mg/l	110	63,2	46,1
Ukupni fosfor	mg/l	1	1,9	* 0,9
Suspendirana materija	mg/l	35	41,5	19,6

Sanacija Velenjskog jezera

Velenjsko jezero je trenutno najveće u dolini. Godine 1960. imalo je 2,6 miliona m³ vode i površinu od 25 ha. Do 1998. zapremina jezera povećala se skoro deset puta (25 miliona m³), a površina više od pet puta (135 ha). Jezero je dugo 1.430 m i široko 1.210 m. Sa dubinom od 54 m dublje je od Bohinjskog jezera 45 m (Štrbenk, 1999, str. 48).

Do 1983. Velenjsko jezero služilo je za odlaganje pepela iz šoštanske termoelektrarne. Suspenzija pepela i vode u jezero je odvođena cijevima. Kod takvog transporta iz pepela se izluže razni hidroksidi, koji povećavaju alkalitet vode. Zbog toga je pH vode u jezeru bio izuzetno visok (12), tako da u njemu nije bilo živih organizama. Pošto je ustanovljeno da je glavni uzrok zagađivanja Velenjskog jezera transportna voda, 1994. godine izgrađen je zatvoren sistem odstranjivanja pepela. Zagađivanje je prestalo, pH se smanjio (sl. 9.8.8.2), a u jezeru se ponovo pojavio život (Štrbenk, 2006).



Slika 9.8.8.2. Vrijednost pH u Velenjskom jezeru u zavisnosti od dubine po godinama

Figure 9.8.8.2. Values of pH in Velenje lake, depending on depths and years

Danas jezero predstavlja turističku destinaciju za ljubitelje sportova na vodi (sl. 9.8.8.3). Oko njega su napravljena šetališta i ono predstavlja dobar primjer kako se u relativno kratkom vremenu mogu postići značajni rezultati na smanjenju zagađenja okoliša.



Slika 9.8.8.3. Velenjsko jezero nakon sanacije
Figure 9.8.8.3. Velenje lake after remediation

Sanacija zraka

Osnovni zagađivač zraka u Šaleškoj dolini je Termoelektrana Šoštanj (slika 9.8.8.4), koja godišnje spali oko 4 miliona tona lignita iz velenjskog rudnika, koji je relativno slabog kvaliteta.



Slika 9.8.8.4. Termoelektrana Šoštanj
Figure 9.8.8.4. Thermal powerplant Šoštanj

- sistematično mjerenje emisija
- smanjenje emisijskih koncentracija sumpornih oksida ispod 400 mg/m³;
- smanjenje emisijskih koncentracij dušikovih oksida ispod 650 mg/m³;
- snižavanje emisijskih sadržaja čestica prašine ispod 50 mg/m³;
- prestanak zagađivanja pepelom Velenjskog jezera i rijeke Pake (pH ispod 8,5).

Mestna občina Velenje
Ekološki informacijski sistem

View 2 of 7 (16.05.2011 18:48:52) (POKLIČI SO INFORMATIVNI - V POLETNEM ČASU PRIŠTEJTE 1 URŠI!)

ONESNAŽEVALA V ZRAKU - URNE SREDNJE VREDNOSTI

MP	SO ₂	PM ₁₀	PM _{2.5}	NO ₂	O ₃
MP ZAVODNJE	0.0 µg/m ³				
MP TOPOLŠICA	0.1 µg/m ³				
MP ŠTANJ	6.0 µg/m ³	3.2 µg/m ³	6.8 µg/m ³		
MP ŠTANJ JASKECOVA	6.0 µg/m ³	16.9 µg/m ³	6.0 µg/m ³	6.0 µg/m ³	96.1 µg/m ³
MP PESJE	6.8 µg/m ³	14.2 µg/m ³			
MP VELENJE	0.0 µg/m ³	98.5 µg/m ³			
MP LOKOVICA-V. VRH	48.2 µg/m ³				

RTES

272

Zaključak

Šaleška dolina je u zadnjih dvadeset godina uspješno riješila svoje ekološke probleme te sanirala zrak, vodu i zemljište. U tome je značajnu ulogu igrala civilna inicijativa, institut za ekologiju Eriko i poduzeća koja su obavila sanaciju. Primjer doline pokazuje da je sa odgovarajućim mjerama moguće značajno smanjiti zagađenost i stvoriti uslove za viši kvalitet života u sredinama koje su nekad bile primjer visokog zagađenja okoline.

Literatura

- Seher Anton: Zgodovina premogovnika Velenje, 1. knjiga. Velenje: Premogovnik Velenje, 1995. 526 str.
- Svetina Marta: Gajin kotiček. Velenje: Naš čas, 2004. 220 str.
- Šterbenk E. 1999. Šaleška jezera. Vpliv premogovništva na pokrajinsko preobrazbo Šaleške doline. Velenje, ERICo Velenje, Založništvo Pozoj Velenje: 191 str.
- Šterbenk E. 2006. Trajnostna in sonaravna raba vodnih virov v porecju Pake. V: Šaleška in Zgornja Savinjska dolina. 19. zborovanje slovenskih geografov, Velenje, 21.-23. oktober 2004. Šalej M. (ur.). Velenje, Erico, Inštitut za ekološke raziskave: 184-193

Pitanja i odgovori

1. Šta je sa tvrdim otpadom? Velenje je uvelo selekciono skupljanje otpada koji se šalju na preradu odnosno spaljivanje u Celje.
2. Šta je Gorenje u proizvodnji učinilo da su njegovi proizvodi u skladu sa Kiotskim protokolom? Gorenje je među prvima u Europi, prvo smanjilo a zatim potpuno opustilo upotrebu, ekološko spornih sredstava za hlađenje i potiskivanje pri proizvodnji aparata za hlađenje i zamrzavanje.
3. Šta se dešava sa bioplinom koji se generira u napravi za čišćenje otpadnih voda? Koristi se za grijanje i generaciju električne energije (pokriva 30% potreba po električnoj energiji u sistemu čišćenja).

Pitanja

1. Kako se rješava problem CO₂ u Termoelektrani Šoštanj?
2. Koliko Gorenje zagađuje dolinu?
3. Kako organizacije civilnog društva djeluju na području zaštite okoliša?

9.8.9. ZBRINJAVANJE OPASNOG OTPADA DISPOSAL OF HAZARDOUS WASTE

Midhat Jašić

Univerzitet u Tuzli, Tehnološki fakultet

M. Matić, Milica Markanović

Kemokop Tuzla

Uvod

Introduction

Polazeći od osnovnih prava svake osobe, među kojima je svakako i ustavno pravo na zdrav i ekološki prihvatljiv okoliš, pogodan za zdravlje i blagostanje, razumljiva je sama po sebi, pojedinačna i društvena dužnost zaštite i poboljšanja okoliša za dobrobit sadašnjih i budućih naraštaja.

Kontakt sa opasnim otpadom može prouzrokovati povrede ili oboljenja kod ljudi i životinja, a loš tretman, skladištenje i odlaganje opasnog otpada može izazvati zagađenje tla, zraka i vode. Tlo je neobnovljivi prirodni resurs, i zajedno sa vodom, zrakom i organizmima sačinjava eko-sistem. Voda i otpad su usko vezani, nekontrolirano odložen otpad doprinosi do podzemnih voda koje „sistemom krvotoka” kroz riječne slivove i rijeke zagađuju zemlju. Nastavljanje i naraštavanje zagađenja, te gubitak površinskih izvora pitke vode će zahtijevati skupe postupke prečišćavanja i saniranja zemlje i vode.

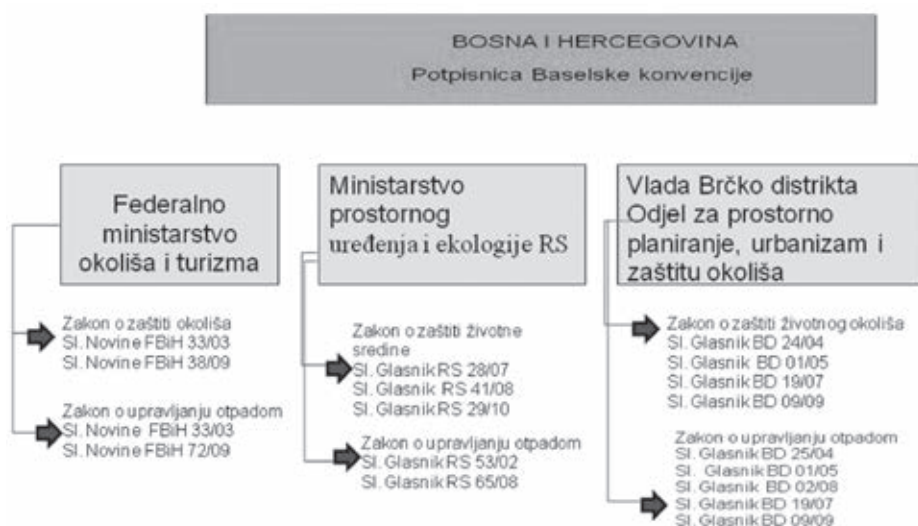
Opasan otpad je definiran kao opasna otpadna materija koja ima bar jednu od opasnih karakteristika: eksplozivnost, zapaljivost, sklonost spontanom sagorijevanju, sklonost oksidaciji, uzrokuje infektivnost, tvar koja je sklona koroziji, tvari koje u kontaktu sa vodom oslobađaju zapaljive plinove, tvari koje u kontaktu sa zrakom oslobađaju otrovne plinove, ukoliko sadrži otrovne tvari sa odloženim hroničnim djelovanjem kao i toksične karakteristike te ambalaža u kojoj je bio ili jeste spakovana opasni otpad (Basel Convention 1995). U odnosu na navedene karakteristike jasno je da upravljanje opasnim otpadom zahtijeva specijalno rukovanje i postupke obrade kako bi se izbjegli rizici i štetna djelovanja na zdravlje i životnu sredinu.

Efikasno upravljanje otpadom nema samo ekološke ciljeve i efekte, nego i veliki ekonomski značaj. Odvojenim prikupljanjem iskoristivog otpada koji ima tržišnu vrijednost i koristi se u nekim drugim procesima kao sirovina (papir, plastika, staklo i sl.) smanjuje se količina otpada. Miješanjem opasnog otpada sa neopasnim povećava se količina opasnog otpada, a samim tim i cijena zbrinjavanja te vrste otpada.

Opasan otpad u BiH se još uvijek zbrinjava od strane komunalnih preduzeća, jednim dijelom zbrinjavanje rade ovlaštena preduzeća za prikupljanje i zbrinjavanje opasnog otpada ili se skladišti u industrijskim/ bolničkim krugovima.

Zakonska legislativa Legislation

Upravljanje otpadom kao ključno pitanje zaštite okoliša na području Evrope je uređeno *Okvirnom direktivom o otpadu* (2008/98/EC) donesenom od strane *Evropskog vijeća* 19.11.2008.god., *Odlukom Evropskog vijeća* 2000/532/EC kojom se uspostavlja Evropska lista otpada i *Uredbom* 1013/2006 kojom se definiira transport otpada između država. Baselska konvencija o kontroli prekograničnog kretanja opasnog otpada i njegovog odlaganja, donesena je 1989. god. a usvojena 05.05.1992. god., izmijenjena je i dopunjena u Ženevi 22.09.1995. god. i sprovodi se u okviru programa UN za životnu sredinu. Bosna i Hercegovina propisuje zakone i pravilnike usklađene sa navedenom Evropskom regulativom i prilagođene našim uslovima. Prema ustavu BiH, entiteti su zaduženi za zaštitu okoliša, te su svi relevantni okolišni zakoni doneseni na nivou entiteta. U Federaciji BiH nadležni organ u ovom segmentu, Federalno ministarstvo okoliša i turizma je izradilo i usvojilo Zakon o upravljanju otpadom („Sl. novine FBiH 33/03 i 72/09) te pravilnike i uredbе koji uređuju upravljanje otpadom u FBiH. Prema zakonu o upravljanju otpadom FBiH zabranjen je uvoz otpada u BiH.



Slika 9.8.9.1. Legislativa u BiH vezano za zbrinjavanje opasnog otpada
Figure 9.8.9.1. Legislative in BiH regarding the disposal of hazardous waste

Tabela 9.8.9.1. Kategorije opasnog otpada (Pravilnik o kategorijama otpada sa listama (Sl. Novine FBiH, br.09/05).

Table 9.8.9.1.Categories of hazardous waste (Regulations on waste categories with lists – „Official newspaper FBiH No. 09/05)

Oznaka	Opis
01 00 00	Otpad koji nastaje kod istraživanja i kopanja ruda, iskopavanja i drobljenja kamena i od fizičkog i hemijskog obrađivanja ruda
02 00 00	Otpad iz poljodjelstva, vrtlarstva, proizvodnje vodenih kultura, šumarstva, lova i ribarstva, pripremanja hrane i prerade
03 00 00	Otpad od prerade drveta i proizvodnje ploča i namještaja, celuloze, papira i kartona
04 00 00	Otpad iz kožarske, krznarske i tekstilne industrije
05 00 00	Otpad od prerade nafte, prečišćavanja prirodnog plina i pirolitičke obrade ugljena
06 00 00	Otpad iz anorganskih hemijskih procesa
07 00 00	Otpad iz organskih hemijskih procesa
08 00 00	Otpad od proizvodnje, formulacija, prodaje i primjene premaza (boje, lakovi i staklasti emajli), ljepila, sredstva za brtvljenje i tiskarskih boja
09 00 00	Otpad iz fotografske industrije
10 00 00	Otpad iz termičkih procesa
11 00 00	Otpad koji potječe od hemijske površinske obrade i zaštite metala; hidrometalurgije neželjeznih metala
12 00 00	Otpad od oblikovanja i površinske fizičko – hemijske obrade metala i plastike
13 00 00	Otpadna ulja i otpad od tekućih goriva (osim jestivog ulja i otpada iz grupa 05, 12 i 19)
14 00 00	Otpadna organska otapala, rashladni i potisni mediji (osim 07 00 00 i 08 00 00)
15 00 00	Otpadna ambalaža; apsorbenzi, materijali za brisanje i upijanje, filtarski materijali i zaštitna odjeća koja nije specificirana na drugi način
16 00 00	Otpad koji nije drugdje specificiran u katalogu
17 00 00	Građevinski otpad i otpad od rušenja objekata (uključujući i otpad od iskapanja onečišćenog tla)
18 00 00	Otpad koji nastaje kod zaštite zdravlja ljudi i životinja i/ili srodnih istraživanja (isključujući otpad iz kuhinja i restorana koji ne potječe iz neposredne zdravstvene zaštite)
19 00 00	Otpad iz uređaja za obradu otpada, gradskih otpadnih voda i pripremu pitke vode i za industrijsku uporabu
20 00 00	Komunalni otpad (otpad iz domaćinstava, trgovine, zanatstva i slični otpad iz proizvodnih pogona i institucija (uključujući odvojeno prikupljene frakcije)

Primjeri nekih vrsta opasnog otpada

Examples of some types of hazardous waste

Opisat ćemo primjere nekih vrsta opasnog otpada kao što su: rabljena ulja i otpadna ambalaža od pesticida.

Rabljena ulja

Used oil

Razne vrste maziva imaju široku primjenu u industriji, najviše su zastupljene motorna ulja za vozila i zupčanike vozova, hidraulična ulja, turbinska ulja, kompresorska ulja i sl. Kako bi se postigle odgovarajuće karakteristike pojedinih vrsta maziva, u bazna ulja se dodaju razne vrste aditiva. Ne korištena maziva sadrže komponente kao što je kisik (O), sumpor (S), dušik (N), kalcij (Ca), cink (Zn), fosfor (P), bor (B) i klor (Cl) u različitim koncentracijama, dok bazna ulja bez dodatka aditiva sadrže vrlo štetne policikličke aromatske ugljikovodike (PAH). Hemijski sastav iskorištenih ulja pored navedenih komponenti baznih ulja i aditiva uključuje proizvode oksidacije i degradacije baznih ulja i aditiva kao i vanjske kontaminante koji su se pojavili tijekom upotrebe. Glavne nečistoće prisutne u rabljenom ulju su razne organske kiseline, polimerne rezidue, metalne čestice nastale trošenjem i habanjem dijelova podmazivane opreme, kao što su olovo, hrom, nikal, kadmij, aluminij, policiklički aromatski ugljikovodici (PAH), merkaptani, razni halogenirani spojevi, čađ, pijesak, prah i mikrobn organizmi. Pored navedenog rabljena ulja mogu sadržavati vrlo toksične supstance, polihlorirane bifenile (PCB), polihlorirane trifenile (PCT) ili polibromirane bifenile (PBB) (Musemić, Bašić 2011). Ukoliko se sa otpadnim uljem ne postupa adekvatno, ona mogu izazvati niz značajnih kratkoročnih i dugoročnih štetnih uticaja na okoliš. Ulje sprečava prodor kisika u vodu što dovodi do uništavanja vodenih organizama. Otpadno ulje ima nadražujuće i kancerogene karakteristike, te mnogo veći negativan uticaj na okoliš u odnosu na nekorištena ulja. Voda koja je sadrži 1-2 mg/l ulja, nije za piće i predstavlja opasnost za zdravlje ljudi (Musemić, Bašić 2011). S obzirom da u BiH trenutno ne postoje postrojenja za obradu ove vrste otpada jedini ispravan način je zbrinjavanje metodom spaljivanja u ovlaštenoj spalionici u nekoj od zemalja EU.

Veliki dio otpadnog ulja završava u površinskim vodama koje koristimo na razne načine (piće, navodnjavanje, rekreaciju isl.). Ukoliko se ulje spaljuje u nekontrolisanim uslovima, na temperaturi ispod 1100 C dolazi do nastajanja visokotoksičnih gasova kao što su dioksini i furani, koji se oslobađaju u atmosferu. Procjena je da 11 000 – 13 000 tona otpadnog ulja u Bosni i Hercegovini godišnje nekontrolisano završi u okolišu (Musemić, Bašić 2011).

Tabela 9.8.9.2. Kontaminiranost zemljišta i vode PCB-om na području Tuzlanskog kantona (Musemić, Bašić 2011)

Table 9.8.9.2. Contamination of soil and water with PCB in Tuzla Canton

Uzorak	Izmjerena vrijednost PCB-a (µg/l)	MDK Klasa I i klasa II površinskih voda (µg/l)	MDK Klasa III i klasa IV površinskih voda (µg/l)
Rijeka Gostilja i Spreča	377 – 483	0,02	0,20

Opasan otpad od upotrebe pesticida

Waste from the use of pesticides

U Bosnu i Hercegovinu se godišnje uveze oko 3000 t raznih vrsta pesticida (Agencija za statistiku BiH 2010, podaci dobijeni na osnovu zvaničnog upita). Pesticidi su upakovani u odgovarajuću ambalažu koja se nakon njihove upotrebe nekontrolirano baca a sa njom i dio pesticida. Obzirom na visoku toksikološku aktivnost pesticida oni imaju uticaja na stabilnost ekosistema i na zdravlje ljudi. Ne postoji strategija upravljanja ovim opasnim otpadom i u najvećoj mjeri završava na komunalnom otpadu.

Ambalaža ima središnju ulogu u sigurnoj dostavi sredstava za zaštitu bilja, smanjuje rizik osipanja i istjecanja u nabavnom lancu i izloženost radnika. Nakon upotrebe, ukoliko nije propisno isprana, ova ambalaža se svrstava u opasni otpad.

Ostaci sredstava za zaštitu bilja (pesticida) u hrani štetni su po zdravlje čovjeka zbog njihove topivosti u mastima odn. akumulacije u masnom tkivu čovjeka, te zbog visoke hemijske i biohemijske stabilnosti što uzrokuje nakupljanje u prehrambenom lancu. Iako ih najviše očekujemo u hrani biljnog porijekla oni vrlo jednostavno ulaze u čitav hranidbeni lanac i dugo se zadržavaju zbog svoje postojanosti i spore razgradnje. Porijeklo ostataka pesticida u hrani može biti neposredno od tretiranja ili posredno iz okoliša. Tako posredno pesticidi mogu dospjeti putem vodotoka sa tretiranih usjeva u rijeke, ali i hranom kojom se hrane domaće životinje itd. Ukoliko je upotreba pesticida u proizvodnji hrane nekontrolisana posljedice mogu biti katastrofalne po zdravlje ljudi. Neke vrste pesticida koje se koriste u Bosni i Hercegovini su:

- organohlorni insekticidi
- organofosfatni insekticidi
- tiazinski herbicidi

Organohlorni insekticidi (DDT-diklor difeniltrikloreten, DDD diklordifenildikloreten, aldrin, dieldrin, endrin, heksaklorcikloheksan, metoksihlor, endosulfan, DDE-diklordifenildikloreten). Zabranjeni za upotrebu su: klordan, aldrin, dieldrin, heptaklor, mirex, toksafen. U hranu dospijevaju preko ostataka nakon primjene i najčešće se javljaju u: ribi i školjkašima, mliječnim proizvodima, biljkama i sl. Vrlo su perzistentni, npr. DDT se zadržava i 40 god. poslije. U ljudskom organizmu izazivaju neurotoksičnost, karcinogenost, endokrinu disrupciju.

Organofosfatni insekticidi, (malation, paration), su najčešće korišteni insekticidi, brzo se razgrađuju u okolišu. U hrani se pojavljuju u biljnim namirnicama i akumulacijom u ribi. U ljudskom organizmu izaziva neurotoksičnost.

Tiazinski herbicidi, često se javlja u vodi za piće. U ljudskom organizmu izaziva poremećaj hormonske ravnoteže, i drugi.

Trenutno u Bosni i Hercegovini ne postoji mogućnost zbrinjavanja ovakve vrste opasnog otpada te je jedino rješenje izvoz, preko ovlaštenog sakupljača opasnog otpada, u neku od zemalja EU na spaljivanje. Nije uspostavljen sistem povrata ambalaže od pesticida, te je odlaganje ove vrste opasnog otpada u velikoj mjeri nekontrolisano, i završava u okolišu.

Pravilno upravljanje opasnim otpadom

Properly managing with hazardous waste

Pravilno upravljanje opasnim otpadom sastoji se od pravilnog postupanja s opasnim otpadom na mjestu njegovog nastanka, skladištenja i konačnog zbrinjavanja opasnog otpada.

Postupanje s opasnim otpadom na mjestu njegovog nastanka

Treatment of hazardous waste at the place of its occurrence

Operator postrojenja, koji u svom procesu proizvodi opasni otpad dužan odrediti lice odgovorno za poslove upravljanja otpadom. Odgovorno lice je dužno identificirati sve vrste otpada koje se proizvode u određenom postrojenju, izraditi plan upravljanja otpadom za dato postrojenje te nadzirati ispunjenje utvrđenih uvjeta za upravljanje otpadom (Zakon o upravljanju otpadom – „Sl. Novine F BiH 33/03).

Veći stepen obučenosti i kontinuirana edukacija osoba koje rukuju opasnim materijama bi dopriijenijelo i okolišnom i ekonomskom razvoju. Donošenjem zakonskog akta o obaveznoj edukaciji u oblasti upravljanja opasnim materijama, od strane nadležnog državnog organa u ovoj oblasti, bi pospiješilo i ubrzalo implementaciju propisane zakonske legislative. Plan upravljanja otpadom za određeno postrojenje treba da sadrži karakterizaciju otpada – utvrđivanje sadržaja (sastava) i osobina (karakteristika) opasnog otpada, način rukovanja te procjenjenu količinu i način pakovanja. Otpadni materijal mora biti sigurno i bezbjedno skladišten u odgovarajućim kontejnerima i prostoru namijenjenom za tu svrhu. Ambalaža i naljepnice moraju biti izrađene od materijala koji ne reaguje na opasni otpad na način na koji bi predstavljali opasnost po ljudsko zdravlje i okolinu. Za pravilno planiranje, obradu i odlaganje otpada potrebno je poznavati njegovo porijeklo, vrstu i sastav.

Dobra komunikacija sa sakupljačem otpada u smislu usklađivanja pakovanja i razdvajanja otpada smanjuje naknadnu manipulaciju s otpadom, te tako štede vrijeme, novac i eventualne akcidente koji se mogu desiti tom prilikom. Otpad koji nije adekvatno odložen na mjestu nastanka prouzrokuje kontaminaciju lokacije na kojoj je odložen, što zahtjeva naknadnu sanaciju same lokacije.

Tabela 9.8.9.3. Postupci upravljanja otpadom po prioritetu
Table 9.8.9.3. Waste management practices by priority

1.	Sprječavanje/smanjenje nastajanja
2.	Recikliranje/ponovno korištenje
3.	Obrada: – Stabiliziranje, neutraliziranje – Spaljivanje: S rekuperacijom energije Bez rekuperacije energije
4.	Odlaganje (najnepoželjniji oblik zbrinjavanja)



Slika 9.8.9.2. Neadekvatno skladišten opasan otpad, stanje zateceno na lokaciji proizvođača

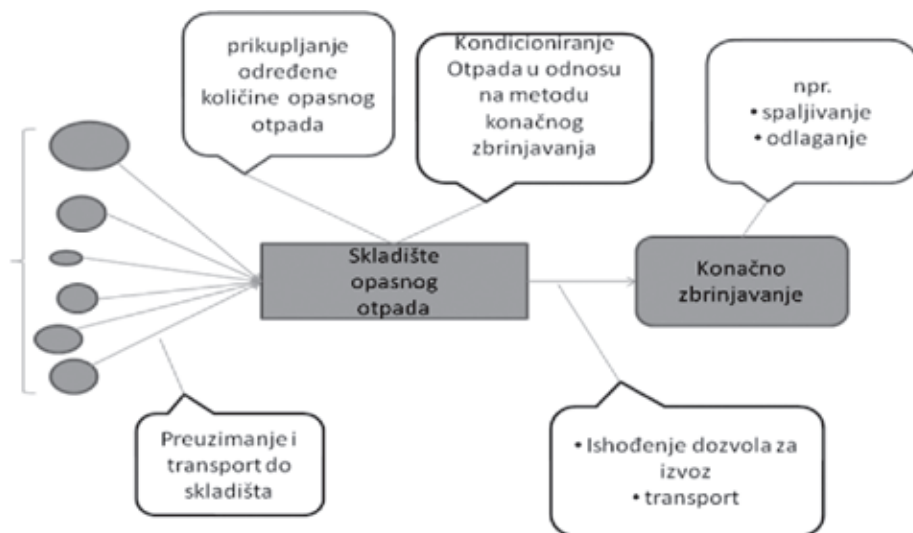
Figure 9.8.9.2. Inappropriate stored hazardous waste, the situation on the location of occurrence (Archives Kemokop d.o.o. 2011)



Slika. 9.8.9.3. Upakovan opasni otpad pripremljen za zbrinjavanje
Figure 9.8.9.3. Packaged hazardous waste prepared of disposal
(Archives Kemokop d.o.o. 2011)

Skladištenje opasnog otpada u skladištu ovlaštenog sakupljača Storage of hazardous waste in the storage authorized collector

Skladište opasnog otpada, namijenjeno za prikupljanje otpada i kondicioniranje otpada u svrhu konačnog zbrinjavanja je pod nadzorom nadležnog državnog tijela u toj oblasti. Kretanje opasnog otpada od mjesta nastanka do mjesta ovlaštenog sakupljača prati transportna dokumentacija za otpad koja sadrži podatke o karakteristikama otpada koji se preuzima (Uredba o selektivnom prikupljanju i pakovanju i označavanju otpada „Sl. Novine FBiH br. 38/06).



Slika 9.8.9.4. Skladištenje i konačno zbrinjavanje opasnog otpada
Figure 9.8.9.4. Storage and final disposal of hazardous waste

Opasni otpad koji je primio u skladište, ovlašteni sakupljač prilagođava konačnom zbrinjavanju što uključuje selektivno pakovanje, označavanje i usklađivanje sa propisima EU gdje se otpad u konačnici zbrinjava unaprijed utvrđenom metodom. Način na koji će se otpad pakovati, osim od važećih ADR (The European Agreement concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Road) i ostalih propisa, zavisi i od specifičnih zahtjeva obrađivača otpada u odnosu na metodu kojom se vrši uništavanje opasnog otpada.



Slika. 9.8.9.5. Ambalaža za laboratorijske hemikalije koje se sastoje od opasnih tvari ili ih sadrže, uključujući mješavine laboratorijskih hemikalija

Figure 9.8.9.5. Packaging of laboratory chemicals, consisting of or containing dangerous substances, including mixtures of laboratory chemicals (16 05 06*),
(Archives Kemokop d.o.o. 2011)



Slika 9.8.9.6. Ambalaža za hemikalije koje se sastoje od opasnih tvari ili ih sadrže

Figure 9.8.9.6. Packaging of chemicals consisting of or containing dangerous substances (Archives Kemokop d.o.o. 2011)



Slika 9.8.9.7. Ambalaža za transformatore i kondenzatore koji sadrže PCB-e.

Figure 9.8.9.7. Packaging for transformers and capacitors containing PCBs
(Archives Kemokop d.o.o. 2011)

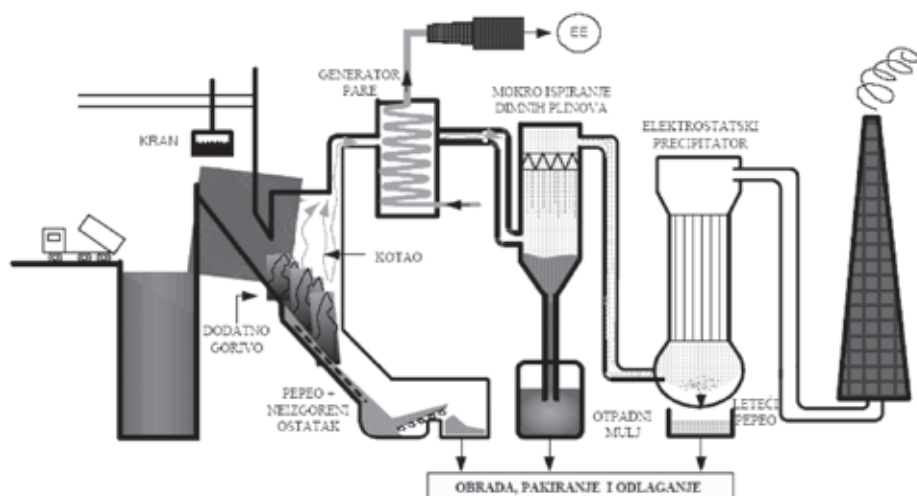
Budući da su obrade uglavnom automatizirane moraju se poštovati pravila u pogledu težine i veličine pojedinih pakovanja. Potrebna količina jedne vrste opasnog otpada koju je potrebno prikupiti da bi se organizovao izvoz je oko 20 t. Problem koji se javlja pri tome su relativno male količine pojedinih vrsta

opasnog otpada koje se preuzimaju u određenom vremenskom razdoblju, te se preuzeti otpad mora duže vrijeme skladištiti. Za izvoz opasnog otpada potrebna je dozvola nadležnog državnog tijela, te nadležnih tijela zemalja u tranzitu i zemlje uvoznice opasnog otpada. Ishođenje dozvola je dugotrajan proces što dodatno usporava kretanje otpada do konačnog zbrinjavanja. Kako bi se prevazišao pomenuti problem dozvole se rade unaprijed za količine otpada predviđene iskustvom. To često iziskuje veće troškove, jer iznos bankovne garancije za zbrinjavanje opasnog otpada, koju zahtjeva nadležno ministarstvo zavisi od količine otpada koja se izvozi, a često procjenjene količine otpada budu veće od stvarnih, i dozvola se ne iskoristi u cijelosti.

Konačno zbrinjavanje opasnog otpada u zemljama EU

Final disposal of hazardous waste in the European Union

Spaljivanje opasnog otpada. Termičkom obradom otpada izgaraju gorive komponente, oslobađa se toplinska energija te kao produkti procesa nastaju dimni plinovi, pepeo, transformirane i neizgorene komponente.



Slika 9.8.9.8. Pojednostavljena shema spalionice otpada.

Figure 9.8.9.8. Simplified scheme of waste incinerators (Knežević 2011)

U spalionici temperatura sagorijevanja plinova od zadnjeg ubacivanja zraka i pod najnepovoljnijim uvjetima mora dostići najmanje 850°C tako što će se sagorjevni plinovi zadržati na toj temperaturi najmanje 2 sekunde uz dotok kisika uz najmanje 6% po volumenu. Ako otpad sadrži više od 1mas% halogena, izraženih kao hlor temperatura mora dostići najmanje 1100°C. Spalionica mora biti opremljena plamenicima s automatskim uključivanjem, ako temperatura nakon zadnjeg ubacivanja zraka padne ispod dozvoljene granice. Također mora

biti opremljena automatskim uređajima koji sprečavaju dodavanje otpada u komoru za spaljivanje:

- u slučaju da nije postignuta ili se ne održava zahtjevana temperatura,
- ako se zbog kvara uređaja za pročišćavanje otpadnih plinova prekorače propisane vrijednosti emisija u zrak

Prednosti ovog postupka su: smanjenje volumena otpada, smanjenje reaktivnosti otpada i iskorištenje toplotne vrijednosti

Zaključak

- Selektivnim prikupljanjem i adekvatnim pakovanjem otpada na mjestu nastanka, smanjuje se količina i opasnost od posljedica djelovanja opasnog otpada.
- Dobra komunikacija između proizvođača opasnog otpada i sakupljača zbrinjavača smanjuje dodatnu manipulaciju otpadom, samim tim i troškove zbrinjavanja.
- U posljednjih deset godina u BiH se znatno poboljšala legislativa o otpadu, u cilju definiranja mjera prilikom postupanja sa opasnim otpadom.
- Bolja saradnja i podrška nadležnog ministarstva koje izdaje dozvole za izvoz opasnog otpada, smanjilo bi vrijeme zadržavanja otpada u skladištu ovlaštenog sakupljača, što je obostrani interes.

Pitanja i odgovori

1. Šta je opasan otpad?

Opasna otpadna materija koja ima bar jednu od opasnih karakteristika: eksplozivnost, zapaljivost, sklonost spontanom sagorijevanju, sklonost oksidaciji, uzrokuje infektivnost, tvar koja je sklona koroziji, tvari koje u kontaktu sa vodom oslobađaju zapaljive plinove, tvari koje u kontaktu sa zrakom oslobađaju otrovne plinove, ukoliko sadrži otrovne tvari sa odloženim hroničnim djelovanjem kao i toksične karakteristike te ambalaža u kojoj je bio ili jeste spakovan opasni otpad (Basel Convention 1995).

2. Koji su postupci upravljanja otpadom po prioritetu?

- Sprječavanje/smanjenje nastajanja
- Recikliranje/ponovno korištenje
- Obrada (Stabiliziranje, neutraliziranje; Spaljivanje rekuperacijom ili bez rekuperacije energije
- Odlaganje (najnepoželjniji oblik zbrinjavanja)

Literatura

Agencija za statistiku BiH, dostavljeni podaci po službenom zahtjevu

Arhiva firme Kemokop d.o.o. 2011

The European Agreement concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Road (ADR), http://www.unece.org/trans/danger/publi/adr/adr_e.html

Rajfa Musemić, Azra Bašić (2011) *"The waste oil influence and risks on environment in refer to Bosnia and Herzegovina"*, Trends in the Development of Machinery and Associated Tehnology TMT 15th International Research/Expert Conference, September 2011, (433-436)

Uredba o opasnim štetnim materijama u vodama („Sl. Novine FBiH br. 43/07”), Klasa I i klasa II površinskih voda

Uredba o opasnim štetnim materijama u vodama („Sl. Novine FBiH br. 43/07”), Klasa III i klasa IV površinskih voda

<http://www.fmoit.gov.ba/ba/page/40/zakonodavni-okvir-za-opasni-i-neopasni-otpad>

<http://www.basel.int/>

9.8.10. RAZVOJ PROCESA ZA PROIZVODNJU BAZNIH ULJA PROCESS DEVELOPMENT FOR BASE OILS PRODUCTION

Pero Dugić, Zoran Petrović

Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik

Savremena motorna ulja formulisana su od različitih baznih ulja i sintetičkih hemijskih aditiva. Bazna ulja obezbjeđuju niz funkcija finalnom proizvodu-motornom ulju i to: *podmazivanje* – stvaranjem sloja fluida koji razdvaja pokretne površine, *hlađenje* i *čišćenje* kontaktnih površina– odvođenjem toplote i odnošenjem čestica habanja iz područja pokretnih radnih površina. Međutim, niz novih i poboljšavanje postojećih osobina baznog fluida, kao i zaštitu od oksidacije samog baznog fluida obezbjeđuju posebno razvijeni hemijski aditivi. Bazni fluidi su istovremeno i nosioci aditiva, odnosno rastvarači koji moraju držati aditive u rastvoru u širokom području radnih temperatura i pritisaka. Još uvijek su u formulacijama motornih ulja najzastupljenija bazna ulja dobijena fizičko-hemijskim procesima iz sirove nafte. Današnje svjetske potrebe za mineralnim baznim uljima su oko 36 miliona tona. Razlozi za dominantnu ulogu mineralnih baznih ulja u proizvodnji svih vrsta maziva su: odgovarajuće tehničke performanse, raspoloživost, a pri tome je cijena povoljnija od svih alternativnih baznih fluida. Brojni savremeni rafinacioni tehnološki procesi omogućuju proizvodnju baznih ulja koja imaju odlične performanse za formulisane motornih ulja uz ekonomski prihvatljive proizvodne troškove. Bazni fluidi ne-mineralnog porijekla primjenjuju se u formulacijama maziva kada su neophodne posebne osobine, koje mineralna ulja ne mogu ispuniti u pogledu tehničkih ili ekoloških zahtjeva. Ovi zahtjevi ubrzano nameću sve veću upotrebu tzv. nekonvencionalnih baznih fluida u formulacijama motornih ulja za današnje motore putničkih i komercijalnih vozila.

Sve oštriji tehnički i ekološki zahtjevi koji se postavljaju pred proizvođače motornih ulja, smanjuju mogućnost primjene klasičnih separacionih procesa prerade nafte u svrhu dobijanja baznih ulja. U svrhu promjene hemijskog sastava polazne sirovine, odnosno dobijanja baznih ulja koja imaju znatno bolje

osobine od onih koje se postižu samo odstranjivanjem nepoželjnih jedinjenja, razvijeni su mnogobrojni katalitički hidrogenizacioni procesi. Proizvođači baznih ulja, proizvode različite vrste baznih ulja u pogledu hemijskog sastava, odnosno funkcionalnih fizičko-hemijskih karakteristika kao što su viskoznost, niskotemperaturne karakteristike, promjena viskoznosti sa temperaturom, otpornost na oksidaciju i dr. Proizvođači – formulatori motornih ulja, najčešće raspolazu vlastitom proizvodnjom određene vrste baznih ulja, a ostale vrste baznih ulja i aditive nabavljaju od drugih proizvođača.

Konvencionalni postupci proizvodnje baznih ulja

Conventional processes of base oil production

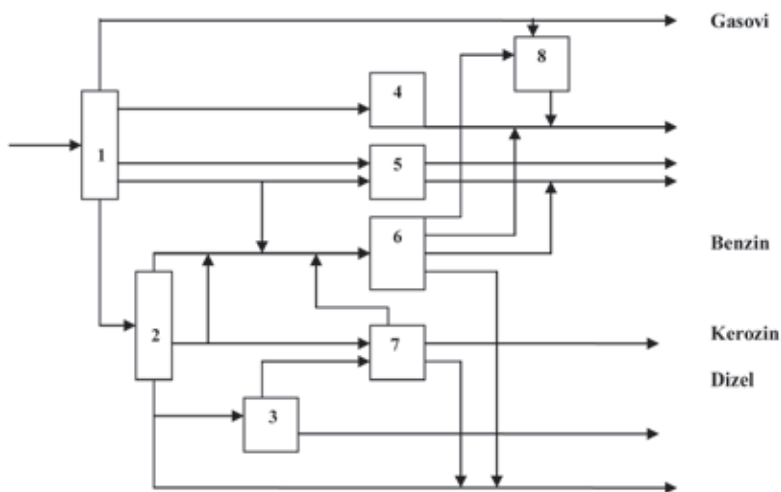
Kao prva maziva mineralnog porijekla korišćeni su ostaci nafte nakon destilacije lakih frakcija, ali ubrzo je otkriveno da je moguće poboljšati kvalitet maziva dodatnim veoma jednostavnim procesima kojima se odvajaju manje poželjne komponente kao što je asfalt, parafinski vosak i aromatska jedinjenja. Destilacija pod vakuumom omogućava separaciju mazivih destilata iz ostatka atmosferske destilacije sirove nafte, a asfaltno-smolasta jedinjenja ostaju u ostatku destilacije. Parafinski vosak se izdvajao hlađenjem i filtriranjem destilata. Sadržaj aromatskih ugljovodonika smanjivan je tretiranjem ulja sa sumpornom kiselinom i separacijom kisele smolaste faze. Finalni tretman dobijenog, kiselinom rafinisanog, baznog ulja vršen je adsorpcijom na kiselinom aktiviranoj zemlji za bijeljenje, pri čemu se odstranjuju kiseli ostaci i preostala asfaltno-smolasta jedinjenja.

Ovi procesi su uglavnom šaržni, zahtijevaju obimna laboratorijska ispitivanja u fazi pripreme i određivanja procesnih uslova, kao i za kontrolu pojedinih faza procesa, iskorišćenje je nisko, a kvalitet proizvoda loš. Međutim, najveći nedostatak ovih procesa je negativan uticaj na radnu i životnu sredinu i zato oni danas imaju samo istorijski značaj. Kao sporedni proizvodi ovog postupka, nastaju kiseli talog i zauljeni adsorbent koji su deponovani u otvorena odlagališta u samoj rafineriji ili u neposrednoj blizini. Još uvijek u mnogim rafinerijama ili u njihovoj blizini nalaze se deponije (odlagališta) kiselog taloga-gudrona i drugih zauljenih materijala iz procesa rafinacije kiselinom. Nove tehnologije omogućuju kontinuirano izvođenje procesa i velike kapacitete koji doprinose sniženju proizvodnih troškova i ujednačenom stabilnom kvalitetu proizvoda. Ove nove procesne metode zasnovane su na korišćenju različitih rastvarača: kontinuirana selektivna ekstrakcija rastvaračem za izdvajanje aromatskih jedinjenja je proces koji je zamijenio rafinaciju kiselinom, a kontinuirana deparafinacija sa rastvaračem (solventna deparafinacija) zamijenila je klasičnu tehniku filtriranja ohlađenog destilata. Procesi katalitičke hidrogenizacije postali su standardne metode finalne obrade baznih ulja, a hidrogenizacija pod oštrijim uslovima (viši pritisci i temperature i drugi tipovi katalizatora) koristi se kao alternativa ekstrakciji sa rastvaračima za sniženje sadržaja aromatskih ugljovodonika. Izuzev hidrorafinacionih katalitičkih procesa, svi navedeni procesi

korišćeni u savremenim rafinerijama za proizvodnju baznih ulja su fizičke separacione tehnike tj. svi krajnji konstituenti u gotovom baznom ulju prisutni su u izvornoj sirovoj nafti, a procesne metode su korišćene za koncentrisanje poželjnih komponenata, odnosno odstranjivanje manje poželjnih komponenata.

Većina tehnoloških linija za proizvodnju baznih ulja integrisano je u rafinerijama sirove nafte, koje proizvode sve vrste goriva za transportna sredstva i goriva za industriju. Ukupni kapaciteti za proizvodnju mazivih baznih ulja su samo 1,5 – 2 % ukupnih kapaciteta za preradu nafte. Na slici 9.8.10.1. vidi se mjesto tehnološke linije za proizvodnju baznih ulja u procesnoj šemi tipične rafinerije nafte. Iako je šema pojednostavljena, međusobne veze između postrojenja za proizvodnju baznih ulja i ostalih procesnih jedinica su vidljive, kao i proizvodni tokovi. Jasno je da linija za proizvodnju baznih ulja i sekundarnih postrojenja za konverziju destilata u gorivo (kao što je postrojenje za katalitičko krekovanje) koriste iste vakuum destilate kao sirovinu. Zato je moguća određena fleksibilnost u bilansiranju količina baznih ulja i goriva iz grupe srednjih destilata u zavisnosti od zahtjeva tržišta. Takođe, na liniji za proizvodnju baznih ulja nastaju određene količine frakcija iz područja destilacije goriva, koje se namještavaju sa odgovarajućim procesnim strujama i isporučuju na tržište kao komercijalna goriva [Meyers, 1996.].

Na slici 9.8.10.1. data je blok šema tipične proizvodnje baznih ulja gdje brojevi označavaju relativne iznose međuprodukata i finalnih proizvoda kroz proizvodni proces.

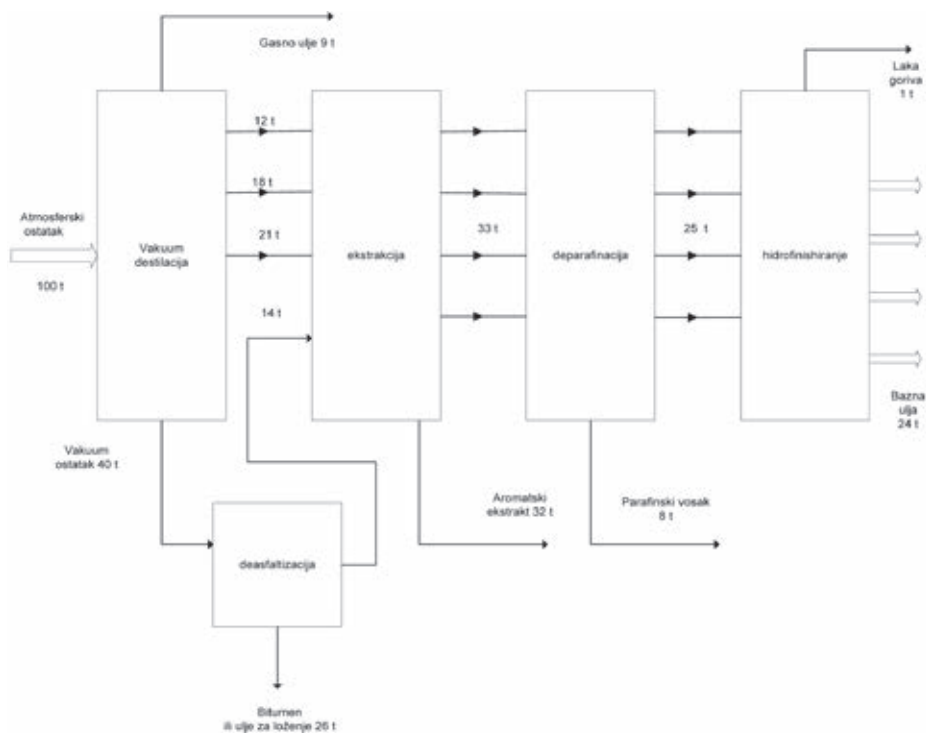


1-atmosferska destilacija, 2-vakuum destilacija, 3-deasfaltizacija, 4-katalitičko reformiranje, 5-hidrodesulfurizacija, 6-katalitičko krekovanje, 7-proizvodnja baznih ulja

Slika 9.8.10.1. Pojednostavljena blok šema rafinerije nafte

[Mortier and Orszulik, 1996, Dugić, 2005.]

Figure 9.8.10.1. A simplified block diagram of the oil refinery



Slika 9.8.10.2. Blok šema proizvodnje baznih ulja [Dugić, 2005]
Figure 9.8.10.2. Block diagram of base oils production

Tabela 9.8.10.1. Tipične karakteristike baznih ulja dobijenih na konvencionalnoj tehnološkoj liniji prikazanoj na slici 9.8.10.1. [Cerić, 2006]

Table 9.8.10.1. Typical characteristics of base oils obtained with conventional technological process shown in Figure 9.8.10.1.

Karakteristika	Jedinica	Bazna ulja			
		SN 150	SN 350	SN 600	BS 150
Gustina	kg/m ³	870	885	893	910
Viskoznost na 40 °C	mm ² /s	25-30	63-73	110-130	400-700
Viskoznost na 100 °C	mm ² /s	4,8-5,2	8-9	11,5-13	28-37
Indeks viskoznosti	-	97	94	93	90
Tačka tečenja	°C	- 8	-7	-7	-7
Sadržaj sumpora	% m/m	0,7	0,9	0,95	1,2
Isparljivost	% m/m	12	4,5	3,5	1
Boja	ASTM skala	1	1,5	2	4

Od 100 t atmosferskog ostatka (koji predstavlja samo oko 50 % od polazne sirove nafte) može se dobiti maksimalno samo oko 24 % baznih ulja svih gradacija viskoznosti, što čini samo 12 % polazne sirove nafte kvaliteta pogodnog za proizvodnju baznih ulja po ovom tehnološkom postupku.

Pošto je izbor sirovih nafti pogodnih za proizvodnju baznih ulja ograničen, proizvodnja relativno malih količina baznih ulja, u odnosu na ukupnu preradu nafte, stvara velike poteškoće prilikom nabavke odgovarajućeg kvaliteta nafte za preradu.

Destilacija

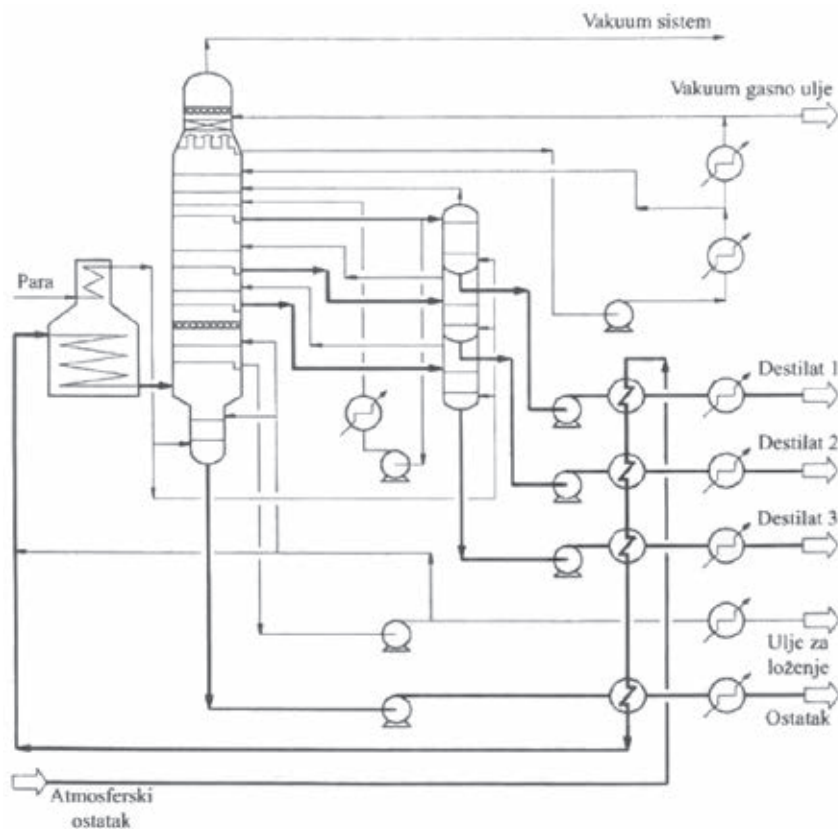
Distillation

Destilacija je primarni proces za separaciju korisnih uljnih frakcija iz sirove nafte, tj. frakcija koje ključaju iznad 360°C. S obzirom da je toplotna energija na temperaturama iznad 350°C reda veličine energije kovalentnih hemijskih veza, to se destilacija uljnih frakcija mora vršiti pod vakuumom, odnosno na nižim temperaturama. Sirovina – atmosferski ostatak, nakon miješanja sa vodenom parom i zagrijavanja u peći uvodi se u donji dio vakuum kolone. Unutrašnjost kolone sadrži različita konstrukciona rješenja koja pospješuju kontakt parne i tečne faze i omogućuju separaciju frakcija različitih područja ključanja. Vakuum se ostvaruje na vrhu kolone, najčešće pomoću parnih ejektora, a rjeđe mehaničkim vakuum pumpama. Tipični pritisci na vrhu kolone su 6 – 10 kPa, dok niz kolonu apsolutni pritisak raste i dostiže 13 – 18 kPa na dnu kolone. Gradijent temperature kroz kolonu je od oko 100°C na vrhu, do oko 360 °C na dnu i projektovan je tako da se na odgovarajućim podovima preuzimaju bočne struje, hlade i djelimično vraćaju u kolonu na viši nivo. Destilati – izlazne bočne struje baznih ulja se nakon stripovanja u manjim bočnim kolonama vode u međufazne skladišne rezervoare. Ostatak sa tipičnim područjem destilacije >550°C izuzima se sa dna kolone. Destilacija daje ograničen broj frakcija (najčešće 3 destilata i ostatak). Svaka frakcija ima tačno propisanu viskoznost i područje destilacije unutar veoma uskog područja. Kvalitet separacije ima znatan uticaj na sve procesne korake koji slijede. Na slici 9.8.10.3. prikazana je pojednostavljena tehnološka šema postrojenja vakuum destilacija.

Deasfaltizacija

Deasphalting

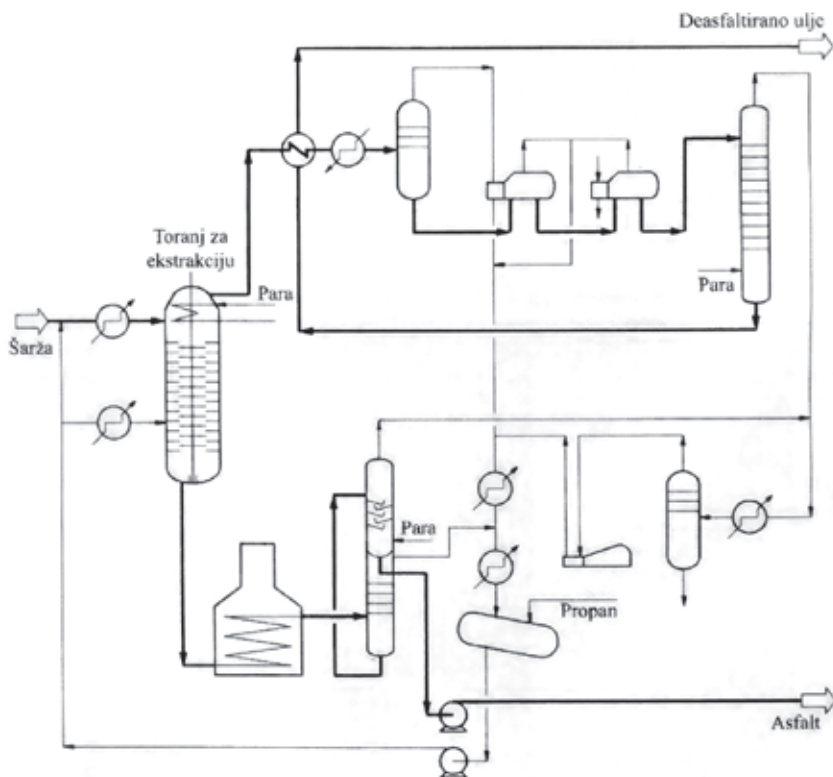
Ostatak iz vakuum destilacije je veoma viskozan materijal koji sadrži velike količine asfaltenskih i smolastih jedinjenja. Kada se ova jedinjenja odstrane dobije se veoma upotrebljiva frakcija baznog ulja visoke viskoznosti, poznata kao „brightstock”. Ugljovodonici niske molarne mase su efikasni rastvarači potrebnih i poželjnih kvalitetnih uljnih komponenata iz ostatka, a asfaltenske komponente ostaju nerastvorene u donjoj fazi. Tačni propan je najčešće korišćeni rastvarač za deasfaltizaciju ostataka i dobijanje „teškog” mazivog baznog ulja – „brightstock”. Vakuum ostatak se uvodi na vrhu kolone za ekstrak-



Slika 9.8.10.3. Pojednostavljena tehnološka šema postrojenja vakuum destilacija [Mortier and Orszulik, 1996.]

Figure 9.8.10.3. Simplified flowsheet of the vacuum plant distillation

ciju, a propan blizu dna kolone. Za postizanje što boljeg kontakta sirovine i propana koriste se različita konstrukciona rješenja unutrašnjosti kolone za deasfaltizaciju, od različitih tipova podova, preko kolona sa punjenjem do kontaktora sa rotacionim diskovima. Tipični radni uslovi su: zapreminski odnos propan/ostatak 5-10/1, pritisak 2,5–3,5 MPa, temperatura na dnu 30–40 °C, a na vrhu 60-80 °C. Postrojenja za deasfaltizaciju sadrže još i sekcije za rekupe-raciju rastvarača iz deasfaltiranog ulja i asfalta, zatim hlađenje i komprimova-nje rastvarača i njegovo vraćanje u proces. Deasfaltirano ulje je proizvod koji sadrži dugolančane visokomolekularne alkane i kondenzovane arome, koji se moraju odstraniti procesima ekstrakcije i deparafinacije sa odgovarajućim rastvaračima. Asfalt se koristi za proizvodnju bitumena ili za namješavanje ulja za loženje. Na slici 9.8.10.4. prikazana je pojednostavljena tehnološka šema postrojenja za deasfaltizaciju propanom.



Slika 9.8.10.4. Tehnološka šema potrojenja za deasfaltizaciju propanom
Figure 9.8.10.4. Flowsheet of plant for deasphalting by propane

Ekstrakcija rastvaračima Solvent extraction

Ekstrakcija rastvaračima (solventna ekstrakcija) zamijenila je rafinaciju sumpornom kiselinom. kao postupak za poboljšanje karakteristika baznih ulja kao što su oksidaciona stabilnost i indeks viskoznosti. Rastvarač selektivno rastvara nepoželjne aromatske komponente (ekstrakt), ostavljajući poželjne zasićene komponente (rafinat). Izbor rastvarača određen je brojnim faktorima: selektivnost, niska tačka ključanja – lakša rekuperacija, termička stabilnost, niska otrovnost, nezapaljivost, niska cijena itd. Komercijalno korišćeni rastvarači su SO_2 i fenol (danas se veoma rijetko koriste), furfural- danas najčešće korišćen, N-metilpirolidon (upotreba u porastu). N-metil pirolidon (NMP) stiće sve veću popularnost za nova postrojenja, kao i kod rekonstrukcija postrojenja sa drugim rastvaračima i prelazak na NMP zbog njegove niže otrovnosti i potrebnog nižeg odnosa rastvarač/ulje koji smanjuje potrošnju energije.

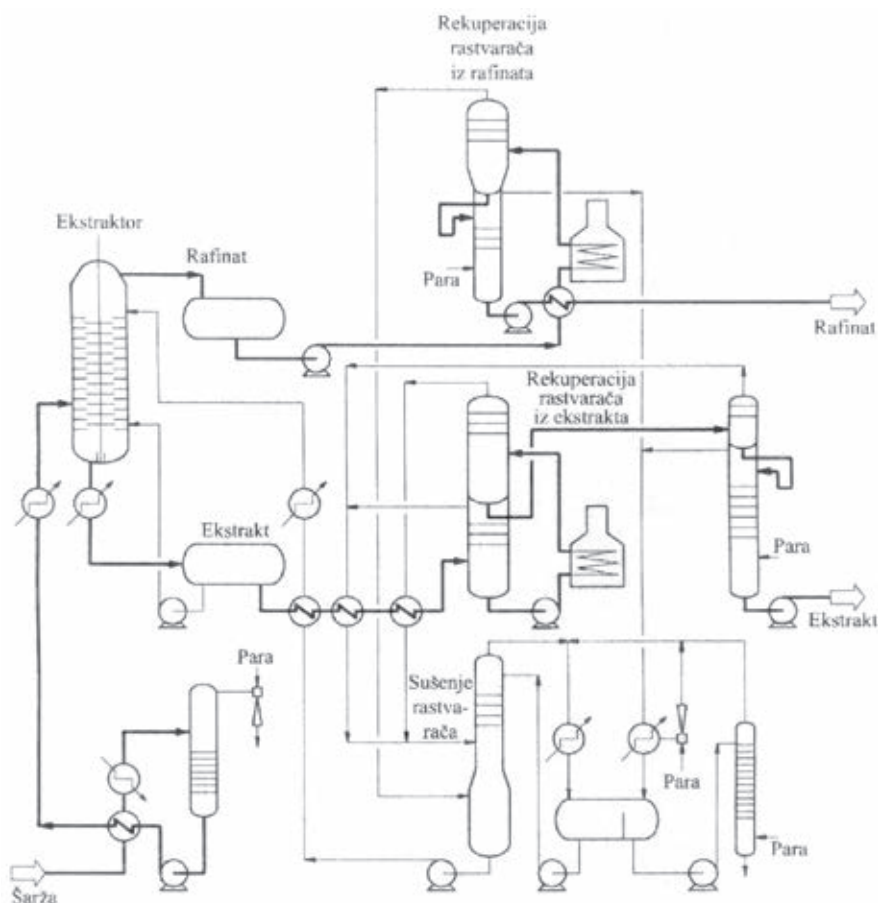
Povećanje *odnosa rastvarač/ulje* daje dublju ekstrakciju ulja, odnosno odstranjivanje više aromata ali i manji prinos rafinata. Povećanjem *temperature*

ekstrakcije povećava se rastvaračka sposobnost rastvarača, ali se smanjuje selektivnost sve dok sirovina i rastvarač postanu u potpunosti mješljivi. *Kontaktiranje rastvarač/ulje* direktno utiče na efikasnost ekstrakcije, a za poboljšanje kontakta razvijene su različite konstrukcije kontaktora. To su tornjevi – kolone za ekstrakciju sa keramičkim punjenjem ili sa sitastim podovima, zatim tornjevi sa vertikalno montiranim rotacionim diskovima. Kod posljednjeg tipa ekstraktora rotirajući diskovi i pregrade, montirane na zidu, raspoređeni su naizmjenično tako da se kretanjem diskova stvara turbulentno miješanje sa visokim smicanjem koje obezbeđuje odličan kontakt rastvarača i ulja. Tip višestepenog centrifugalnog ekstraktora odlikuje se malim dimenzijama i većom brzinom separacije rafinata i ekstrakta. Bez obzira koja metoda kontaktiranja se koristi nastaju dvije izlazne struje-ekstrahovano ulje koje sadrži ograničenu količinu rastvarača i struja ekstrakta (smješa rastvarača i aromatskih jedinjenja). Ove procesne struje se obrađuju odvojeno u sekcijama za rekuperaciju rastvarača, a regenerisani rastvarač iz obje sekcije rekuperacije ponovo se vraća u proces. Sekcije za rekuperaciju zauzimaju veći dio postrojenja za ekstrakciju i troše najveći dio energije ovog procesa. Na postrojenju ekstrakcije sirovine se prerađuju pojedinačno (tzv. blok prerada), tako da se zahtijevane osobine za svaku gradaciju baznog ulja mogu postići prilagođavanjem uslova rada datoj sirovini i željenim osobina proizvoda [Cerić, 2006.]. Na slici 9.8.10.5. je prikazana tehnološka šema za ekstrakciju furfuralom.

Solventna deparafinacija

Solvent dewaxing

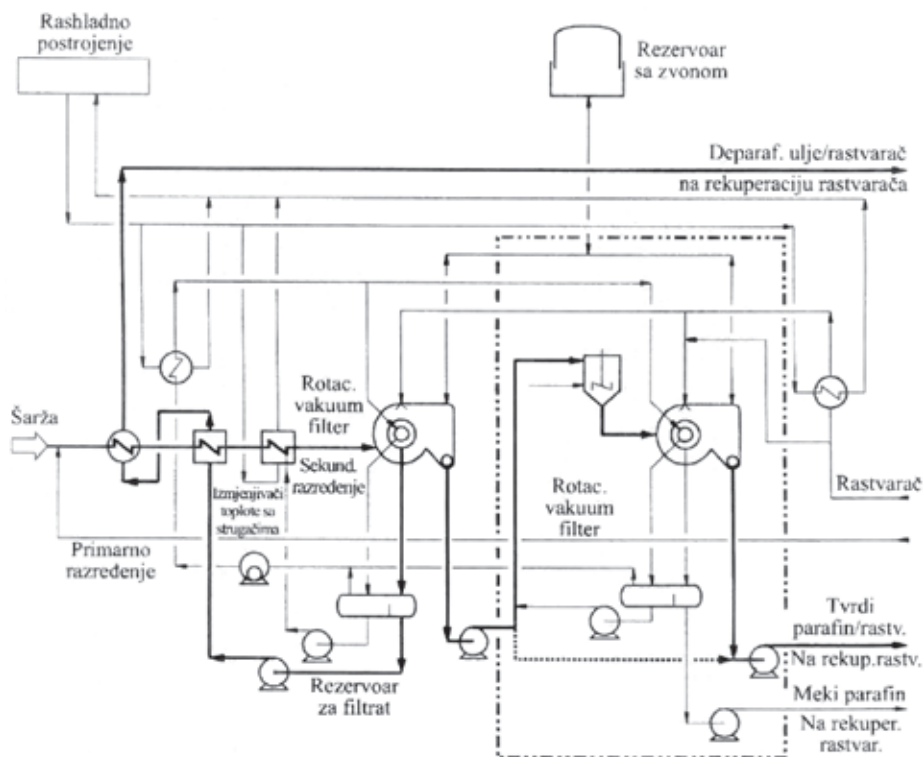
Parafinski destilati i rafinatti baznih ulja odlikuju se visokim sadržajem dugolančanih alkana koji kristališu na višim temperaturama i nepoželjni su u finalnim baznim uljima. Sadržaj parafinskog voska koji u toku hlađenja rafinata kristališe i izdvaja se iz rastvora, povećava se sa sniženjem temperature i u zavisnosti od zahtijevanih niskotemperaturnih osobina deparafinisanog baznog ulja, podešavanjem procesnih uslova izdvaja se odgovarajuća količina parafinskog voska. Molekulske strukture parafinskog voska zavise od područja ključanja rafinata. Linearni-ravnolančani alkani kristališu u obliku velikih kristala i pretežno su sadržani u lakšim destilatima. Izoalkani stvaraju manje kristale, a pretežno su zastupljeni u težim frakcijama. Pored toga, sa sniženjem temperature deparafinacije molekularni sastav izdvojenog parafinskog voska se mijenja, pošto komponente sa najvišim tačkama topljenja prve kristališu i izdvajaju se iz rastvora. Prvi tehnološki proces deparafinacije uključivao je operacije hlađenja parafinskog ulja i filtriranje u velikim ramskim presama. Za poboljšanje efikasnosti i selektivnosti, kao i stvaranje mogućnosti izdvajanja parafinskog voska iz težih frakcija, uljne frakcije se razređuju rastvaračima. Za izbor rastvarača za deparafinaciju moraju se uzeti u obzir sljedeći faktori: dobra rastvorljivost ulja u rastvaraču i niska rastvorljivost parafinskog voska u rastvaraču, minimalan od-



Slika 9.8.10.5. Tehnološka šema postrojenja za ekstrakciju furfuralom
Figure 9.8.10.5. Flowsheet of the plant for the furfural extraction

nos rastvarač/ulje, mala razlika između temperature deparafinacije i tačke tečenja deparafinisanog ulja, stvaranje velikih kristala parafinskog voska koji se lako filtriraju, niska tačka ključanja rastvarača, odnosno jednostavna rekupe-racija rastvarača, niska otrovnost, nekoroziivnost, te niska cijena.

Komercijalno korišćeni rastvarači su propan, metil-izo-butil keton, kao i dvo-komponentni rastvarači metil- etil- keton/toluen, metilen hlorid/dihlore-tan. Korišćenje parova rastvarača poboljšava kontrolu rastvorljivosti ulja, a osobi-ne kristalizacije parafinskog voska su bolje nego ako se koristi jednokompo-nentni rastvarač. Pojednostavljena tehnološka shema postrojenja solventne deparafinacije prikazana je na slici 9.8.10.6. Rastvarač i ulje se miješaju u odgo-varajućem odnosu, a zatim hlade u seriji izmjenjivača toplote rashladne sekcije do odgovarajuće temperature filtracije (ona je obično nekoliko °C niža od željene



Slika 9.8.10.6. Tehnološka postrojenja solventne deparafinacije
Figure 9.8.10.6. Flowsheet of solvent dewaxing plant

tačke tečenja). Brzina hlađenja utiče na veličinu i oblik kristala parafinskog voska, a kao posljedica toga i na brzinu filtracije. Hlađenje se izvodi u specijalnim izmjenjivačima toplote sa mehaničkim strugačima, koji sa unutrašnjih zidova cijevi skidaju nataložene kristale parafinskog voska koji smanjuje efikasnost razmjene toplote. Filtracija se izvodi u velikim rotacionim dobošastim filterima. Sa unutrašnje strane filtera se ostvaruje podpritisak kao pokretač filtracije, a bubanj lagano rotira sa donjim dijelom uronjenim u ohlađenu kašu. Kroz filtra-ciono platno na omotaču bubnja prolazi ulje a na platnu se formira kolač od parafinskog voska, koji se skida strugačem u obliku noža i/ili duvanjem inertnim gasom. Izlazna struja koja sadrži deparafinisano ulje i rastvarač odlazi na sekciju rekuperacije rastvarača, a sirovi parafinski vosak koji sadrži manju količinu rastvarača odlazi u drugu sekciju na rekuperaciju rastvarača.

Parafinski vosak sadrži znatnu količinu ulja jer je razlika pritisaka filtracije veoma mala i zato se u drugom stepenu filtracije vrši dodatno izdvajanje ulja, pri čemu se dobije parafinski vosak sa sadržajem ulja ispod 0,5%. I ovaj parafinski vosak sa drugog stepena filtracije sadrži izvjesnu količinu solventa i zato se

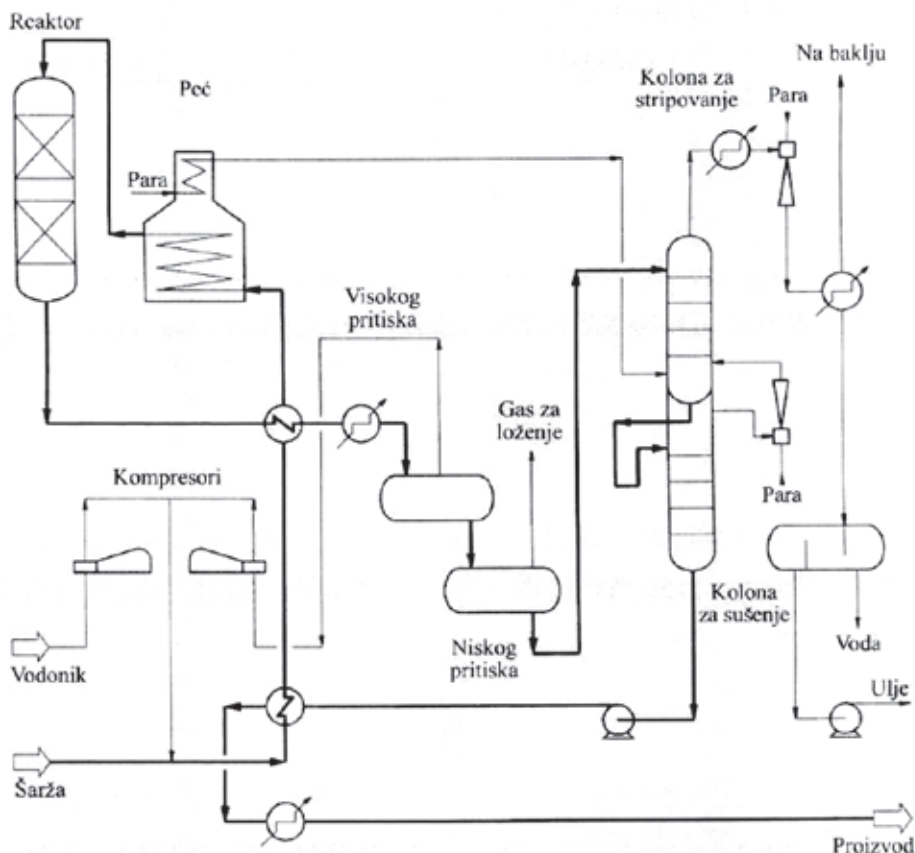
i on vodi na treću sekciju rekuperacije rastvarača. Ako se zahtijeva ulje sa veoma niskom tačkom tečenja (transformatorsko ulje), troškovi deparafinacije postaju veoma visoki (nizak kapacitet, veći odnos rastvarač/ulje, niže iskorišćenje, velika potrošnja energije u svim sekcijama). Umjesto solventne deparafinacije, urea deparafinacija je efikasnija za proizvodnju baznih ulja niske tačke tečenja iz uljnih frakcija nižeg područja destilacije, kao što su transformatorska ulja. Urea deparafinacija se zasniva na činjenici da urea, kada kristališe, formira kristale koji u unutrašnjosti sadrže kanale u koje ulaze linearni alkani. Nastali adukti urea-parafinski vosak se izdvajaju iz ulja filtracijom, a preostalo ulje ima veoma nisku tačku tečenja. Ali i ovaj proces koristi pomoć rastvarača, koji se kao i urea rekuperacijom vraća u proces [Meyers,1996, Mortier and Orszulik, 1997.].

Finalna obrada

Final treatment

I pored niza procesnih operacija kojima je podvrgnuto bazno ulje, još uvijek su prisutni tragovi onečišćenja i neophodan je završni procesni korak da popravi sljedeće osobine: boju, oksidacionu i termičku stabilnost, deemulzione i dielektrične karakteristike. Nepoželjna jedinjenja koja se moraju odstraniti sadrže N i O u molekulskim strukturama, a u manjem stepenu i sumpor. Adsorpcioni procesi koji koriste selektivne adsorbente kao što je boksit i prirodna ili kiselinom aktivirana alumosilikatna zemlja danas su skoro potpuno napušteni, jer daju zauljeni otpad koji zagađuje okolinu. Danas je proces blage obrade vodonikom (hidrofinishing) skoro potpuno zamijenio navedene klasične adsorpcione procese. Proces obrade vodonikom-hidrofinishing razlikuje se od svih do sada opisanih procesnih koraka zato što to nije proces fizičke separacije. Ovaj proces se zasniva na selektivnoj katalitičkoj hidrogenizaciji nečistoća i nastajanju manje štetnih jedinjenja katalitičkim reakcijama pod pritiskom vodonika. Iskorišćenje gotovog baznog ulja je visoko (preko 95%), a troškovi procesa veoma niski. Hidrofinishing treba da efikasno odstranjuje azot iz heterojedinjenja, zato što ova jedinjenja daju tamniju boju baznom ulju i smanjuju stabilnost na oksidaciju, a organska jedinjenja sumpora u malim količinama su poželjna jer doprinose poboljšanju oksidacione stabilnosti i mazivih osobina baznog ulja. U današnjim standardima koji propisuju kvalitet baznih ulja, kao i finalnih maziva, sadržaj ukupnog sumpora je ograničen i predstavlja dodatni problem proizvođačima baznih ulja i proizvođačima maziva.

Pojednostavljena tehnološka šema postrojenja hidrofinishing prikazana je na slici 9.8.10.7. Ulje i vodonik se miješaju na ulazu u proces i nakon zagrijavanja u peći uvode u gornji dio reaktora koji je napunjen katalizatorom. U reaktoru se odvijaju reakcije denitrogenizacije, deoksigenizacije, desulfurizacije i hidrogenizacije. Izlazno ulje se razdvaja od gasovite faze, a zatim stripuje u cilju izdvajanja tragova rastvorenih gasova i vode. Tipični procesni uslovi rada re-



Slika 9.8.10.7. Pojednostavljena šema procesa obrade vodonikom (hidrokrekanje, hidroobrada, hidrofiniširanje)

Figure 9.8.10.7. A simplified flowsheet of hydrogen processing (hydrocracking, hydrotreating, hydrofinishing)

aktora za hidrofinishing su sljedeći: *temperatura katalizatora 250-350°C, pritisak 2-6 MPa, tip katalizatora Ni/Mo na Al_2O_3 visoke aktivne površine* [Mortier and Orszulik, 1997.].

Savremeni tehnološki procesi za proizvodnju baznih ulja

Modern technological processes for base oil production

Klasične separacione procese zasnovane na upotrebi rastvarača postepeno zamjenjuju katalitički hidrogenizacioni procesi, koji umjesto odstranjivanja nepoželjnih jedinjenja iz uljnih frakcija nafte, vrše njihovu konverziju u poželjne komponente. Ovi procesi imaju niz prednosti: kvalitet dobijenih baznih ulja je bolji, prinos baznih ulja je viši, a pri tome se ne dobijaju sporedni proizvodi koji nemaju upotrebnu vrijednost. Takođe, sporedni proizvodi koji nastaju u

klasičnim fizičkim procesima separacije (rafinacija sumpornom kiselinom, de-asfaltizacija i ekstrakcija rastvaračima) su veliki zagađivači okoline, bez obzira na način njihovog zbrinjavanja. Ovi sporedni proizvodi su u ranim periodima razvoja procesa proizvodnje baznih ulja odlagani na deponije, korišteni za pripremu asfaltiranih mješavina, korišteni u formulaciji proizvoda od gume (automobilski pneumatici) ili jednostavno spaljivani u različitim industrijskim postrojenjima (termoelektrane, cementare) itd. Hidrogenizacioni procesi, pored ekonomskih i ekoloških prednosti nad solventnim procesima, daju proizvode tehnički superiornijih osobina i bitno drugačijeg hemijskog sastava u odnosu na konvencionalna bazna ulja.

U procesima katalitičke hidrogenizacije odvijaju se sljedeće hemijske reakcije:

- hidrogenizacija aromatskih i drugih nezasićenih molekula
- krekovanje do proizvoda niže molarne mase
- otvaranje prstena (deciklizacija), posebno višecikličnih molekula
- izomerizacija alkana
- desulfurizacija
- denitrogenizacija
- reorganizacija reaktivnih međuprodukata tj. stvaranje malih količina stabilnih policikličnih aromata

Stepen do koga će se svaka od navedenih reakcija odvijati određen je tipom korišćenog katalizatora, procesnim uslovima i sastavom sirovine.

Oštro hidrotretiranje. U odnosu blagi proces obrade vodonikom (hidrofinishing) ovaj proces se odvija pod oštrijim radnim uslovima, gdje se odvijaju reakcije hidrogenizacije aromata i otvaranje prstenova, a rezultat je znatno smanjenje sadržaja aromata u uljnom destilatu koji se obrađuje. Međutim, reakcije nisu ograničene na prethodno navedene, jer se odvijaju i reakcije kidanja lanaca odnosno reakcije hidrokrekovanja koje dovode do smanjenja molarne mase polaznih molekula. Ulazni uljni destilat se djelimično pretvara u proizvode sa nižim područjem ključanja (kerozin, gasno ulje), a dio proizvoda je u području ključanja baznih ulja. Bazna ulja dobijena ovim procesom imaju visok indeks viskoznosti (IV), nizak sadržaj aromata, nizak sadržaj heterojedinjenja. Oštro hidrotretiranje reakcijama hidrokrekovanja, hidrogenizacije, hidrodessulfurizacije, hidrodenitrogenizacije i dr. dovodi do značajnih promjena hemijskog sastava polaznog uljnog destilata. Na taj način bazna ulja dobijena iz različitih vrsta sirove nafte, odnosno različitog hemijskog sastava imaju ujednačen sastav i osobine, za razliku od baznih ulja dobijenih postupkom solventne ekstrakcije. S obzirom da se reakcijama hidroobrade stvaraju molekuli visokog IV, ovim procesom je moguće dobiti bazna ulja iz sirovih nafti koje imaju nizak sadržaj komponenata višeg IV i koje su nepogodne za konvencionalnu solventnu ekstrakciju.

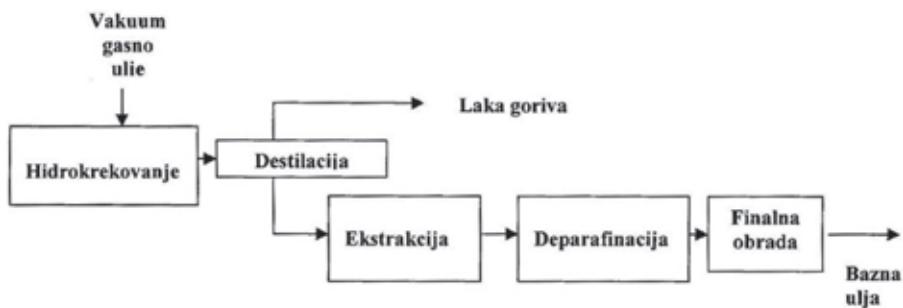
Katalizatori za ovaj proces su sulfidi metala VI i VIII grupe periodnog sistema (Mo, W, Ni, Co) na kiselom nosaču velike aktivne površine (Al_2O_3 ili $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$). Iako se alumosilikatni zeoliti često koriste kao nosači katalizatora hidrokrekovanja, oni su pogodniji za procese koji su namijenjeni za dobijanje većeg prinosa goriva goriva.

Tehnološki proces oštre hidroobrade ima sličnu šemu tokova kao postrojenje za hidrofiniširanje prikazano na slici 9.8.10.7. Hidrokrekovanje je jako egzotermna reakcija i zato se hladni vodonik ubrizgava na nekoliko mjesta po visini reaktora u sloj katalizatora radi održavanja temperaturnog profila u reaktoru. Radni uslovi su sljedeći: *pritisak 10-18 MPa, temperatura 350 – 420 °C*. S obzirom da proces hidrokrekovanja izaziva promjene u području ključanja ulja, sirovina ne mora imati usko područje destilacije kao kod procesa solventne ekstrakcije. Međutim, mora sadržavati dovoljan dio komponenata visoke tačke ključanja, jer u protivnom, dobiće se veoma malo iskorišćenje proizvoda u oblasti ključanja baznih ulja [Meyers,1996, Mortier and Orszulik, 1997.].

Bazna ulja dobijena hidrokrekovanjem. Prethodno opisani proces hidroobrade je alternativni put za proizvodnju baznih ulja visokog IV u odnosu na konvencionalnu tehnologiju ekstrakcije rastvaračima. Ako je hidroobrada još oštija tada preovladavaju reakcije hidrokrekovanja, a iskorišćenje proizvoda u oblasti ključanja baznih ulja pada sa 40 -70 % (kod oštre hidroobrade) na 5 – 20 % kod hidrokrekovanja. Pod ovim uslovima, razgradnja aromata je skoro potpuna, a bazni uljni proizvod je visoko parafinski. Ova bazna ulja imaju prednosti u odnosu na bazna ulja dobijena normalnom oštrom hidroobradom: indeks viskoznosti je viši, sadržaj heterojedinjenja je veoma nizak, sklonost ka koksovanju je niža, isparljivost je niža itd. Ovo su važne prednosti za formulisanje motornih ulja. Iako je oksidaciona stabilnost ovih baznih ulja niska, ona imaju bolji odziv na inhibitore oksidacije i u formulacijama gotovih maziva daju superiornije performanse. Po mnogim osobinama ova bazna ulja se približavaju sintetičkim polialfaolefinima (oligomerima alkena), ali su znatno jeftinija.

Alternativni izvor hidrokrekovanih baznih ulja su procesne jedinice za hidrokrekovanje namijenjene proizvodnji goriva. Ova postrojenja za hidrokrekovanje su važne rafinerijske jedinice za konverziju gasnog ulja u niz proizvoda iz područja goriva, a ostatak (područje destilacije 380 -560°C) predstavlja uljne frakcije koje se podvrgavaju daljim procesima prema blok dijagramu na slici 9.8.10.8. Meyers, 1996, Mortier and Orszulik, 1997.].

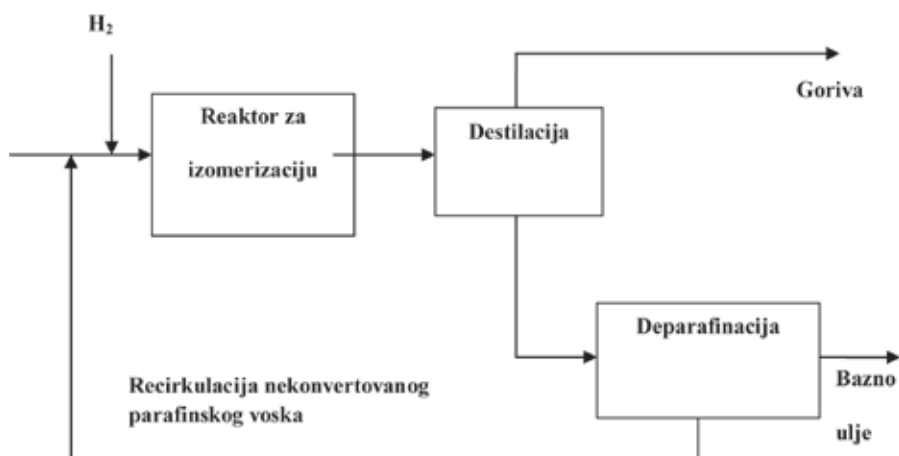
Bazna ulja dobijena hidroizomerizacijom alkana. Sljedeća varijanta procesa oštre hidroobrade za proizvodnju baznih ulja je proces hidroizomerizacije, a polaznasirovina je parafinski vosak dobijen na konvencionalnoj jedinici za solventnu deparafinaciju, koji sadrži skoro čiste linearne alkane. Pod odgovarajućim procesnim uslovima gdje preovladavaju reakcije izomerizacije u odnosu na reakcije krekovanja, nastaju izoalkani. Nakon ostranjivanja nekonvertovanih ravnolančanih alkana procesom konvencionalne deparafinacije dobije se bazno



Slika 9.8.10.8. Blok dijagram procesa proizvodnje hidrokreiranih baznih ulja
Figure 9.8.10.8. Block diagram of hydrocracked base oils production process

ulje veoma slično sintetičkim polialfaolefinima (mnogo sličnije nego hidrokreirana bazna ulja opisana u prethodnom poglavlju). Sintetički polialfaolefini (PAO) sastoje se od vrlo ograničenog broja izomera alkana, koji imaju istu molarnu masu i ne sadrže n-alkane. Proizvod dobijen izomerizacijom parafinskog voska sadrži širok raspon izomera, odnosno širok raspon molekulskih masa, kao i određenu količinu parafinskog voska i zato nema dobre niskotemperaturne osobine kao PAO. Procesna blok šema linije za proizvodnju izomerizovanih baznih ulja prikazana je na slici 9.8.10.9.

Ulazna sirovina, parafinski vosak, reaguje na katalizatoru pod pritiskom vodonika, ali pored kontrole procesnih uslova koji usmjeravaju reakcije izomerizacije, značajan dio sirovine se neizbježno krekuje do lakih proizvoda iz područja destilacije goriva. Proizvodi se razdvajaju destilacijom, a teži dio koji ključa u području baznih ulja vodi se na konvencionalnu solventnu deparafinaciju.



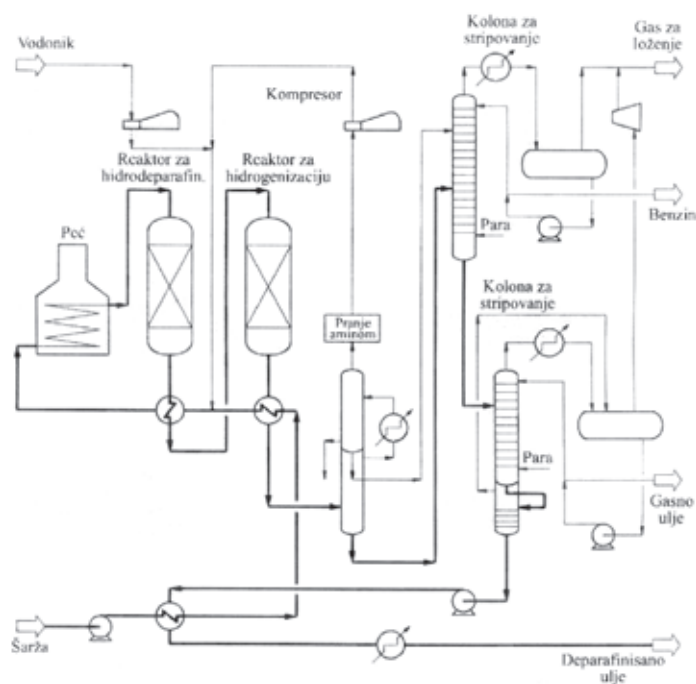
Slika 9.8.10.9. Blok šema procesa za proizvodnju izomerizovanih baznih ulja
Figure 9.8.10.9. Block diagram of isomerised base oils production process

Katalitička deparafinacija. Katalitička deparafinacija pomoću posebnog tipa selektivnog katalizatora selektivno hidrokrekuje samo ravnolančane alkane do sporednih proizvoda niskog vrelišta. Pošto linearni alkani predstavljaju veliki dio voskastih komponenata u području ključanja baznih ulja, na taj način izlazni proizvod je efikasn – deparafinisan. Postoje određene razlike u sastavu i osobinama baznih ulja deparafiniranih katalitičkom i selektivnom deparafinacijom zbog različite selektivnosti.

Katalizatori za katalitičku deparafinaciju su na bazi molekulskih sita (zeoliti, silikati i dr.), koji imaju visokoporoznu strukturu zasnovanu na pravilno uređenim kanalima. Otvori kanala imaju prečnik 0,5 – 0,7 nm koji omogućuju pristup samo linearnim ili veoma blago razgranatim alkanima. Razgranati alkani i ciklične strukture ne mogu ući u strukturu pora i naravno neće biti konvertovani, iako dugolančani bočni alkil lanci na aromatskom ili cikloalkanskom prstenu mogu biti otrgnuti. Odstranjivanje bočnog lanca može dovesti do gubitka nekih poželjnih i korisnih molekulskih struktura koje imaju dobre mazive osobine. Međutim, solventna deparafinacija odvaja samo one molekule koji kristališu pod uslovima deparafinacije. S obzirom da uvijek određena količina poželjnih molekula ostaje zarobljena u filterskom kolaču parafinskog voska u procesu solventne deparafinacije, međutim ovi molekuli nisu isti kao oni izgubljeni u procesu katalitičke deparafinacije. Krekovanje alkana u početku daje nezasićene, niskomolekularne sporedne proizvode koji mogu polimerizovati i kroz stvaranje koksa izazvati brzi gubitak aktivnosti katalizatora. Problem stvaranja koksa može se smanjiti pravilnim izborom zeolita (ZSM-5) ili pojačavanjem funkcije hidrogenizacije (Pt,Pd) katalizatora za deparafinaciju. Ako se u ovom procesu koristi katalizator koji ima i funkciju hidrogenizacije, tada se istovremeno uz deparafinaciju vrši i hidrofiniširanje baznih ulja. Ako to nije slučaj, tada se hidrofiniširanje vrši u posebnoj reaktorskoj jedinici uz odgovarajući katalizatorski sistem. Katalitička deparafinacija je visokoselektivan proces za linearne alkane, a pošto ovi molekuli imaju najviše vrijednosti IV, jasno je da katalitički deparafinisana bazna ulja imaju niže vrijednosti IV nego solventnodeparafinisana bazna ulja iste tačke tečenja. Međutim, viskoznost na niskim temperaturama (CCS, Brookfield) baznih ulja dobijenih katalitičkom deparafinacijom je znatno niža nego klasično deparafiniranih baznih ulja iste viskoznosti na visokim temperaturama. Razlog za ovo je ujednačenost hemijskog sastava baznog ulja dobijenog procesom katalitičke hidrodeparafinacije, odnosno odsustvo molekula viših tački topljenja koje formiraju strukturu gela. Ovaj proces je posebno efikasan za proizvodnju ulja veoma niske tačke tečenja iz parafinske sirovine, koja mogu zamijeniti bazna ulja naftenske osnove. Procesna šema katalitičke deparafinacije slična je procesnim šemama ostalih postrojenja za katalitičku hidroobradu baznih ulja [Mortier and Orszulik, 1997.].

Izo-deparafinacija. Ovo je najnoviji proces u tehnologiji proizvodnje baznih ulja, koji je uveden prije 10-tak godina, a predstavlja sintezu prethodno opisana

dva procesa, tj. izomerizaciju parafinskog voska i deparafinaciju. Ovaj proces je komercijalizovala kompanija Chevron [www.chvron.com]. Za razliku od katalitičke deparafinacije koja selektivno hidrokrekuje parafinski vosak do niskomolekularnih sporednih proizvoda, proces izo-deparafinacije molekule parafinskog voska izomerizuje i iste ostaju unutar područja ključanja baznog ulja. Rezultat je poboljšanje indeksa viskoznosti i povećanje iskorišćenja deparafinisanog ulja uz zadržavanje molekula izoalkana sa veoma visokim IV. Pažljivim izborom sirovina i procesnih uslova, ovaj proces daje bazna ulja vrlo visokog IV (kao procesi hidrokrekovanja i izomerizacije). Na slici 9.8.10.10. data je shema procesa katalitičke deparafinacije.



Slika 9.8.10.10. Tehnološka šema procesa katalitičke deparafinacije

Figure 9.8.10.10. Flowsheet of catalytic dewaxing process

Literatura

- Robert A. Meyers, Handbook of Petroleum Refining Processes- Second Edition, McGraw-Hill, Boston, 1996.
- R.M. Mortier and S.T. Orszulik, Chemistry and Technology of Lubricants, Second Edition, Blackie Academic & Professional, London, 1997.
- Pero Dugić, Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet Banja Luka, 2005.
- E.Cerić, Nafta, procesi i proizvodi, INA, Zagreb, 2006.
- www.chvron.com