

Održive tehnologije u obradi otpadnih voda tekstilne industrije

Wolff, Karmela

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Textile Technology / Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:201:077773>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-28**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Textile Technology University of Zagreb - Digital Repository](#)





SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

TEKSTILNO – TEHNOLOŠKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

Održive tehnologije u obradi otpadnih voda tekstilne industrije

Karmela Wolff

Zagreb, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO – TEHNOLOŠKI FAKULTET
Zavod za primjenjenu kemiju

ZAVRŠNI RAD

Održive tehnologije u obradi otpadnih voda tekstilne industrije

Mentor:

Studentica:

prof.dr.sc. Branka Vojnović

Karmela Wolff

Zagreb, rujan2020.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Institucija u kojoj je izrađen završni rad: Sveučilište u Zagrebu

Tekstilno–tehnološki fakultet

Zavod za primijenjenu kemiju

Jezik teksta: hrvatski

Broj stranica: 71

Broj slika: 28

Broj tablica: 12

Broj matematičkih formula: -

Broj kemijskih formula: 16

Broj literaturnih izvora: 50

Voditelj završnog rada: prof. dr. sc. Branka Vojnović

Članovi povjerenstva: Izv.prof.dr.sc. Ana Sutlović, predsjednica

Izv.prof.dr.sc. Sanja Ercegović-Ražić, članica

Prof.dr.sc Branka Vojnović, članica

Prof.dr.sc Mario Cetina, zamjenik članice

Datum predaje:

Datum obrane rada:

Ovaj završni rad sam izradila samostalno služeći se stečenim znanjem i pomoću navedene literature.

Zahvala:

Zahvaljujem se svojoj mentorici prof.dr.sc. Branki Vojnović na pomoći i strpljenju, te na znanstvenim i stručnim savjetima pri izradi ovoga završnog rada. Želim se zahvaliti svim djelatnicima Tekstilno tehnološkog fakulteta u Zagrebu jer su pomogli u stjecaju moga znanja o tekstilnoj industriji, te radu u struci. Htjela bi se zahvaliti svojim prijateljima na pruženoj podršci tokom godina studiranja. I na kraju posebno bi se htjela zahvaliti svojoj obitelji koja je uvijek bila uz mene i u lakim i u teškim trenucima tijekom čitavog mog studiranja.

SAŽETAK

Tekstilna industrija je jedan od većih onečišćivača okoliša, ponajprije zbog vrsta i količine otpadnih voda. Procjenjuje se da je 20% onečišćenja vode u svijetu uzrokovano preradom tekstila što znači da se ovim procesima proizvode ogromne količine otpadnih voda. Općenito, sadrže visoke količine suspendiranih krutih tvari, bojila, soli, pesticida, ne-biorazgradive organske tvari i teške metale. Smanjenje kvalitete vode ali i sve snažniji zakonski propisi po pitanju zaštite okoliša, doveli su do toga da se tekstilna industrija mora okrenuti održivim metodama pročišćavanja otpadnih voda koje pomažu da se smanji globalni otisak vode. U ovome radu će se dati pregled održivih metoda pročišćavanja otpadnih voda tekstilne industrije kao što su granulirani aktivni ugljen-GAC, elektrokoagulacija-EC, ultrazvučna obrada, napredni oksidacijski procesi-AOP, ozoniranje, membranski bio reaktor-MBR, sekvencijski šaržni reaktor-SBR.

Ključne riječi: tekstilna industrija, otpadne vode, održivi razvoj, održive tehnologije

ABSTRACT

The textile industry is one of the major polluters of the environment, primarily due to the type and amount of wastewaters. It is estimated that 20% of the world's water pollution is caused by textile processing, which means that these processes produce huge amounts of wastewater. In general, they contain high amounts of suspended solids, dyes, salts, pesticides, non-biodegradable organic substances and heavy metals. Declining water quality, but also increasingly strong environmental legislation, has led the textile industry to turn to sustainable wastewater treatment methods that help reduce the global water footprint. This paper will provide an overview of sustainable wastewater treatment methods in the textile industry such as granular activated carbon - GAC, electrocoagulation - EC, ultrasonic treatment, advanced oxidation processes-AOPs, ozonation, membrane bioreactor – MBR and sequential batch reactor-SBR.

Keywords: textile industry, wastewater, sustainable development, sustainable technologies

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEKSTILNA INDUSTRIJA I ODRŽIVI RAZVOJ	3
2.1. Čistija proizvodnja.....	6
3. GLAVNI CILJEVI ODRŽIVOG RAZVOJA	7
3.1. Indikatori održivog razvoja.....	9
4. SUSTAV UPRAVLJANJA OKOLIŠEM.....	12
5. ENERGETSKI RAZVOJ.....	12
5.1. Energetska učinkovitost.....	13
6. KRUŽNO GOSPODARSTVO.....	13
6.1. Zelena javna nabava.....	15
6.2. Eko-označavanje	15
6.3. Procjena životnog ciklusa proizvoda- <i>Life Cycle Assessment (LCA)</i>	17
6.4. Gospodarenje otpadom	18
7. UPORABA VODE	20
7.1. VODA ZA LJUDSKU POTROŠNJU I OTPADNE VODE	21
7.1.1. Otpadne vode	22
7.1.2. Otpadne vode tekstilne industrije.....	23
8. KARAKTERIZACIJA OTPADNIH VODATEKSTILNE INDUSTRIJE	28
8.1. pH vrijednost.....	28
8.2. Sadržaj čvrste/krute tvari	29
8.3. Boja.....	30
8.4. Kisik u vodi - Kemijska potrošnja kisika i biokemijska potrošnja kisika – KPK i BPK	30
8.5. Ugljik – Ukupan ugljik – TC	32
8.6. Adsorbilni organsko vezani halogeni (<i>Adsorbable Organic Halogen</i>) - AOX	32

8.7. Tenzidi- površinski aktivne tvari	33
8.8. Metali	34
8.9. Kloridi	34
8.10. Fosfor	35
8.11. Sumporni spojevi	35
8.12. Dušik	35
8.13. Elektrovodljivost.....	36
8.14. Ulja i masti.....	36
8.15. Tvrdća	36
8.16. Alkalitet.....	37
8.17. Mutnoća	37
9. ODRŽIVE TEHNOLOGIJE ZAPROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA I PREGLED METODA UKLANJANJA BOJILA	42
9.1. PROCESI OBRADNE VODA	43
9.1.1. Primarni stupanj obrade otpadne vode.....	45
9.1.2. Sekundarni stupanj obrade otpadne vode	46
9.1.3. Tercijarni stupanj obrade otpadne vode	46
9.1.3.1. Membranska tehnologija u obradi voda.....	47
9.1.3.2. Obrada aktivnim ugljenom	51
9.1.3.2.1. Proizvodnja aktivnog ugljena	52
9.1.3.2.2. Svojstva granuliranog aktivnog ugljena.....	52
9.1.3.2.3. Procesna oprema	52
9.1.3.3. Isparavanje	54
9.1.3.4. Elektrokoagulacija	55
9.1.3.5. Napredni oksidacijski postupci	57
9.1.3.5.1. Ozoniranje.....	59

9.1.3.6. Sekvencijalni šaržni reaktor - SBR.....	61
9.1.3.7. Membranski bioreaktor- MBR.....	63
9.1.3.8. Obrada ultrazvukom.....	64
9.1.3.9. Fotokataliza.....	65
10. ZAKLJUČAK.....	67
11. LITERATURA.....	69

1. UVOD

Zemlja je jedinstvena planeta Sunčevog sustava. Ona ima sve uvjete za održavanje života različitih organizama, a takvo okruženje svih živih bića koje obuhvaća atomsferu (zrak), litosferu (zemlja) i hidrosferu (voda) naziva se biosfera. 70% Zemljine površine prekriva voda, a od sveukupne vode na Zemlji 97% je u oceanima, 2% je zaleđeno u polarnim kapama, a samo 1% je dostupno u slatkim vodama i podzemnim vodama za ljudsku potrošnju. Odnosno samo 0,3% od toga je pitka voda.

Neodgovornim ljudskim ponašanjem, povećanjem populacije i povećanom industrijskom proizvodnjom vrlo brzo ćemo doći do nestašice pitke vode na Zemlji. Povećanjem populacije raste i potreba za resursima poput vode, hrane, fosilnih goriva i dr. Dolazi do potrebe sve većih količina voda, te do sve veće potrošnje energije. Masovna urbanizacija nameće sve veću potrebu za gradnjom zgrada i cesta čime dolazi do krčenja šuma i zelenila što na kraju dovodi do erozije tla i gubitka biljaka, a krčenje šuma dovodi do izumiranja ugroženih vrsta životinja. Daljnja urbanizacija dovodi do velikih nejednolikosti između siromašnih i bogatih zemalja. Sve veća potreba za energijom dovodi do izgaranja fosilnih goriva koja ispuštaju stakleničke plinove poput ugljikova monoksida, ugljičnog dioksida, sumpora i čestica ugljika. Glavni rezultati ispuštanja industrijskih emisija su kisele kiše, globalno zagrijavanje, te klimatske promjene.

Industrijska revolucija dovodi do razvitka raznih industrija, pa tako i do tekstilne industrije koja se smatra jednom od najvećih zagađivača okoliša. Vode iz industrijskih pogona nisu pogodne za konzumaciju jer su bogate organskim tvarima koje troše otopljeni kisik u vodi a mogu sadržavati štetne i opasne tvari. Tekstilna industrija proizvodi velike količine otpadne vode primjenom mokrih procesa obrade, ali i količina otpadnog tekstila postaje sve veći problem. Također, jeftina proizvodnja u nerazvijenim dijelovima svijeta, te niska cijena nabave ni malo ne pomažu u očuvanju okoliša. Stoga se sa ciljem postizanja globalnog boljitka dolazi do novog održivog modela koji će primijeniti okolišne, društvene i gospodarske održivosti. Nadalje sa ciljem smanjenja negativnog učinka tekstilne industrije na okoliš primjenjuju se razne metode obrade otpadne vode koje omogućuju ponovo korištenje vode u industrijske svrhe.

U ovom radu navest će se i ukratko objasniti konvencionalne metode pročišćavanja otpadnih voda tekstilne industrije, te navesti nedostatke uspoređujući ih sa održivim metodama pročišćavanja otpadnih voda. Konvencionalne metode povećavaju broj nepravilnih odlagališta otpada, dok održive metode pravilno raspolažu sa otpadom, imaju povećanu učinkovitost uklanjanja onečišćenih tvari, također znatno smanjuju količinu nastalog mulja i otpadne vode, te potrošnju energije. Održive metode pročišćavanja otpadnih voda tekstilne industrije su aktivni ugljen, elektrokoagulacija, ozoniranje,

napredni postupak oksidacije, membranski bioreaktor MBR, sekvencijalnom šaržnom bioreктору SBR.

2. TEKSTILNA INDUSTRIJA I ODRŽIVI RAZVOJ

Odnos čovjeka i okoliša drastično se mijenja kroz povijest. Povećanje broja stanovništva, te tehnološki razvoj uvelike utječe na okoliš sa sve ozbiljnijim negativnim utjecajima na vodu, tlo i zrak. Nagli rast stanovništva osim što uvelike oštećuje okoliš, on povećava potrebu za resursima. Dolazi do jačanja gospodarskih aktivnosti pri čemu se dovodi u pitanje napredak daljnje civilizacije. Na taj način suvremeno čovječanstvo navodi na pronalazak novog održivog modela koji će na jedan način povezati prirodne zakonitosti sa dugoročnim razvojem društva [1]. U suvremenom svijetu sve je popularniji model održivog razvoja. Pojam održivi razvoj je sve više dio naših života, a razlog tome je nagli razvoj u svijetu pri čemu se nije vodilo računa o samoj zaštiti okoliša, niti o prirodnim resursima [2].

Postoje različite definicije održivog razvoja. Jedna od najznačajnijih definicija je objavljena u izvješću "Naša zajednička budućnost" iz 1987. godine, a dala ju je Svjetska komisija za okoliš i razvoj. Ideja održivog razvoja je da istodobno osigurava razvoj koji zadovoljava potrebe sadašnjih generacija, ali pri tome ne ugrožava potrebe budućih generacija. Odnosno, aktivnost današnjih generacija na okoliš smanjuje se na minimum kako bi okoliš sačuvali za buduće generacije [1, 2].

Održivi razvoj sastoji se od tri načela. Načela okolišne, socijalne i gospodarske održivosti, a osnovna pretpostavka održivog razvoja je povezanost i istodobno postojanje tri načela [1].

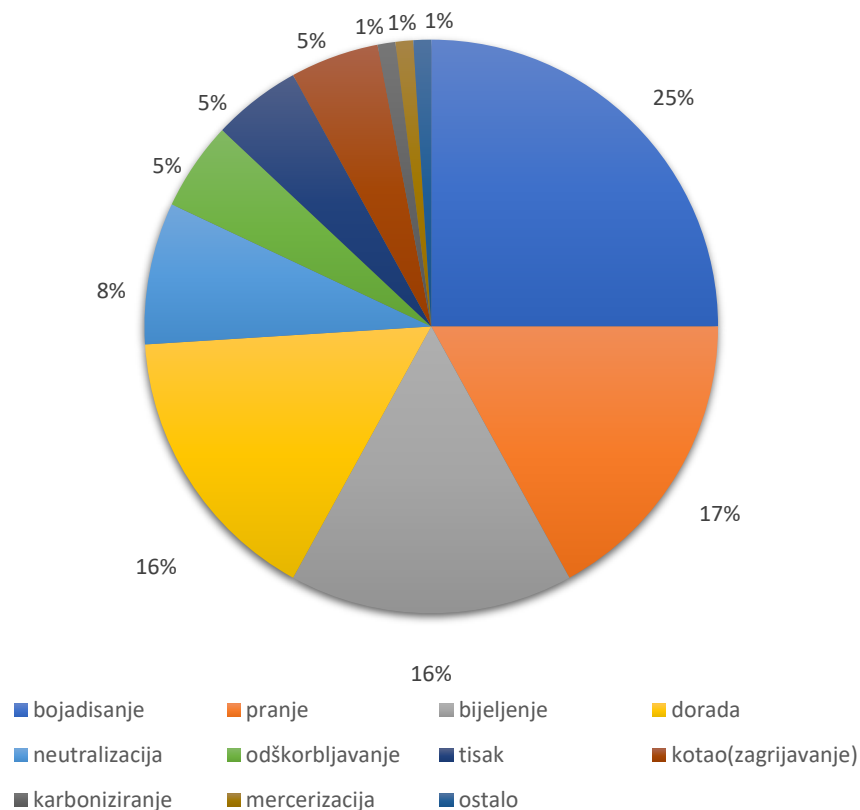


Slika 1. Prikaz 3 načela: Okolišna, gospodarska i društvena održivost [3]

Položaj tekstilne industrije u svijetu u odnosu na koncept održivog razvoja nije povoljan. Globalno se tekstilna industrija i dalje smatra jednom od najvećih zagađivača okoliša, dok otpadni tekstil postaje sve veći ekološki problem. Najveći problem predstavlja donedavni razvoj tekstilne industrije, pri čemu se ulagalo isključivo u razvoj tehnologije sa ciljem stvaranja proizvoda niže završne cijene a da se pritom nije vodilo dovoljno pažnje o prirodnim resursima i zaštiti okoliša [2].

Tekstilna industrija koristi raznolike sirovine prirodnog i umjetnog porijekla, odnosno prirodna i umjetna vlakna, te njihove mješavine. Koristi pojedine tipove procesa, te proizvodne procese pri kojima se proizvode gotovi proizvodi koji imaju različiti utjecaj na okoliš. Proizvodni procesi su predobrada, bojadisanje, tisak i oplemenjivanje. Otpadne vode tekstilne industrije predstavljaju jedan od najvećih problema za okoliš. Tijekom proizvodnih procesa koriste se velike količine vode koje sadrže različite upotrijebljene a neiskorištene organske i anorganske kemikalije, uključujući i veće količine bojila. Ukoliko se otpadne vode pravilno ne obrade prije ispuštanja u vodotokove, dolazi do onečišćenja okoliša s mogućim nepovratnim učinkom na složene eko-sustave. Na slici 2. prikazan je postotni udio potrošnje vode pri obradi pamučnog materijala [4].

Najveći udio vode se koristi u procesima poput pranja, bijeljenja, mercerizacije, bojadisanja, te dorade odnosno oplemenjivanja tekstila, dok ostali procesi poput škrobljenja, odškrobljavanja ili tisak koriste vodu ali ne u tako velikim količinama [2].



Slika 2. Postotni udio potrošnje vode pri obradi pamučnoga materijala

Osim otpadnih voda, kao sporedni proizvod (nusproizvod) javlja se i čvrsti otpad koji se odlaže na tlo ili se ispušta u vodotokove. Nadalje, procesi tekstilne industrije su energetski zahtjevni, a uzrokuju i emisije u atmosferu. Uz zagađivanje vode, tla i zraka sve veći problem predstavlja velika količina otpadnog tekstila. Takav tekstil je nastao kao posljedica prevelike proizvodnje, uporabe i sve češće

zamjene nedovoljno iskorištenih odjevnih predmeta uzrokovano velikim razvitkom modne industrije [2, 4].

Promatrajući tekstilnu industriju u okvirima održivog razvoja nikako se ne smije zaboraviti i na vrlo česte loše uvjete rada, kršenje ljudskih prava, duže radno vrijeme od dozvoljenoga, te zapošljavanje djece u tekstilnoj industriji [2, 4].

Svi navedeni negativni utjecaji tekstilne industrije, ali i svih drugih industrijskih grana potrebno je usmjeriti prema čistijoj proizvodnji.

2.1. Čistija proizvodnja

Glavne značajke svakog procesa su nusproizvodi koji nastaju nakon svakog proizvodnog procesa. Nusproizvodi se mogu iskoristiti kao sirovine u nekoj drugoj proizvodnji, a ukoliko njihovo iskorištenje nije opravdano, proizvodi se otpad koji onečišćuje okoliš. Temeljne sastavnice čistije proizvodnje imaju kao cilj izbjeći stvaranje onečišćenja, a obuhvaća bolju proizvodnu praksu, dobro gospodarenje, zamjenu proizvodnje opasnog otpada manje opasnim otpadom, promjenu sustava proizvodnje te ponovo korištenje odnosno recikliranje [1].

Čistija proizvodnja uključuje optimalno korištenje energije i vode, proizvodnju manje količine otpada na kraju procesa, te smanjena količina drugih sirovina sa ciljem što manjeg opterećenja okoliša [2]. Čistija proizvodnja može smanjiti troškove poslovanja, poboljšati profitabilnost tvrtke i sigurnost radnika i smanjiti utjecaj poslovanja na okoliš. Tvrtke su često iznenađene smanjenjem troškova koje je moguće postići primjenom čistijih tehnika proizvodnje. Često su potrebni minimalni (ili čak nikakvi) kapitalni izdaci nebi li se postigla dobit i to uz brza razdoblja otplate. Iz toga slijedi da su čistije proizvodne tehnike vrlo korisne za industriju jer će smanjiti troškove odvoza otpada, smanjiti troškove nabave sirovina, smanjiti troškove zdravstvene zaštite radnika nastalih uslijed neodgovarajućih uvjeta rada, poboljšati odnose s javnošću/imidž tvrtke, poboljšati poslovanje poduzeća, poboljšati konkurentnost na lokalnom i međunarodnom tržištu i pomoći u usklađivanju sa zakonskim propisima o zaštiti okoliša.

U širem smislu, čistija proizvodnja može pomoći ublažavanju ozbiljnih i rastućih problema onečišćenja/zagađenja zraka i vode, oporavku ozonskog omotača, ublažavanju globalnog zagrijavanja, degradaciji krajolika, smanjenju količine čvrstog i tekućeg otpada, iscrpljivanju resursa, zakiseljavanju prirodnog i izgrađenog okoliša, vizualnog zagađenja i smanjenju biološke raznolikosti [5].

Ovaj koncept dvostruke koristi/dobiti naziva se *win-win* strategija. *Win-win* strategija štiti zdravlje i sigurnost potrošača, te štiti okoliš i istodobno povećava učinkovitost i konkurentnost tvrtke [1].

3. GLAVNI CILJEVI ODRŽIVOG RAZVOJA

Koncept održivog razvoja je razvijen osamdesetih godina 20.tog stoljeća kao rezultat sve češćih sukoba vezanih uz razvoj gospodarstva, proizvodnje i stvaranje profita sa jedne strane, te ograničenosti resursa sa druge strane. Prilikom povećanja potreba za resursima, nastaje novo globalno tržište gdje je sve podređeno maksimalizaciji profita. Globalizacija donosi nove rizike poput povećanja nejednolikosti između siromašnih i bogatih.

Od 1970. godine populacija se udvostručila, a potrebne količine prirodnih resursa su bile veće sa ciljem povećanja dobrobiti ljudi diljem svijeta. Naime ova povećanja i dobiti dovode do velikog troška na prirodno okruženje, što je dovelo do nejednakosti unutar i između zemalja.

Globalni rast dogodit će se kod zemalja u razvoju, dok siromašne zemlje nemaju mogućnost migracije u razvijenije zemlje. Stoga je cilj od 1985. do 2025. godine smanjiti stope rasta stanovništva posebno u regijama poput Afrike, gdje se stope konstantno povećavaju.

Održivi razvoj je koncept koji označava tendenciju čovjeka da promjeni dosadašnji način života, sustava vrijednosti, navika i djelovanja na svim razinama društva, te nastaje kao odgovor i moguće rješenje za globalne probleme uzrokovane neoliberalizmom.

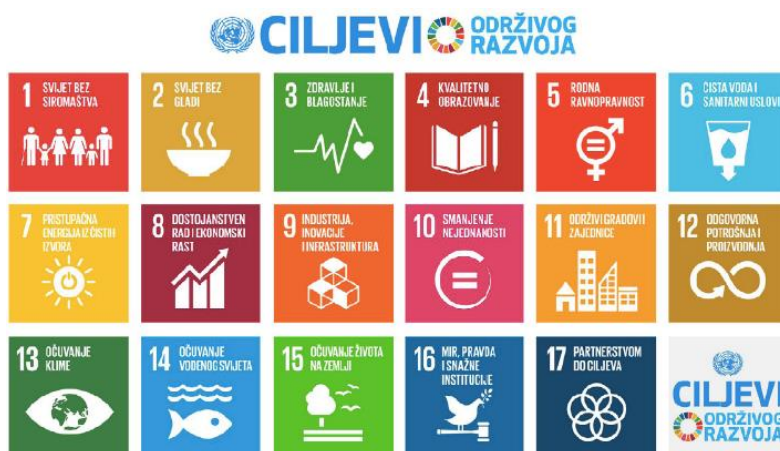
U Stockholmu 1972. godine održana je prva konferencija UN-a na kojoj je nastala ideja o razvoju društva koje uzima u obzir i utjecaje ljudskih djelatnosti po okoliš. 1983. godine Ujedinjeni narodi osnovali su Svjetsku komisiju za okoliš i razvoj, te nedjeljivost razvoja i zaštite okoliša sadržana u sintagmi održivi razvoj dobiva puno značenje. Nadalje 1987. godine u izvješću zvanom Naša zajednička budućnost ističe se održivi razvoj kao oblik gospodarskog rasta koji zadovoljava potrebe društva, a istodobno osigurava održivost okoliša (zadovoljava potrebe sadašnje generacije, a pritom ne ugrožava potrebe budućeg razvoja). Ovo izvješće dovodi do druge konferencije UN-a (UNCED) koja se održala 1992. godine u Rio de Janeiru gdje je donesen Akcijski plan za 21.stoljeće sa određenim smjernicama koje će razvoj učiniti gospodarski, društveno i okolišno održivim. Također zaključeno je kako istodobno riješiti siromaštvo, nezaposlenost, socijalne tenzije, te dugove najsiromašnijih država. Iako je UNCED postigao značajni napredak u zaštiti okoliša i dalje je postoji veliki jaz između siromašnih i bogatih [1, 6, 7, 8].

2000.-ta godina se smatra prekretnicom donošenja odluka o održivom razvoju. Te godine Ujedinjeni narodi su usvojili takozvanu Milenijsku deklaraciju. Donošenjem te deklaracije države članice su donesle odluku kako će učiniti sve da ispune 8 ključnih ciljeva ili da se barem nastoje približiti njihovom postizanju.

Milenijski ciljevi razvoja tada su bili:

1. Iskorijeniti ekstremno stanovištvo i glad
2. Osigurati univerzalno osnovno obrazovanje
3. Promovirati ravnopravnost spolova i osnažiti žene
4. Smanjiti stopu smrtnosti djece
5. Poboljšati zdravlje majki
6. Boriti se protiv HIV-a/AIDS-a, malarije i drugih bolesti
7. Osigurati održivost okoliša
8. Razviti globalno partnerstvo za razvoj

Ovim Milenijskim ciljevima je ostvaren globalni napredak iako neki od navedenih ciljevi nisu ostvareni. Globalna emisija ugljikova dioksida narasla je za više od 50% od 1990. Godina nestašica vode pogađa čak 40% ljudske populacije. Sve veću zabrinutost stvara predviđanje da će ovaj trend i dalje rasti. Kao pozitivniju stranu Milenijskih ciljeva može se izdvojiti da se broj ljudi koji žive u ekstremnom siromaštvu smanjio sa 1,9 milijardi na 836 milijuna u razdoblju od 1990. godine do 2015. godine. Ove brojke i dalje nisu zadovoljavajuće stoga se još stroži ciljevi uvode Programom 2030 koji sadržava čak 17 ciljeva održivog razvoja. Program 2030 sa 17 ciljeva, tzv. Globalni ciljevi (Slika 3.), definiran je za razdoblje od 2015. do 2030. godine [1].



Slika 3. 17 globalnih ciljeva održivog razvoja prema Programu 2030 [9]

Sjedinjenjem ovih 17 ciljeva nastoji se uravnotežiti dimenzije održivog razvoja (okoliš, gospodarstvo i društvo). Ciljevi održivog razvoja za razdoblje od 2015. do 2030. godine jesu iskorijeniti siromaštvo i glad, te postići što veću opskrbu hranom u cijelom svijetu. Želi se ljudima osigurati zdrav život, odnosno bolju zdravstvenu zaštitu, te učinkovite lijekove. Osigurati obrazovanje, te poticati cjeloživotno učenje. Cilj je smanjiti diskriminaciju žena u gospodarstvu, te smanjiti bilo kakav način iskorištavanja privatno i javno. Jedan od glavnih ciljeva je omogućiti pitku vodu diljem svijeta. Na Zemlji ima dovoljne količine pitke vode, ali zbog ekonomskih problema i loše infrastrukture milijuni ljudi, a najviše djece, umiru od

bolesti koje su uzrokovane neadekvatnim sanitarnim i higijenskim uvjetima. Također, cilj je obnoviti i ekosustave (planine, šume, močvare, jezera...) koji su povezani sa vodom, te je potrebno pojačati sudjelovanje zajednica u poboljšanju upravljanja vodom. Pod upravljanje vodom podrazumijevamo učinkovitost korištenja vode i razne tehnologije za pročišćavanje voda.

Globalna ekonomija koja se zasniva na fosilnim gorivima sve jače dovodi do povećanja emisija stakleničkih plinova. Samim povećanim brojem stanovništva raste i potražnja za energentima, a to sve više utječe na klimu. Cilj održivog razvoja prevodi inicijativu "Održiva energija za sve" odnosno nastoji se povećati korištenje obnovljivih izvora energije. Svrha ciljeva održivog razvoja gospodarstva je da se omoguće kvalitetniji poslovi za ljude i manji utjecaj na okoliš, te normalne radne uvjete i žena i muškaraca, te naročito djece.

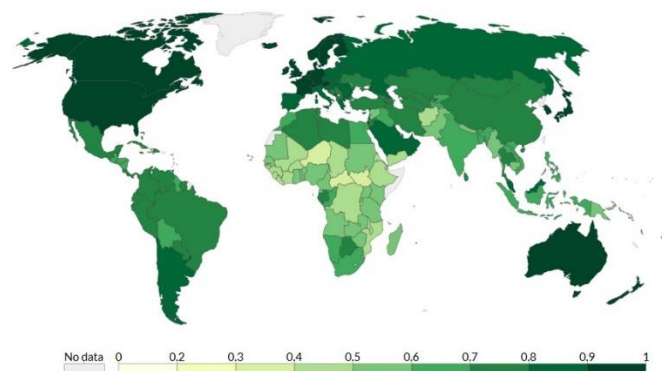
Cilj je poticati inovativnost i izgraditi prilagodljivu infrastrukturu. Smanjiti nejednolikost između država i unutar država, omogućiti gradove i zajednice održivima, te osigurati održive oblike proizvodnje i potrošnje. Na taj način postiže se održivo upravljanje i korištenje prirodnih resursa.

Potrebno je provesti akcije po pitanju klimatskih promjena koje predstavljaju sve veći globalni izazov. Potrebno je zaštititi mora, oceane, morske resurse, kopnene ekosustave (šume, močvare, planine). Moraju se promovirati miroljubiva društva i uključiti u održivi razvoj te ojačati globalno partnerstvo za održivi razvoj [1].

3.1. Indikatori održivog razvoja

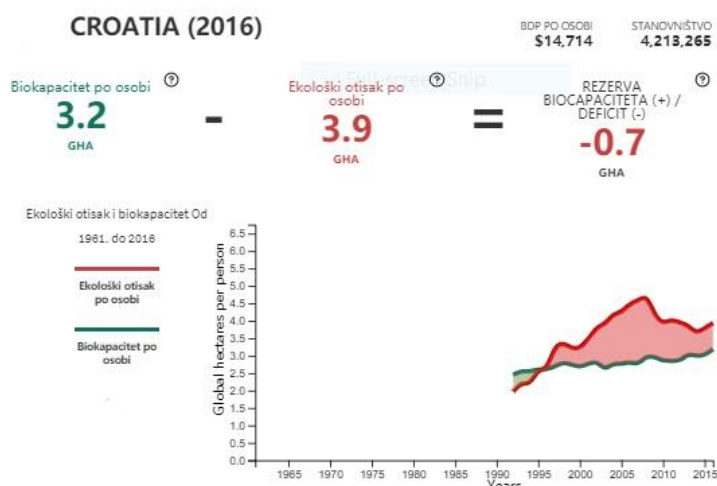
Održivi razvoj je sve popularniji u svijetu, ali bez obzira na njegovu popularnost on se u praksi jako malo primjenjuje. Tako da bi pratili njegovu zastupljenost u svijetu razvijeni su indikatori koji nam najbolje pokazuju odnos između društva, okoliša i gospodarstva, a najčešće korišteni su:

- Indeks ljudskog razvoja HDI (*Human Development Indeks*) koji mjeri kvalitetu življenja u nekom društvu, a obuhvaća znanje, dugi zdrav život, ljudsko pravo i sigurnost, mogućnost pristojnih uvjeta za život i učešće u političkom životu i zajednici. Zadnje izvješće 2015. godine o ljudskom razvoju prikazuje 188 država za koje je izražen HDI. Same HDI vrijednosti mogu se kretati od 0 do 1. Provedenim izvješćem uočeno je da visoku kategoriju ljudskog razvoja ima Norveška 0,944, Švicarska 0,930 i Australija 0,935, a Hrvatska 0,818. Na samom dnu se nalaze Srednjoafrička republika 0,350 i Niger 0,348 [1].

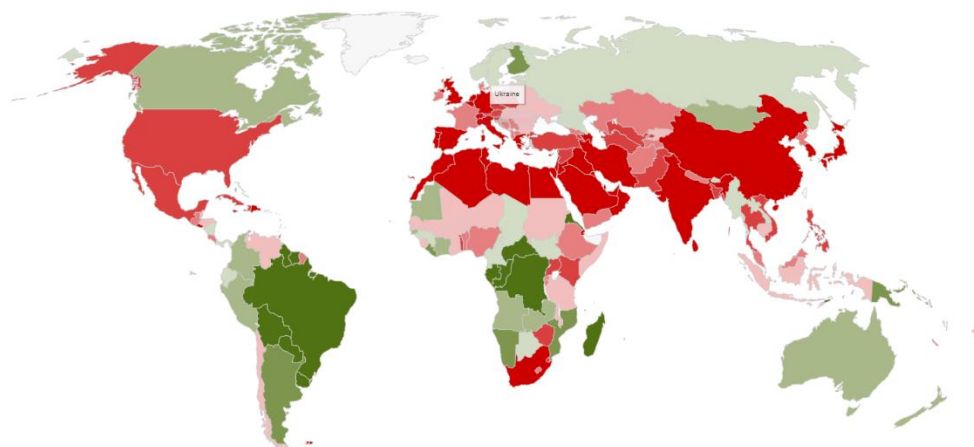


Slika 4. Indeks ljudskog razvoja u svijetu [10]

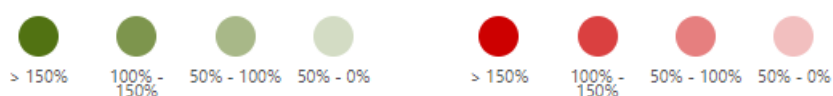
○ Ekološki (EF) i ugljični otisak (CF)– (*EF- Ecological Indeks; CF-Carbonfootprint*) razvoj industrije, poljoprivrede i turizma uvelike ovisi o okolišu stoga je i to jedna od sastavnica koje nužno moramo pratiti pored društvene i gospodarske. Ugljični otisak mjeri ukupnu količinu stakleničkih plinova u koje osim CO₂ spada i metan CH₄, dušikov oksid N₂O, kloroflourougljikovodici HCF, PFC, te sumporov heksaflourid SF₆. Ekološki otisak obuhvaća i ugljični otisak, a predstavlja odnos čovjeka prema okolišu uzimajući u obzir odnos čovjeka popraćen prevladavajućom tehnologijom. Sastav ekološkog otiska su šume i ugljikov otisak, usjevi, pašnjaci, izgrađeno zemljište (industrijski objekti) i ribolovne površine. Promatranjem slike 5. može se zaključiti da Hrvatska pripada državama koje imaju veće potrebe za resursima nego što je biološki kapacitet unutar države i također se nalaze u ekonomskom minusu [1].



Slika 5. Odnos ekološkog deficita ili suficita u Hrvatskoj [11]

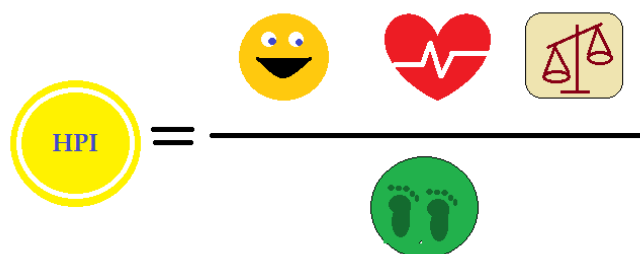


Zemlje sa rezervom bioloških kapaciteta



Slika 6. Zemlje svijeta prikazane u ovisnosti biološkog kapaciteta [12]

- Indeks planetarne sreće HPI (Happy Planet Index) je indeks koji razmatra odnos ljudskog života i okoliša. Osjećaj sreće pojedinca, kvalitetno životno iskustvo, smanjenje nejednolikosti među ljudima, te ekološki otisak su glavni parametri ovog indeksa. Od 140 ispitanih država u svijetu, najveće vrijednosti indeksa sreće imaju Kostarika i Meksiko, dok se Hrvatska nalazi tek na 82. mjestu [1].



Slika 7. Parametri računanja indeksa planetarne sreće- HPI

- Indeks ciljeva održivog razvoja SDGI (Sustainable Development Goals Index) prati postignuća održivog razvoja koje su poboljšana uvođenjem 17 Globalnih ciljeva. Pomoću ovog indeksa ustanovljeno je da najveće SDGI vrijednosti imaju manje države poput Švedske, Danske i Norveške koje su kvalitetno rasporedile prioritetne ciljeve [1].

U nastavku ovoga rada će se sažeto opisati neki od smjernica i alata za procjenu održivosti procesa te postizanju ciljeva održivog razvoja.

4. SUSTAV UPRAVLJANJA OKOLIŠEM

Sustav upravljanja okolišem po međunarodnom standardu ISO 14001 je najšire korišteni standard za upravljanje rizikom u okolišu. Norma ISO 14001 temeljni je standard iz serije ISO 14000 naziva *Sustavi upravljanja okolišem-Zahtjevi s uputama na uporabu*. Norma se primjenjuje s ciljem poboljšanja utjecaja na okoliš i za sve vrste organizacija, bez obzira na veličinu, vrstu i prirodu organizacije. Također norma se prilagođava različitim kulturološkim, društvenim i zemljopisnim uvjetima. Norma ISO 14001 primjenjiva je kod svake organizacije koja želi uvesti i neprekidno održavati i poboljšavati vlastiti sustav upravljanja okolišem. 2015. godine je izdana zadnja norma ISO 14001 koja se temelji na metodi poznatoj kao Planiraj-Provedi-Provjeri-Postupi (*engl. Plan-Do-Check-Act-PCDA*) [1].

5. ENERGETSKI RAZVOJ

Globalna potrošnja energije je u stalnom porastu zbog porasta broja stanovnika u svijetu, te zbog industrijskog razvoja. Gospodarstva Kine, Indije, Afrike te Bliskog istoka i Jugozapadne Azije doprinose povećanju potrošnje energije u svijetu. Energija je glavni parametar kod povećanja kvalitete i standarda življenja, kod gospodarskih djelatnosti ali isto tako i kod negospodarskih djelatnosti. Cijela energetska politika koja se i dan danas temelji na fosilnim gorivima onečišćuje okoliš. Javlja se onečišćenje zraka a to najviše pridonosi globalnom zagrijavanju. Najveći problem je istovremeno naći rješenje koje osigurava daljnji razvoj i povećanje potrebe za energijom a istodobno omogućiti smanjenje onečišćenja okoliša. Nova rješenja energetske sigurnosti definiraju se kroz koncept 4E [1].

4E = Energija, Ekologija, Ekonomija i Efikasnost

Korištenjem fosilnih goriva dolazi do najvećeg onečišćenja zraka, ponajprije uvjetovano emisijama CO₂ nastalim izgaranjem fosilnih goriva. Posljedice uslijed onečišćenja zraka dovele su do velikih promjena u energetskej politici. Dolazi do zamjene fosilnih goriva obnovljivim izvorima energije. Pod obnovljive izvore energije spadaju energija Sunca, energija vjetrova, energija vode, geotermalna energija (energija iz unutrašnjosti Zemlje koja se može iskoristiti, odnosno rezultat radioaktivnog raspada elementa), energija biomase i vodik. Obnovljena energija je energija koja se dobiva iz prirodnih procesa koji se mogu obnovljati. Prednost obnovljivosti energije je ta što se ona ne troši već se regenerira. Smanjuje se emisija ugljikova dioksida u atmosferu, te se povećava energetska održivost sustava. Nedostatci se javljaju kod skladištenja energije, relativno male energetske intenzivnosti, relativno male učinkovitosti, te relativno visoke cijene [1].

Biomasa je jedan od najvećih energetskej resursa, a čini glavnu ulogu u niskougljičnoj budućnosti. Prema [13] biomasa je biorazgradiv dio proizvoda, otpada i ostataka biološkog podrijetla iz poljoprivrede (uključujući tvari biljnog i životinjskog podrijetla), šumarstva i s njima povezanih

proizvodnih djelatnosti uključujući ribarstvo i akvakulturu te biorazgradivi dio industrijskog i komunalnog otpada [14].

Biomasa je CO₂ neutralno gorivo jer prilikom sagorjevanja, količine oslobođenog CO₂ su jednake količinama koju biljka apsorbira tijekom svojeg života. Opskrba bioenergijom je još uvijek mala, ali zadnjih par godina zabilježen je blagi porast. Za sada se izdvaja biogorivo, te bioplin. Biogorivo poput bioetanola koji se dobiva iz biomase ili biootpada najčešće kukuruza, šećerne trske, pšenice, krumpira, adobiva se fermentacijom i destilacijom dobivenog alkohola. Bioplin je gorivo u plinovitom stanju koje se dobiva fermentacijom organskih tvari [1].

Jedna od novijih metoda koja se koristi za pretvaranje biomase u energetske stabilnu čvrstu tvar je torefakcija. Proces torefakcije je piroliza biomase u atmosferi inertnog plina na relativno niskoj temperaturi u trajanju oko 1 sat. Tijekom postupka dolazi do raspadanja hlapljivijih produkata, uklanjaju se iz biomase i dobiva se bioplin bogat ugljikom. Sirovina koja se koristi kod torefakcije je na bazi lignoceluloze. Postoji nekoliko istraživanja torefakcije tekstilnih materijala za proizvodnju bioplina, kao sirovine za energijetke svrhe. Iskorištavanje tekstilnog otpada u obliku bioplina će igrati značajnu ulogu kako za proizvodnju energije, tako i za zaštitu okoliša. Drugim riječima, iz otpadnog tekstila bi se trebali proizvoditi različiti proizvodi, čime bi se smanjila količina nastalog otpadnog tekstilnog materijala [15].

Otpad kao energent još uvijek je alternativni izvor električne i toplinske energije, ali u budućnosti će imati veliko značenje. Postupak dobivanja energije iz otpada je spaljivanje. Taj postupak ima svoje prednosti i mane. Prednost je to što se spaljivanjem otpada smanjuje volumen otpada i masu te uklanjamo štetne tvari. Glavni nedostatak ovog postupka su plinovi koji nastaju prilikom spaljivanja. Takvi plinovi sadržavaju štetne tvari poput sumporova oksida, dušikova oksida, dioksina i teških metala te se moraju pročišćavati prije ispuštanja u atmosferu [1].

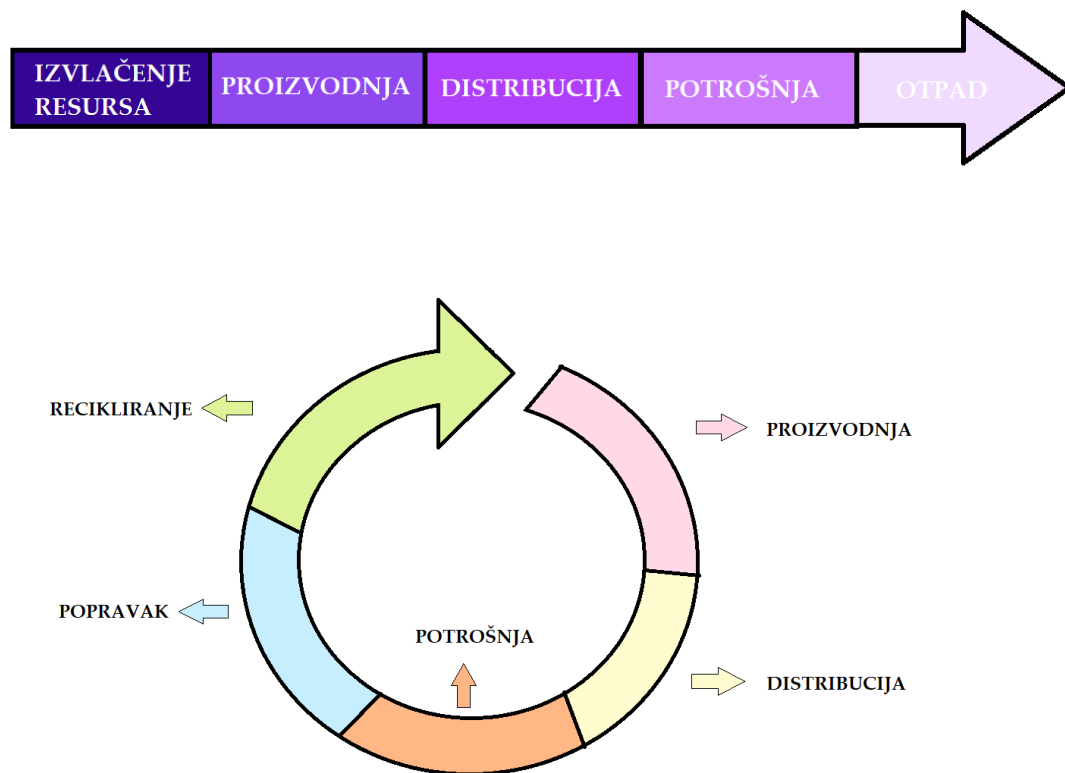
5.1. Energetska učinkovitost

Predstavlja skup mjera koje imaju cilj koristiti minimalne količine energije, ali koje će omogućiti visoku razinu kvalitete življenja. Energetska učinkovitost je jedan od najboljih načina postizanja ciljeva održivog razvoja a moguće ju je provesti usvim sektorima (industrija, promet, poljoprivreda) [1].

6. KRUŽNO GOSPODARSTVO

Kružno gospodarstvo je koncept gospodarstva 21. stoljeća koje se razvilo zbog velikog pritiska proizvodnje i potrošnje na sam okoliš i na prirodne resurse. Nekadašnji model održivog gospodarstva zvao se linearan model tzv. "uzmi-napravi-upotrijebi-odloži". Krajnji dio ovog modela ne zadovoljava zbog sve većeg odlaganja otpada a resursi postaju sve skuplji. Linearni model se nije pokazao kao

najbolje rješenje jer čak 90% sirovina koje se koriste u proizvodnji postaju otpad koji se na kraju mora negdje odložiti. Kao najbolje praktično rješenje postavlja se kružni model gospodarstva tzv. model "uzmi-napravi-popravi-recikliraj-ponovo upotrijebi" (slika 8.).



Slika 8. Model lineranog i kružnog gospodarstva

Osnovni element kružnog gospodarstva je održiva proizvodnja i potrošnja te smanjenje otpada recikliranjem a koji nastaje proizvodnjom i potrošnjom.

Održiva proizvodnja temelji se na strategijama izostanka onečišćenja u proizvodnom procesu, te primjeni održivih proizvodnih strategija u pogonima koji se prilagođavaju okolišu.

Održiva potrošnja sastoji se od temeljnih principa održive potrošnje a to su optimalno korištenje resursa, smanjeno stvaranje otpada, smanjuje se onečišćenje, uravnotežena raspodjela resursa između razvijenog i nerazvijenog dijela svijeta te djelovanje uz brigu za buduće generacije.

Cilj kružnog gospodarstva je smanjiti potrošnju resursa, onečišćenje okoliša, te emisije stakleničkih plinova. U tu svrhu uvode se razni instrumenti poput eko-označavanja koje se dodjeljuje proizvodima i organizacijama ili instrumentima poput zelene javne nabave [1].

6.1. Zelena javna nabava

Zelena javna nabava (*engl. Green Public Procurement*) je dobrovoljni instrument pomoću kojeg se potiče zaštita okoliša te održiva proizvodnja i potrošnja. To je instrument koji može potaknuti razvoj eko-inovacija u svrhu razvoja "zelenih" proizvoda te usluga. Ovim instrumentom možemo postići velike uštede u javnim tijelima pogotovo ako se u obzir uzmu troškovi cijeloživotnog vijeka nekog proizvoda. U zelenoj javnoj nabavi mogu se koristiti izračuni troškova životnog ciklusa, zajednička nabava te skupljanje ugovora o energetske učinku. Eko-oznake također se koriste i u zelenoj javnoj nabavi [1].

6.2. Eko-označavanje

Eko-označavanje ili *Eco-Labeling* se pojavljuje krajem 1970-tih godina. Danas postoji veliki broj eko-oznaka u svijetu. Najstarija eko-oznaka je njemački BLAUE ENGEL uveden 1977. godine. Eko-označavanje je danas opisano normama, te kupci mogu dobiti relevantne (najbitnije) informacije o proizvodu koji žele kupiti.

Eko-označavanje je jedan od dobrovoljnih instrumenata zaštite okoliša. Informira potrošače o utjecaju proizvoda ili neke usluge na okoliš a procjena se vrši promatranjem proizvoda duž njegovog životnog ciklusa. Program eko-označavanja sadrži konzultacije zainteresiranih strana, izbor kategorija proizvoda, stvaranje, preispitivanje i izmjene kriterija za proizvod, identifikaciju karakteristika funkcija proizvoda, razvijanje i usvajanje odgovarajućih strategija, certificiranje i licenciranje.

Sukladno normi HRN EN ISO 14020:2001 [16] eko oznaka ili deklaracija o okolišu mogu biti u obliku izjave simbola ili grafike na proizvodu ili popratnoj dokumentaciji. Razlikuju se tri tipa oznaka: oznake tipa 1, 2 i 3 [1].

Tip 1 eko oznake su dobrovoljne i definirane normom HR EN ISO 14024:2008 [17]. Obuhvaćaju različita okolišna mjerila kroz životni vijek proizvoda te imaju neovisan sustav verifikacije i validacije od treće strane. Oznake tipa 1 su najcjeljenije te su uključene u Svjetsku mrežu eko oznaka (*GEN-Global Ecolabelling Network*). Oznake *Prijatelj okoliša* i *EU Ecolabel* spadaju u tip 1 eko-oznake i deklaracije prema međunarodnoj normi za klasifikaciju oznaka HR EN ISO 14024:2008.



Slika 9. Blaue Engel - najstarija eko-oznaka [18]

Oznaka *EU Eco-label* (Slika 10.) služi za označavanje proizvoda i usluga sa najmanje nepovoljnim uvjetima na okoliš tijekom životnog vijeka nekog proizvoda. Ovaj znak daje potvrdu kupcima i tvrtkama da njihov proizvod zadovoljava najviše standarde zaštite okoliša ali i potiče potrošače da među raznim ponudama na tržištu odaberu one s najmanje utjecaja na okoliš.

Do sada u Republici Hrvatskoj razvijena mjerila za 26 grupa proizvoda i usluga (npr. sredstva za čišćenje, odjeća i tekstil, kože, proizvodi za osobnu njegu, namještaj, proizvodi od papira, turistički smještaj itd.). Mjerila se temelje na stručnim i znanstvenim parametrima pritiska proizvoda/usluga na okoliš tijekom životnog ciklusa (od prikupljanja i obrade sirovina, preko proizvodnje, pakiranja, prijevoza, davanja usluge, uporabe i do trenutka kada postane otpad). Mjerila su specifična za svaku skupinu proizvoda i usmjerena su na onaj dio pritiska na okoliš koji je najznačajniji i na koji se može utjecati. Mjerila na temelju kojih se ocjenjuju proizvodi i usluge postavljena su tako da samo 20 – 30 posto proizvoda na tržištu može udovoljiti tim zahtjevima [19].



Slika 10. Oznaka *EU Ecolabel* [20]

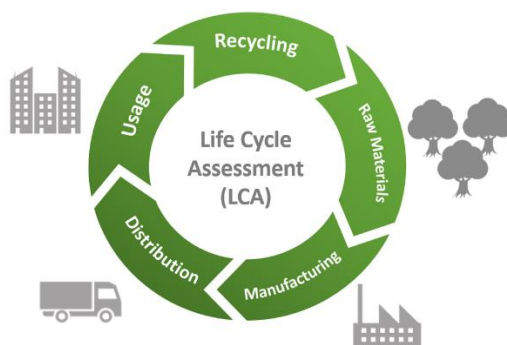
Oznaka Prijatelj okoliša- Eko oznaka Republike Hrvatske (slika 11.) uvedena je 1993. godine a jamči da će proizvod uistinu biti manje štetan u odnosu na proizvod koji je sličan, ali nema takvu oznaku.



Slika 11. Oznaka Prijatelj okoliša - Eko oznaka Republike Hrvatske [21]

6.3. Procjena životnog ciklusa proizvoda-*Life Cycle Assessment (LCA)*

Životni ciklus pojedinog proizvoda prati se u svim fazama njegovog postojanja. U fazama životnog ciklusa poput uporabe, odlaganja, distribucije i ekstrakcije (vađenje) sirovina. Kako bi se postigli ciljevi održivog razvoja, potrebno je procijeniti cijeli životni ciklus proizvoda "od koljevke pa do groba" a alat koji koristimo za procjenu naziva se procjena životnog ciklusa proizvoda - LCA. LCA uspoređuje proizvode te s obzirom na njihov utjecaj na okoliš izabire onaj proizvod koji minimalno optećuje okoliš. Provođi se sa ciljem smanjenja onečišćenja, očuvanja neobnovljivih resursa, očuvanja ekosustava, povećanja recikliranja raznih materijala i otpada, sa primjenom raznih učinkovitih tehnika za smanjenje onečišćenja te sa ciljem razvitka novih čistijih tehnologija [1].



Slika 12. Procjena životnog ciklusa proizvoda [22]

6.4. Gospodarenje otpadom

Otpad predstavlja prijetnju za sva živa bića na Zemlji jer je on jedan od najvećih problema današnjice. Otpad je svaka tvar ili predmet koju netko odbaci, namjerava odbaciti ili je dužan odbaciti. Otpad kao takav je rezultat ljudske aktivnosti u domaćinstvu, raznih gospodarskih djelatnosti kao na primjer promet, poljoprivreda i turizam. Velike količine otpada nastaju u industriji odnosno zbog ubrzanog tehnološkog razvoja. Povećanjem broja stanovništva, te moderan način življenja dovode do porasta količine otpada [1].

Onečišćenje okoliša otpadom dovodi do sve manje uporabljivosti resursa, pri čemu otpad izravno utječe na gospodarski razvoj. Zato je pravilno gospodarenje otpadom od iznimne važnosti, te je jedan od preduvjeta zaštite okoliša i održivog razvoja. Gospodarenje otpadom nije samo sakupljanje, odvoz i zbrinjavanje otpada, već glavnu ulogu ima i osvješćivanje i obrazovanju ljudi sa ciljem uvođenja novih metoda zbrinjavanja otpada.

Moderno gospodarenje otpadom primjenjuje koncept 4R+3E!

Koncept 4R	
R educe	Smanjiti količinu otpada na samom početku njegova nastajanja
R euse	Predmet upotrijebiti više puta u početnom obliku
R ecycle	Preraditi otpad i iskoristiti ga za dobivanje novih proizvoda
R ecover	Iskoristiti otpad u energetske svrhe

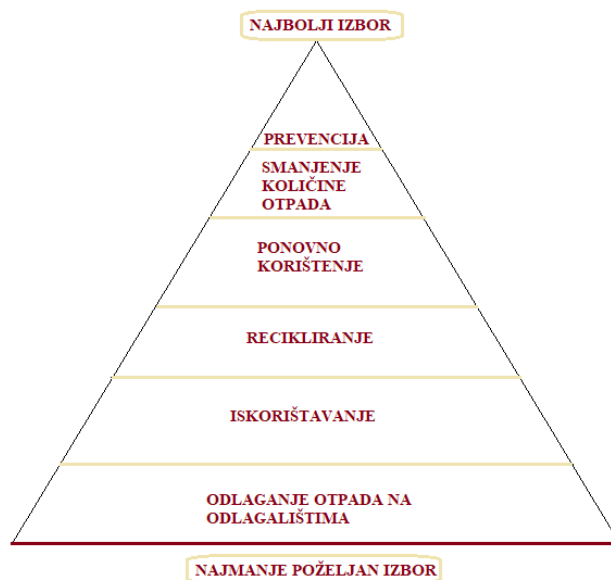
Koncept 3E	
E ducate	Osvijestiti i educirati o pravilnom postupanju sa otpadom
E conomise	Smanjiti troškove gospodarenja otpadom i uključiti troškove otpada u cijenu proizvoda
E nforce	Promjena koncepta učinkovitog postupanja s otpadom u zakonodavstvu

Jedan od glavnih ciljeva Akcijskog plana o okolišu u Europskoj uniji je usmjeren na održivi razvoj prirodnih resursa i smanjenje odlaganja otpada u odlagališta. Politika upravljanja otpadom u EU ugrađena je u zakonske mjere, direktive, uredbe i odluke EU i obvezujuće su za sve države članice te su ih one ugradile u svoje zakonodavstvo

Cilj Okvirne direktiva o otpadu [23] je do 2020. god. smanjiti otpad u odlagalištima za 50 % smanjivanjem odlaganja kućanskog otpada i otpada sličnog kućanskom na sanitarna odlagališta te potaknuti što veći udio izdvajanja i recikliranja čvrstog otpada. Koristi od upravljanja otpadom, sukladno Okvirnoj direktivi o otpadu su slijedeće:

- Reciklirani otpad je dobar izvor sekundarnih sirovina pa se štite prirodni resursi
- Smanjuje se pritisak otpada na okoliš
- Smanjuje se emisija stakleničkog plina CH₄ koji nastaje u odlagalištima otpada

U tu shvrhu se uvodi hijerarhijski pristupu urrevljanju otpadom u EU (Slika 13.).



Slika 13. Hijerarhija gospodarenja otpada u EU

Pod prevencijom podrazumjevaju se sve mjere kojima će se uspješno smanjiti količina otpada. Mjere se mogu provoditi izravno (eko-porez) ili neizravno (kompostiranje u kućanstvima). Ponovo korištenje otpada primjerice ambalaže pića, plastičnih vrećica ili stari manještaj te recikliranje je postupak koji omogućava ponovnu uporabu otpada u proizvodnom procesu. Zatim iskorištenje otpada u energetske svrhe i samo odlaganje otpada podrazumjeva odlaganje onog otpada koji je inertan na sve atmosferske utjecaje. Odlaganje može biti nekontrolirano pri čemu se otpad odloži na tlo dolazi do prirodne razgradnje. Postoji i kontrolirano odlaganje otpada u sanitarnim odlagalištima gdje se sprječava onečišćenje voda, tla i zraka [1].

7. UPORABA VODE

Opće korištenje voda obuhvaća zahvaćanje površinske i podzemne vode iz prvoga vodonosnoga sloja i to za: piće, kuhanje, grijanje, održavanje čistoće, sanitarne i druge potrebe u kućanstvu i korištenje površinskih voda za kupanje, sport i rekreaciju i druge slične namjene. Opće korištenje voda ne obuhvaća korištenje voda za navodnjavanje neovisno o veličini površine koja se navodnjava.

Uporaba vode, odnosno njihova namjena je za:

1. Zahvaćanje površinskih i podzemnih voda, uključujući i izvorske, mineralne, termalne i termo mineralne vode za različite namjene (opskrba vodom za piće, stavljanje na tržište u izvornom ili prerađenom obliku u bocama ili drugoj ambalaži, sanitarne i tehnološke potrebe, zdravstvene i balneološke potrebe, grijanje, navodnjavanje i druge namjene)
2. Vodne snage za proizvodnju električne energije i pogonske namjene
3. Uzgoj slatkovodnih riba i drugih vodnih organizama
4. Plovidbu
5. Sport, kupanje i rekreaciju
6. Postavljanje plutajućih ili plovećih objekata na vodama [24]

Pri tome je važno napomenuti da je voda namijenjena za ljudsku potrošnju:

a) sva voda, bilo u njezinu izvornome stanju bilo nakon obrade (kondicioniranja), koja je namijenjena za piće, kuhanje, pripremu hrane ili druge potrebe kućanstava, neovisno o njezinu podrijetlu te o tome potječe li iz sustava javne vodoopskrbe, iz cisterni ili iz boca odnosno posuda za vodu i

b) sva voda koja se rabi u industrijama za proizvodnju hrane u svrhu proizvodnje, obrade, očuvanja ili stavljanja na tržište proizvoda ili tvari namijenjenih za ljudsku potrošnju, osim ako nadležno tijelo ne smatra da kakvoća vode ne može utjecati na zdravstvenu ispravnost prehrambenih proizvoda u njihovom konačnom obliku

Da bi se voda mogla koristiti u određene svrhe, potrebno je poznavati njezinu kvalitetu. Kvaliteta vode za kućanstvo i industriju definirana je Zakonom o vodi za ljudsku potrošnju [25]. U industriji se voda rabi u različitim procesima, pa se i dodatni zahtjevi za kvalitetom vode razlikuju u usporedbi s kvalitetom vode za piće.

Voda za industrijsku uporabu može se razvrstati na:

a) procesnu vodu – voda koja ulazi u proizvodni proces i ugrađuje se u proizvod ili je značajna za odvijanje procesa (otapanje rekreacijskih smjesa, ispiranje, vođenje procesa u kupeljima itd.).

b) rashladnu vodu – voda za izmjenjivače topline (specifični zahtjevi za kvalitetom rashladne vode uključuju: nisku temperatura, malu tvrdoća, ne smije biti korozivna i ne smije sadržavati mikroorganizme jer se njihovim razvojem može smanjiti protok vode u cijevima i posljedično hlađenje); rashladne vode su industrijske otpadne vode koje se koriste za odvođenje topline iz procesa ili uređaja, a mogu biti u zatvorenom ili otvorenom rashladnom krugu

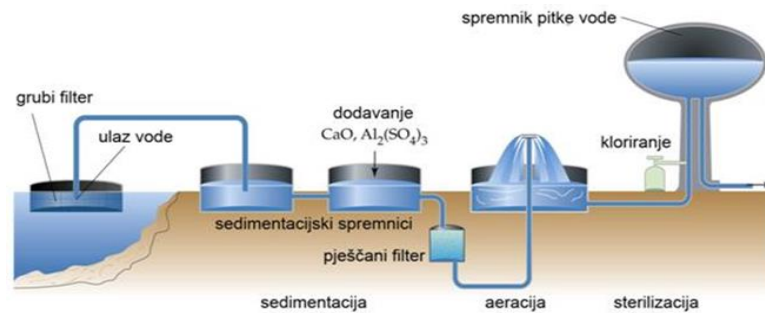
c) energent – voda za pripremu pare u parogeneratorima za proizvodne procese, za turbine u termoelektranama i nuklearnim elektranama [26].

7.1. VODA ZA LJUDSKU POTROŠNJU I OTPADNE VODE

U prirodi ne postoji kemijski čista voda. Voda prolazi kroz tlo i stijene, te na svom putu otapa brojne minerale. Osim otopljenih tvari, u vodi mogu biti prisutne i suspendirane tvari, primjerice različite vrste gline. Voda za piće crpi se iz vodnih resursa u blizini naselja, a to mogu biti vrela, zdenci, rijeke, jezera i akumulacije. Ovisno o fizikalno-kemijskim pokazateljima zahvaćene vode, odabiru se odgovarajući procesi pročišćavanja (kondicioniranja). Kondicioniranje je postupak obrade zahvaćene vode da bi postala prikladna za ljudsku potrošnju.

Procesi filtracije i dezinfekcije primjenjuju se za vode koje se crpe iz kaptiranih zdenaca ili izvora. Kod zahvaćanja površinske vode procesom koagulacije i flokulacije izdvajaju se suspendirane čestice, koloidne čestice i humusne tvari, koje uzrokuju mutnoću i obojenost, a nakon taloženja se voda filtrira i po potrebi dezinficira, kao što je prikazano na slici 14.

Geološka formacija izvorišnog područja utječe na sastav vode, pa tako u nekim zdencima mogu biti prisutni ioni željeza, mangana ili arsena, koji se moraju ukloniti iz vode prije upuštanja u vodoopskrbni sustav.



Slika 14. Shematski prikaz procesa za pripremu industrijskih voda i pročišćavanje prirodnih voda [27]

Otpadne vode su sve potencijalno onečišćene industrijske, sanitarne, oborinske i druge vode, koje je prije ispuštanja u prirodne prijemnike potrebno odgovarajuće pročistiti. Odgovarajuće pročišćavanje otpadnih voda uključuje obradu otpadnih voda bilo kojim postupkom i/ili načinom ispuštanja, koja omogućava da prijamnik zadovoljava odgovarajuće ciljeve kvalitete za vode prema Zakonu o vodama [24] i prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda [28].

7.1.1. Otpadne vode

Učinak onečišćenja i zagađenja otpadnim vodama može biti fizički, kemijski, fizikalno-kemijski i biološki. Boja, mutnoća, okus i miris, kao fizikalni i fizikalno-kemijski parametri kvalitete vode, znatno utječu na stupanj onečišćenja a voda postaje nepodobna za kućanstva i industrijsku potrošnju. Oscilacije pH vrijednosti vode kao i povećana elektrovodljivost vode tj. mjera ukupnog sadržaja soli (kemijski parametri kvalitete vode) čine vodu korozivnom za industrijsku uporabu, posebice kada se govori o sadržaju klorida i sulfata. Razne tvari, većinom organske, oksidiraju se biokemijski u vodnim tijelima u koja se unose kao onečišćenja/zagađenja i na taj način smanjuju količinu dostupnog otopljenog kisika. Pri odgovarajućoj količini otopljenog kisika u vodi dominiraju aerobni vodeni mikroorganizmi ali čim sadržaj otopljenog kisika padne, ribe i drugi oblici života u vodi pate a u ekstremnim slučajevima i ugibaju. Nakon toga u okruženju osiromašenim kisikom započinje vrlo brzo anaerobni proces razgradnje organske tvari a kao rezultat takove razgradnje javlja se neugodan miris, okus i boja koji smanjuju kvalitetu vode i time ograničava njezinu uporabu. Najvažniji hranjivi sastojci, koji potiču rast i razvoj živih organizama u vodenim tijelima su dušik i fosfor, dok se u vodenom okolišu redovito nalaze i oni poput kalcija, magnezija, željeza, mangana i/ili bora. S obzirom na kvalitetu vode, ovi sastojci se mogu smatrati zagađivačima jer potiču prekomjeren rast biljaka, posebno algi. Proces obogaćivanja hranjivim tvarima poznat je kao eutrofikacija. Svako nekontrolirano ispuštanje fosfata vjerojatno će izazvati eutrofikaciju [29].

Proces proizvodnje tekstilnih materijala sastoji se od većeg broja raznovrsnih koraka. U svakom procesnom koraku otpadne vode su uobičajeni nusprodukt. Količina i sastav tih otpadnih voda ovise o mnogim čimbenicima. Obrada različitih vrsta tekstilnih materijala (prirodni/sintetički;

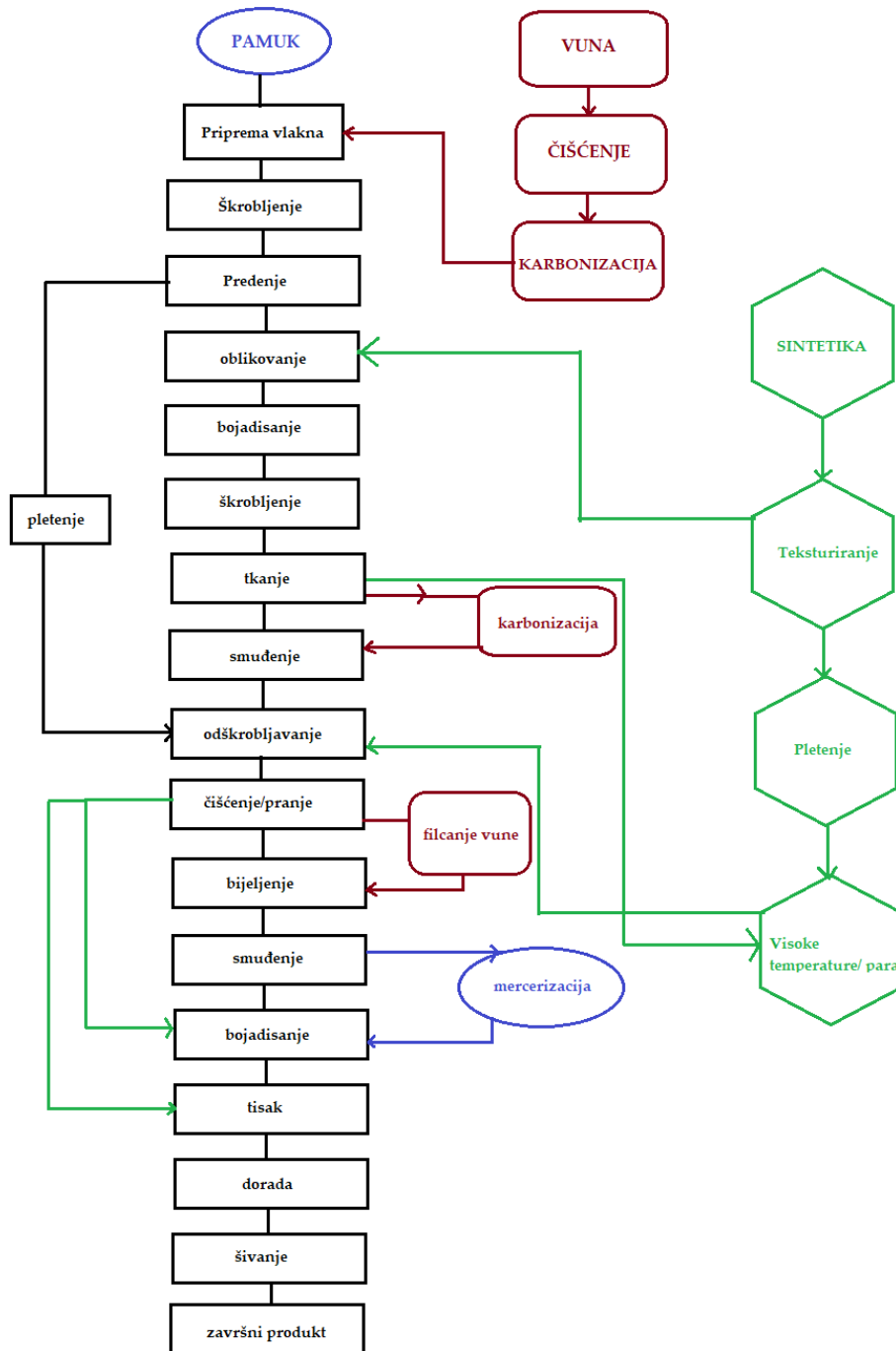
biljnog/životinjskog podrijetla), različiti procesi obrade tekstilnih materijala, različite izvedbe i tehnološki napredak u strojevima te različita kemijska sredstva koja se koriste u procesu također imaju utjecaj na prirodu nastalih otpadnih voda. Većina provedenih istraživanja su provedena na kompozitnim otpadnim vodama tekstilne industrije, dok bi se zapravo ispitivanje moralo provoditi zasebno za svaki procesni korak. Na taj način bi se mogle pratiti uštede vode i kemikalija u svakom procesnom koraku zasebno i na vrijeme uočavati promjene u pojedinim procesima. To ne znači nužno da u svakoj industrijskoj grani mora postojati za svaki procesni korak zasebni tok otpadne vode, već i međusobnim kombiniranjem određenih otpadnih tokova može doći do boljeg sustavnog rezultata obrade otpadnih voda i njihovog pročišćavanja. No, pri tome treba paziti i dobro poznavati kvalitativan i kvantitativan sastav otpadnih voda kako prilikom miješanja različitih otpadnih tokova ne bi došlo do opasnih kemijskih reakcija.

U nastavku će se prikazati karakteristike otpadnih voda tekstilne industrije, nastalih pri raznim postupcima proizvodnje tekstila. Također će se prikazati i opisati različite održive metode obrade otpadnih voda. Najbolje raspoložive tehnike ili *BAT-Best Available Techniques* definiraju se za pojedine industrijske procese sa ciljem potpunog uklanjanja ili smanjenja emisije otpadnih tvari u okoliš. Što se tiče tekstilne industrije, u današnje vrijeme nekoliko procesa ima oznaku BAT. Pri tome se štede kemikalije, voda se pročišćava i ponovo upotrebljava. BAT je to uspješnija što je bolji nadzor tokova otpadnih voda i samih karakteristika otpadnih voda [30, 31].

7.1.2. Otpadne vode tekstilne industrije

Tekstilna industrija je jedna od najonečišćujućih industrija pri čemu nastaju velike količine otpadnih voda nakon raznih postupaka proizvodnje tekstilnih materijala. Otpadne vode tekstilne industrije teško je jednoznačno okarakterizirati zbog prethodno navedenih razloga.

Na slici 15. je shematski prikazan tijek procesa koji se odvijaju pri proizvodnji tekstilnih materijala. Pri tome se uočavaju pravilno raspoređeni dijelovi tekstilnog procesnog lanca prema redoslijedu u tehnološkom procesu. Prikazani su procesni koraci za proizvodnju tri vrste vlakana a to su sintetička vlakna, pamučno vlakno i vuneno vlakno. Pojedini procesi se pojavljuju više puta, što je označeno drugačijim okvirom, te bojom kako bi se mogli međusobno razlikovati. Procesni tekstilne industrije, te sirovina koja se koristi uvelike utječe na karakteristike otpadnih voda. Količina vode u pojedinim procesima varira, tako se u procesima tkanja, predenja i izrade odjeće ne koriste značajne količine vode, dok se velika količina vode koristi u postupcima poput bijeljenja, pranja i bojadisanja. Nadalje, količina otpadne vode u postupku škrobljenja relativno je mala, ali s izrazito visokim koncentracijama otpadnih tvari [31].



Slika 15. Shema tijeka procesa koji se odvijaju u proizvodnji tekstila [31]

U nastavku će se ukratko opisati temeljni procesi proizvodnje tekstilnih materijala željenih karakteristika.

ŠKROBLJENJE – postupak se provodi sa ciljem smanjenja prekida niti pri utkivanju pređe u tkaninu. Kao glavni materijal za škrobljenje koristi se škrob, dok se može i koristiti polivinil alkohol PVA ili poliakrilat i karboksimetil celuloza. Količina otpadne vode na kraju ovog procesa je relativno mala, ali ima visoki udio KPK vrijednosti, BPK vrijednosti i suspendiranih krutih tvari. Korištenjem sintetičkog materijala smanjuje se BPK vrijednost, ali samo njihovim recikliranjem će doći do smanjenja ukupnog organskog opterećenja od čak 90 % [29, 32].

ODŠKROBLJAVANJE – škrob, nanesen u procesu škrobljenja, može prekriti pređu i činiti „prepreku“ pri bojadisanju pređe/tkanine/pletiva ili pri prodoru pojedinih kemikalija u daljnjoj obradi. Stoga se nakon pređenja, pletenja ili tkanja mora ukloniti sav škrob prije nego pređa, pletivo ili tkanina krene u daljnju obradu. Ove otpadne vode imaju posebne karakteristike, te značajno doprinose ukupnom BPK vrijednosti i povećanju sadržaja ukupne krute tvari a koje mogu poprimiti vrlo visoke vrijednosti [29, 32].

PRANJE I ISPIRANJE – brojni procesi oplemenjivanja tekstila vezani su uz prethodno pranje, odnosno kvašenje te ispiranje. Tako npr. sirova vlakna sadrže nečistoće koje smetaju pri postupku bojadisanja i oplemenjivanja. Ulja, masti, voskovi, mineralni i biljni ostaci su tvari koje su prisutne u prirodnim vlaknima biljnog ili životinjskog porijekla, dok sintetska vlakna sadrže npr. ulja dodana u procesu pletenja. Pranje je proces uklanjanja nečistoća vodom ili otapalom. Voda se više preferira kod postupka čišćenja jer je nije zapaljiva, nije toksična i puno je jeftinija. Zbog korištenja različitih kemikalija za pranje, prilikom procesa pranja određeni se spojevi otpuštaju sa materijala a takva voda može biti jako agresivna, vrlo opterećena organskim i anorganskim tvarima od kojih su neke i toksične za okoliš. Karakteristike takovih otpadnih voda su prije svega visoke KPK vrijednosti, obojenost i visoki sadržaj čvrste tvari, te mutnoća i visoke BPK vrijednosti [29, 32].

Deterdženti, koji se koriste u postupcima pranja mogu biti vrlo štetni za ekosustav, pogotovo ukoliko sadrže velike količine fosfora koji u prevelikim količinama postaje onečišćivač. Fosfor izaziva eutrofikaciju, odnosno kao nutrijent uzrokuje bujanje algi koje intenzivno troše s kisik iz vode i na taj način narušava balans biljaka i životinja koje žive na tom području. Takve se takve vode vrlo često pretvaraju u močvare [29].

BIJELJENJE – koristi se za izbjeljivanje tkanine i pređe. Kemikalije koje se najčešće koriste su natrijev hipoklorit, vodikov peroksid, per spojevi (npr. peroctena kiselina, Na perborat) te razna optička bjelila. Također koriste se i brojna pomoćna sredstva koja se isto ispuštaju u otpadne vode. Razina BPK je niska, ali sadržaj krutih tvari u otpadnoj vodi može biti visok (primjer – izbjeljivanje traperica) [29, 32].

MERCERIZACIJA PAMUKA – postupkom mercerizacije pamuku se daje čvrstoća, sjaj i povećani afinitet za bojila. Koristi se hladna otopina natrijevog hidroksida zbog čega vlakna bubre i prelaze u kružni poprečni presjek. Otopina se sa vlakna ispire u kiselom pranju. Otpadne vode koje nastaju nakon postupka mercerizacije imaju niski BPK i sadržaj krutih tvari, te sadrže velike količine alkalija koje uzrokuju visoke pH vrijednosti otpadnih voda te visok sadržaj ukupne otopljene tvar [29, 32].

BOJADISANJE – bojadisanje tekstila je jedan od najizučavanijih procesa u tekstilnoj industriji kada se govori o otpadnim vodama. Već su vrlo male koncentracije bojila jako uočljive čime voda postaje estetski neprihvatljiva. Ujedno se time smanjuje prozirnost vode i stvara se dojam visokog stupnja zagađenja. Prisutnost obojenja vode uzrokuje slabiji prodor sunčeve svjetlosti u dubine vode što dovodi do onemogućavanja procesa fotosinteze. Neka bojila su sama po sebi toksična dok doprinos zagađenju daju i pomoćna sredstva poput kerijera, metala, dispergatora, soli, kiselina, lužina te sredstva za učvršćivanje. Bojadisanje značajno doprinosi povećanoj količini metala i soli u otpadnoj vodi. Otpadna voda nakon bojadisanja sadrži visoke pH vrijednosti, visoke je temperature te visokih KPK i BPK vrijednosti [29].

TISAK – u procesima tiska koriste se bojila i raznovrsna pomoćna sredstva slična onima koji se koriste u postupku bojadisanja samo što se one primjenjuju na određene dijelove tekstilije. Tiska se sa tiskarskim pastama koje se sastoje od vode, ugušćivača, bojila, uree i drugih raznovrsnih kemikalija poput površinski aktivnih tvari i otapala. Postupak zbrinjavanja paste je razrjeđenje te otpuštanje otpada u vodotokove koji znatno povećavaju KPK, količinu dušika, te se mijenja boja a miris je neugodan [29].

DORADA – Dorada tekstilnih proizvoda, odnosno oplemenjivanje tekstilnih proizvoda je skup procesa i operacija kojima tkanine, pletiva i neki drugi tekstilni proizvodi dobivaju završna svojstva, dobivaju na kvaliteti i samim time im se i vanjski izgled poboljšava. Naime na tekstilnom proizvodu se poboljšava opip površine, modificiraju se fizikalna i kemijska svojstva, te se povećava otpornost prema vlazi, vatri, gužvanju i dr. Dorada tekstilnih proizvoda razlikuje se prema fizikalnim i kemijskim svojstvima materijala a sami procesi dorade se svrstavaju u grupe. Postoje pripremni procesi ili predapreture (čišćenje, smuđenje, odškrobljavanje, pranje, bijeljenje), bojadisanje i tisak zatim završne operacije [32, 33].

ISPIRANJE – Otpadna voda iz postupka ispiranja puno je manje zagađena od otpadnih voda drugih procesa. Postupak ispiranja se vrši nakon svih onih postupaka obrade tkanina na kojima mogu zaostati tvari koje će eventualno utjecati na daljnje procese. Najčešće se nakon postupka bojadisanja provode

brojna vruća i hladna ispiranja sa ciljem uklanjanja neizreagiranih kemikalija ili viška npr. bojila sa tekstilnog materijala [29, 31, 32].

U Tablici 1. su prikazane karakteristike otpadnih voda nakon tekstilno-kemijskih procesa

Tablica 1. Otpadne vode iz kemijskih tekstilnih procesa [31]

Podrijetlo	Karakteristike otpadne vode
škrobljenje	Bogate škrobom, obojene, visokaBPK vrijednost, visok sadržaj suspendirane krute tvari, neugodnog mirisa; sadrže i polivinilalkohol (PVA), omekšivače te masti i ulja
odškrobljavanje	niže pH vrijednosti; sadrže i škrob, polivinilalkohol (PVA), hidrolizirane pektine, enzimi, soli
pranje	Povišene pH vrijednosti, visok sadržaj ukupne otopljene tvari i suspendirane krute tvari, visoke KPK vrijednosti; sadrže i lužine, površinski aktivne tvari, saponificirana ulja, hidrolizirane pektine, proteine, ulja, silikate, prirodna onečišćenja
mercerizacija	Imaju visoke pH vrijednosti, visok sadržaj suspendirane krute tvari i visok sadržaj ukupne otopljene tvari
bijeljenje	Imaju visok sadržaj suspendirane krute tvari; sadrže i klor, hipoklorite, lužinu, peroksidi, silikate, masne alkohole
bojadisanje	Imaju visok sadržaj ukupne otopljene tvari,visoke KPK i BPK vrijednosti; sadrže i bojila, veće količine soli, lužine, kiseline, površinski aktivne tvari, metale (krom, bakar i sl.)
tisak	Imaju visoke KPK i BPK vrijednosti; sadrže i bojila, lužine, kiseline, metale (krom, bakar), površinski aktivne tvari, voskove, ulja i masne alkohole
dorada	Imaju visok sadržaj suspendirane krute tvari i visok sadržaj ukupne otopljene tvari; sadrže i silikone, kationske i anionske tenzide
Čišćenje vune	Povišene su temperature, visoko obojene, visoke KPK i BPK vrijednosti, visok sadržaj ukupne otopljene tvari i suspendirane krute tvari; sadrže i masti, sapune i lužine
Degumiranje svile	Imaju visok sadržaj suspendirane krute tvari i visok sadržaj ukupne otopljene tvari,visoko su zamućene, neugodnog su mirisa

8. KARAKTERIZACIJA OTPADNIH VODA TEKSTILNE INDUSTRIJE

Iz svega navedenog, uočava se da otpadne vode tekstilne industrije nemaju jednoznačni sastav već njihova kvaliteta ovisi o vrsti sirovine koja se obrađuje kao i o vrsti tehnološkog procesa ali i tehnološkom postupku. Svakako se može reći da sadrže brojne kemikalije, i organske i anorganske a koje iz određenih razloga nisu iskorištene u tehnološkom procesu obrade tekstilnih materijala. Neke od tih kemikalija su dokazano štetne, opasne pa čak i toksične za okoliš. Prije ispuštanja otpadnih voda u prirodne prijemnike, neophodno je otpadne vode, koje sadrže neprihvatljive tvari, ukloniti i/ili svesti na zakonski propisane granične vrijednosti. Postoje različiti parametri koji karakteriziraju otpadne vode tekstilne industrije. Na temelju pravilno izvedenog postupka karakterizacije otpadne vode, odabire se i odgovarajuća metoda pročišćavanja i obrade otpadne vode. Za karakterizaciju otpadnih voda tekstilne industrije danas se koriste brojne metode, od senzorskih ispitivanja (npr. miris), termometrijskih (temperatura), elektrokemijskih metoda (pH, elektrodlijivost, potenciometrijske titracije), spektrometrijskih (UV/Vis spektrofotometrija, AAS, ICP) i kromatografskih metoda (ionska kromatografija, visoko učinkovita tekućinska i plinska kromatografija). Zbog kompleksnosti i složenosti uzoraka otpadnih voda tekstilne industrije, prvenstveno treba voditi računa o pravilnom uzorkovanju a posebnu pažnju treba obratiti na pripremu uzorka za analizu kao i na brojne interferencije, ponajprije na mutnoću, intenzivnu obojenost i prisutnost veće količine suspendirane tvari.

U nastavku će se opisati najčešći fizikalni, fizikalno-kemijski i kemijski parametri koji se ispituju sa ciljem karakterizacije otpadnih voda tekstilne industrije.

8.1. pH vrijednost

Otpadne vode tekstilne industrije uglavnom pokazuju visoke pH vrijednosti mada se javljaju i izrazito kisele vode (pH 2). Stoga se može reći da imaju širok raspon pH vrijednosti, od 2 – 12. pH vrijednost otpadne vode može se povezati i sa postojanjem određenih organskih i anorganskih tvari u vodama (npr. sadržaj Cr(III) i Cr(VI); različita obojenost vode u ovisnosti o kiselobaznim karakteristikama bojila). Određuje se potenciometrijski, pomoću pH metra mjerenjem elektromotorne sile u ćeliji između indikatorske (radne) i referentne electrode [30, 31].

Granična pH vrijednost otpadne vode, ukoliko se ispušta u površinske vode je 6,9 – 9,0 a u sustav javne odvodnje 6,9 -9,5.

8.2. Sadržaj čvrste/krute tvari

Određivanje sadržaja čvrste tvari u otpadnim vodama je vrlo važno, pogotovo kada je riječ o mogućnostima ponovne upotrebe vode. Prisutnost čvrstih tvari u tehnološkoj može ometati obradu tekstila. Krute tvari mogu biti prisutne u različitim oblicima, te se određuju različiti pokazatelji : TS- ukupna čvrsta tvar, TSS-ukupna suspendirana tvar, TDS-ukupna otopljena tvar, VSS-hlapljiva suspendirana tvar. Oderđivanje se temelji na gravimetrijskoj analizi, vode profiltrirane kroz membranske filtre, veličine pora od 0.45 μm . Vaganjem filter prije i poslije filtracije te vaganjem porculanske zdjelice prije i poslije isparavanja i spaljivanja u peći, dobivaju se pojedinačni parametri, kao na slici 16.

$$\begin{array}{rcccc} \text{TS} & = & \text{TDS} & + & \text{TSS} \\ & & & & \\ & & & = & = \\ & & & & \\ \text{TVS} & = & \text{VDS} & + & \text{VSS} \\ & & & & \\ & & & + & + \\ & & & & \\ \text{TFS} & = & \text{FDS} & + & \text{FSS} \end{array}$$

Slika 16. Shematski prikaz određivanja čvrste tvari u vodama

U vodenim sustavima, kao i pri određivanju metala, udio čvrste faze se određuje filtracijom kroz filter čija je veličina pora 0,45 μm (granica između otopljene i čestične faze). Pri definiranju kvalitete vode, čvrsta faza se djeli na otopljenu (*dissolved*) i suspendiranu (*suspended*) tvar a koja se određuje kombinacijom procesa filtracije, isparavanja i vaganja. Svaka od ovih frakcija se još dodatno dijeli na fiksiranu (*fixed*) i hlapljivu (*volatile*) frakciju [30, 31].

Prema [28], maksimalno dopuštene koncentracije za suspendiranu tvar za ispuštanje u površinske vode je 80 mg/dm³.

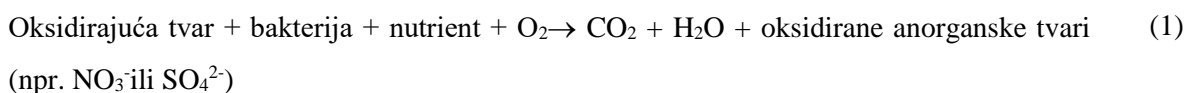
8.3. Boja

Prilikom postupka bojadisanja primjenjuju se različita bojila, različite kemijske strukture i primjenskih svojstava (direktna, reaktivna, reduktivna itd.) i mnogobrojna pomoćna sredstva kojima se postižu željeni i završni efekti. Također se koriste različiti postupci i tehnologije bojadisanja. Iz tog je razloga, teško jednoznačno odrediti vrijednosti obojenja takove otpadne vode jer gotovo sve kemikalije u tako složenom sustavu doprinose obojenju vode. Također, već i vrlo mala količina bojila je vidljiva u vodi i daje dojam visoke zagađenosti. Nadalje, bojila su teško razgradljiva i ne talože se samostalno, bez dodataka još nekih drugih kemikalija (npr. koagulacija/flokulacija). Određivanje boje zahtjevan je parametar jer za sada ne postoji standardna metoda, kao niti jedinice kojom bi se izrazila količina boje. Stoga je međusobna usporedba parametra „boja“ gotovo nemoguća. Unatoč tome, boja se određuje vizualnom usporedbno pomoću Pt-Co ljestvice. Metoda se najčešće promijenjuje u analizi vode za ljudsku potrošnju i nije baš primjenjiva za visoko obojene vode. Često se koriste i metoda razrjeđenja (subjektivna), mjerenje transparentnosti (suspendirana tvar smeta) i spektrofotometrijski na jednoj ili tri valne duljine ili snimanjem cijelog spektra u određenom rasponu valnih duljina.

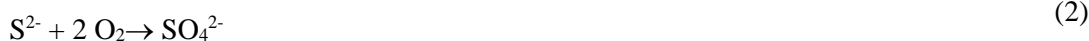
U kupeljima za bojadisanje se često nalazi i više vrsta bojila a ne samo jedno pa je spektrofotometrijsko određivanje boje na samo jednoj valnoj duljini (npr. 426 nm, 455 nm ili 465 nm) ne daje dovoljno precizne podatke. Prisutnost suspendirane tvari (i mutnoće) u kupelji za bojadisanje dodatno otežava određivanje boje jer dolazi do rasipa svjetlosti i nepreciznog očitavanja valnih duljina. Uklanjanjem suspendirane tvari prije određivanja boje smanjuje se i intenzitet obojenja jer dio bojila iz kupelji ostaje vezan na česticama suspendirane tvari [30]. Kvantitativna analiza bojila može se provesti pomoću visokoučinkovite tekućinske kromatografije, kapilarnom elektroforezom ili spektrofotometrijski [31].

8.4. Kisik u vodi - Kemijska potrošnja kisika i biokemijska potrošnja kisika – KPK i BPK

Svaka tvar koja se može oksidirati u prirodnim ili otpadnim vodama, oksidirati će se biokemijskim (bakterije) ili kemijskim procesima. Tim procesima (tj. u prirodnim prijemnicima) smanjuje se sadržaj kisika otopljenog u vodi jer se troši na oksidaciju organske tvari u vodi, pojednostavljeno prikazano:



Oksidiraju se i reducirajuće tvari kao npr. sulfidi i nitriti:



Sve prirodne vode sadrže bakterije i nutrijente a svaka otpadna tvar uvedena u takvu vodu potaknuti će biokemijske reakcije – potrošnju kisika jer dolazi do razgradnje prisutne organske tvari. Smanjenjem sadržaja otopljenog O_2 u vodi, mijenja se i flora i fauna, mijenjaju se i okus i miris te postaju neugodni. Otrovne (toksične) tvari se uključuju u hranidbeni lanac, neke vrste čak ugibaju a procijeđivanjem u dublje slojeve dospjevaju do vodonosnika te utječu na zdravlje ljudi. Često se umjesto pojedinačnog određivanja svih komponenti iz otpadnih voda (kojih u otpadnim vodama tekstilne industrije može biti i na stotine) zbog jednostavnosti određuje parametar “potrošnje kisika”.

Mjera za biokemijske procese je laboratorijsko mjerenje tzv. biokemijske potrošnje kisika (BPK). Oksidirajuće tvari (reduktivna sredstva) ispuštena u prirodne vode također potiču slične kemijske reakcije. Mjera za te kemijske procese je laboratorijsko mjerenje tzv. kemijske potrošnje kisika (KPK). KPK i BPK su relativne mjere za utrošak kisika zbog prisutnosti otpadnih tvari tj. mjera za učinak onečišćenosti/zagađenosti. BPK je mjera za potrošnju kisika na biorazgradljive tvari dok se s KPK mjere i biorazgradljive i ne razgradljive tvari (ali koje se mogu oksidirati) [30].

Kemijska potrošnja kisika (KPK) je potreba za kisikom ekvivalentna množini kalijevog dikromata za kemijsku oksidaciju organskih tvari prisutnih u otpadnoj vodi; izražava se u $\text{mg O}_2 \text{ dm}^{-3}$.

Biokemijska potrošnja kisika (BPK) je količina kisika potrebna aerobnim heterotrofnim bakterijama i drugim mikroorganizmima za biokemijsku oksidaciju organske tvari pri odgovarajućoj temperaturi i vremenu; izražava se u $\text{mg O}_2 \text{ dm}^{-3}$. Uobičajeno se određuje nakon inkubacije od 5 dana.

Između KPK i BPK ne postoji nekakav suodnos ali se može “izvući” veza između ta dva parametra samo za specifična zagađivala u isto tako specifičnim otpadnim vodama ali nikako općenito za sve vrste voda.

I BPK i KPK ključni su pokazatelji zdravstvene ispravnosti vode za ljudsku potrošnju ali i površinske i podzemne vode, kao i otpadne vode. Omjer KPK/BPK_5 može biti pokazatelj koji ukazuje na tehnologiju pročišćavanja otpadne vode. Ukoliko je $\text{KPK/BPK}_5 \leq 2$ ($\text{BPK}_5/\text{KPK} \geq 0,5$) – otpadna voda je biološki razgradljiva te se nakon provedenog predtretmana vode (ili prvog stupnja obrade), voda se može podvrgnuti sekundarnoj obradi (biološkoj obradi). Ukoliko je $\text{KPK/BPK}_5 \geq 2$ ($\text{BPK}_5/\text{KPK} \leq 0,5$) – otpadna voda nije biološki razgradljiva. Kod ovakvih vrsta voda nije moguće provesti sekundarnu obradu (biološku obradu) nakon predtretmana (ili prvog stupnja obrade) već se mora odabrati neki od fizikalno-kemijskih procesa obrade otpadnih voda [26].

Prema [28], maksimalno dopuštene koncentracije KPK za ispuštanje u površinske vode i za ispuštanje u sustav javne odvodnje je $125 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ a BPK $25 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$.

8.5. Ugljik – Ukupan ugljik – TC

Ukupni ugljik (TC) je zbroj organsko i anorgansko vezanog ugljika koji je prisutan u vodi. Može se podijeliti u različite frakcije: anorganski ugljik, ukupni organski ugljik (TOC), otopljeni organski ugljik (DOC), organski ugljik u obliku čestica (POC) i hlapivi organski ugljik (VOC). Pri karakterizaciji otpadnih voda tekstilne industrije, TOC se uglavnom ne određuje ali je vrlo bitan parametar kada se procjenjuje učinak obrade otpadne vode, odnosno kada se procjenjuje razgradivost organske tvari. Potpunije informacije o (bio)razgradivosti organske tvari dobiva se kada se uspoređuju vrijednosti KPK, BPK i TOC [30, 31].

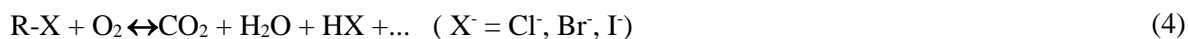
Princip određivanja temelji se na oksidaciji prisutnog ugljika u CO_2 i detekciji nastalog CO_2 pomoću IR detektora. Oksidacija ugljika može biti termička (uz dovoljan pristup kisika) ili kemijska (uz dodatak odgovarajućeg oksidacijskog sredstva). Ukupan organski ugljik se određuje TOC analizatorima. Prije mjerenja TOC-a potrebno je ukloniti anorganski ugljik iz uzorka vode ili ga odvojeno odrediti i pri izračunu TOC-a uzeti u obzir.

Prema [28] maksimalno dopuštene koncentracije TOC-a za ispuštanje u površinske vode i za ispuštanje u sustav javne odvodnje je $30 \text{ mg C}/\text{dm}^3$.

8.6. Adsorbilni organsko vezani halogeni (*Adsorbable Organic Halogen*) - AOX

AOX je izmjerena vrijednost za organsko vezan klor, brom i jod u određenoj tvari. AOX metoda obuhvaća na aktivnom ugljenu adsorbirajuće halogenirane (klorirane, bromirane, jodirane, fluorirane) spojeve, bez obzira na njihov prvobitni sastav, a rezultat analize izražava se u $\text{mg Cl}/\text{dm}^3$. Određivanje se temelji na adsorpciji organskih spojeva na aktivni ugljen. Ugljen se spali u atmosferi kisika, pri tom nastaju halogenidi HX.

Pojednostavljena kemijska reakcija može se napisati kao:



Nastali plin se preko sumporne kiseline kao higroskopskog sredstva uvodi u titracijsku ćeliju u kojoj se vezani halogenidi određuju titracijom sa $AgNO_3$ pri čemu nastaju teško topljivi halogenidi.



Prema [28], maksimalno dopuštene koncentracije AOX za ispuštanje u površinske vode i za ispuštanje u sustav javne odvodnje je $0,5 \text{ mg Cl/dm}^3$.

Postupak flokulacije smanjuje AOX vrijednosti za otprilike 50%, ali potrebne su velike količine sredstava za flokulaciju a mulj, zaostao nakon flokulacije koji sadrži AOX mora se zbrinuti ili spaliti. Organsko vezani halogenidi se učinkovito uklanjaju adsorpcijom na drveni ugljen je ali je tehnologija skupa [29, 30].

8.7. Tenzidi- površinski aktivne tvari

Tenzidi su površinske aktivne tvari koje se uvelike koriste u tekstilnoj industriji. One smanjuju površinsku napetost kapljevine, već i u vrlo malim količinama. Primjenjuju se u raznim procesima sa ciljem poboljšanja kvasivosti, topljivosti, sa ciljem suspendiranja ne topljivih materijala u vodi, te poboljšava kompatibilnost proizvoda sa ostalim pomoćnim sredstvima za obradu. Najčešće se koriste anionski tenzidi iako se i neionski tenzidi dosta upotrebljavaju. Koncentracije površinski aktivnih tvari se kreću u rasponu od 15 mg dm^{-3} do čak 2000 mg dm^{-3} .

Obzirom da tenzidi značano utječu na topljivost svih komponenti u otpadnim vodama, njihovo uklanjanje klasičnim, fizikalno-kemijskim ili biološkim postupcima zahtjevan je i skup proces. Stoga se treba promišljati o upotrebi najmanjih mogućih koncentracija tenzida i zamjeni nerazgradljivih biorazgradljivim spojevima. Određivanje tenzida provodi se uglavno spektrofotometrijski (anionski tenzidi s metilan plavim a neionski s kovaltovim tiocijanatom) ili potencimetrijski (potencimetrijska titracija) [31].

Prema [28], maksimalno dopuštene koncentracije tenzida, izražene kao zbroj anionskih i kationskih, za ispuštanje u površinske vode je $1,0 \text{ mg /dm}^3$ a za ispuštanje u sustav javne odvodnje je 10 mg /dm^3 .

8.8. Metali

Izvori metala u otpadnim vodama su različiti: neadekvatno pripremljena voda, metalni dijelovi strojeva i uređaja za obradu tekstila poput pumpi, ventila i cijevi, preko oksidacijskih i redukcijskih sredstava, elektrolita, kiselina i lužina, bojila i pigmenta, preko herbicida i pesticida te preko raznih kemikalija za održavanje. Najveća količina metala u otpadne vode se unosi putem procesa bojadisanja. Sama bojila u svojoj strukturi sadrže krom, kadmij, zink i ostale metalne atome a neki se metali mogu naći kao onačišćenje kemikalija tehničke čistoće. Prirodna vlakana također sadrže metale a sintetička ih mogu sadržavati kao nečistoće. Neke otpadne vode nakon procesa bojadisanja sadrže i do $12.1 \text{ mg Cu dm}^{-3}$ (direktno bojilo za pamuk), $2.7 \text{ mg Cr dm}^{-3}$ (direktno bojilo za viskozu), $7.5 \text{ mg Cd dm}^{-3}$ (bazno bojilo za vunu) i $3.4 \text{ mg Zn dm}^{-3}$ (kisela bojila za vunu). U novije vrijeme se sve više proizvode bojila koja ne sadrže metale.

Da bi se odredio sadržaj metala u otpadnim vodama tekstilne industrije, neophodno je poznavati fizikalno-kemijska svojstva određivanog metala kako bi se uzorak pravilno priredio za analizu a i kako bi se analiza provela odgovarajućom metodom. Ovisno o koncentraciji promatranog metala, najčešće se koriste spektrometrijske metode i to uglavnom atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS), spektrometrija s pobudom u induktivno spregnutoj plazmi (ICP-OES) i spektrometrija u ultraljubičastom i vidljivom djelu spektra (UV/Vis) [31, 34, 35, 36].

Prema [28], maksimalno dopuštene koncentracije metala za ispuštanje u površinske vode i za ispuštanje u sustav javne odvodnje $0,1 - 3,0 \text{ mg /dm}^3$, ovisno o metalu (Tablica 4.).

8.9. Kloridi

Kloridni ioni se nalaze u velikim količinama u otpadnim vodama tekstilne industrije. Najčešće se koriste u postupku bijeljenja, ali i u postupku bojadisanja reaktivnim bojilima (NaCl).

Kloridi se određuju merkurimetrijski i argentometrijski ili pak potenciometrijskom titracijom ili ionskom kromatografijom, a izbor metode ovisi o koncentraciji klorida i obojenju vode [31].

8.10. Fosfor

U prirodnim i otpadnim vodama prevladavajući oblici fosfora su orto-fosfati, kondenzirani fosfati i organski vezani fosfati. U otpadnim vodama tekstilne industrije, fosfatni puferi iz procesa bojadisanja glavni su izvor fosfora. Fosfatni se spojevi koriste u drugim koracima mokrih obrada tekstila, kao npr. u procesu pranja, kao površinski aktivne tvari i usporivači gorenja, u uređajima za pripremu vode i sl. U mnogim slučajevima kemikalije koje sadrže fosfat, mogu se zamijeniti, što je ujedno i ekonomičnije od pročišćavanja otpadnih voda koje sadrže fosfate.

Metode za analizu fosfora temelje se na pretvorbi svih oblika fosfora u topljive orto-fosfate te njihovom određivanju odgovarajućom analitičkom metodom, npr. spektrofotometrijski, ionsko kromatografski ili kulometrijski [31, 37].

Prema [28], maksimalno dopuštene koncentracije za ukupni fosfor, za ispuštanje u površinske vode je $1,0 \text{ mg /dm}^3$.

8.11. Sumporni spojevi

Velike količine sumpornih spojeva mogu biti prisutne u tekstilnim otpadnim vodama ovisno o procesu. Na primjer kada se natrijev sulfat koristi kao pomoćno sredstvo pri reaktivnom bojadisanju, razina sulfata može biti povećana ($20 - 45 \text{ g dm}^{-3}$). Sumporna bojila, kao i dodatak narijevog sulfida ili narijevog hidrogensulfida značajan su izvor sumpora. Još jedan izvor sumpora u otpadnim vodama je dodavanje sumporne kiseline sa ciljem kontroliranja pH vrijednosti. Sumporni spojevi se u vodama određuju kao sulfati, sulfidi i sulfiti. Izbor metode ovisi o njihovim koncentracijama u otpadnoj vodi a kao metode najčešće se koriste spektrofotometrijske (npr. metilen plavo za određivanje sulfida) i kromatografske metode (sulfati i sulfiti) [31].

8.12. Dušik

Dušik može biti prisutan u različitim formama. Aditivi za bojadisanje koji sadrže dušik glavni su izvor dušika u tekstilnoj industriji. Izvori amonijaka su procesi tiska, bojadisanja te procesi predobrade, ali najviše dušikovih spojeva je prisutno u otpadnim vodama nakon procesa bojadisanja i tiska. Tiskarske paste sadrže i ureu, koji je još jedan spoj koji može biti prisutan u otpadnim vodama.

Najvažnije frakcije dušika koje se prate u otpadnim vodama su nitrat, nitrit, amonijak i ukupni Kjeldahlov dušik (TKN – *Total Kjeldahl Nitrogen*). Sadržaj organskog dušika se izračunava oduzimanjem prethodno određene koncentracije amonijaka od ukupnog Kjeldahlov dušika. Uobičajeno

je da se ovi parametri prikazuju odvojeno a ne kao ukupan dušik. Najčešće metode za određivanje dušikovih spojeva su Kjeldahlova metoda, spektrofotometrija i ionska kromatografija [30, 31].

8.13. Elektrovodljivost

Elektrovodljivost se koristi kao mjera količine otopljene soli u otpadnoj vodi i služi kao alternativa za određivanje TDS. Čimbenici koji utječu na vodljivost su prisutnost iona, njihova koncentracija, pokretljivost i valencija iona te temperatura. Određivanje se provodi konduktometrom na kojemu se nalazi konduktometrijski senzor/elektroda, definiranih svojstava (platinirana platina). Povećane količine soli se dodaju u procesima bojadisanje iscrpljenja izravnih reaktivnih obojenja. Soli mogu nastajati i kao nusproizvod u nekom drugom procesu, npr. neutralizacija [31].

8.14. Ulja i masti

Ulja i masti posebice možemo naći u otpadnim vodama nakon postupka pranja vune, nakon procesa sa lipidima. Neka vlakna će imati zbog genetskih karakteristika više masti i ulja, dok će se na neka vlakna masti i ulja nanositi prilikom proizvodnje pređe.

Ulja i masti se određuju ekstrakcijom otpadne vode organskim otapalom. Pri tome se ne određuju pojedinačni spojevi već samo „uljna“ frakcija. Organska otapala koja se koriste za ekstrakciju moraju biti povoljna za okoliš pa se ugljik tetra klorid (CCl_4) nastoji zamijeniti npr. trikloretanom, acetonom ili petroleterom [31].

8.15. Tvrdoća

Tvrdoća se definira kao zbroj koncentracije kalcijevih i magnezijevih iona, izraženo u mg CaO ili $CaCO_3dm^{-3}$. Tvrdoća je izuzetno važan parametar u tekstilnoj industriji jer za mnoge procese je potrebno koristiti djelomično omekšanu ili meku vodu. Kod tvrde vode dolazi do nakupljanja kamenca, može doći do oštećenja uređaja, te nakupljanja kamenca na samim tekstilnim materijalima koji se nalaze u procesu. Također je povećana potrošnja tenzida i bojila koji sa solima tvrdoće daju teško topljive taloge. Takvi talozi se potom talože na tekstilnim materijalima a ne troše se za svoju primarnu funkciju tj. na uklanjanje nečistoće ili bojadisanje. Određuje se titimetrijski [30, 31].

8.16. Alkalitet

Alkalitet je puferski kapacitet vode, odnosno sposobnost neutraliziranja vode kiselog ili bazičnog karaktera. Standardna metoda određivanja alkaliteta je titracijska metoda, s klorovodičnom kiselinom (p- i m-vrijednost). Izražava se najčešće u $\text{mg CaCO}_3 \text{ dm}^{-3}$. U tekstilnoj industriji procesi mercerizacije i pranja imaju visoku razinu alkaliteta pa će biti potrebno tekstilne materijale dobro isprati i neutralizirati kako bi se smanjio alkalitet obrađivanih tekstilnih materijala. Previsoki ili neujednačen alkalitet vlakana negativno utječe na daljnje procese obrade [31].

8.17. Mutnoća

Mutnoća je mjera raspršenja svjetlosti na česticama prisutnima u uzorcima vode. Što je više prisutnih čestica, više svjetlosti će biti raspršeno i mutnoća će biti veća. Mutnoća je jedan od pokazatelja za mjerenje količine zaostalih kemikalija (npr. bojila u otpadnim vodama). Što je veća mutnoća, veća će biti i količina raspršene svjetlosti u otpadnoj vodi, odnosno veće će biti obojenje. Povećana mutnoća može biti uzrokovana suspendiranom tvari, česticama pjeska, gline ili zemlje ali i mikroorganizmima. Mutnoća se određuje turbidimetrijski ili nefelometrijski, usporedbom intenziteta raspršenog svjetla sa prisutnim referentnim suspenzijama [30, 31].

Obzirom na opisane parametre, u tablicama 2. i 3. su prikazana svojstva otpadnih voda tekstilne industrije, ovisno o primijenjenom procesu.

Tablica 2. Karakteristike otpadnih voda nakon procesa bojadisanja i tiska [4]

Parametri	Bojadisanje	Tisak	Bojadisanje + tisak
pH	5-12.5	4-9	8-9.5
Ukupna otopljena tvar, mg/dm ³	35,000	2000	20,000
Suspendirana kruta tvar, mg/dm ³	26,000	15,000-20,000	10,000
Ukupna kruta tvar, mg/dm ³	40,000	2500	30,000
Omjer BPK/KPK	300/1500	400/2000	250/400
Temperatura, °C	40-50	50	35
Teški metali, mg/dm ³	450	400	420
Ukupni alkalitet, mg CaCO ₃ /dm ³	1600	-	-
Masti i ulja, mg/dm ³	1900	-	3.6
Boja	Jako obojena	Jako obojena	Jako obojena

Tablica 3. Opći parametri u predobradi [4]

Parametri	Škrobljenje	Odškrobljavanje	Čišćenje	Mercerizacija	Bijeljenje klorom	Bijeljenje vodikovim peroksidom
pH vrijednost	7-9.5	7.3	10-13	14	6	10.5
Ukupna otopljena tvar, mg/dm ³	-	8700-10,200	6323	12,000-5000	22,000	2400
Suspendirana kruta tvar, mg/dm ³	240-260	200-270	55	2200	6500	420
Biokemijska potrošnja kisika, mg/dm ³	600-2500	4400-5060	2100	45-65	100	75
Boja	krem	bezbojna	smeđa	bijela	bijela	bijela
Miris	neugodan	neugodan	-	-	neugodan	-

Prema Pravilniku [28] u Tablici 4. su prikazane granične vrijednosti emisija otpadnih voda iz objekata i postrojenja za proizvodnju i preradu tekstila.

Tablica 4. Granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari iz objekata i postrojenja za proizvodnju i preradu tekstila

	Izraženi kao	Pokazatelji	Površinske vode	Sustav javne odvodnje
FIZIKALNO-KEMIJSKI POKAZATELJI				
1. Temperatura		°C	30	40
2. pH-vrijednost			6,5 – 9,0	6,5 – 9,5
3. Suspendirane tvari		mg/l	80	(a)
4. Taložive tvari		ml/lh	0,5	10
5. Boja			bez	bez

	Izraženi kao	Pokazatelji	Površinske vode	Sustav javne odvodnje
EKOTOKSIKOLOŠKI POKAZATELJI				
6. Toksičnost na <i>Daphnia magna</i>	LID _D [*]	Faktor razrjeđenja	3	-
7. Toksičnost na svjetleće bakterije	LID _L [*]	Faktor razrjeđenja	4	-
ORGANSKI POKAZATELJI				
8. Ukupni organski ugljik (TOC)	C	mg/l	30	-
9. KPK _{Cr}	O ₂	mg/l	125	sukladno članku 5. Pravilnika
10. BPK ₅	O ₂	mg/l	25	sukladno članku 5. Pravilnika
11. Ukupni ugljikovodici		mg/l	10	30
12. Adsorbilni organski halogeni (AOX)	Cl	mg/l	0,5	0,5
13. Lakohlapljivi klorirani ugljikovodici	Cl	mg/l	0,1	1,0
14. Fenoli		mg/l	0,1	10
15. Zbroj anionskih i neionskih detergenata		mg/l	1,0	10

	Izraženi kao	Pokazatelji	Površinske vode	Sustav javne odvodnje
ANORGANSKI POKAZATELJI				
16. Aluminij	Al	mg/l	3,0	-
17. Bakar	Cu	mg/l	1,0	1,0
18. Cink	Zn	mg/l	3,0	3,0
19. Kadmij	Cd	mg/l	0,1	0,1
20. Kobalt	Co	mg/l	0,5	0,5
21. Kositar	Sn	mg/l	1,0	1,0
22. Ukupni krom	Cr	mg/l	0,5	1,0
23. Krom VI	Cr	mg/l	0,1	0,1
24. Olovo	Pb	mg/l	0,5	0,5
25. Klor slobodni	Cl	mg/l	0,2	0,5
26. Ukupni klor	Cl	mg/l	0,5	1,0
27. Amonij	N	mg/l	5,0	-
28. Ukupni fosfor	P	mg/l	1,0	sukladno članku 5. Pravilnika
29. Sulfati	SO ₄	mg/l	1000	-
30. Sulfidi	S	mg/l	0,5	1,0
31. Sulfiti	SO ₃	mg/l	1,0	10

9. ODRŽIVE TEHNOLOGIJE ZAPROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA I PREGLED METODA UKLANJANJA BOJILA

Kako su voda i tlo su ograničeni resursi, trebalo bi voditi računa o njihovoj zaštiti i sprječavanju njihova onečišćenja. Onečišćenost/zagađenost resursa vrlo često nastaje i kao rezultat različitih industrijskih procesa. Stoga je temeljni zadatak novih, inovativnih i održivih tehnologija zaštititi Zemlju od onečišćivala i zagađivala organskog ili anorganskog porijekla, jer njihova toksična i bioakumulativna svojstva mogu imati izuzetno negativan utjecaj na okoliš i/ili žive organizme.

Današnji sustavi za pročišćavanje otpadnih voda proizvode i ogromne količine otpadnog mulja. Otpadni mulj je ne željeni ostatak tehnoloških procesa obrade vode a koji na kraju završi ili na odlagalištima otpada ili dobiva neku drugu namjenu (npr. koristi se kao poboljšivač tla u poljoprivredi, ukoliko nema štetnih i opasnih tvari). Neodgovarajućim odlaganjem otpadnog mulja onečišćuje se i zrak i voda i tlo. Na nekontroliranim odlagalištima stvaraju plinovi poput CH₄, CO₂ i hlapljivih organskih tvari, koji dodatno podupiru procese globalnog zagrijavanja. Također, dugim stajanjem otpada na tlu, djelovanjem vanjskih utjecaja, otpad se postepeno ispire kroz zemlju i prodire do lokalne podzemne vode. Stoga je smanjenje količine otpadnog mulja jedan korak i prema učinkovitom i održivom upravljanju otpadnim vodama. Postupak kemijske koagulacije i drugi uobičajeni postupci obrade otpadne vode doprinose stvaranju velikih količina otpadnog mulja. Stoga se u okvirima održivosti procesa preporuča da se takvi postupci zamjene npr. naprednim, inovativnim i održivim procesima, kakv je npr. proces elektrokoagulacije (EC).

Jedna od najvećih prijetnji okolišu je, kao posljedica tekstilne industrije, nastajanje otpadne vode nakon procesa bojadisanja tekstilija. Prosječna količina bojila, preostalog a neutrošenog nakon procesa bojadisanja, kreće se u rasponu od čak 0,6 – 0,8 g dm⁻³ [4]. Iz toga slijedi da je uklanjanje bojila jedan od prioriteta obrade otpadnih voda. Kako bi uklonili bojila iz otpadnih voda tekstilne industrije koriste se metode poput oksidacije, koagulacije i flokulacije, membranskih procesa, te aerobna i anaerobna razgradnja.

U cilju zaštite okoliša, danas postoje ograničenja upotrebe prekomjernih količina kemikalija od kojih su neke i zabranjene, te se neke postupci bojadisanja danas i provode u tom smjeru. Prijenos onečišćujućih tvari iz otopine u čvrstu fazu poznat kao adsorpcija, spada u jedne od najučinkovitijih i najraširenijih metoda pročišćavanja otpadnih voda. Metoda adsorpcije je bolja od drugih metoda jer učinkovito uklanja bojila, jednostavna je za rad, oprema nije skupocjena te koristi ne toksične adsorbente. Glavni kriteriji za odabir odgovarajućeg adsorbenta za uklanjanje organskih spojeva iz otpadne vode su ekonomičnost, dostupnost, velika adsorptivna svojstva (što se naročito odnosi na netoksične i zelene adsorbente) te velika površina za postupak adsorpcije. U tablici 5. su prikazane postojeće i alternativne metode obrade otpadnih voda tekstilne industrije [4].

Tablica 5. Postojeće i alternativne metode obrade otpadnih voda tekstile industrije

Postojeće metode	Alternativne metode
Deemulgiranje (1. flokulacija, 2. koagulacija)	Tlačni filteri
Gravitacijsko taloženje/separacija	Adsorpcija akt. ugljenom
Uklanjanje sa površine otpadne vode	Ionska izmjena
Plošna ili cijevna separacija	Air-stripping (separacija komponenti iz tekuće faze uz pomoć plinovite faze)
Flotacija (s otopljenim zrakom)	Aktivni mulj
Redukcija kroma	Biofilm ili prokapni filter
Razgradnja cijanida	Membranski bioreaktor
Kemijsko taloženje	Elektrodijaliza
Filtracija	Ultrafiltracija
Pješčana filtracija	Reverzna osmoza

9.1. PROCESI OBRADE VODA

Ovisno o namjeni vode, vodu je nakon zahvaćanja iz prirode, potrebno prije upotrebe pročititi/kondicionirati ili odgovarajuće prirediti za određeni tehnološki proces ili tip industrije a nakon upotrebe ju pročititi do odgovarajućeg stupnja čistoće, definiranog Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda [28].

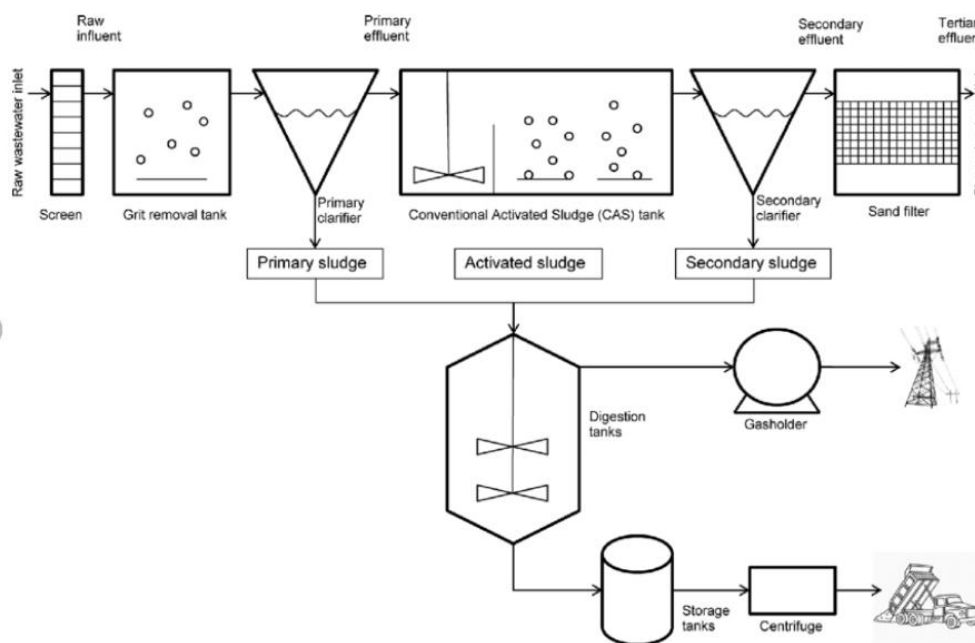
Voda za javnu vodoopskrbu gradova i naselja crpi se iz kaptiranih zdenaca i pročišćava procesom filtracije pri čemu se uklanjaju suspendirane čestice. Nakon filtracije voda se po potrebi dezinficira kako bi se uništili vodom prenosivi patogeni mikroorganizmi.

Kada voda u zdencu, površinska voda ili voda iz akumulacije sadrže i druga anorganska i organska onečišćenja (mutnoća, željezo, mangan, arsen, humusne tvari, nitrati), tada se ovisno o prisutnoj vrsti neželjene ili štetne tvari, primjenjuju i procesi koagulacije/flokulacije, oksidacije, adsorpcije, membranske filtracije, reverzne osmoze i ionske izmjene (tablica 6.).

Tablica 6. Veličine čestica koje se uklanjaju u pojedinom stupnju otpadne vode

Veličina čestica	Stupanj obrade	Primjer
10 cm, 1cm	prethodni	Kamenje, šljunak
1 mm, 100 μm , 10 μm , 1 μm	Prvi (primarni)	Pahuljice (flokule), suspendirane tvari, suprakoloidne tvari, koloidne tvari
0,1 μm , 10 nm	Drugi (sekundarni)	Subkoloidne tvari, otopljene tvari
1 nm	Treći (tercijarni)	Otopljene tvari
1 nm	napredni	Postojane otopljene organske i bionerazgradive tvari

Pri obradi otpadne vode primjenjuju se mehanički, fizikalni, kemijski, fizikalno-kemijski i biološki procesi, kao što je prikazano u tablici 7. Uklanjanje suspendiranih i koloidnih čestica biorazgradivih organskih tvari, postojanih organskih tvari i otopljenih anorganskih tvari iz otpadne vode provodi se u četiri stupnja, slika 17. U svakom stupnju obrade uklanja se samo određena vrsta onečišćujućih tvari iz otpadne vode, pa tako u prethodnom stupnju krupne čestice šljunka i kamenja, dok u posljednjem, naprednom stupnju, bionerazgradive postojane otopljene organske tvari.



Slika 17. Prikaz tijela klasične obrade otpadne vode s obradom mulja [38]

Tablica 7. Klasifikacija procesa obrade otpadne vode [26]

Redoslijed stupnja obrade	Svrha stupnja obrade	Obrada	Glavna onečišćenja	Klasifikacija mehanizma obrade
PRETHODNI (preliminarni)	Zaštita procesa koji slijede	- Uklanjanje otpada (rešetke, pjeskolo vi)	- Drvo, kamenje, papir, šljunak, lišće	- fizikalni
PRVI (primarni)	Ispuštanje efluenta u neosjetljiv recipijent i priprema za sekundarnu obradu	- Taloženje u primarnom taložniku; - taloženje uz flokulante	- susp. tvar, metali, fosfor; - biorazgradljive organske tvari	- Fizikalni; - Fizikalno-kemijski
DRUGI (sekundarni)	Obrada za ispuštanje u većinu prirodnih prijemnika	- Aktivni mulj, biološki filtri, anaerobno; - koagulacija/flokulacija	- Organska tvar; - Susp.tvar, N i P	- Biološki - Fiz.-kem., fizikalni, biološki, kemijski
TREĆI (tercijarni)	Ispuštanje u „osjetljive vode”	- filtracija, - dezinfekcija (klor, ozon)	- susp.tvari, - patogeni mikroorganizmi	- Fizikalni - Kemijski
NAPREDNI	Uklanjanje specifičnih onečišćenja	- Ionska izmjena, membranska filtracija, adsorpcija - fotooksidacija	- N, metali, anorganske tvari, - postojeće org. tvari	- Fizikalni - Kemijski

U ovome radu će se opisati konvencionalne i održive metode obrade otpadnih voda i dati pregled i osnovne karakteristike održivih metoda za obradu otpadnih voda tekstilne industrije.

9.1.1. Primarni stupanj obrade otpadne vode

Svrha primarnog stupnja obrade otpadne vode je ukloniti netopljive suspendirane te koloidne tvari (npr. organska bojila). Ovakva obrada obuhvaća prolazak kroz rešetke različitih dimenzija, filtraciju, ujednačavanje (egalizacija), neutralizaciju i koagulaciju/flokulaciju nakon čega slijedi sedimentacija. Ovom obradom su poboljšane KPK i BPK vrijednosti. Prolaskom kroz sita uklanjaju se plivajuće i suspendirane tvari, a koriste se rešetke i sita različitih veličina i oblika ovisno o prirodi krutih tvari koje se uklanjaju. Ujednačavanjem (egalizacijom) karakteristika otpadnih voda sprječavaju se nagla, vršna opterećenja na sustav za pročišćavanje otpadnih voda kao i nagli porast ili pad pH vrijednosti a koji je karakterističan kod npr. mercerizacije. Neutralizacijom se održava pH vrijednosti između 6 i 9 pri kojim je vrijednostima, osim zakonskih ograničenja, obrada otpadne vode najučinkovitija. pH vrijednost se podešava dodatkom H_2SO_4 ili CO_2 . Sedimentacija potpomognuta koagulacijom je jedna od najčešće korištenih metoda u obradi otpadnih voda. Međutim, u otpadnoj vodi prisutne koloidne tvari i njihov istoimeni električni naboj se međusobno odbijaju i sprječavaju nakupljanje u veće agregate. U tom slučaju dodaju se elektroliti poput aluminijskog sulfata, željezovog sulfata, željezovog klorida a koji mogu neutralizirati električni površinski naboj koloida i na taj način uzrokovati agregiranje čestica

koloida. Elektroagulacija može učinkovito zamijeniti ovaj način predobrade jer je ekološki prihvatljiviji postupak [4, 30].

9.1.2. Sekundarni stupanj obrade otpadne vode

Prisutnost topljivih organskih i anorganskih tvari, toksičnih metala i ostalih organskih tvari može povećati BPK i KPK vrijednosti otpadnih voda. Glavni cilj sekundarne obrade otpadne vode je uklanjanje topljivih organskih tvari uz pomoć bakterija (aerobni ili anaerobni način), što povećava sadržaj otopljenog kisika, pa samim time rezultira smanjenim vrijednostima BPK i KPK (80–85%) i smanjenom toksičnošću. Sekundarni stupanj obrade se poboljšava pravilnom kontrolom pH, pravilnim unosom hranjivih sastojaka (dušik, fosfor), te pravilnom interakcijom sa zrakom odnosno kisikom (aeracijom).

Aerobna biološka obrada provodi se uz prisustvo zraka, gdje se topljive organske tvari razgrađuju do CO₂ i na taj način se uklanjaju iz otpadnih voda. Anaerobna biološka obrada se provodi u zatvorenim prostorima bez prisutnosti zraka (tj. kisika). U tom slučaju organske tvari prelaze u CH₄ ili amonijak i na taj način se uklanjaju iz otpadnih voda.

U sekundarnu obradu otpadne vode spada i proces s aktivnim muljem, koji je najčešći oblik sekundarne obrade otpadne vode. Organsku tvar iz otpadne vode razgrađuju aerobni heterotrofni mikroorganizmi koji se nalaze na ili u pahuljici aktivnog mulja (*ASP-Activated Sludge Process*) a aeracijom se osigurava izmjena supstrata i produkata metabolizma mikroorganizama. Pahuljica aktivnog mulja se sastoji od velikog broja mikroorganizama, raspoređenih u više slojeva, negativnog je naboja, veličine 50-1000 mm i imaju veliku ukupnu površinu (spužvasta struktura). Sastoji se od 10-30 % mineralnih tvari (Ca i P) a 70-90 % su organske tvari (proteini i ugljikohidrati).

Svrha je aktivnog mulja da oksidira otopljene biorazgradive organske tvari u aeracijskom bazenu te naknadnom flokulacijom odvojiti biomasu od obrađene vode. Aktivni se mulj djelomično vraća u sustav pa se u kratkom vremenu povećava koncentracija mikroorganizama za razgradnju organske tvari [4, 30].

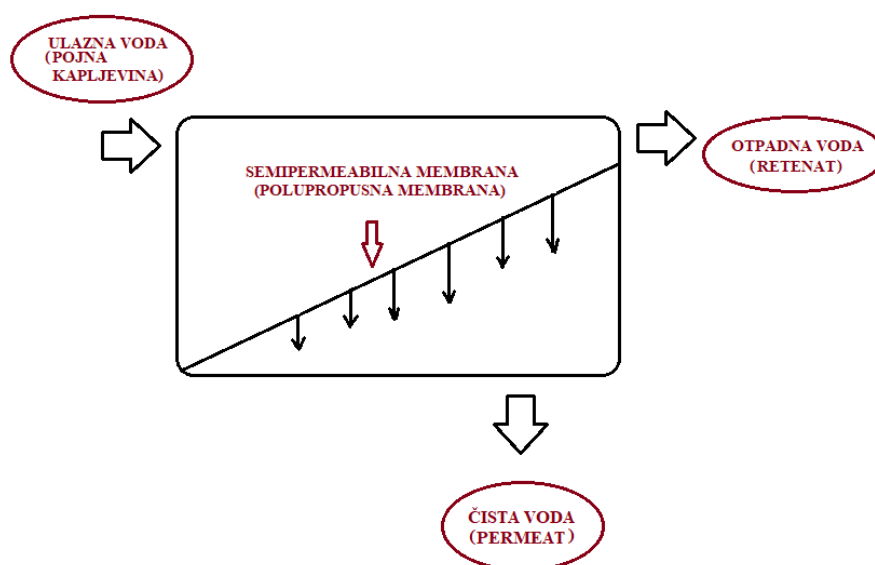
9.1.3. Tercijarni stupanj obrade otpadne vode

Svrha tercijarnog stupnja obrade je uklanjanje otopljenih krutih tvari (minerala, soli, otopljene tvari) iz otpadnih voda. Otpadne vode nakon učinkovitog tercijarnog pročišćavanja mogu se sigurno ispustiti ili se mogu ponovo koristiti za obradu. U nastavku su navedeni postupci tercijarne obrade otpadnih voda kojima se uklanjaju otopljene krute tvari i omogućuje čistu i sigurnu vodu za ponovnu uporabu (regeneracija i reciklacija).

9.1.3.1. Membranska tehnologija u obradi voda

Membranske tehnologije koje se koriste u obradi voda prepoznate su i ugrađene u Europsko zakonodavstvo a upravo zbog učinkovite i ekološki održive obrade. Europske se direktive iz područja voda usmjeravaju prema naprednim membranskim separacijskim procesima pri obradi voda sa ciljem uklanjanja organskih onečišćenja iz voda (humusnih tvari, pesticida, petrokemikalija, bojila, farmaceutika, površinski aktivnih tvari, novih organskih zagađivala, te spojeva koji utječu na rad endokrinih žlijezda, ali i sredstva za osobnu higijenu) te anorganskih tvari (npr. nitrata, nitrita, sulfata, sulfida, sulfita, fosfata, fluorida, arsena, metala itd.). Standardnim metodama obrade voda nije moguće potpuno i učinkovito ukloniti navedena onečišćenja i zagađivala te se provode brojna istraživanja na uvođenju inovativnih metoda i primjeni membranskih i drugih modernih postupaka obrade voda radi njihova učinkovitog uklanjanja. Na taj se način dobiva kvalitetna voda za ljudsku potrošnju, jer su zadovoljeni vrlo strogi standardi o kvaliteti vode. S druge pak se strane otpadna voda (procesna, industrijska, komunalna) obrađena membranskom tehnologijom ponovno se može vratiti u proces, iskoristiti za neke druge svrhe (npr. navodnjavanje) ili se ispustiti u vodeni prijamnik bez posljedica na okoliš. Membranski procesi i tehnologije, zbog velike moći separacije udovoljavaju praktički smjernice za čiste i okolišu sklone tehnologije [39].

Membranske tehnologije obrade voda spadaju u najsuvremenije i ekološki održive ("zelene") tehnologije obrade voda, pitkih, industrijskih i otpadnih, koje svojom konkurentnošću sve više potiskuju klasične postupke obrade voda. Membranske tehnologije reverzne osmoze i nanofiltracije postižu separaciju na nano razini pa je ujedno riječ i o nano tehnologijama. Membranski procesi pripadaju u filtracijske procese kod kojih je pokretačka sila tlak (Slika 18.).



Slika 18. Shema membranskog separacijskog procesa

Membrana je temelj svake membranske operacije i definira se kao tanki film (međufaza) koja dijeli dvije faze i/ili djeluje kao aktivna ili pasivna tanka fizikalna pregrada prijenosu tvari između dviju faza. Ova se definicija odnosi na polupropusne membrane i podrazumijeva da postoji razlika kemijskog potencijala između dviju faza. Do separacije dolazi jer membrana ima sposobnost da prenese jednu komponentu pojne kapljevine smjese mnogo lakše nego ostale komponente.

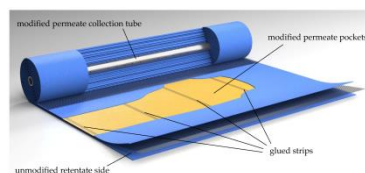
Prema mehanizmu separacije najčešća su tri mehanizma a koja ovise o specifičnim svojstvima komponenata koje treba selektivno ukloniti ili zadržati pomoću membrane:

- a) separacija temeljena na razlici u veličini čestica i veličini pora membrane, tzv. efekt prosijavanja („sieve“ efekt). Ovdje je riječ o poroznim membranama koje mogu imati makropore čija je veličina >50 nm i nanopore (mezopore) veličine 2-50 nm. Operacije u kojima dominira ovaj separacijski mehanizam jesu: mikrofiltracija (MF), ultrafiltracija (UF), nanofiltracija (NF) i dijaliza (DIA).
- b) separacija koja se temelji na razlici u topljivosti i difuzivnosti materijala membrane i otopine koja dolazi u kontakt s membranom tzv. mehanizam otapanja/difuzije. U ovom slučaju govori se o gustim, tzv. „dense“ membranama, a pripadajuće operacije su: permeacija plina (GP), pervaporacija (PV) i reverzna osmoza (RO).
- c) separacija koja se temelji na razlici u naboju čestica koje treba separirati (elektrokemijski učinak). Pripadajuće membrane su električki nabijene membrane, tzv. ionsko izmjenjivačke membrane (kationske ili anionske), a operacije u kojima dominira ovaj separacijski mehanizam su elektrodijaliza (ED), Donnanova dijaliza, ali i nanofiltracija (NF).

Prema geometriji, membrane se dijele na ravne, u obliku ravnih listova, „ploče“ („flat“) i na cilindrične, koje mogu biti cijevne ili u obliku šupljih vlakana („hollow fibers“) [39]. Na slici 19. (a) Prikazan je modul za reverznu osmozu. Unutar svakog pojedinog modula može se nalaziti umotana (zarolana) membrana u obliku ravnog lista (Slika 19. (b)) ili pak može biti ispunjen šupljim vlaknima (Slika 19. (c)).



(a) [40]



(b) [41]



(c) [42]

Slika 19. Procesna rješenja nekih tipova membrana

Prema kemijskoj prirodi membrane su uglavnom polimerne prirode i mogu biti sačinjene od modificiranih prirodnih i sintetičkih materijala (celulozni acetat, celulozni diacetat, celulozni triacetat te mješavine di- i triaceta; poliamid, polisulfon, akrilonitril, polietersulfon, Teflon, najlon, polipropilen, polikarbonat). Anorganske membrane su najvećim dijelom keramičke membrane koje se rade najčešće od oksida, nitrida i karbida Al, Zr i Ti. Primjenjuju se za separaciju organskih otapala koje nije moguće separirati polimernim membranama jer bi došlo do otapanja polimernog materijala od kojeg je membrana napravljena. Veličina pora membrane definira i membranski proces. U Tablici 8. obzirom na veličinu pora prikazani su različiti membranski sustavi koji se koriste u tekstilnoj industriji a to su: mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija i reverzna osmoza [4, 30].

Tablica 8. Karakteristike membranskih postupaka

PROCES	VELIČINA PORA(μm)	Molekulska masa komponenti koja se uklanjaju	Komponente koje se uklanjaju	OPIS
Mikrofiltracija	0,007-2,00	> 100000	Bakterije, suspendirane tvari, pigmenti, ulja itd.	Uklanja čestice u rasponu od 0,1-0,2 μm , fizičko odvajanje, pri čemu tvari koje su veće od veličine pora zaostaju na membrani
Ultrafiltracija	0,002-0,10	1000 – 200000	Koloidi, virusi, proteini, metalni hidroksidi, metali iznad 1 ppm itd.	Membrana zbog svoje velike finoće uklanja čestice vrlo malih promjera. Time se smanjuje mutnoća (99%) te KPK i BPK.
Nanofiltracija	0,001-0,07	180 - 15000	Bakterije, virusi, bojila, pesticidi, multivalentni ioni itd.	Može ukloniti elemente tvrdoće vode poput magnezija i kalcija. Dolazi do filtriranja pri nižim tlakovima nego kod reverzne osmoze, te je postupak jeftiniji. Obezbojavavodu.
Reverzna osmoza	<0,001	< 200	Multivalentni ioni, virusi, bakterije, suspendirane tvari, monovalentni ioni	Prolaskom vode kroz polupropusnu membranu pod tlakom (oko 25 atm), većim od osmotskog tlaka, omogućuje se zaostajanje zagađivala na jednojstrani membrane a permeat prolazi na drugu stranu. Uklanja se oko 40 – 50 % tvari zaostalih primarnom i sekundarnom obradom. Prije RO vode moraju biti obrađene različitim načinima (pješčani filtrar, mikrofiltracija, ultrafiltracija, uklanjanje Fe i Ca i sl.)

9.1.3.2. Obrada aktivnim ugljenom

Adsorpcija je fizikalni proces u kojemu otopljene molekule (adsorbati) prijanjaju na čvrstu površinu (adsorbent) djelovanjem privlačnih sila. Na proces adsorpcije utječe brzina protoka vode, karakteristika suspenzije i adsorbensa i postupak proizvodnje adsorbenta. Brzina uspostavljanja ravnotežnog stanja između adsorbenta i adsorbata ovisi o veličini čestica, koncentraciji otopljene tvari u suspenziji, temperaturi i pH vrijednosti. Mehanizam adsorpcije može biti kemijski, fizikalni i fizikalno-kemijski. Afinitet otopljene tvari prema adsorbentu može biti zbog površinskog naboja ili kemijske reakcije između adsorbenta i tvari. Adsorpcijska ravnoteža se brzo uspostavlja na površini adsorbensa ali je puno sporija unutar pora adsorbensa jer dodatno ovisi o difuziju molekula kroz kapilarne prostore unutar adsorbenta. Kada je promjer čestica adsorbata veći od promjera pora adsorbenta, čestice će se vezati samo na površini adsorbensa, bez difuzije u pore. Današnji dobri adsorbenti imaju veliku specifičnu površinu (600-1500 m²/g). Kao adsorbens se najčešće koristi aktivni ugljen u praškastom (PAC – *Powderd Activated Carbon*) ili granuliranom obliku (GAC - *Granular Activated Carbon*) [30]. Glavna razlika između GAC i PAC je njihova veličina čestica, gdje ovisno o uporabljenom materijalu i postupku izrade GAC obično ima promjer između 1,2 i 1,6 mm.

Aktivni ugljen je mikroporozni, homogeni materijal sa velikom ukupnom površinom gdje 1 gram ima površinu od čak i 500 m². Vrlo je stabilan te se široko koristi kao adsorbent u industrijskim procesima. Najčešće se koristi za adsorpciju prirodnih organskih spojeva (npr. humusne tvari), okusa i mirisa te sintetskih organskih kemikalija iz prirodnih i industrijskih voda. Iako nije učinkovit u uklanjanju svih spojeva, ima sposobnost vezanja sa spojevima u sve tri faze: tekućina, kruta i plina. Obradom otpadne vode aktivnim ugljenom, učinkovito se uklanjaju klorofenoli, klorirani ugljikovodici, bojila (obojenje), površinski aktivne tvari te tvari koje daju neugodan miris otpadnim vodama tekstilne industrije. Također značajno umanjuje onečišćenje voda metalima poput bakra, žive ili olova te nusproizvodima nakon dezinfekcije vode.

Tehnološki se proces odvija u adsorpcijskim kolonama, nasutim aktivnim ugljenom i to češće GAC-om, čime je istodobno voda i filtrira i provodi se adsorpcija. Protok otpadne vode može biti silazni i uzlazni a moguća je i regeneracija GAC-a ispiranjem kiselinama ili lužinama, vodenom parom, organskim otapalom ili termičkom obradom pri čemu se gubi 10 % adsorbensa. Regeneracijom se smanjuju problemi i troškovi zbrinjavanja i odlaganja iskorištenog adsorbensa (otpad) te se smanjuju troškovi nabave novog adsorbensa (i do 50%).

9.1.3.2.1. Proizvodnja aktivnog ugljena

Za proizvodnju aktivnog ugljena koristi se bitumenski ugljen, koksove ljuske, drvo i antracit. Postupcima toplinske ili kemijske aktivacije navedeni se materijali pretvaraju u aktivni ugljen. Korištenjem plinske i kemijske aktivacije reaktivni anorganski aditivi su uključeni u termičku obradu pri relativno nižim temperaturama.

Bitumenski ugljen može se klasificirati kao izravno aktivirani ili ponovno aglomeriran za proizvodnju aktivnog ugljena. Izravno aktiviranje uključuje veličinu ugljena približno potrebnoj veličini čestica i termički aktivira veličinu čestica, te se proizvodi jeftiniji proizvod od aglomeracije. Dok ponovna aglomeracija uključuje prvo usitnjavanje i briketiranje ugljena s organskim vezivima, željenu veličinu čestica postizemo drobljenjem briketa. Vezivo se također pretvara u grafitnu strukturu koja međusobno povezuje aktivirane čestice ugljena.

U današnje vrijeme postoji snažan trend proizvodnje učinkovitog aktivnog ugljena iz jeftine i široko dostupne sirovine (npr. biljni ostaci bogati ugljikom – drvo, šećerna trska, kokos, kava itd.) ali pri tome se javljaju neki problemi s regeneracijom iskorištenog aktivnog ugljena [4].

9.1.3.2.2. Svojstva granuliranog aktivnog ugljena

Granulirani aktivni ugljen je posebna formacija aktivnog ugljena. U drevnoj Indiji aktivni ugljen korišten je za filtriranje pitke vode, a u Egiptu kao višenamjenski pročišćivač. U ranom devetnaestom stoljeću uveden je u Europsku industriju prerade šećera. Organski materijali sa visokim udjelom ugljika kao što su drvo, lignit i ugljen koriste se za proizvodnju granuliranog aktivnog ugljena. Najvažnija karakteristika koja razlikuje granulirani aktivni ugljen od praškastoga je u veličini čestica. Ovisno o sirovini od koje se proizvodi, granulirani aktivni ugljen uobičajeno ima promjer u rasponu od 1, 2 i 1,6 mm i gustoću između 0,4 - 0,5 g/cm³. Srednja gustoća je 10 posto manja nego prividna gustoća i koristi se za određivanje količine granuliranog aktivnog ugljena potrebne za ispunjavanje filtera ili kolone određene veličine [4].

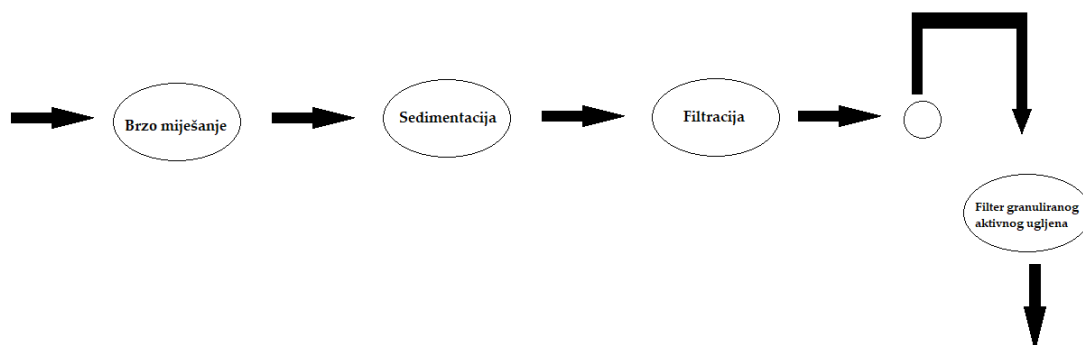
9.1.3.2.3. Procesna oprema

U postrojenjima za pročišćavanje voda najčešće se koriste dvije tehnike rada s GAC-om:

- a) Adsorpcija nakon filtracije – nakon uobičajenog postupka filtracije nalazi se jedinica s granuliranim aktivnim ugljenom gdje se provodi adsorpcija (slika 20.)
- b) Istovremena filtracija i adsorpcija – granulirani aktivni ugljen zamjenjuje neke ili čak sve slojeve u filtarskoj koloni i pritom služi i kao granulirano filtarsko sredstvo i kao adsorbat (slika 21.)

U procesu adsorpcije na GAC-u nakon provedene filtracije do aktivnog se ugljena doprema voda visoke kvalitete a temeljni cilj ove izvedbe procesa je uklanjanje otpljenih organskih tvari. Protustrujno

ispiranje adsorbera nije potrebno sve dok se ne stvori veća količina biofilma. Ovime je procesom omogućeno dulje zadržavanje otpadne vode u kontaktu s aktivnim ugljenom što svakako doprinosi većoj fleksibilnosti procesa ali je bitan pokazatelj i za procesno dizajniranje uvjeta adsorpcije.



Slika 20. Shematski prikaz procesa adsorpcije na GAC-u nakon filtracije

Proces istovremene adsorpcije i filtracije učinkovito se koristi za uklanjanje mutnoće i suspendirane i otopljene čvrste tvari iz otpadnih voda tekstilne industrije ali dodatno i za biološku stabilizaciju otopljene organske tvari.

Proces istovremene adsorpcije i filtracije može se vrlo jednostavno provesti zamjenom postojećih (svih ili samo nekih) slojeva filtarskog medija medija iz brzog pješčanog filtra sa granuliranim aktivnim ugljenom. Na taj su način troškovi ulaganja znatno smanjeni iskorištavanjem postojećih kvalitetnih visoko frekventnih granularnih filtarskih medija jer neće biti potrebni dodatni elementi za filtraciju, a odvodi i sustav protustrujnog ispiranja već postoji. Ipak uređaje za istovremenu adsorpciju i filtraciju potrebno je češće protustrujno ispirati nego što je to slučaj s uređajem za adsorpciju nakon filtracije zbog kraćeg vremena zadržavanja unutar filtarske kolone/adsorbera te zbog češćeg ispiranja. Češćim ispiranjem filter-adsorberi mogu izgubiti dio aktivnog ugljena pa će zbog toga biti skuplji za uporabu zbog smanjenja učinkovitosti.



Slika 21. Shematski prikaz procesa istovremene filtracije i adsorpcije na GAC-u

Oprema za filtraciju/adsorpcije s GAC-om može imati slijedeće izvedbe:

- Filtar/adsorber s fiksnim slojem u smjeru dotoka vode
- Protustrujni filtari/adsorberi s fiksnim ili proširivim slojem

- Sustav sa jednim ili više apsorbera povezanih serijski ili paralelno

Svaka jedinica je serijski spojena sa slijedećim filter/adsorberom s fiksnim slojevima u seriji s time da vodeća tj. prva jedinica ostvaruje najveći mogući unos kontaminanata, dok posljednja jedinica prima vodu najmanjeg opterećenja. Kada se iz prve jedinice uklanja aktivni ugljen zbog reaktivacije, prva slijedeća jedinica postaje vodeća jedinica.

Kod paralelnog povezanih jedinica, svaka jedinica nizvodno dobiva jednako opterećenje pojne vode. Prednost je to se svaka jedinica može pojedinačno kontrolirati [4].



Slika 22. Izgled filtracijsko adsorpcijskih uređaja [43]

9.1.3.3. Isparavanje

Isparavanje je važan tercijarni postupak obrade otpadne vode u tekstilnoj industriji. Isparavanje se koristi za dehidriranje koncentriranih otopina (npr. nakon mercerizacije) i odvajanje otopljenih krutih tvari, bojila iz kupelji ili pak obradu koncentrata nakon membranskih procesa. Vode iz kupelji za bojadisanje i preostala vode od nanofiltracije i reverzne osmoze može se odvojiti isparavanjem te kondenzacijom čiste vode. U obradi otpadnih voda permeat iz reverzne osmoze kao i kondenzirana voda iz isparivača rezultiraju nastajanjem čiste destilirane ili demineralizirane vode koja se može ponovo upotrijebiti procesima tekstilne industrije. Isparavanje se najčešće provodi na dva načina: tzv. solarnim isparavanjem i mehaničkim isparavanjem.

Solarno isparavanje - otpad iz kupelji za bojadisanje, iz postupka ispiranja, te otpad nakon provedene reverzne osmoze i nanofiltracije pušta se u otvoreni spremnik velike površine koji se nazivaju solarni bazeni. Protok zraka (vjetar) i sunčeva svjetlost dostupni su tokom cijelog dana pri čemu isparava površinska voda u atmosferu. Otopljene krutine talože se na dnu i povremeno se uklanjaju, odnosno nastali mulj se otprema na sigurno odlagalište.

Tablica 9. Prednosti i nedostaci isparavanja

PREDNOSTI	NEDOSTACI
Jednostavna konstrukcija	Vrlo mala brzina isparavanja
Nema troškova za energiju	Neučinkovit za vrijeme kiše, hladne klime ili slaba strujanja zraka
Nije potrebno održavanje	Zahtjeva veliku površinu
Nisu potrebni visokokvalificirani radnici	Velike šanse za prelijevanje u podzemne vode u slučaju obilnijih kiša

Mehaničko isparavanje - mehanički isparivači zagrijavaju se parom kondenziranom na metalnim i cilindričnim cijevima. Kako se para kondenzira na vanjskoj strani cijevi, toplina kondenzacije uzrokuje zagrijavanje vode na unutarnjoj strani cijevi cilindra. Ovaj uređaj se koristi za desaliniranje ili za odvajanje čistih tekućih smjesa od dodataka, za dehidraciju razrijeđene otopine za koncentriranje te razdvajanje čiste vode iz otpadnih suspenzija. U tekstilnoj industiji ovakvi isparivači se koriste za izravno isparavanje ili postupno kondicioniranje otpadnih voda što se još naziva i postrojenje za isparavanje višestrukog učinka – MEEP. Nakon isparavanja sljedi kristalizacija, pri čemu se kruta tvar odvaja od vode. Isparivači mogu biti šaržni ili kontinuirani a konfiguracija može biti vertikalna ili vodoravna. MEEP je vertikalna ćelija u kojoj se može ugraditi cijev od nehrđajućeg čelika koja se zagrijava pomoću pare. Koncentrirana tekućina se prikuplja na dnu šalje se u sljedeću fazu isparivača gdje se svježja voda dodaje prvom stupnju isparivača. U međuvremenu para se može pojaviti u prvoj fazi iz isparivača, a sljedeća faza dobiva paru od prethodne faze. Tijekom procesa isparavanja tekućina cirkulira sve dok ne postigne poželjna koncentracija [4].

Tablica 10. Prikaz višestrukog isparavanja; parametri za MEEP

Parametri	Faza 1	Faza2	Faza3	Faza 4
Temperatura°C	82	72	62	55
Duljina cijevi / m	6	6	4,5	4,5
Promjer cijevi / m	90	90	45	45

9.1.3.4. Elektrokoagulacija

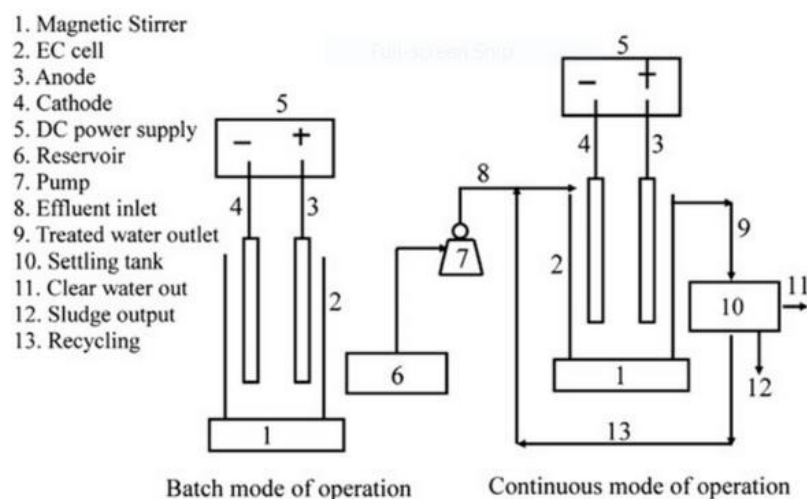
Elektrokoagulacija je održiva tehnologija obrade otpadnih voda. Za razliku od kemijske koagulacije elektrokoagulacija ne zahtjeva korištenje kemikalija, ali bez obzira na to ima bolju mogućnost uklanjanja zagađivala. Elektrokoagulacija može ukoniti puno veću paletu zagađivala nego kemijska koagulacija. Ovim postupkom se uklanja široki raspon onečišćivala poput teških metala, suspendiranih

tvori, bakterija, KPK, BPK, pesticida te herbicida. Kod elektrokoagulacije dolazi do razgradnje tvari uporabom električne energije. Odnosno, kroz metalne elektrode prolazi istosmjerna struja koja je dodana da stvori nabijene metalne atome koji se vežu sa otopljenim kontaminantima i talože se iz otopine. Drugim riječima struja destabilizira krute tvari, te im na taj način omogućuje taloženje. Proces je značajan po tome što može obraditi velike količine vode, a sve to uz niske troškove. Također velika prednost postupka elektrokoagulacije je stvaranje puno manje otpadnog mulja nego kod uobičajenog postupka koagulacije, a postupak pročišćavanja mulja je puno lakši, što drastično smanjuje trošak odlaganja. Učinkovitost procesa elektrokoagulacije je čak više od 95%, stoga je postupak elektrokoagulacije dobra predobrada membranskim tehnologijama koje zahtjevaju visoku kvalitetu vode za uporabu.

Način rada elektrokoagulacije može se podijeliti u dvije kategorije:

1. šaržni proces
2. kontinuirani proces

Kontinuirani procesi su idealni za industrijska postrojenja, dok se šaržni procesi koriste u manjim laboratorijskim postrojenjima. U kontinuiranom procesu je jednostavnije kontrolirati operacijske parametre, a time je lakše omogućiti bolju učinkovitost. Serijski proces uglavnom ovisi o vremenu, a koagulant se kontinuirano stvara od reaktora otapanjem anode. Anoda može hidrolizirati onečišćujuće tvari, te se tako koncentracija onečišćivala, koagulanta i pH mogu mijenjati sa vremena na vrijeme.



Slika 23. Shematski prikaz šaržnog i kontinuiranog procesa [4]

U procesu elektrokoagulacije operativni trošak ovisi na koji način su elektrode spojene. Stoga se proučavao različiti raspored elektroda i samim time njihova učinkovitost. Elektrode mogu biti spojene paralelno, serijski, monopolarno i bipolarno. Za postizanje optimalnih rezultata koriste se aluminijske elektrode. Značajnu ulogu u elektrokoagulaciji ima elektrostatičko polje koje ovisi o udaljenosti anode

i katode a najveća učinkovitost uklanjanja onečišćujućih tvari nalazi se negdje na optimalnoj udaljenosti između anode i katode. Povećanjem vremena elektrolize, povećava se i učinkovitost uklanjanja onečišćujućih tvari. Postoje elektrode sa bušenom rupom ili bez rupa a istraživanja su pokazala da elektroda sa bušenom rupom ima veću učinkovitost uklanjanja zagađivača od one elektrode koja je bez probušene rupa. Nadalje u procesu elektrokoagulacije pH je iznimno važan parametar, točnije određena onečišćivala će se moći ukloniti samo kod optimalne pH vrijednosti otopine jer tek kod određenog pH dolazi do taloženja onečišćivala.

Kao jedan od nedostataka je potreba za čestim mjenjanjem elektroda te stvaranje toksičnih organskih spojeva koji se ispuštaju u otpadnu vodu prilikom uklanjanja organskih tvari. Na katodi se također može formirati nepropusni oksidni sloj koji može stvarati otpor protoku električne struje te dolazi do povećanja troškova zbog velike potrošnje struje [4].

9.1.3.5. Napredni oksidacijski postupci

Napredni oksidacijski procesi (AOPs - *Advanced Oxidation Processes*) učinkovita su alternativa konvencionalnim postupcima obrade voda koji se temelje na proizvodnji i korištenju vrlo reaktivnih slobodnih radikala, osobito hidroksilnih radikala, sposobnih za oksidaciju, tj. uklanjanje čak i ne-biorazgradivih organskih spojeva prisutnih u otpadnim vodama. Najpoznatiji i dosad najviše istraženi AOPs su oksidacija ozonom (O_3), oksidacija ozonom uz vodikov peroksid (H_2O_2) i ultraljubičasto zračenje (UV) te foto-Fentonov proces, a često se koriste iozonizacija pri visokoj pH vrijednosti te Fentonov proces. Navedeni su procesi visoko učinkoviti pri obradi otpadnih voda tekstilne industrije, osobito kada se govori o uklanjanju obojenja i sporo biorazgradivih i ne-biorazgradivih organskih komponenata. Svako oksidacijsko sredstvo ima drugačiji oksido redukcijski potencijal, naveden u tablici 11. U tablici 12. navedene su različite AOP metode i pripadajući oksidansi za naprednu oksidaciju.

Tablica 11. Oksidacijska sredstva i njihovi oksidacijski potencijali

Oksidirajuće sredstvo	E ⁰ / V
Fluor	3.06
OH radikal	2.8
Atomarni kisik	2.42
O ₃	2.08
H ₂ O ₂	1.78
Hipoklorit	1.49
Klor	1.36
ClO ₂	1.27
Molekularni kisik, O ₂	1.23

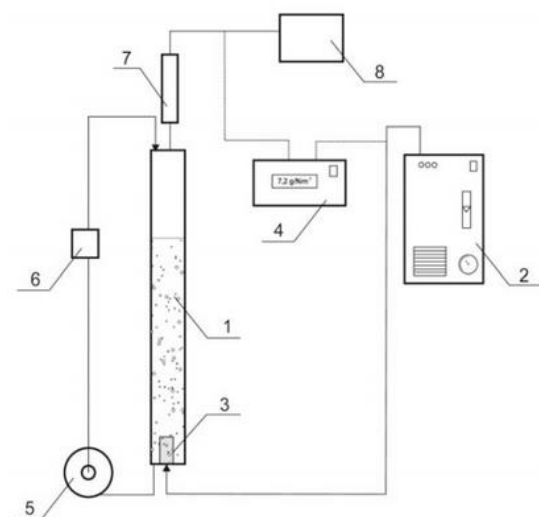
Tablica 12. Različite AOP metode [4]

AOP types	Oxidant for advanced oxidation	Other occurring mechanisms
O ₃	OH [•]	Direct O ₃ oxidation
O ₃ /H ₂ O ₂	OH [•]	Direct O ₃ oxidation H ₂ O ₂ oxidation
O ₃ /UV	OH [•]	UV photolysis
UV/TiO ₂	OH [•]	UV photolysis
UV/H ₂ O ₂	OH [•]	UV photolysis H ₂ O ₂ oxidation
Fenton reaction	OH [•]	Iron coagulation Iron sludge-induced adsorption
Photo-Fenton reaction	OH [•]	Iron coagulation Iron sludge-induced adsorption
Ultrasonic irradiation	OH [•]	Acoustic cavitations generate transient high temperature
Heat/persulfate	SO ₄ ⁻	Persulfate oxidation
UV/persulfate	SO ₄ ⁻	Persulfate oxidation UV photolysis
Fe (II)/persulfate	SO ₄ ⁻	Persulfate oxidation Iron coagulation Iron sludge-induced adsorption
OH ⁻ /persulfate	SO ₄ ⁻ /OH [•]	Persulfate oxidation

9.1.3.5.1. Ozoniranje

Kao oksidacijsko sredstvo u ovome procesu koristi se ozon. Ozon je reaktivan plin sa izrazitim oksidacijskim svojstvima (tablica 11.); općenito je nestabilan, eksplozivan i lako se prepoznaje po specifičnom mirisu. Već i vrlo male koncentracije ozona mogu biti izrazito toksične. Gustoća ozona je oko 1,5 puta veća od zraka. Ozon se dobro otapa u vodi te se može učinkovito koristiti za antimikrobnu obradu vode. Ograničavajući korak u procesu ozoniranja je prijenos mase ozona iz plinovite faze u tekuću fazu. Pokretačka sila i učinkovitost obrade ozonom je promjenjiva, i ovisi o karakteristikama otpadne vode (koncentracija zagađivala, pH vrijednosti i sl.).

Za uvođenje ozona u reakcijsku posudu i za sam proces ozoniranja koja sadrži otpadnu vodu, koristi se jednostavna metoda, kao što je prikazano na slici 24. Preostali ozon koji se ne utroši u procesu, uništava se pomoću termalne katalitičke jedinice. Ozon se može proizvoditi na dva načina: koronalnim pražnjenjem i s UV zračenjem. Proizvedeni ozon se pomoću difuzora ili turbinske mješalice uvodi u reaktor s otpadnom vodom. Količina ozonaveć od 2 mg dm^{-3} značajno utječe na učinkovitost uklanjanja onečišćujućih tvari. Brojni autori ističu kako je razgradnja azo bojila ozonom ograničena iako ozon vrlo dobro reagira s molekulama „bogatim elektronima”. Unatoč velikoj oksidacijskoj moći ozona (2,07 V), povećanje količine ozona neće ujedno i povećati i mineralizaciju organske tvari do CO_2 i H_2O , pogotovo kada se u otpadnoj vodi nalaze i brojne druge kemikalije poput površinski aktivnih tvari, suspendirane tvari i ostalih pomoćnih sredstava. Bolja učinkovitost ozoniranja postiže se optimizacijom procesnih parametara kao što su temperatura, pH vrijednost i primjenjena doza ozona [4].



Legenda:

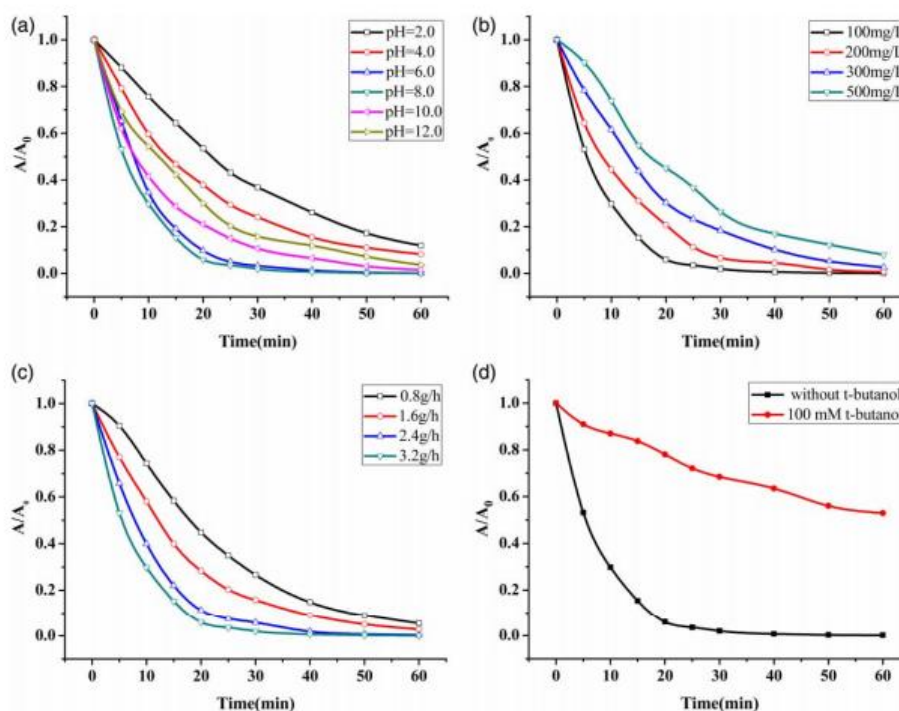
1. Kolona s mjehurićima,
2. Ozonator s kisikom,
3. Difuzor plina,
4. Analizator ozona,
5. peristaltička pumpa
6. otvor za prikupljanje uzorka,
7. skruber ispunjen silikagelom
8. Ozonski razarač

Slika 24. Shema laboratorijskog uređaja za ozoniranje [4]

Mehanizam razgradnje ozona u vodenoj otopini prikazan je sljedećim nizom jednažbi:



Količine ozona koje se uvode u otpadnu vodu ujedno smanjuju toksičnost tekstilnih bojila i povećavaju njihovu biorazgradljivost. Uvođenjem najveće moguće koncentracije ozona, sadržaj toksičnih tvari u otpadnoj može se značajno smanjiti. Tijekom ozoniranja pH vrijednost otopine, početna koncentracija bojila u otpadnoj vodi, sadržaj ozona i dodatak drugih tvari igraju veliku ulogu pri uklanjanju zagađivala iz otpadnih voda, kao što je prikazano na slici 25.



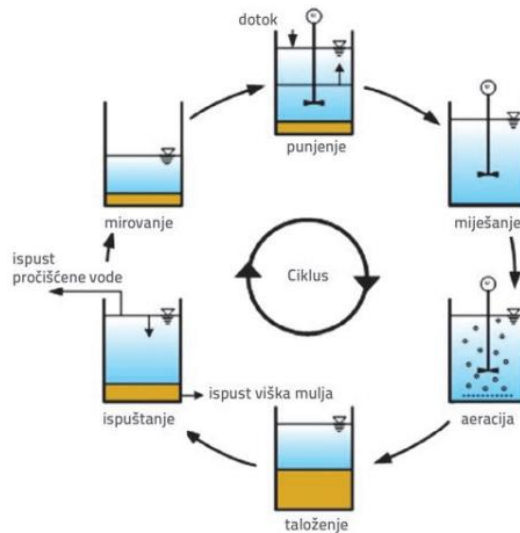
Slika 25. Učinak (a) pH, (b) početnih koncentracija bojila, (c) doziranja ozona i (d) t-butanola na učinkovitost obezbojenja bojila Reactive Black 5 [44]

Prednosti postupka ozoniranja su slijedeće:

- Eliminira konvencionalni proces koagulacije
- Uklanja pesticide, organske tvari, smanjuje BPK, KPK i TOC
- Umanjuje organsko opterećenje za sekundarnu biološku obradu
- Osigurava sigurniji postupak
- Jednostavan postupak

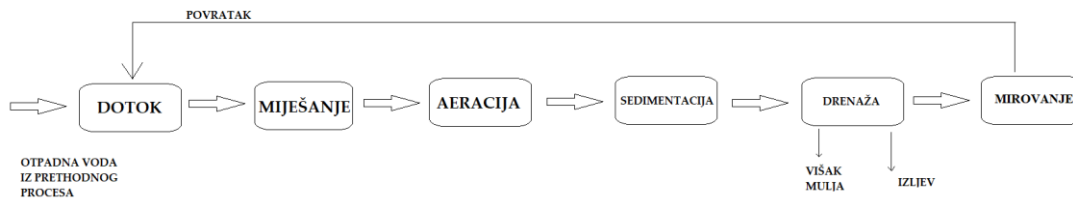
9.1.3.6. Sekvencijalni šaržni reaktor - SBR

U sekvencijalnom šaržnom bioreaktoru (SBR) se odvija diskontinuirani (u ciklusima) proces biološke obrade opterećene vode pomoću aktivnog mulja te kao takav predstavlja svojevrsnu modifikciju pročišćavanja otpadne vode aktivnim muljem (ASP). U aktivnom mulju nalaze se heterotrofni mikroorganizmi a najvažniju ulogu imaju bakterije koje čine oko 95 % ukupne biomase. Osim što razgrađuju organsko i anorgansko opterećenje vode, neke bakterije imaju mogućnost izlučivanja izvanstaničnih ljepljivih polimernih materijala (polisaharida i/ili polipeptida) koji omogućavaju formiranje pahuljica aktivnog mulja, na čijoj se površini i u unutrašnjosti odvija razgradnja [26]. Proces se sastoji prvenstveno od aerobnih reakcija oksidacije organskog opterećenja te anaerobnog procesa denitrifikacije. Kako bi se održala potrebna koncentracija kisika za oksidaciju, ali i izmjena supstrata i metabolita, potrebna je aeracija suspenzije aktivnog mulja i otpadne vode. Preduvjet za proces denitrifikacije, tj. redukciju nitrita i nitrata u atmosferski dušik, je nedostatak kisika, pa se proces u SBR-u vodi uz izmjenu aerobnih i anaerobnih uvjeta. Postupak se sastoji od punjenja reaktora, odvijanja aerobnih i anaerobnih reakcija, sedimentacije, dekantiranja ili ispuštanja obrađene vode te uklanjanja viška aktivnog mulja iz reaktora, slika 26. [26, 30]. Nakon sedimentacije, pročišćena voda se ispušta, a mulj ostaje pohranjen na dnu bazena. Višak mulja se uklanja se pomoću pumpi ili zračnim liftom tijekom faze mirovanja. Nakon faze mirovanja spremnik se opet puni otpadnom vodom i započinje novi ciklus. U postrojenju sa SBR obradom vode, procesi se ostvaruju u jedinstvenom volumenu unutar pravilnih vremenskih perioda za različite, prethodno nabrojane cikluse. Opskrba kisikom vrši se sustavom za aeraciju, a bakterije oksidiraju organske tvari kao i kod konvencionalnog postrojenja s aktivnim muljem, ali samo u dijelu obrade.



Slika 26. Faze unutar ciklusa rada SBR reaktora [45]

Kao što je prikazano na slici 26. rad SBR-a sadrži 5 procesa: dotok vode (punjenje reaktora), reakcija i miješanje, taloženje/sedimentacija i dekantiranje, ispušt obrađene vode i uklanjanje viška aktivnog mulja, mirovanje.



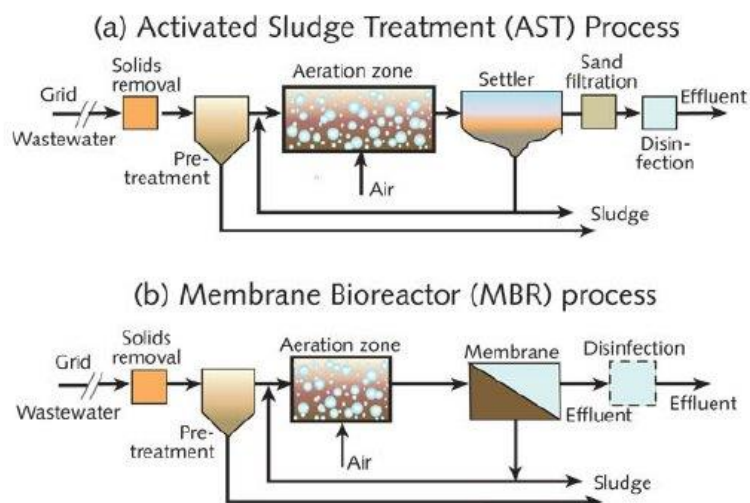
Slika 27. Shematski prikaz SBR procesa

Prednosti SBR procesa je u dobrom nadzoru procesa, u fleksibilnostina prisutnost raznovrsnih zagađivala i alternativnosti postupka što omogućava zadovoljavanje sve zahtjevnijih zakonski propisa po pitanju ispuštanja otpadnih voda. Glavni nedostatak SBR procesa je u dužem vremenu zadržavanja otpadne vode u procesu pročišćavanja. Ponekad vremenski traje i do 30 h a razlog je sporost mikrobiološke razgradnje [4].

Stupanj pročišćavanja otpadnih voda nakon procesa bojadisanja u SBR-u pokazuje poboljšanja u odnosu na nepročišćenu otpadnu vodu. Tako je simulirano pročišćavanje u SBR-u dovelo do uklanjanja BPK-a od 53–79%, ali uklanjanje obojenja bilo je prilično ograničeno (10–18%) i značajno je smanjen učinak obrade otpadne vode uslijed prisutnosti pomoćnih kemikalija u kupelji za bojadisanje. Izvedba je značajno poboljšana dodavanjem adsorbenta što je rezultiralo uklanjanjem BPK_5 iznad 91% i prosječnim uklanjanjem obojenosti od 60–69% [46].

9.1.3.7. Membranski bioreaktor- MBR

Membranski bioreaktor je kombinacija sustava klasične tehnologije biološke obrade otpadnih voda (bioreaktor) s aktivnim muljem s jedinicom za membransku filtraciju (mikrofiltracija i ultrafiltracija). Upotrebom membranskog dijela reaktora, izbjegava se ugradnja naknadnog taložnika i filtracija otpadne vode. Membrane mogu biti uronjena izravno u aeracijski bazen ili pak mogu biti odvojena u membranskom bazenu. Na slici 28. je prikazan tijek obrade otpadne vode u klasičnom uređaju s aktivnim muljem u usporedbi s MBR tehnologijom.



Slika 28. Usporedba obrade otpadne vode u klasičnom bioreaktoru (a) i u membranskom bioreaktoru (b) [47]

Koristi se u obradi komunalnih i industrijskih otpadnih voda. Aeriranjem vode i zadržavanjem optimalne količine aktivnog mulja za rast mikroorganizama u 10 -15 dana u bazenu bioreaktora se nastani dovoljan broj mikroorganizama, da u kratkom vremenu obrade sve prisutne organske tvari, koje opterećuju otpadnu vodu.

Koncentracija aktivnog mulja kreće se u rasponu od 8,0 – 12,0 g suhe tvari dm^{-3} , dok je kod klasičnog uređaja koncentracija znatno manja - 2,0 – 3,0 g suhe tvari dm^{-3} . Veća koncentracija biomase osigurava i veće uklanjanje otopljenih i suspendiranih biorazgradivih tvari iz otpadnih voda s povećanim udjelom organske tvari. Produženo vrijeme zadržavanja aktivnog mulja (više od 15 dana) omogućava i odvijanje procesa nitrifikacije čak i tijekom hladnog vremena [26].

Nakon biološke obrade, voda se propušta kroz membrane, koje zadržavaju mikroorganizme i sve zaostale organske i anorganske tvari a propuštaju vodu visokog stupnja čistoće. Čišćenje separacijskog sustava – mikrofiltracijske membrane obavlja se povratnim ispiranjem u kratkim vremenskim intervalima s razrijeđenim hipokloritom [26, 30].

Istraživanje [48] je provedeno kako bi se procijenila mogućnost nadogradnje uređaja za pročišćavanje otpadnih voda s konvencionalnim aktivnim muljem iz grada Seano (Prato, Italija), koji obrađuje

komunalne otpadne vode i otpadne vode tekstilne industrije, uporabom tehnologije membranskog bioreaktora (MBR). Pilot postrojenje MBR, postavljeno u okviru uređaja za pročišćavanje otpadnih voda Seano, napajalo se miješanim komunalno-industrijskim otpadnim vodama tijekom prvog eksperimentalnog razdoblja, a čistim industrijskim otpadnim vodama tijekom drugog. Izvedbe i rad MBR-a ocjenjivani su opisom karakteristika i varijabilnosti permeata (KPK, boja, tenzidi, ukupni N i P) i ostalih operativnih parametara (rast mulja i promatrani prinos). Prema eksperimentalnim rezultatima, kvaliteta MBR permeata uvijek je bila bolja od klasičnog uređaja za pročišćavanje otpadnih voda Seano i bila je pogodna za ponovnu industrijsku upotrebu u tekstilnom okrugu područja Prato, te se može se koristiti za dizajn punog postrojenja MBR.

Upotreba membranskih bioreaktora je u usponu i u budućnosti će se koristiti kada god su potrebni visokokvalitetni efluenti, zbog osjetljivog prirodnog prijammika ili zbog ponovne upotrebe vode kao procesne vode.

Najnovija znanstvena dostignuća u dizajnu membrana i membranskih sustava rezultirala su međusobnom usporedivošću sustava kada su membrane uronjene izravno u aeracijski bazen ili kada su odvojene u membranskom bazenu. Budući razvoj MBR-a će ići i u smjeru razvoja anaerobnih MBR sustava koji će se primjenjivati i u druge svrhe, a ne samo za odvajanje biomase iz otpadnih voda nakon procesa. Sve veća učinkovitost MBR tehnologije kao i značajno povećan interes za vodu kako za industrijske potrebe (tehnologija ponovne upotrebe i recikliranja) tako i povećana potražnja za čistom vodom za ljudsku potrošnju, stvaljaju pred ovu tehnologiju svijetlu budućnost.

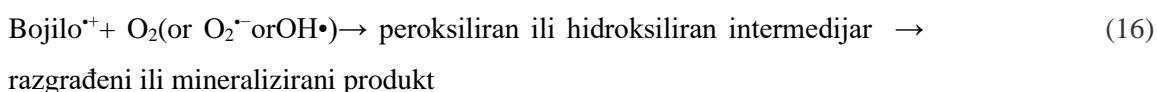
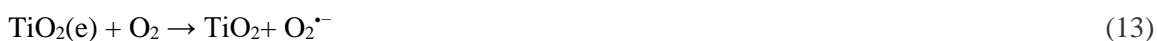
9.1.3.8. Obrada ultrazvukom

Kemijska onečišćenja mogu se razgraditi i ultrazvučnom tehnologijom a posebno postojana organska zagađivala u vodi. Koriste se napredne oksidacijske tehnike, spaljivanje, nadkrična oksidacija vode i druge tehnologije obrade otpadnih voda. Razgradnja je brza, a uvjeti razgradnje blagi. Njegova primjena je široka a može se koristiti pojedinačno ili u kombinaciji sa nekom drugom tehnikom obrade vode. Princip ove metode je dodavanje flokulanata u reaktor s otpadnom vodom nakon ulazi u ultrazvučnu komoru. Dio organske tvari u otpadnoj vodi mijenja se u malu organsku molekulu razarajući njegove kemijske veze pod visokim frekvencijama. Ultrazvučna tehnologija u istraživanju pročišćavanja vode dostigla je velika dostignuća, ali je većina tih istraživanja ograničena na laboratorijska istraživanja [4].

9.1.3.9. Fotokataliza

Fotokataliza ima široku primjenu za razgradnju brojnih organskih i anorganskih onečišćivala u otpadnim vodama. Velik broj poluvodičkih oksida pokazuje dobru fotokatalitičku aktivnost. Među njima je nano TiO_2 vrlo prikladan fotokatalizator zbog svojih prednosti kao što su: kemijski i biološki je inertan, fotokatalitički je aktivan, lako se proizvodi i koristi, nije skup, nije toksičan i prihvatljiv je za okoliš. Fotokatalitička svojstva TiO_2 proizlaze iz nastajanja fotogeneriranih šupljina, h^+ , i elektrona, e^- , do kojeg dolazi apsorpcijom ultraljubičastog svjetla koje odgovara energiji njegove zabranjene zone, E_{bg} . Kada se površina poluvodičkog fotokatalizatora ozrači svjetlom energije jednake ili veće od E_{bg} , dolazi do pobuđivanja elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu što rezultira nastajanjem pozitivnih šupljina u valentnoj vrpici. Proizvedeni parovi elektron-šupljina, h^+e^- , mogu se ili rekombinirati uz oslobađanje topline, ili odvojenim putevima doći do površine poluvodičkog materijala gdje mogu reagirati s vrstama adsorbiranim na površini. Pozitivne šupljine reagiraju s adsorbiranim molekulama vode, dajući hidroksilne radikale ($\text{OH}\cdot$). Šupljine i hidroksilni radikali oksidiraju organske molekule na površini TiO_2 . Elektroni reduciraju kisik pri čemu nastaju superoksid radikal anioni ($\text{O}_2^{\bullet-}$). U fotokatalitičkoj razgradnji onečišćivala, kada se procesi redukcije kisika i oksidacije onečišćivala ne odvijaju istovremeno, dolazi do nakupljanja elektrona u vodljivoj vrpici što uzrokuje rekombinaciju parova elektron-šupljina, a to umanjuje fotokatalitičku djelotvornost. Najvažniji i temeljni elementi za uspješan fotokatalitički sustav su katalizator, izvor svjetla i konfiguracija reaktora. Dizajn fotokemijskih reaktora je složen. Tip zračenja i smještaj izvora svjetla u reaktorskom sustavu dominantni su za dizajn fotoreaktora. U heterogenoj poluvodičkoj fotokemiji, nasuprot tradicionalnoj homogenoj fotokemiji, problem dizajna reaktora je još složeniji zbog prisutnosti čvrstog fotokatalizatora [49]. Proces se provodi u uobičajenim uvjetima što je razlog zašto je povećan interes za fotokatalizu. Ovaj postupak je jeftin i nije toksičan. Fotokataliza se pokazala kao jedna od boljih metoda uklanjanja bojila, smanjenja BPK, KPK iz otpadnih voda tekstilne industrije [4].

Mehanizam razgradnje bojila može se prikazati slijedećim nizom reakcija:



Istraživanjem utjecaja različitih parametara na fotokatalitičku razgradnju dvaju tekstilnih azo-bojila, C.I Reactive Black 5 i C.I Reactive Red 239, zračenjem UV-svjetlom u prisutnosti TiO_2 [50] uspješno je postignuta fotokatalitička razgradnja. Rezultati su pokazali da fotokatalitička razgradnja dvaju bojila u vodi s TiO_2 u prahu ovisi o koncentraciji bojila, količini upotrijebljenog fotokatalizatora, vremenu UV zračenja, pH vrijednosti otopine i koncentraciji dodanog vodikovog peroksida. Utvrđeno je da je optimalna količina katalizatora koja se koristi bila $0,1 \text{ g dm}^{-1}$. Što se tiče početne koncentracije bojila, uočeno je da je povećanje početne koncentracije bojila dovelo do smanjenja fotodegradacije. Fotodegradacija je učinkovitija u kiseljoj otopini. Utvrđeno je da je optimalna koncentracija H_2O_2 za dodavanje $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-1}$. Recikliranje TiO_2 može se izvesti tako da se fotokatalizator može koristiti i u drugim reakcijama. TiO_2 ima isto fotokatalitičko djelovanje u reakcijama s monokomponentnim otopinama i dvokomponentnim otopinama.

10. ZAKLJUČAK

U današnje vrijeme kada su zalihe fosilnih goriva gotovo iscrpljene a brojni otpadni produkti njihove pretvorbe ispušteni u okoliš, ljudska je populacija shvatila da se bespovratnim trošenjem resursa neminovno mijenja biosfera i atmosfera koja nas okružuje. To utječe na kvalitetu života ne samo čovjeka već i svih živih bića na Zemlji. Zbog nastojanja da se okoliš koji nas okružuje održi i za buduće generacije, potrebno je promijeniti način razmišljanja o resursima koji nas okružuju, shvatiti ovisnost ljudi i svih živih bića o njima i aktivno se uključiti u rješavanje izazova vezanih na zaštitu okoliša koji su pred nama.

Industrijska revolucija dovela je do pretvaranja prirodnih bogatstava u proizvode za čiju je proizvodnju trebalo mnogo energije, dovela je do naglog razvoja brojnih industrijskih grana, još veće potrošnje resursa ali do značajnog povećanja ljudske populacije. Time je jedan od osnovnih životnih uvjeta – voda – doveden u globalno neprihvatljivo stanje zbog onečišćenja i male dostupnosti pitke vode na cijeloj Zemlji.

Stoga je neprihvatljivo da industrijske grane, među kojima se nalazi i tekstilna industrija kao jedan od vodećih onečišćivača voda i okoliša i dalje troše resurse na ovakav način. Pri tome treba spomenuti da korištenjem fosilnih goriva dolazi do emisije CO₂ u atmosferu a da se odlaganjem čvrstog otpada, pogotovo onog sa štetnim i opasnim tvarima, onečišćuje tlo a i podzemne vode. Ovdje je potrebno spomenuti i velike količine tekstilnog otpada koji nastaje u današnjem trendu konzumerizma a koji bi se trebao iskorištavati kao vrijedna sirovina a ne ga odlaganjem pretvarati u otpad. Cilj svakog održivog procesa bi trebao biti proizvodnja što manje količine otpada a ukoliko se i proizvede, da se modelom kružnog gospodarstva ponovo iskoristi. Takav način promišljanja jedini je moguć te bi se i tehnologije trebale okrenuti u tom smjeru.

Otpadne vode industrijskih postrojenja onečišćene su zbog uporabe velikih količina kemikalija i pomoćnih sredstava koje nastaju usljed procesa obrade tekstilnih materijala. Vrlo bitne karakteristike otpadnih voda tekstilne industrije prikazane su parametrima poput BPK-biokemijska potrošnja kisika, KPK-kemijska potrošnja kisika, TDS - ukupna otopljena tvar, TSS-ukupna suspendirana tvar, zamućenosti, obojenja, te varijacije u pH vrijednosti. Upravo te karakteristike definiraju smjer pročišćavanja otpadnih voda koje nesmije ići prema stvaranju još većih količina otpadnih muljeva a time i prema neodrživom opterećenju okoliša.

Iz toga su razloga u ovome su radu sažeto prikazane održive tehnologije pročišćavanja otpadnih voda tekstilne industrije poput filtracijske adsorpcije, naprednih oksidacijskih metoda, elektrokoagulacije, membranske tehnologije, SBR/MBR, fotokatalize i ultrazvučne obrade otpadnih voda. Navode se prednosti i nedotaci navedenih metoda, kao i učinkovitosti uklanjanja onečišćujućih tvari. Cilj održivih metoda pročišćavanja otpadnih voda je učinkovita ponovna upotreba i recikliranje vode i ostalih

kemikalija. Na taj način će se koristiti manje količine kemikalija, manje količine svježe vode pa će i ukupno onečišćenje i opterećenje na okoliš biti manje.

Tehnike regeneracije i reciklacije otpadnih voda poprimaju novi značaj zbog uvođenja sve strožih zakonskih propisa za ispuštanje otpadnih voda, ali i zbog sve veće potrežnje za resursima. Međutim, mogućnost ponovne upotrebe ili recikliranja otpadnih voda ovisi isključivo o odabiru postupka pročišćavanja otpadne vode.

Za postizanje učinkovite obrade otpadnih voda tekstilne industrije visokoonečišćeni otpadni tokovi bi se trebali tretirati odvojeno od tokova sa niskim onečišćenjem. Osim što mješanjem ova dva toka dolazi do otežane obrade otpadne vode, povećavaju se i ukupni troškovi obrade. Za manje opterećene tokove bi se trebala koristiti membranske tehnike, poput reverzne osmoze, nanofiltracije ili elektrokoagulacije. Kombinacijom dva ili više održiva procesa (npr. elektrokoagulacija/membranska filtracija; SBR/MBR) učinkovitije se uklanjaju zagađivala iz otpadnih voda.

Korištenjem održivih metoda obrade otpadnih voda smanjuje se količina proizvedenog otpadnog mulja, manji su troškovi za obradu voda, a samim time djelovanje na okoliš je manje.

11. LITERATURA

- [1] Stanić-Koštroman, S.; Šiljeg M.: *Čovjek i okoliš*, Synopsis d.o.o., ISBN 978-953-7968-57-1 , Zagreb, 2018.
- [2] Pavunc, M. i sur.: Tekstil u kontekstu održivog razvoja, *Tekstil* **63** (5-6) 195-203 (2014)
- [3] <http://www.odraz.hr/hr/nase-teme/odrzivi-razvoj>, pristupljeno: 30.8.2020.
- [4] A.P.Periyasamy et al.: Sustainable Innovations in Apparel Production, S.S.Muthu (ed.), *Textile Science and Cloting Technology*, Springer Nature Singapore Pte Ltd., 2018
- [5] El-Haggar, S. M. *Cleaner Production in Sustainable Industrial Design and Waste Management*, Elsevier, Amsterdam, ISBN 9780123736239 (2007), pp 21–84; doi:10.1016/b978-012373623-9/50004-6
- [6] United Nations (1987) Report of the World Commission on Environment and Development: Our Common Future, Chapetr 2: Towrds Sustainable Development. Geneve, 3/20/1987
- [7] United Nations: Global Resources Outlook; <https://www.resourcepanel.org/reports/global-resources-outlook>, pristupljeno: 21.8.2020
- [8] United Nations. Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development; <https://sustainabledevelopment.un.org/post2015/transformingourworld/publication>; pristupljeno: 21.8.2020
- [9] <http://e-learning.gornjogradska.eu/energijaekologijaengleski-ucenici/5-odrzivi-razvoj-i-racionalna-uporaba-energije/>, pristupljeno: 16.7.2020.
- [10] <https://ourworldindata.org/human-development-index>, pristupljeno: 26.7.2020.
- [11] [http://data.footprintnetwork.org/?_ga=2.176426785.582185441.1595771967-1852684987.1595771967#/,](http://data.footprintnetwork.org/?_ga=2.176426785.582185441.1595771967-1852684987.1595771967#/) pristupljeno: 29.8.2020.
- [12] [http://data.footprintnetwork.org/#/?](http://data.footprintnetwork.org/#/), pristupljeno: 26.7.2020.
- [13] Direktiva 2009/28/ez Europskog parlamenta i vijeća od 23. travnja 2009
- [14] <https://eurlex.europa.eu/legalcontent/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009L0028&from=DE> , pristupljeno: 26.7.2020.
- [15] Hanoglu, A.: Elsevier Ltd., *Energy*, Ege University, Turkey 2018, 166 (2019) 664-673
- [16] HRN EN ISO 14020:2001 Znakovi i izjave zaštite okoliša - Opća načela (ISO 14020:2000; EN ISO 14020:2001)

- [17] HR EN ISO 14024:2008 Oznake i izjave za područje okoliša - Označivanje povezano s okolišem tipa I - Načela i postupci (ISO 14024:1999; EN ISO 14024:2000)
- [18] <https://www.blauer-engel.de/en/blue-angel/what-is-behind-it>, pristupljeno:18.7.2020.
- [19] <https://hgk.hr/eko-oznake/eu-ecolabel>; pristupljeno 21.8.2020.
- [20] <https://ec.europa.eu/environment/ecolabel/> , pristupljeno: 29.07.2020.
- [21] <https://www.hgk.hr/hrvatska-gospodarska-komora/dani-hrvatskog-turizma-eko-oznake-kriteriji-za-izvrnost-najava> , pristupljeno 31.8.2020.
- [22] <https://www.carbonfootprint.com/productlifecycle.html> , pristupljeno 31.8.2020.
- [23] Okvirna direktiva o otpadu 2008/98/EZ
- [24] Zakon o vodama, Narodne novine br. 66/19
- [25] Zakon o vodi za ljudsku potrošnju, Narodne novine br. 56/13,64/15,104/17,115/18
- [26] Briški F.: *Zaštita okoliša*, Sveučilište u Zagrebu FKIT i Element d.o.o., Zagreb, ISBN 978-953-197-589-6, Zagreb, (2016)
- [27] http://eskola.chem.pmf.hr/udzbenik/web_Sikirica/index.htm; pristupljeno 20.8.2020.
- [28] Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, Narodne novine br. 80/13,43/14,27/15 i 3/16]
- [29] M. Yusuf, *Handbook of Textile Effluent Remediation*, Pan Stanford PublishingPte, Singapore, 2018
- [30] Vojnović, B., Radni materijal iz kolegija Otpadne vode tekstilne industrije, Tekstilno-tehnološki fakultet, 2019./2020.
- [31] Bisschops I. ; Spanjers H.: Literature review on textile wastewater characterisation, *Environmental Technology*, Vol 24. Pp 1399-1411
- [32] Grancarić, A.M., Soljačić, I., Katović, D. *Osnove oplemenjivanje tekstila*, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb (1994), ISBN 953-96183-8-X
- [33] https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/dorada_tekstilnih_proizvoda.pdf, 3.9.2020.
- [34] Vojnović, B., Bokić, Lj.; Podgajski, R., Određivanje olova u otpadnim vodama tekstilne industrije, *Tekstil*, 54 (2005), 8; 384-389
- [35] Bokić, Lj; Stefanović, B.; Turalija, M., Određivanje bakra u bojilima i na bojadisanom tekstilnom materijalu, *Tekstil : časopis za tekstilnu tehnologiju i konfekciju*, 50 (2001), 3; 101-10
- [36] Stefanović, B., Bokić, Lj.; Soljačić, I., Teški metali u bojilima za tekstil, njihovo određivanje i toksičnost, *Tekstil*, 48 (1999), 12; 615- 623

- [37] Vojnović, B.; Bokić, Lj.; Kozina, M.; Kozina, Ana, Optimiranje analitičkog postupka određivanja fosfata u deterdžentima i otpadnim vodama praonica, *Tekstil, časopis za tekstilnu tehnologiju i konfekciju*, 56 (2007), 3; 147-157
- [38] https://www.researchgate.net/figure/Typical-waste-water-treatment-plant-processes_fig1_283499003 ; pristupljeno 4.9.2020.
- [39] Košutić, K., Membranske tehnologija obrade voda, Zbirka nastavnih tekstova, https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/MEMBRANSKE_TEHNOLOGIJE_OBRADE_VODA_nastavni_tekstovi%5B2%5D.pdf, pristupljeno 17.1.2020.
- [40] <https://www.logisticicon.com/en/technologies/reversed-osmosis>; pristupljeno 1.9.2020.
- [41] Hartinger, M. et al, Technical Concepts for the Investigation of Spatial Effects in Spiral-Wound Microfiltration Membranes, *Membranes* 2019, 9(7), 80; <https://doi.org/10.3390/membranes9070080>
- [42] <https://www.wateronline.com/doc/how-uf-membrane-fiber-strength-impacts-reuse-success-0001>; pristupljeno 1.9.2020.
- [43] <http://www.powerplastics.cz/filteri-sa-filtracijskim-medijima>/pristupljeno 20.11.2017.
- [44] Q. Zheng et al. , Decolorization of Reactive Black 5 by ozonation, *Water Sci. Technol.* (2016) 73 (7): 1500–1510; <https://doi.org/10.2166/wst.2015.550>
- [45] Vouk, D. et al, Važnost prethodnih taložnica na SBR uređajima s drugim stupnjem pročišćavanja, *Građevinar* 69 (2017) 11, 973-981, DOI: <https://doi.org/10.14256/JCE.1647.2016>
- [46] SantosRui. S.C.R i Boaventura, A.R. , Treatment of a simulated textile wastewater in a sequencing batch reactor (SBR) with addition of a low-cost adsorbent, *Journal of Hazardous Materials* 291 (2015) 74-82, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.074>
- [47] Aditi Pandey and Ravi Kant Singh, Industrial Waste Water Treatment by Membrane Bioreactor System, *Elixir Chem. Engg.* 70 (2014) 23772-23777
- [48] Lubello, C. et al, MBR pilot plant for textile wastewater treatment and reuse, *Water Science & Technology* 55(10) (2007) 115-24
- [49] Novaković, K., TiO₂ fotokataliza – održiva tehnologija obrade voda, 2014., diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
- [50] Saggiaro E. M. et al, Use of Titanium Dioxide Photocatalysis on the Remediation of Model Textile Wastewaters Containing Azo Dyes, *Molecules* 2011, 16(12), 10370-10386; <https://doi.org/10.3390/molecules161210370>