

# Industrijski otpadni tokovi

---

**Pustahija, Lucija**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2018**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:102527>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-18**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ**

**Lucija Pustahija**

**INDUSTRIJSKI OTPADNI TOKOVI**

**ZAVRŠNI RAD**

**Voditelj rada: prof. dr. sc. Marija Vuković Domanovac**

**Članovi ispitnog povjerenstva:**

**Prof. dr. sc. Marija Vuković Domanovac**

**Dr. sc. Dajana Kučić Grgić, znan. sur.**

**Prof. dr. sc. Zvezdana Findrik Blažević**

**Zagreb, rujan 2018.**

*Ne moraš biti sjajan u nečemu da bi započeo, ali da bi postao sjajan u nečemu,  
moraš započeti.*

*-Zig Ziglar*

## **SAŽETAK**

Temeljna je zadaća čovjeka zaštititi okoliš u kojemu se nalazi, kako promjenom vlastitih postupaka, tako i na razini cijelog društva. Naše osnovne životne potrebe vezane su uz čisti okoliš iz kojega proizlaze zdravo uzgojena hrana te čista voda i zrak. Kako bi se takvo stanje sačuvalo, potrebno je promijeniti ophođenje prema prirodi te primjenom prirodnih i tehničkih saznanja pomoći u njezinom obnavljanju. Nužno je uskladiti suvremeni život čovjeka i njegovih potreba kako bi obnovili ono što je okolišu negativno učinjeno. Industrijski otpadni tokovi najveći su izvor otpada i predstavljaju veliku opasnost po okoliš, bilo to kao čvrsti, kapljeviti ili plinoviti otpad. U ovome radu se opisuju karakteristike pojedinih industrijskih otpadnih tokova uz primjer alternativne obrade i nove mogućnosti obrade.

Ključne riječi: industrijski otpad, industrijski otpadni plinovi, industrijske otpadne vode, obrada

## **SUMMARY**

The basic task of man is to protect the environment in which he is located, both by changing his own actions and at the level of society as a whole. Our essential needs are related to clean environment from which we get food, water and air. In order to preserve such a situation, it is necessary to change behavior towards nature and use of natural and technical knowledge to help in its renewal. It is necessary to harmonize the modern life of man and his needs with the environment in order to restore what has been done negatively to the environment.. Industrial waste streams are the largest source of waste and pose a great threat to the environment, whether as solid, liquid or gaseous waste. This paper describes the characteristics of individual industrial waste streams with an example of alternative processing and new processing possibilities.

Key words: industrial solid waste, industrial gaseous waste, industrial wastewater, treatment

# SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO .....	3
2.1. OTPAD.....	3
2.1.1. Čvrsti industrijski otpad.....	5
2.1.2. Otpadni plinovi .....	6
2.1.3. Otpadne vode .....	9
2.1.3.1. Proces obrade otpadnih voda u industriji .....	9
2.1.3.2. Alternativni biološki pristupi obradi industrijskih otpadnih voda..	11
2.1.3.3. <i>Saccharomyces cerevisiae</i> .....	11
2.1.4. Fosfati u okolišu.....	12
2.2. KARAKTERIZACIJA INDUSTRIJSKIH TOKOVA.....	18
2.2.1. Otpad građevinske industrije .....	18
2.2.2. Otpadni plinovi i potreba za obnovljivim izvorima energije .....	20
3. PREGLEDNI DIO .....	22
3.1. PROIZVODNJA I OBRADA INDUSTRIJSKOG OTPADA.....	22
3.2. FARMACUETICI I UKLANJANJE FOSFATA .....	26
3.2.1. Analitički postupci dokazivanja fosfata i farmaceutika.....	26
3.2.2. <i>Saccharomyces cerevisiae</i> -genska aktivnost u metabolizmu fosfata.....	26
3.2.2.1. Izolacija <i>Saccharomyces cerevisiae</i> .....	27
3.2.2.2. Biološki procesi uklanjanja fosfata.....	28
3.3. Primjeri alternativne obrade industrijskog otpada .....	30
3.3.1. Građevni otpad u proizvodnji stakla .....	30
3.3.2. Fermentacija plinova.....	31
3.3.3. Fermentacija šećera iz otpadnih voda u svrhu dobivanja biogoriva .....	32
3.4. ZAKONODAVSTVO .....	34
3.4.1. Zakon o zaštiti okoliša .....	34
3.4.2. Zakon o održivom gospodarenju otpadom .....	35
3.4.3. Zakonodavstvo iz područja zaštite zraka .....	36
3.4.4. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda .....	37
4. ZAKLJUČAK.....	39
5. LITERATURA .....	40

## **1. UVOD**

Otpad<sup>1-5</sup> je problem svakodnevnice cijeloga svijeta i još je plodno tlo istraživanja u zaštiti okoliša. Pokazatelj je gospodarskog rasta, a njegova količina ukazuje na stupanj razvoja društva koje ga stvara. Pritisци koji se nameću okolišu dolaze od raznih izvora od kojih se najviše ističe industrija koja je osnovni element svakog gospodarstva i najveći proizvođač otpada.<sup>2</sup>

Okolišni problemi se ne mogu riješiti na jedinstven način, već zahtijevaju ostvarivanje sklada u složenom sustavu sačinjenog od dva bitna elementa: društva kao cjeline i okoliša u kojemu se nalazi. U praksi se takvi problemi ne gledaju pojedinačno, već na njih utječe niz povezanih aktivnosti kao što su rast populacije, potrošnja i težnja za ostvarivanjem boljih životnih uvjeta.

Ovdje se ističe uloga ekoinženjerstva koje uz osviještenost brigom za okoliš, stečenim znanjima i praktičnim radom iz područja inženjerstva i prirodnih znanosti ostvaruje sponu između industrije i općeg poslovanja.<sup>6</sup> Naime, investicije u industriju nalažu da se troškovi proizvodnje i rada optimiziraju na takav način da se neodgovarajuća proizvodnja i manjak brige za okoliš nastoje izbjeći ili umanjiti.<sup>1</sup> Bitna stavka u brizi za okoliš jesu zahtjevi prema industriji koji se odnose na kvalitetu i kvantitetu njihove proizvodnje.<sup>3</sup>

Industrijska onečišćenja se smanjuju zbog strožeg zakonodavstva i većom tendencijom za ostvarivanjem konkurentnosti na tržištu, ali ipak nedovoljno obzirom da ista vrše veliki pritisak na okoliš. Kako bi se negativni učinak otpada smanjio, a time i izbjegao, potrebno je uvesti i primjenjivati politike održivog razvoja. Gospodarenje otpadom<sup>3</sup> temelji se na uvažavanju načela zaštite okoliša propisanih zakona na nacionalnoj, regionalnoj i međunarodnoj razini. Čistijim tehnologijama ostvaruje se praktična primjena znanja vezanih uz zaštitu okoliša, uvodeći u rad industrije alternativne pristupe u obradi otpada i to ne samo kako bi se izbjegao nastanak otpada već i postiglo potpuno iskorištenje sirovina, recikliranje neiskoristivih i obnova energetske tokova.<sup>1,3</sup>

U ovom radu dan je pregled otpadnih tokova s obzirom na vrstu: čvrsti otpad, otpadne vode i otpadne plinove. Izuzev generalnog aspekta industrijskih otpadnih tokova i njihove konvencionalne obrade<sup>4,5</sup>, uvrštena je i alternativna obrada primjenjiva u praksi<sup>6-8</sup>. Od takvih primjera najviše se ističe uloga kvasca

*Saccharomyces cerevisiae*<sup>9</sup> u uklanjanju fosfata iz otpadnih voda, s popratnim sadržajem<sup>10-14</sup>. Opisano je i kruženje fosfata u okolišu, a također se navodi i njihova povezanost s industrijskom proizvodnjom farmaceutika.<sup>15-18</sup> Zanimljiv je i primjer primjene otpada građevinske industrije.<sup>19</sup> Industrijski otpadni tokovi u Republici Hrvatskoj opisani su prema statističkim podacima dobivenih iz Hrvatske gospodarske komore te iz Hrvatske agencije za okoliš i prirodu.<sup>20,21</sup> Osim navedene analize fosfata u otpadnim vodama<sup>22</sup>, akumulacije fosfata u mikroorganizmima<sup>23</sup> i proizvodnje biogoriva iz otpadnih plinova<sup>6</sup>, potrebno je i navesti proizvodnju stakla iz lebdećeg pepela<sup>24</sup>. Na kraju je dan pregled zakonodavstva<sup>1,3,25-27</sup> primjenjivog na industrijske otpadne tokove.



## **2. OPĆI DIO**

### **2.1. OTPAD**

Otpad je svaka tvar ili predmet koju posjednik odbacuje, namjerava ili mora odbaciti.<sup>1</sup> Otpad dolazi u čvrstom, kapljevitom ili plinovitom obliku, a predstavlja pogodan materijal za ponovno korištenje uz prethodnu obradu.<sup>1,3</sup> Razlikuje se prema mjestu njegova nastanka i njegovih svojstava<sup>1</sup>.

Otpad prema mjestu nastanka naveden je u Pravilniku o katalogu otpada<sup>2</sup> i razvrstan po grupama, a neke od grupa otpada navode se kao:

- Otpad koji nastaje pri istraživanju, eksploatiranju i fizikalno-kemijskoj obradi mineralnih sirovina
- Otpad od prerade drveta i proizvodnje drvenih panela i namještaja, celuloze, papira i kartona
- Otpad od rafiniranja nafte, pročišćavanja prirodnog plina i pirolitičke obrade ugljena
- Građevinski otpad i otpad od rušenja objekata (uključujući iskopanu zemlju s onečišćenih lokacija)
- Otpad iz građevina za gospodarenje otpadom, uređaja za pročišćavanje otpadnih voda izvan mjesta nastanka i pripremu pitke vode i vode za industrijsku uporabu
- Komunalni otpad

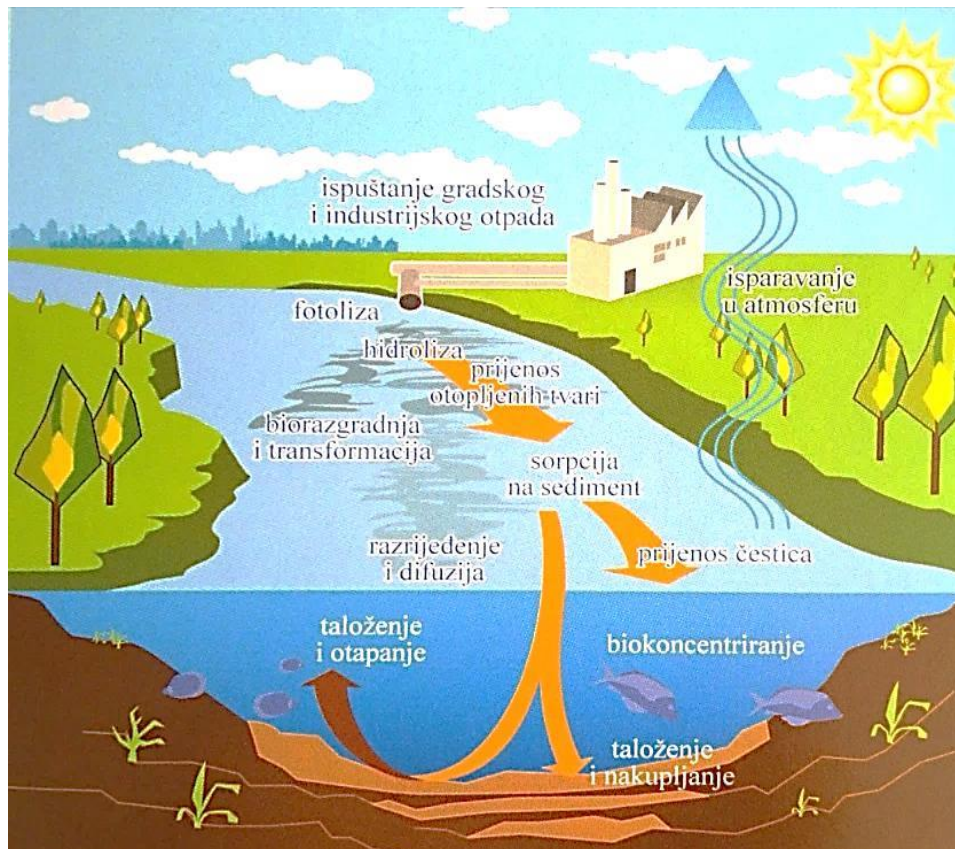
Komunalni otpad je sav onaj otpad nastao u kućanstvu i otpad koji je po prirodi i sastavu sličan otpadu iz kućanstva, osim proizvodnog otpada i otpada iz poljoprivrede i šumarstva, a može biti biorazgradivi, krupni (glomazni) miješani.<sup>2</sup> Proizvodni otpad nastaje u proizvodnom procesu u industriji, obrtu i drugim procesima, osim ostataka iz proizvodnog procesa koji se koriste u proizvodnom procesu istog proizvođača.<sup>2</sup> Prednost industrijskih otpadnih tokova jest ta da sa velikom sigurnošću možemo odrediti njegov sastav obzirom na poznavanje procesa u kojima nastaje.

---

<sup>1</sup> opasan i neopasan

Kako bi se problem otpada riješio, potrebno je uvesti cjelovito i integrirano gospodarenje otpadom. Ono obuhvaća mjere za sprječavanje nastanka i smanjivanje količina otpada, bez uporabe postupaka i/ili načina koji predstavljaju rizik po okoliš te mjere za sprječavanje štetnog djelovanja otpada na ljudsko zdravlje i okoliš.<sup>3</sup> Obrada otpada uključuje postupke uporabe i zbrinjavanja.<sup>3</sup> Oporaba otpada jest svaki postupak čiji je glavni rezultat uporaba otpada u korisne svrhe kada otpad zamjenjuje druge materijale koje bi inače trebalo uporabiti za tu svrhu ili otpad koji se priprema kako bi ispunio tu svrhu, u tvornici ili u širem gospodarskom smislu.<sup>3</sup> Zbrinjavanje otpada jest svaki postupak koji nije uporaba otpada, uključujući slučaj kad postupak kao sekundarnu posljedicu ima obnovu tvari ili energije.<sup>3</sup>

Na slici 2.1. je prikazan put onečišćenja proizašlih iz industrije. Jasno se vidi da onečišćenje ne utječe na samo jednu sastavnicu okoliša, već na složen način ugrožava cijeli njegov sustav. Ispuštanjem industrijskog otpada u vodeni medij, otpad podliježe reakcijama fotolize i hidrolize te se dalje transportira i sedimentira, pri čemu jedan dio biva biološki razgrađen, a drugi dio isparava u atmosferu. Postojana onečišćenja s ovakvim izvorom očituju se u taloženju, koncentraciji i transformaciji.<sup>4</sup>

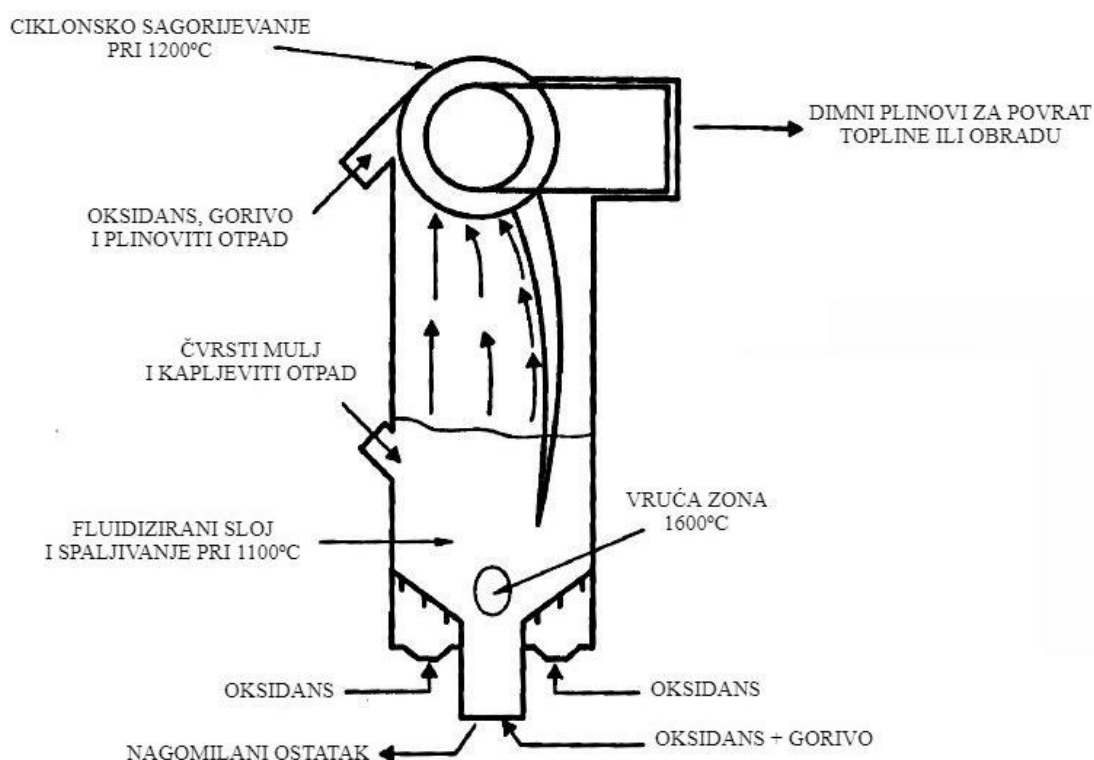


Slika 2.1. Industrijsko onečišćenje u okolišu.

Ukoliko se prema otpadnim tokovima pravilno ophodi, njihova količina se može smanjiti ili nastanak potpuno spriječiti. Čistija proizvodnja ima niz prednosti nad klasičnom, počevši od toga da se kontrolira upotreba sirovina, a neiskorišteni ostatak se može vratiti u proizvodni proces. Čistije tehnologije nisu ograničene niti skupe, a temelje se na razvoju novih ideja te poboljšavanju stanja primjenom znanja iz područja inženjerstva i prirodnih znanosti. Govoreći o industrijskim otpadnim tokovima, važno je za naglasiti da u svakom djelu procesa nastaju sve tri velike kategorije otpada: čvrsti otpad, otpadne vode i otpadni plinovi.<sup>5</sup>

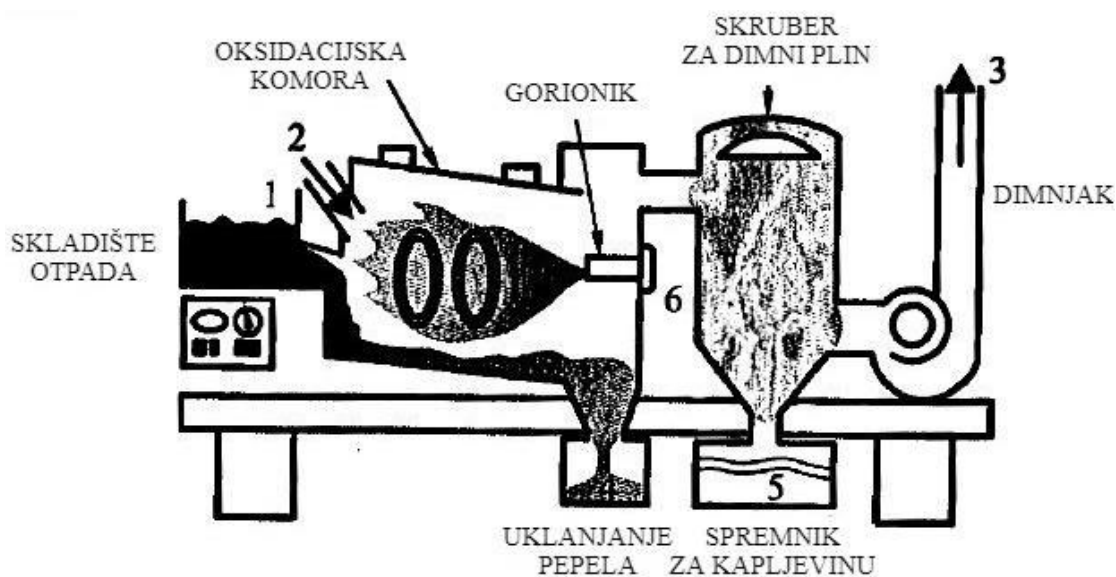
### 2.1.1. Čvrsti industrijski otpad

Čvrsti otpad industrija heterogenog je sastava te može sadržavati bilo koju sastavnicu otpada iz grupa prema Pravilniku o katalogu otpada.<sup>2</sup> Ovisno o odabiru tehnologije obrade i njezinom odnosu prema okolišu kontrolira se upravljanje i zbrinjavanje tokova otpada. Sav otpad se može interno reciklirati i tako vratiti u proizvodni proces kao korisna sirovina ili se zbrinjava na lokacijama izvan industrijskih pogona.<sup>1,5</sup>



Slika. 2.2. Shematski prikaz termičke obrade čvrstog otpada u ciklonu.

Na slikama 2.2. i 2.3. prikazani su neki od načina obrade čvrstog otpada u industriji.<sup>5</sup> Slika 2.2. prikazuje obradu čvrstog otpada u ciklonu gdje se u donjem djelu ciklona oksidans i gorivo miješaju s čvrstim muljem i kapljevitim otpadom pri čemu nastaje vrući fluidizirani sloj te dolazi do sagorijevanja. Otpadni plinovi iz ovog procesa miješaju se s otpadnim plinovima iz drugih industrijskih procesa, koji ulaze u ciklon te se pročišćavaju, a toplina koju dimni plinove nose se može regenerirati. Krupna frakcija pri spaljivanju odvodi se s donje strane i propisno se zbrinjava.<sup>5</sup>



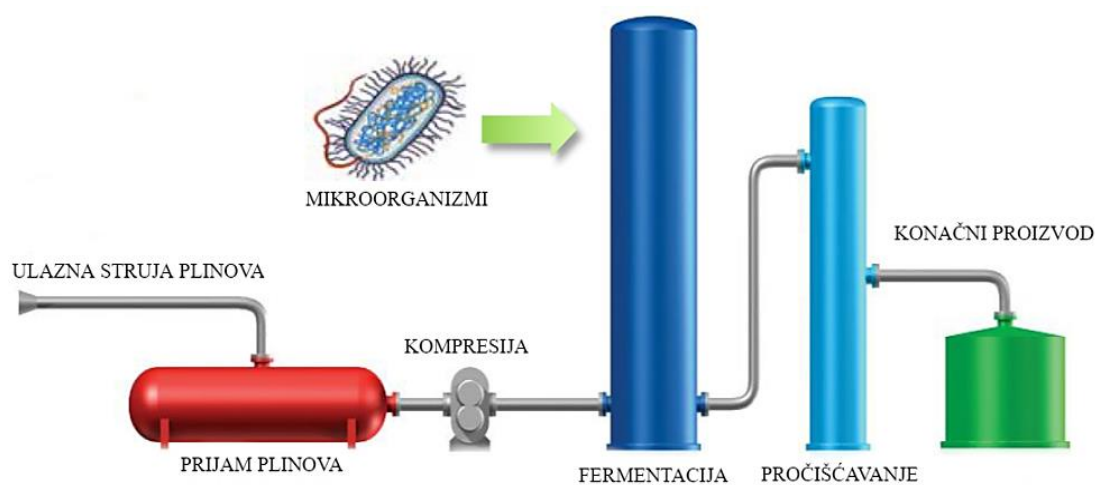
Slika. 2.3. Shematski prikaz spalionice čvrstog otpada: 1-ulaz otpada, 2-zrak za gorenje, 3-dimni plin, 4-pepeo, 5-voda iz skrubera, 6-gorivo.

Na slici 2.3 je prikaz klasične spalionice otpada, kojoj je prvenstveno namjena smanjenja količine otpada, a alternativna verzija je ona s regeneracijom topline u procesu.<sup>5</sup> Ulazna smjesa otpada se dobavlja iz skladišta otpada i u oksidacijskoj se komori miješa sa zrakom za gorenje pri čemu nastaju dimni plinovi i pepeo. Pepeo se uklanja, a dimni plinovi se pročišćavaju u skruberu i odlaze van kroz dimnjak.<sup>5</sup> Toplina koja se može regenerirati u ovakvim postrojenjima dolazi od dimnih plinova koji se pročišćavaju.

### 2.1.2. Otpadni plinovi

Najčešća prisutna onečišćenja u otpadnim plinskim smjesama čine  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ , vodena para,  $\text{H}_2$  i  $\text{H}_2\text{S}$ , dušikovi spojevi te lebdeće čestice.<sup>5</sup> Najveće količine

otpadnih plinova proizlaze iz rudarskih i naftnih industrija te kemijskih i tekstilnih industrija.<sup>5</sup> Posebno zanimljiv primjer obrade otpadnih plinova, koji se može primijeniti i na samom izvoru onečišćenja, jest fermentacija ugljikovog monoksida iz kojeg se dobivaju biogoriva<sup>6</sup>. Iz fosilnih goriva proizvode se raznovrsni materijali na bazi ugljikovih polimera i kemikalije, a najpoznatiji proizvod jesu transportna goriva, koja spadaju u neobnovljivi izvor energije čijom eksploatacijom dolazi do porasta onečišćenja i do određenih gospodarskih i političkih kriza. Kako bi se prva od prethodnih stavki smanjila, a time i druga, potrebno je ulagati u otkrivanja i razvoj korištenja obnovljivih izvora energija-tehnologije na bazi solarne energije, geotermalne i vjetroelektrane. Njih slijedi i proizvodnja goriva iz biomase, kao što je fermentacija šećera uz pomoć određenih mikrobnih kultura.<sup>7,8</sup> Uobičajenom provedbom fermentacije je često potrebno biomaterijal ili mikrobnu kulturu izložiti pred obradi. Na taj se način poboljšava cijeli proces, ali je izvedba skupa jer zahtjeva velik utrošak energije i korištenje kemikalija.



Slika 2.4. Shematski prikaz biološke obrade otpadnih plinova.

Pozitivan primjer jesu postrojenja kompanije LanzaTech<sup>6</sup>, čiji je proces fermentacije plinova u svrhu proizvodnje biogoriva bitno primjenjiv i pokazuje odlične rezultate (slika 2.4.). Obrada započinje primitkom otpadnih plinova postrojenja, koji se skladište i komprimiraju. Tako komprimirani ulaze u fermentor u kojem mikroorganizmi razgrađuju onečišćenja te dolazi do nastajanja bioplina koji se pročišćava do konačnog proizvoda.<sup>6</sup>



Slika 2.5. Postrojenje za biološku obradu otpadnih plinova i proizvodnju biogoriva: 1-fermentacija, 2-uklanjanje sintetičkog plina, 3-obrada otpadnih voda i skladištenje voda, 4-skladište proizvoda, 5-izvoz proizvoda, 6-rad s biomasom, 7-konverzija biomase i 8-uklanjanje čađe.

Kako je prikazano na slici 2.5.<sup>6</sup>, postrojenje za biološku obradu otpadnih plinova i proizvodnju biogoriva sastoji se od jedinica za fermentaciju i uklanjanje sintetičkog plina, postrojenja za obradu voda i skladištenje voda, skladišta konačnih proizvoda, jedinica odgovornih za izvoz proizvoda, rukovanje biomasom, za konverziju biomase i uklanjanje čađe. Iz biomase se dobiva energija potrebna za rad postrojenja. S obzirom da se najčešće koristi drvo kao energent, potrebno je ukloniti čađu koja nastaje spaljivanjem. Fermentacijska jedinica je glavni dio postrojenja u kojoj dolazi do pretvorbe otpadnih plinova u alkohole i druge spojeve koji sačinjavaju biogoriva. Ondje otpadne plinove razgrađuju mikroorganizmi dispergirani u vodenom mediju, a reaktori u kojima se odvija fermentacija nazivaju se bioreaktorima. Slijedi stupanj pročišćavanja i skladištenje nastalih produkata. Otpadna voda koja nastaje u procesu odvodi se na obradu. Po završetku procesa, glavnu riječ vode jedinice odgovorne za skladištenje i izvoz biogoriva, koja se mogu koristiti za potrebe rada industrije blizu koje se postrojenje za biološku obradu otpadnih plinova i proizvodnju biogoriva nalazi ili se izvozi kako bi se koristilo kao transportno gorivo.

### **2.1.3. Otpadne vode**

Otpadne vode, uz prethodne dvije vrste otpadnih tokova, predstavljaju vrlo veliki rizik po okoliš. Voda, uz sva svoja poznata fizikalna i kemijska svojstva, u industriji predstavlja savršeni medij za otapanje raznih komponenti, koristi se kao medij za prijenos topline, u čišćenju opreme i što je najvažnije, kao transportni medij za sirovine i otpad.<sup>5</sup> Za potrebe rada pojedinih jedinica postrojenja, koje u svom radu zahtijevaju prisutnost vode, često je istu potrebno prilagoditi zahtjevima rada procesne opreme. Prema tome, procesna voda ne smije biti korozivna, sadržavati uzročnike mikrobiološkog onečišćenja te se može prema potrebi dekarbonizirati i/ili demineralizirati. Postoje i mnogi drugi zahtjevi za kakvoću koje procesne vode trebaju zadovoljavati, a definiraju se ovisno o samim potrebama procesa ili od proizvođača opreme.<sup>5</sup>

U procesu obrade otpadnih voda provedba analiza ima vrlo važnu ulogu jer vrijednosti pokazatelja ukazuju na to koju je vrstu obrade najpoželjnije primijeniti. To su vrijednosti kemijske potrošnje kisika, KPK, i biokemijske potrošnje kisika, BPK.<sup>5</sup> Otpadne vode industrija vrlo su zanimljiv izvor istraživanja znanstvenika s ciljem povrata sirovina ili iskorištenja prisutnih onečišćenja.

#### **2.1.3.1. Proces obrade otpadnih voda u industriji**

U obradi otpadnih voda primjenjuju se fizikalni, fizikalno-kemijski i biološki postupci. Obrada se provodi u pet slijednih stupnjeva: prethodni, primarni i sekundarni te po potrebi tercijarni i kvartarni.<sup>5</sup> U prethodnom stupnju uklanjaju se krupne frakcije otpada te se vrši te pjeskolov i mastolov. Primarni stupanj obrade uključuje fizikalne i fizikalno-kemijske procese čija je glavna svrha priprema za drugi stupanj obrade i očuvanje opreme u narednim stupnjevima, a obuhvaća primarno taloženje-gravitacijsko ili potpomognuto (uz flokulante). Drugi stupanj obrade otpadnih voda odnosi se na kombiniranje bioloških i fizikalno-kemijskih mehanizama. Ovisno o vrijednosti omjera KPK/BPK, određuje se način obrade voda koji može biti kemijski ili biološki. Biološki procesi dijele se na anaerobne i aerobne faze te se provode u posebno dizajniranim reaktorima ili bazenima. U takvim procesima, određena mikrobna kultura (pojedinačna ili mješovita) razgrađuje onečišćenje kao supstrat za rast i razvoj. Kemijska obrada podrazumijeva korištenje raznih kemijskih

agenasa-oksidirajućih sredstava te se može primijeniti sama, za teža onečišćenja ili u kombinaciji s biološkim procesima. Biološkom obradom nastaje sekundarni mulj, koji predstavlja veliki problem kao otpadni toka jer sadrži veliku količinu vode, ali je isto tako, ukoliko se adekvatno obradi, vrlo prihvatljiva sirovina u poljoprivredne svrhe ili kao energent. Treći i četvrti stupanj jesu kombinacije fizikalnih i kemijskih postupaka, u kojima se vrši dezinfekcija obzirom na ispuštanje u osjetljive prijemnike i uklanjanje posebnih onečišćenja i njihove moguće regeneracije.<sup>5</sup>

Ukratko, fizikalni procesi obuhvaćaju sedimentaciju (gravitacijsku i centrifugalnu), flotaciju i adsorpciju.<sup>5</sup> Gravitacijsko taloženje ovisi o protoku dolazne struje otpadne vode i geometriji bazena. Centrifugiranje se provodi u cilju izbistrenja kapljevine, ali i za ugušćivanje mulja koji nastaje nakon primarne i nakon sekundarne obrade. Proces flotacije se provodi u svrhu destabiliziranja koloidnih sustava, upuhivanjem plina u suspenziju otpadne vode pri čemu se mjehurići plina „zalijepe“ oko čestica i na taj način smanje njihovu gustoću, zbog čega isplivavaju na površinu i tako se odstranjuju. Flotatori se koriste u prvom stupnju obrade za ugušćivanje mulja nakon flokulacije i koagulacije te u drugom stupnju nakon biološke obrade. Adsorpcija je fizikalni proces uklanjanja otopljenih komponenti u vodi pri čemu se adsorbat veže za površinu adsorbensa, različitim privlačenjima a ovisi o koncentraciji otopljene tvari, temperaturi i pH-vrijednosti. Predstavnik fizikalno-kemijskih procesa jest koagulacija kojom se uklanjaju čestice koje uzrokuju mutnoću u vodi i to dodatkom CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub> ili Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Njihova prisutnost uzrokuje stvaranje pahuljica, odnosno nakupine koloidnih čestica obavijenih slojevitim oblakom elektrostatskog naboja, nakon čega se takve nakupine uklanjaju sedimentacijom, filtracijom ili floatacijom.<sup>5</sup>

Biološka obrada dijeli se na dva međusobno zavisna procesa, anaerobnu i aerobnu razgradnju onečišćujućih tvari. Mješovite ili pojedinačne kulture odgovorne za razgradnju onečišćenja u sustavu s mineralnim i organskim tvarima nazivaju se aktivnim muljem. Aktivni mulj se može odvoditi povratnim tokom iz odrađenog procesa i miješati se sa svježim, koji ulazi u sekundarni stupanj obrade. Na taj se način poboljšava proces. Sustav s aktivnim muljem je vrlo prihvatljiva, jednostavna i jeftina opcija u pročišćavanju voda kojom se postižu vrlo dobri rezultati.<sup>5</sup>



### 2.1.3.2. Alternativni biološki pristupi obradi industrijskih otpadnih voda

U ovom radu naglasak je stavljen na neke primjere bioloških obrada otpadnih voda koje se već uvelike primjenjuju ili su još u razvoju. Alternativni pristupi primjenjuju se u cilju uklanjanja onih onečišćenja koja se mogu potencijalno iskoristiti kao nova sirovina. Nedostatak klasične obrade je upotreba kemijskih sredstava, koja mogu biti opasna po okoliš te zahtijevaju pravilno rukovanje i zbrinjavanje, ali i često veći utrošak energije što predstavlja dodatni ekonomski trošak. Zato je u praksi prihvatljivija biološka obrada otpadnih voda gdje se ističe primjer obrade korištenjem kvasca *Saccharomyces cerevisiae* u cilju uklanjanja fosfata.<sup>10-13,18,23</sup>

### 2.1.3.3. *Saccharomyces cerevisiae*

*Saccharomyces cerevisiae* poznatiji je pod nazivom pivski ili pekarski kvasac i ima najširu primjenu u prehrambenoj industriji, gdje se koristi u fermentacijskim procesima<sup>9</sup>. Osim u prehrambenoj industriji, koristi se u mnogim proizvodnim procesima raznih proteina i enzima drugih industrija, primjerice farmaceutskoj gdje se njima često manipulira te se koristi za sintezu mnogih spojeva koje bi bilo nemoguće proizvesti u drugačijim uvjetima. U takvoj primjeni često problem stvara njihova stanična stjenka, što zahtjeva posebne uvijete rada. Zbog navedenog nedostatka zamjenjivani su kulturama *Escherichia coli*. *Saccharomyces cerevisiae* je vrlo kvalitetan materijal za istraživanje i ima primjenu čak i kao iskorištena biomasa. Naime, kvasci po završetku procesa predstavljaju posebnu vrstu otpada koju je potrebno propisno zbrinuti ili obraditi. Istraživanja su pokazala da je takav otpad bogat izvor mnogih nukleinskih kiselina, proteina, raznih vitamina i minerala, a posebno vitamina B kompleksa. Zanimljivo je i to da sadrže velike količine kroma i olova koji se može ekstrahirati i koristiti u proizvodnji lijekova za liječenje dijabetesa. Termički obrađena biomasa može imati ulogu biosorbensa u uklanjanju kroma i olova iz otpadne vode, dok posebnim procesima obrade mogu poslužiti kao sastojak u podlogama za rast bakterija *Lactobacillus* i *Pediococci*.<sup>10</sup>

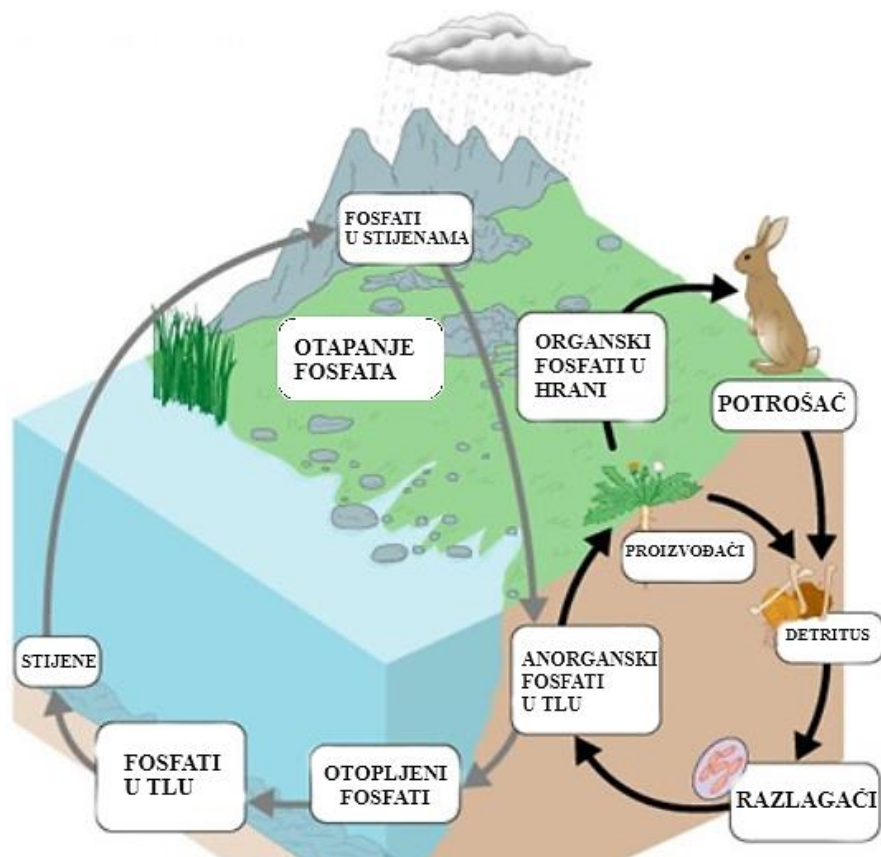
Pojedine vrste kvasaca roda *Saccharomyces* razlikuju se prema sposobnosti metaboliziranja različitih šećera<sup>9</sup>. Staništa *Saccharomyces cerevisiae* odlikuju se vrlo visokim koncentracijama fermentirajućih šećera koji se nalaze u voću i povrću. Ova

vrsta kvasaca ne uzrokuje njihovo truljenje, nije patogena, a uz to ima nizak stupanj virulencije i ne ispušta toksine; osim nekih vrsta koje upotrebljavaju toksine protiv drugih vrsta istoga roda<sup>9</sup>.

Kako je navedeno, u radu je povezan ciklus fosfora u okolišu, uloga fosfata u industriji i njihova primjena, pa je poznavanje osnovnih značajki ovog kvasca važno kako bi se objasnila njihova uloga „pročišćivača“ fosfata iz otpadnih voda<sup>10-13</sup>.

#### 2.1.4. Fosfati u okolišu

Fosfor ne nalazimo u elementarnom stanju zbog njegove reaktivnosti, već u obliku mnogih minerala koji ulaze u sastav stijena. Nadalje, fosfor je važan element u organizmu živih bića te kao takav ulazi u sastav mnogih spojeva potrebnih za normalan rast i razvoj biljnih i životinjskih organizama. Njegova najpoznatija upotreba je u obliku gnojiva koje može biti prirodno ili umjetno. Upravo umjetna gnojiva predstavljaju najveći problem onečišćenja okoliša fosfatima.



Slika 2.6. Kruženje fosfora u okolišu.

Fosfati u vode dopijevaju prirodnim i antropogenim djelovanjem. Prirodna prisutnost uzrokovana je ispiranjem stijena vodenim masama ili oborinama. Slično tome, ispiranjem tla, uz dodatak prirodnih fenomena, poplava i kiša, ne akumulirani fosfati iz umjetnih gnojiva dopijevaju duboko u slojeve tla do podzemnih voda i na taj način onečišćuju pitku vodu (slika 2.6).



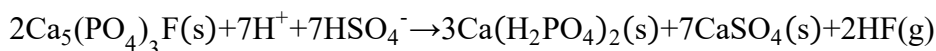
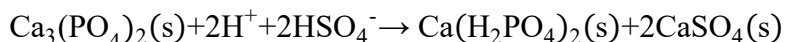
Slika 2.7. Eutrofikacija Žutog mora.<sup>14</sup>

Putem podzemnih voda fosfati putuju do površinskih vodenih tokova te tako dolaze u dodir s biljnim i životinjskim vrstama kojima prekomjerna količina fosfata uzrokuje razne poremećaje u rastu i razvoju, što se očituje na njihovu brojnost na onečišćenom staništu (slika 2.7.).

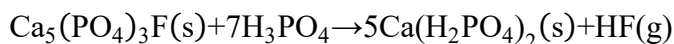
#### **2.1.4.1. Industrijski fosfati**

Industrijski fosfati koriste se u proizvodnji umjetnih gnojiva i u farmaceutskoj industriji, proizvodnji deterdženata te u prehrambenoj industriji. Najvažnija uporaba fosfata jest u industriji umjetnih gnojiva, za čije se potrebe koriste kalcijev fosfat, koji se u prirodi nalazi u obliku minerala fosforita i apatita. Sam kalcijev fosfat nije topiv u vodi i organskim otapalima, već se prevodi u jednostavniji oblik, kalcijev

dihidrogenfosfat, pomoću sulfatne ili fosfatne kiseline, koji je topiv u vodi i time pogodniji oblik za akumulaciju u biljkama.<sup>15</sup> Uz korištenje sulfatne kiseline:



Ova smjesa kalcijevog dihidrogenfosfata i kalcijevog sulfata naziva se superfosfatom i služi kao umjetno gnojivo.<sup>15</sup> Uz korištenje fosfatne kiseline:



Ako fosfati dolaze u dodir s fosfatnom kiselinom, u produktu nema umjetnog gnojiva koje sadrži kalcij, a koje je znatno bogatije fosforom te se naziva dvostrukim superfosfatom ili trostrukim superfosfatom. Osim kalcij dihidrogenfosfata, kao vrlo vrijedno umjetno gnojivo koriste se i amonij dihidrogenfosfat i amonij hidrogenfosfat.<sup>15</sup>

#### 2.1.4.2. Farmaceutici i sredstva za osobnu higijenu u otpadnim vodama

Farmaceutici su predstavnici organskih onečišćujućih tvari koji se odnose na različite skupine lijekova i dodataka prehrani u ljudskoj medicini i veterinarstvu. To su organski spojevi molekularne mase 200 do 500 daltona čija su svojstva umjerena topivost i lipofilnost kako bi bili biološki aktivni.<sup>4</sup> Uglavnom se nalaze u komunalnim otpadnim vodama i tlu, ali je potrebno uzeti i u obzir gubitke i ispuštanja iz industrijskih pogona, koji predstavljaju točkaste izvore onečišćenja.<sup>16</sup> Farmaceutici su razvijeni na način da u vrlo malim dozama ostvare svoj učinak, a njihova nepoželjna prisutnost u okolišu izaziva fiziološke poremećaje u organizmima (uključivo i poremećaje u reproduktivnosti) te razvoj otpornih kultura mikroorganizama i modifikaciju, ali i toksičnost drugih organskih onečišćenja.<sup>4,16</sup> Najveći problem ispuštanja farmaceutika jest upravo taj da nema donesenih strogih kriterija o njihovoj koncentraciji u efluentima. Povezanost farmaceutika i fosfata dana je tablično (tablica 2.1.). Osim što uzrokuju velike probleme živom svijetu u okolišu u kojem su ispušteni, prilikom obrade otpadnih tokova javljaju se dodatni problemi kao što su neželjene kemijske reakcije sa sredstvima za obradu, a primjer tome su reakcije s antibioticima na koje je velik broj bakterija postalo otpornima. Ondje se ističu reakcije s klorom iz kojih proizlaze mnogo opasniji spojevi. Proizvodnja farmaceutskih

spojeva je vrlo složen i dugotrajan proces te ovisi o zahtjevima i potrebama tržišta. To su pretežito šaržna i višenamjenska postrojenja u kojima se koriste velike količine organskih otapala i reagensi koji nisu u stehiometrijskim odnosima. Sastav otpadnog toka ovisi o korištenim sirovinama uključujući katalizatore, inhibitore i sl. te nastalim produktima i međuproduktima.<sup>16</sup>

Tablica 2.1. Farmaceutski fosfati.

Područje primjene	Vrste fosfata	Funkcija farmaceutika i fosfata
Kupke i soli za kupke	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , $(\text{NaPO}_3)_6$	Omekšivač vode
Šumeće tablete	$\text{CaH}_4\text{P}_2\text{O}_8$	Za proizvodnju $\text{CO}_2$ u reakciji s natrijevim bikarbonatom
Intravenozni fluidi	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	Zamjena natrija kao elektrolita
Oralna higijena: vodice za ispiranje	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , $(\text{NaPO}_3)_6$	Sprječavanje zubnog kamenca
Oftamološka sredstva	Mono-, di-, natrijevi i kalijevi fosfati	Puferi
Posebni lijekovi	$\text{CaHPO}_4$ , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , $\text{Na}_2\text{PFO}_3$	Kao sastojak u tabletama koji omogućuju konzumaciju
Proizvodi za njegu kože	Mono-, di-, natrijevi i kalijevi fosfati	Puferi
Proizvodi za uklanjanje kamenca	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , $(\text{NaPO}_3)_6$	Uklanjanje, sprječavanje nastanka kamenca u bubrezima, žući
Oralna higijena: paste za zube	$\text{CaHPO}_4$ , $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sredstvo za poliranje
Ostalo	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ , $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , $\text{NaHPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Razne funkcije

Glavninu otpadnih tokova farmaceutske industrije čine otpadne vode koje sadrže razne kiseline, baze, halide, nitrane, sulfate, cijanide, fosfate i različite metale.<sup>16</sup>

#### 2.1.4.3. Odnos između dušika i fosfora

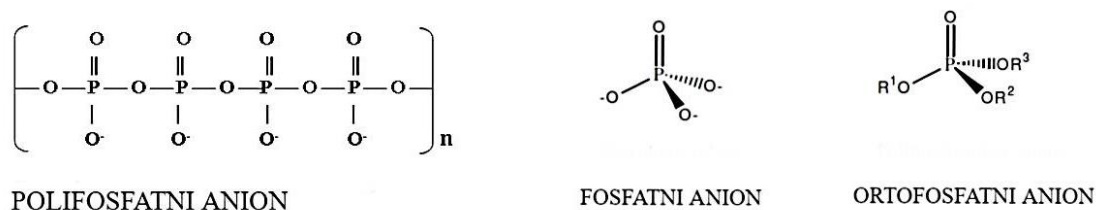
Svako stanište živih organizama definirano je načinom njihove prehrane ili trofnosti. Dva bitna nutritijenta jesu dušik i fosfor koji su prisutni u različitim oblicima te se zbog toga prilikom određivanja prikazuju u omjeru ukupnog dušika (TN) i ukupnog fosfora (TP)<sup>17</sup>.

Ovisno o vrsti trofnosti, razlikujemo dva slučaja, eutrofnost i oligotrofnost. Prvi je slučaj povezan s niskim vrijednostima TN:TP omjera, dok drugi ima visoke vrijednosti tog omjera. Osim što je to prirodna karakteristika, ona može biti i pod utjecajem ljudskog faktora. Uobičajeno TN:TP omjer je linearan, dok su različite vrste

trofnosti njegova odstupanja, odnosno različiti nagibi toga pravca.<sup>17</sup> Promatrane slučajeve eutrofnosti i oligotrofnosti potrebno je povezati i s dostupnošću kisika, a s time i vrste koje obitavaju u pojedinim uvjetima. Naime, procesi vezani uz akumulaciju dušika vezani su uz anaerobne i anoksične uvjete te su dominantni u slanim vodama, a procesi vezani uz akumulaciju fosfata prvenstveno su povezani s onima u kojima je potreban kisik, odnosno aerobne uvjete ili se aerobni i anaerobni uvjeti izmjenjuju, što je karakteristično za slatke vode. Ukoliko promatramo akumulaciju fosfata, ona je ograničena prisustvom dušika jer je on inhibitor takvih bioreakcija, što se odnosi i na suprotni proces. Mehanizmi regulacije omjera jesu sedimentacija, nitrifikacija, denitrifikacija i fiksacija dušika.<sup>17</sup> Visoke vrijednosti omjera ukazuju na oligotrofna staništa u kojima obitavaju viši organizmi: alge, veće ribe i žabe, dok niske vrijednosti omjera definiraju staništa planktona, bakterija, manjih riba i algi. Nadalje, niske vrijednosti omjera karakteristične su za područja u kojima su navedeni nutrijenti prirodno prisutni iz otapanja stijena, vapnenca i apatita. Za druge vodene sustave u kojima su vrijednosti omjera visoke, rezultat je osim prirodnog utjecaja, utjecaj ljudskih aktivnosti koje rezultiraju različitim imisijama takvog oblika onečišćenja. Problem eutrofikacije očituje se u tome što prevelika dostupnost nutrijenata uzrokuje odumiranje algi odnosno pojavu cvjetanja staništa. Pritom alge isplivavaju na površinu i time smanjuju dostupnost kisika organizmima ispod nje. Nemogućnost otapanja kisika uzrokuje pomor ostalih živih vrsta što je primjer indirektnog djelovanja fosfata. Za koralje u slanim staništima, prisutnost fosfata ima veliku ulogu. Kako takvi žarnjaci na sebe vezuju kalcij iz reakcije kalcija i fosfata (procesa kalcifikacije), a koji su direktno vezani uz limitirajući reaktant - kalcij, povećana koncentracija fosfata narušava prirodnu ravnotežu taloženja te dolazi do njihovog otapanja.<sup>17</sup>

#### **2.1.4.4. Uklanjanje fosfata**

Uklanjanje fosfata vrši se različitim postupcima, ovisno o tome u kojoj se formi nalaze. Fizikalno uklanjanje fosfata podrazumijeva uklanjanje suspendiranih tvari koje sadrže fosfate, kemijsko uklanjanje se odnosi na uklanjanje anorganskih oblika, dok se organski fosfati uklanjaju biološkim procesima.<sup>13</sup>



Slika 2.8. Fosfatni anioni.

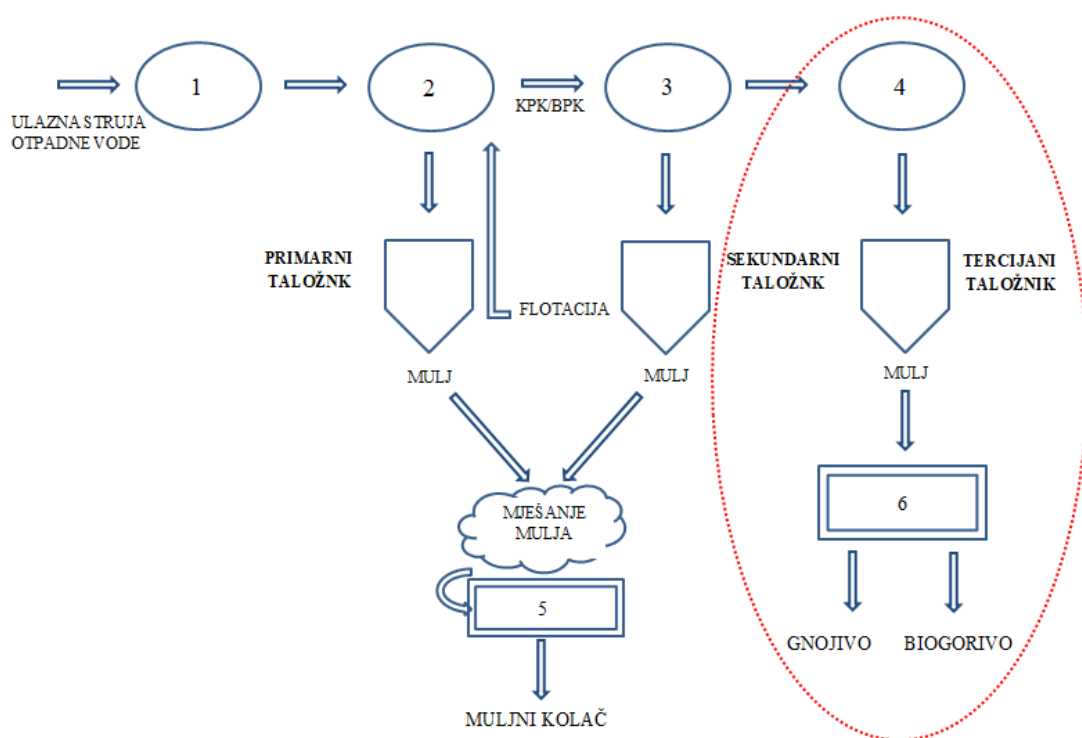
Polifosfati (slika 2.8.) se sastoje od monomernih jedinica ortofosfata povezanih fosfoanhidridnim vezama te imaju ulogu u skladištenju energije unutar stanica organizama koji akumuliraju fosfate (PAO) u biološkim procesima obrade voda.<sup>13</sup>

#### 2.1.4.5. Biološki procesi uklanjanja fosfata (BPR)

Organizmi koji akumuliraju fosfate, PAO, podrazumijevaju različite mikrobne kulture (bakterije, alge, kvasce) koji ih složenim biokemijskim putevima akumuliraju te na taj način sudjeluju u obradi otpadnih voda. Metabolizam fosfata poznatiji je pod nazivom „PHO-pathway“<sup>18</sup>, čiji je rad uvjetovan pojedinim genima mikroorganizama. Pošto se u aktivnom mulju PAO ne nalaze sami, dolazi do „natjecanja“ između njih i organizama koji akumuliraju glukozu, GAO. U aktivnom mulju s mješovitim kulturama, radi poboljšanja učinkovitosti procesa, potrebno provoditi takve postupke u kojima će „glavne“ kulture, PAO, morati postati dominantne. U anaerobnoj fazi PAO sakupljaju energiju, u anoksičnoj rastu, a potom ulaze u aerobnu fazu kada se razmnožavaju i hrane prisutnim onečišćenjima, ortofosfatima. Kako bi se PAO ostvarili kao jači organizmi, to je potrebno ukloniti sve one organske tvari kojima se hrane i GAO čime bi se ostvarili uvjeti akumuliranja fosfata.

S obzirom da se fosfati uklanjanju u tercijarnom stupnju, za to su potrebni posebni uvjeti tlaka i temperature, čime se poboljšava izvedba procesa na temelju čega se ovaj način obrade otpadnih voda naziva naprednim (EBPR). Na slici 2.9. je prikazana obrada otpadnih voda s uključenim tercijarnim stupnjem u kojemu se uklanjanju posebne vrste onečišćenja (fosfati). Po ulasku struje otpadne vode odmah se provodi prethodni stupanj obrade čija je važnost navedena u prethodnom dijelu rada, nakon čega slijedi primarni stupanj obrade u kojemu nastaje primarni mulj. U sekundarnom stupnju obrade (biološka obrada, BPR) nastaje sekundarni mulj, koji se miješa s primarnim, odvlažuje se i zbrinjava kao otpad. Dio aktivnog mulja se može

vratiti povratim tokom u proces obrade, što je također već objašnjeno. Slijedi tercijarni stupanj, kojeg odlikuju drukčiji uvjeti tlaka i temperature-provodi se napredni biološki proces uklanjanja fosfata (EBPR). Po završetku ovog stupnja i taloženja vode u naknadnom taložniku (područje na slici označeno crvenom bojom), nastali mulj se obrađuje i koristi kao sirovina za proizvodnju gnojiva i biogoriva.<sup>13</sup>



Slika 2.9. Shematski prikaz uklanjanja fosfata pri obradi otpadne vode: 1-prethodni stupanj obrade, 2-primarni stupanj obrade, 3-sekundarni stupanj obrade (BPR), 4-tercijarni/napredni stupanj obrade (EBPR), 5-odvlaživanje, 6-odvlaživanje i obrada.

## 2.2. KARAKTERIZACIJA INDUSTRIJSKIH TOKOVA

### 2.2.1. Otpad građevinske industrije

U svrhu poboljšanja i otkrivanja novih materijala raste sve veća potražnja za otpadnim materijalima različitih industrija i upravo građevinska industrija predstavlja kvalitetan izvor istih. Ova vrsta industrije obuhvaća proizvodnju građevnoga materijala i elemenata za ugradnju, konstrukcije, sklopove i objekte.



Kao što je već poznato, recikliranjem raznih materijala se smanjuju onečišćenja i potencijalne opasnosti koje predstavlja bilo koja vrsta otpada, pa tako i građevinskog otpada. U ovom poglavlju je iznesen pregled po vrstama otpada, kako i gdje nastaje te njegova moguća primjena.<sup>19</sup>

### **Lebdeći pepeo**

Lebdeći pepeo nastaje u procesima spaljivanja i predstavlja najkritičniji oblik otpada. Najčešća uporaba lebdećeg pepela jest u proizvodnji cementa. Kvaliteta cementa ovisi o reakcijama lebdećeg pepela s vapnom pri čemu nastaje cement određenih karakteristika. Razlikuju se mnoge vrste cementa lebdećeg pepela od kojih se ističe Portland-Pozzolana cement koji sadrži lebdeći pepeo i gips u karakterističnom omjeru i primjenjuje u podmorskim, hidrauličnim i masovnim konstrukcijama. Cigle koje se proizvode od lebdećeg pepela oblikuju se ručno ili u kalupima. Dodatkom lebdećeg pepela tlu (crvenici, crnici ili ilovači) u smjesi za cigle (u masenom udjelu od 10 % do 40 %) mijenja se gustoća čime se snižava temperatura u procesima sušenja i pečenja.<sup>19</sup>

### **Šljaka**

Postoji nekoliko vrsta šljake nastale u različitim procesima. Jedna od njih jest šljaka iz peći iz obrade sirovog željeza, a druga je granulirana šljaka koja je nastala u procesima hlađenja metala i postoji u nekoliko oblika i vrsta<sup>II</sup>. Postoje dva načina na koji nastaje šljaka-polaganim hlađenjem na zraku pri čemu nastaje struktura slična kamenu i sive je boje ili naglim hlađenjem u vodi, odnosno smjesom zraka i vode pri čemu se šljaka granulira.<sup>19</sup>

### **Fosfogips**

Fosfogips je nusprodukt u proizvodnji umjetnih gnojiva iz fosfatne kiseline. U sastav fosfogipsa ulaze fosforov pentoksid ( $P_2O_5$ ), fluor, organska tvar, lužnati spojevi i kvarc. Fosfogips može biti u topivom, polutopivom i netopivom obliku. Uglavnom

---

<sup>II</sup> šljaka iz lučne peći, fosfotinske šljake, šljaka s niskim udjelom ugljika u smjesi željeza i kroma, bakrena šljaka, niklova šljaka

se koristi za proizvodnju čvrstih vezivnih materijala poput cementa i žbuke kao zamjena za konvencionalno korišten gips. Njegova uloga kao mineralne tvari omogućuje sušenje i pečenje na nižoj temperaturi. Proizvodi od fosfogipsa su, osim vezivnih materijala, zidni blokovi i krovne obloge te posebna veziva koja su otporna na različite vremenske uvjete.<sup>19</sup>

### **Fluorogips**

Sadrži visok udio kiselina i kalcijev fluorid ( $\text{CaF}_2$ ) te ga je potrebno neutralizirati s vapnom. Prema karakteristikama razlikuju se dvije vrste proizvoda iz fluorogipsa, jaka žbuka i obogaćen cement. Jaka žbuka ne reagira s vodom i u prisutnosti sulfata tvori cement visoke čvrstoće.<sup>19</sup>

### **Crveno blato**

Crveno blato nastaje kao nusprodukt u proizvodnji i obradi aluminija, visoke je pH-vrijednosti (10,5-12) te je bogat željezovim spojevima, titanom, alkalijским spojevima i drugim elementima koji ne ukazuju na radioaktivnost.<sup>19</sup>

### **Vapnenački mulj**

Nastaje u industrijama papira i u obradi celuloze, u industrijama šećera, u obradi kroma te u proizvodnji gnojiva. Kao što sam naziv kaže, sastoji se od kalcijevog karbonata, izuzev onoga iz industrije šećera gdje postoji u obliku kalcijevog hidroksida. Sastav mu čine fosforov pentoksid i alkalijski spojevi čija je uloga u novim materijalima ostvariti takve veze i stvoriti takvu strukturu da se u proizvodnji temperatura spaljivanja snizi, čime se smanjuje utrošak energije. Zamjenski je materijal u proizvodnji cementa i drugih vrsta veziva.<sup>19</sup>

## **2.2.2. Otpadni plinovi i potreba za obnovljivim izvorima energije**

Za usporedbu s klasičnim dobivanjem biogoriva, Fischer-Tropschovim procesom (FTP), kompanija Lanza Tech<sup>6</sup> provodi fermentaciju plinova (GF) koja je uvelike pogodnija, ne samo za očuvanje okoliša već i sa ekonomskog stajališta<sup>6</sup>. U

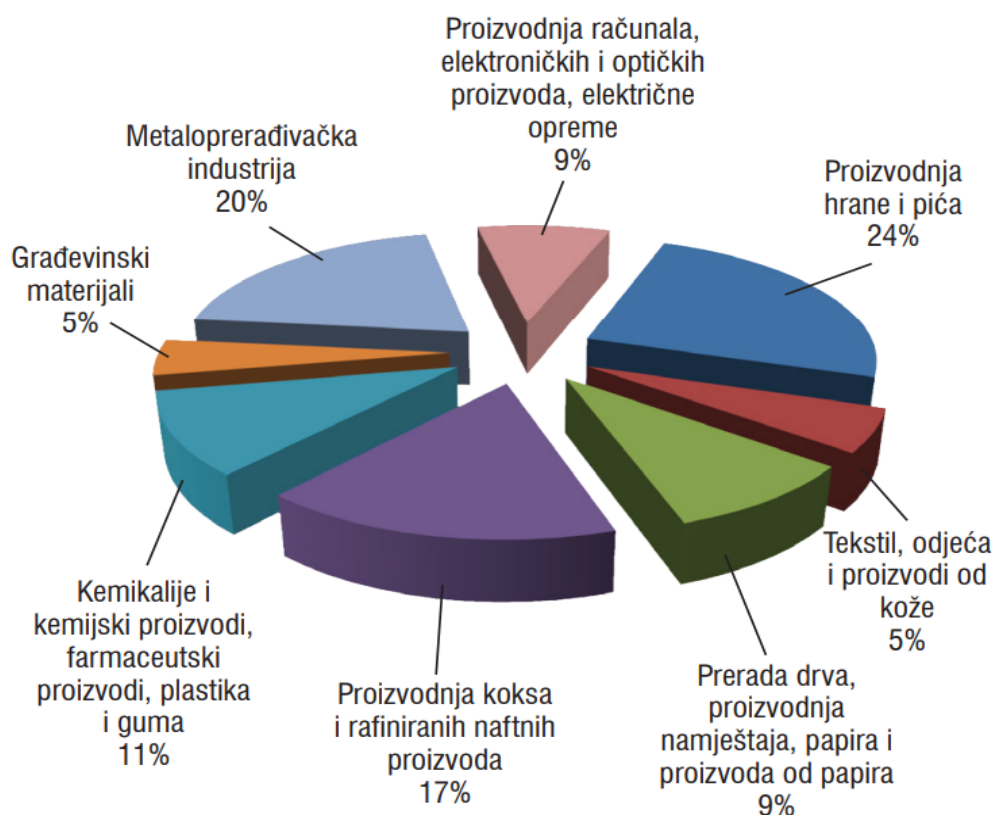
FTP dolazi do spaljivanja biomase pri čemu nastaje sintetički plin, kojeg nije potrebno podvrgnuti tretmanu pročišćavanja obzirom da se reakcije provode pri visokim temperaturama (od 150 °C do 350 °C) i visokim tlakovima (oko 30 bara), uz korištenje katalizatora (kobalt, rutenij, željezo). S druge strane, biološki procesi, kao što je fermentacija, zahtijevaju puno blaže reakcijske uvjete jer se radi s mikroorganizmima. Iako su takvi procesi puno sporiji i iskorištenje takvih reakcija nije visoko kao u tipičnim kemijskim procesima, nije potrebno koristiti katalizatore, jer mikroorganizmi koriste specifične enzime-biokatalizatore, koji su vrlo selektivni čime se smanjuje nastajanje neželjenih nusprodukata. Generalno, GF se može svesti na četiri koraka: stvaranje sintetičkog plina (ulazne plinske smjese), nakon čega slijedi predobrada te se takva smjesa komprimira, hladi i odvodi u bioreaktor na obradu. U bioreaktoru se odabrana vrsta ili više vrsta mikroorganizama nalaze dispergirani u vodenom mediju, pri čemu se mora paziti na sljedeće čimbenike: pH-vrijednost, temperaturu, tlak i opskrbu nutrijentima. U kasnijim koracima je potrebno provesti separaciju produkata primjerice destilacijom, adsorpcijom ili stripiranjem.<sup>6</sup>

### 3. PREGLEDNI DIO

U ovom djelu završnog rada najprije je dan pregled općeg stanja industrije u Republici Hrvatskoj, RH te njihovih otpadnih tokova. Podaci se odnose na ukupan opasan i neopasan industrijski otpad. Opisana je akumulacija fosfata uz pomoć kvasaca *Saccharomyces cerevisiae* i njegova izolacija te primjena takve kulture u obradi voda. Isto tako, na kraju preglednog dijela dani su zanimljivi primjeri alternativne obrade pojedine vrste industrijskih otpadnih tokova te zakonodavne odredbe vezane uz njihov sadržaj.

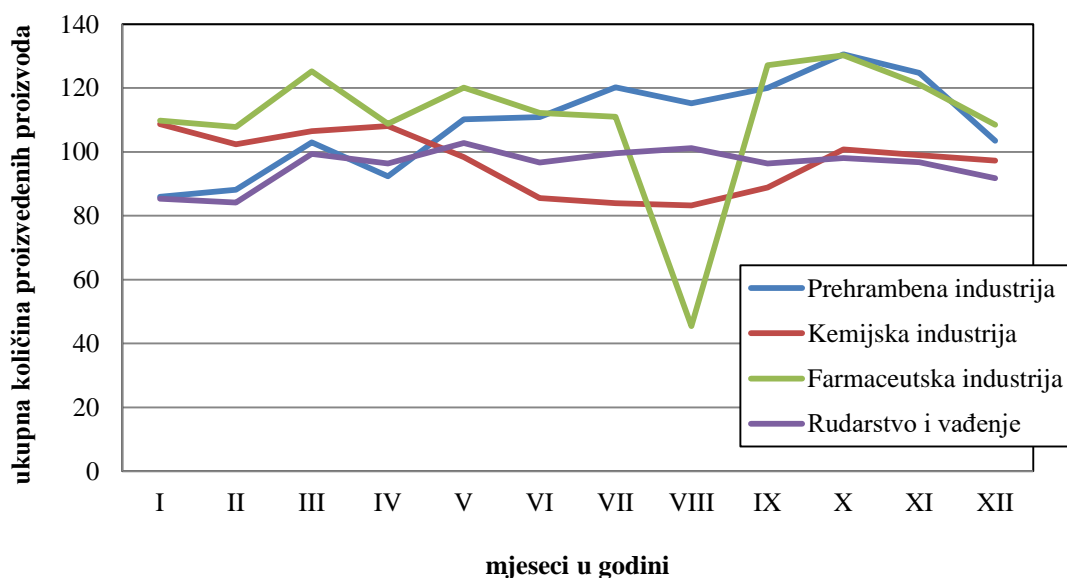
#### 3.1. PROIZVODNJA I OBRADA INDUSTRIJSKOG OTPADA

U ovom poglavlju okarakterizirane su industrije s najvećim udjelima proizvedenog i obrađenog otpada, njihove značajke i prikladni podaci uz njih. Industrija RH jedan je od temelja hrvatskog gospodarstva.<sup>20</sup>



Slika 3.1. Udjeli najzastupljenijih grana industrije u RH za 2016. godinu.

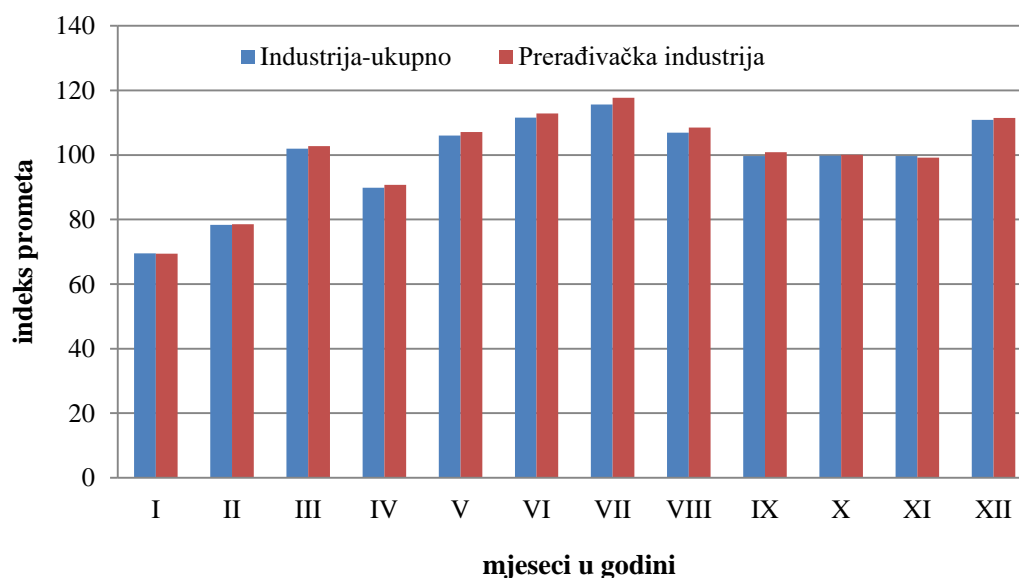
Osnovne značajke gospodarstva RH su stabilna kvaliteta i pouzdanost proizvoda u skladu s EU standardima, raspoloživa stručna radna snaga, potpora znanstvenih institucija, dobra proizvodna infrastruktura i prometna povezanost sa svijetom.<sup>20</sup> Najvećim udjelom je sačinjavaju prehrambena industrija s 24 %, metaloprerađivačka s 20 %, proizvodnja koksa i rafiniranih naftnih proizvoda s 17 % te kemijska i farmaceutska industrija s industrijama proizvodnje gume i plastike s 11 % (slika 3.1.). Važnost industrijske proizvodnje smanjila se početkom recesijskog razdoblja, uzevši u obzir da država prolazi kroz složen tranzicijski sustav. Prije toga, ali i danas, najveći udio industrijske proizvodnje sačinjavaju postrojenja petrokemijske, prehrambene i industrije brodogradnje.<sup>20</sup> Najveći problem izvoza industrijskih proizvoda RH jest upravo ekonomska isplativost uvoza iz stranih zemalja, što se negativno odražava na proizvodnju unutar države.



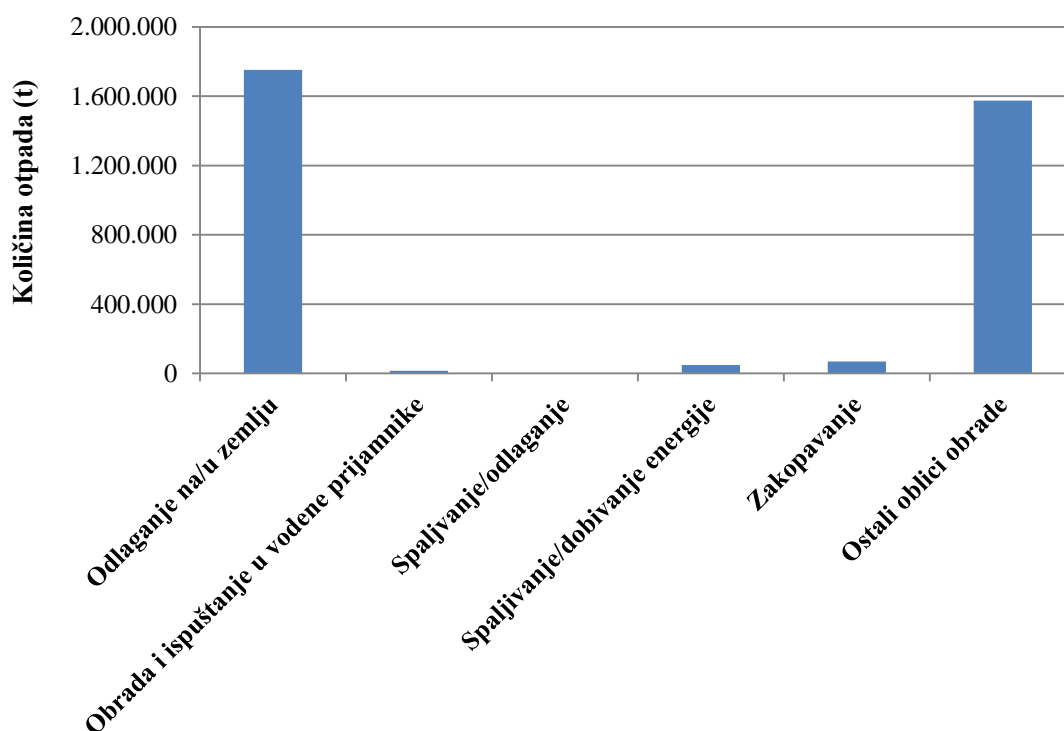
Slika 3.2. Periodički pregled proizvodnje za 2017. pojedinih industrija.

Prema slici 3.2., na kojoj je prikazan periodički rast proizvodnje za 2017. godinu, najveći porast očituje se kod prehrambene industrije i to u drugom tromjesečju godine, dok za isti period farmaceutika industrija bilježi nagli pad, koji s početkom jeseni ponovno raste. Grane vezane uz rudarstvo i vađenje pokazuju optimalno zadržavanje, a kemijska industrija bilježi blagi pad sredinom godine, nakon čega se krajem godine uočava blagi rast s minimalnim padom proizvodnje.<sup>21</sup>

Slika 3.3. pokazuje odnos prometa ukupne industrije i prerađivačke, koja u Republici Hrvatskoj čini njezinu glavninu. Najveći indeks prometa jest u mjesecu lipnju, a sljedeći tek u prosincu. Općenito gledajući, porast industrijskog prometa najveći je u prvom tromjesečju godine, dok stagnira u trećem s blagim rastom.<sup>21</sup>

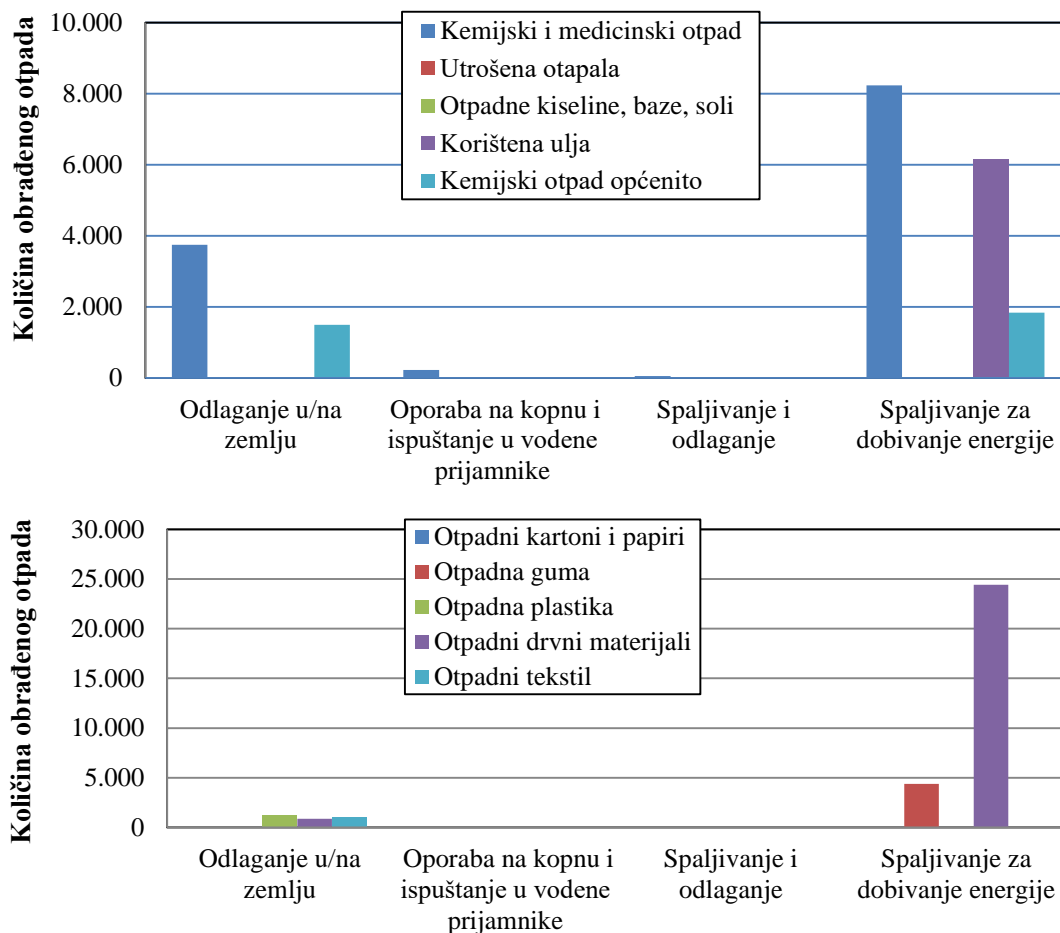


Slika 3.3. Odnos indeksa prometa ukupne i prerađivačke industrije za 2017. godinu.



Slika 3.4. Ukupni (opasni i neopasni) obrađeni otpad-načini zbrinjavanja.

Iz slike 3.4.<sup>III</sup> primjećuje se da se sav ukupni obrađeni otpad<sup>IV</sup> većinski odlaže na odlagališta i zakopava ili podvrgava ostalim, navedenim postupcima obrade<sup>21</sup>. Prema posljednjem, može se pretpostaviti da se ostali načini obrade odnose na onaj koji je nastao u industrijskim postrojenjima te da je i ondje adekvatno zbrinut.



Slika 3.5. Količine obrađenog otpada.

Prema slici 3.5., vidi se da je od ukupne količine industrijskog otpada velika većina podvrgnuta spaljivanju (ulja i drvni materijali) što pokazuje da upravo ta vrsta otpada ima najveće energetske iskorištenje, čime se povećava i reciklaža energije kao jedna od vrsta otpadnih tokova. Također se spaljuje i kemijski i medicinski otpad u svrhu smanjenja štetnog utjecaja. Nadalje, slijedi odlaganje na odlagališta, što ipak pokazuje da se trend oporabe otpada ne primjenjuje u potpunom smislu. Takav otpad uglavnom čine plastika, drvo te inertni kemijski i medicinski otpad.<sup>21</sup>

<sup>III</sup> prema najnovijim podacima Eurostat-a, za 2014. godinu  
<sup>IV</sup> ukupni opasni i neopasni otpad

### 3.2. FARMACUETICI I UKLANJANJE FOSFATA

#### 3.2.1. Analitički postupci dokazivanja fosfata i farmaceutika

Analitički postupci za dokazivanje fosfata uglavnom se svode na kromatografsku ili kolorimetrijsku analizu. Za kromatografsku analizu, potrebno je fosfate prevesti u pogodan oblik za analizu (anorganske i organske fosfate prevodi se u orto-P, kako bi mogle reagirati s određenim reagensom, npr. Carovim reagensom), a zatim slijedi provedba kromatografije, pri čemu se za ispiranje koriste jedan ili više eluensa. Za kolorimetrijsku analizu pripremaju se standardne otopine te izrađuje baždarni dijagram ili se koristi kolorimetar pri čemu se mjere apsorbancije.<sup>22</sup>

Kako bi se mogao pratiti utjecaj ostatka lijekova u okolišu razvijene su vrlo precizne i pouzdane analitičke metode. Analize koje se ovdje ističu jesu istovremene analize, čije su prednosti niska cijena i kraće vrijeme uzorkovanja. Metode koje spadaju u ovakve analize jesu tekućinska (LC-MS) i plinska (GC-MS) kromatografija sa spektrom masa. GC-MS se najčešće koristi za određeni broj nepolarnih i hlapivih tvari, dok za polarne tvari ova vrsta kromatografije vrlo dugo traje te zahtjeva derivatizaciju. Upravo se zbog toga češće koristi LC-MS sa tandemskim spektrografom masa. Determinacija farmaceutika provodi se uz korištenje velike baze podataka i uz korištenje prikladnih standarda.<sup>4,5</sup>

#### 3.2.2. *Saccharomyces cerevisiae*-genska aktivnost u metabolizmu fosfata

Uklanjanje fosfata najčešće se provodi korištenjem bakterijskih kultura dok je ovdje iznesen primjer korištenjem kvasca *Saccharomyces cerevisiae* kao alternativni pristup biološkoj obradi otpadnih voda industrije.<sup>11-13</sup>

Općenito gledajući, u aerobnoj fazi mikroorganizme koji su odabrani na korištenje, u ovom slučaju kulturu *Saccharomyces cerevisiae*, je potrebno podvrgnuti uvjetima „gladovanja“, odnosno ekstremnim uvjetima nedostatka hrane što će ih snažno potaknuti na uklanjanje fosfata. Kvasci će uzimati fosfate iz okoliša kada je u njihovim organizmima koncentracija istih vrlo niska, dok u suprotnome ne vrijedi. Bitno je napomenuti da je većina istraživanja provedenih na ovim kulturama izvršavala genetičke mutacije kako bi poboljšali proces obrade, dok će ovdje biti opisano korištenje neizmanupuliranih kvasaca. Kao što i svaki metabolički put dirigira



rad pojedinih gena i njima pripadajućim aktivatora, to se jednako odnosi i na aktivnost metabolizma kvasaca. Naime, gen koji je zadužen za proizvodnju određenih enzima radi onda kada je u njegovom okolišu koncentracija tvari koju je potrebno razgraditi visoka. Tu informaciju genu prenosi njegov aktivator koji ima točno određeno mjesto na genu. Kada je koncentracija tvari (fosfata) u okolini niska ili je nema, aktivator „sjeda“ na gen i onemogućuje njegovu aktivnost. Tako u metabolizmu fosfata (PHO-pathway)<sup>18</sup> postoje dva vrlo bitna gena za proizvodnju enzima i uzimanje fosfata iz okoline, PHO84 (važna uloga u prijenosu fosfata iz okoliša u stanični prostor) i PHO5 (lučenje ekstracelularnih enzima za razgradnju fosfata u okolini). Zajednički su im aktivatori Pho2p i Pho4p te za zadatak imaju regulaciju umnažanje pojedinih gena<sup>18</sup>.

### **3.2.2.1. Izolacija kvasca *Saccharomyces cerevisiae***

U proučenim izvorima, ekstrakcija kvasaca odnosi se na onu iz voća bogatog šećerima-primjerice naranče i ananasi. Najvažniji postupci u procesu izolacije uključuju uzorkovanje prikladne vrste voća, provedbu inkubacije te niz testiranja u svrhu identifikacije kvasaca.<sup>11,12</sup>

Uzorak kore uklonjene s voćke određene mase stavlja se na natapanje u medij za stabilizaciju kvasaca, inkubira na sobnoj temperaturi oko 30 °C dva dana. Nakon obavljene inkubacije se uzima uzorak iz takve suspenzije i razlijeva na podlogu koja u svojem sastavu sadrži mnogobrojne šećere (glukozu, maltozu i saharozu) te pomoćne tvari poput peptona i agara u zadanom volumenu sterilne vode. Potom se ponovno vrši trodnevna inkubacija na istoj temperaturi pri određenoj vrijednosti pH. Po završetku druge inkubacije, narasle kulture se propisno uzimaju i mikroskopski proučavaju te analiziraju testovima identifikacije. Neki od testova za identifikaciju koji se provode na izoliranim kulturama jesu testovi fermentacije šećera, testovi na toleranciju temperature i promjenljivog osmotskog tlaka, pH-vrijednosti okoliša, koncentracije šećera u okolišu itd.. Tako izolirani i identificirani kvasci koriste se u daljnjim procesima zahtjevane proizvodnje: od primjene u farmaceutskoj industriji do proizvodnje biogoriva.<sup>11,12</sup>

### 3.2.3. Biološki procesi uklanjanja fosfata

Biološke procese uklanjanja fosfata čine izmjene anaerobne faze s aerobnom. Ciljevi anaerobne faze biološke obrade jesu transport, konverzija i skladištenje hlapivih organskih kiselina (VFA), najčešće u obliku acetata i propionata. U aerobnoj fazi, uz prisutnost kisika ili nitratnog iona kao akceptora elektrona, odvija se hidroliza produkata iz prethodne faze (orto-P i PHA) čime se ostvaruju potrebni uvjeti za rast i razmnožavanje PAO. Kako se oni razmnožavaju, potreban im je nadomještaj potrošenih fosfata, pa uzimaju više fosfata iz okoliša (orto-P, onečišćenja).<sup>13</sup> Kada se koncentracija fosfata iz okoline toliko umanjuje od one unutar stanica PAO, njihovi enzimi za razgradnju prestaju sa svojim djelovanjem i akumulacija fosfata se zaustavlja. Broj mikroorganizama tada stagnira te kasnije ulazi u log-fazu odumiranja.

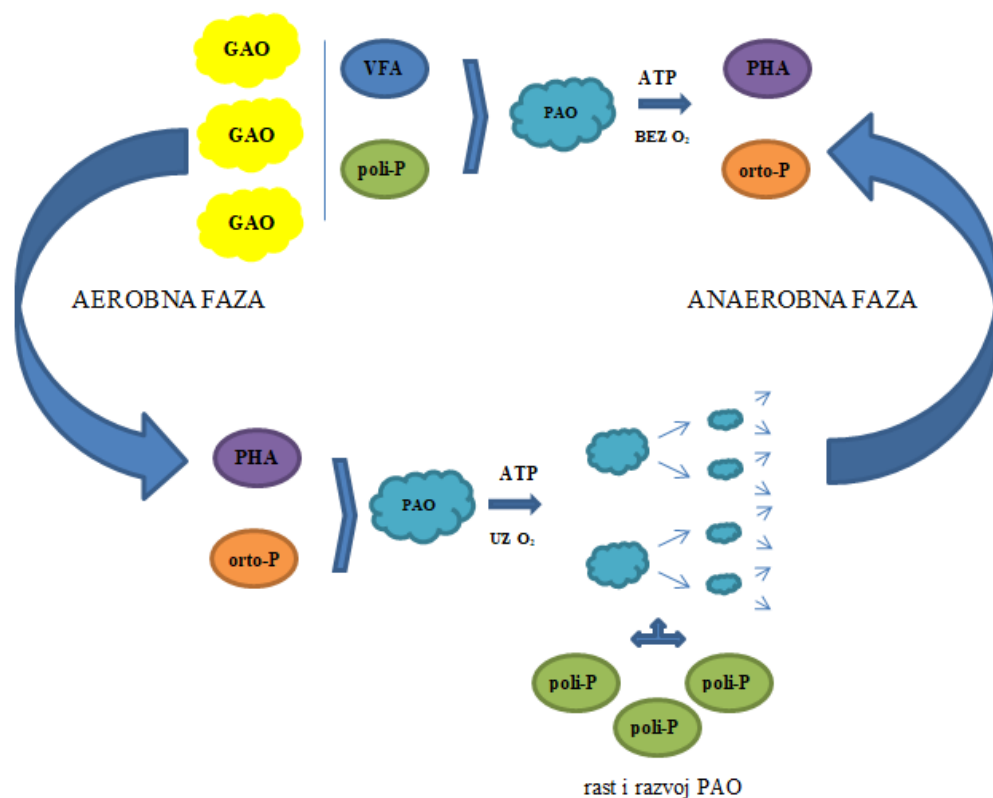
#### 3.2.3.1. Izmjene anaerobne i aerobne faze

Radi boljeg razumijevanja akumulacije fosfata razlikujemo: „sustav otpadne vode“ i „sustav aktivnog mulja“ u kojem se promatraju se dva slučaja:

1. u aktivnom mulju se nalaze samo PAO i samo VFA
2. u aktivnom mulju se nalaze i PAO i GAO s prisutnim VFA i glukozom

„Sustav otpadne vode“ sadrži širok spektar nutrijenata za rast i razvoj mikroorganizama (slika 3.6.). Ondje se ističu VFA i glukoza te orto-P. U prvom slučaju, u anaerobnoj fazi, PAO zbog niže koncentracije fosfata unutar stanice uzima orto-P iz okoliša te ga prevodi u poli-P koji kasnije podliježe hidrolizi u svrhu dobivanja energije potrebne za transport VFA, koja se još dodatno dobiva i iz razgradnje glikogena te iz Krebsovog ciklusa (nastanak ATP). Hidrolizom poli-P ponovno nastaju orto-P koji se otpuštaju iz stanice. Na anaerobnu fazu se nadovezuje anoksična u kojoj PAO rastu te ulaze u anaerobnu gdje se odvija konverzija VFA u PHA (uz ATP), pri čemu se oslobađa energija. Konverzija VFA u PHA regulirana je preko  $O_2$  (slobodan kisik, slobodna molekula) ili  $NO_3^-$  (vezani kisik, nalazi se u spojevima) koji imaju ulogu akceptora elektrona u ovoj reakciji. Energija, koja se oslobađa, potrebna je za razmnožavanje stanica te formaciju glikogena i sintezu poli-P. Kako u aerobnoj fazi razmnožavanjem PAO troše produkte prethodne faze, VFA i

poli-P, to je organizmima potreban njihov nadomještaj, pa tada uzimaju više orto-P iz okoline nego što su ih u prethodnoj fazi otpustili. Aerobna faza završava onda kada je koncentracija fosfata unutar stanica manja od one izvan nje-postignuta je „sitost“ PAO. Tako postignuta ravnoteža očituje se u fazi stagnacije rasta mikroorganizama, nakon koje slijedi lag-faza ili faza odumiranja. Ciklus ponovno započinje onda kada se ravnoteža fosfata unutar i izvan stanice dovede u ono stanje koje je karakteristično za anaerobnu fazu.



Slika 3.6. Izmjena aerobne i anaerobne faze.

U drugom slučaju je razlika u tome što se u „sustavu otpadne vode“ ne nalazi samo VFA već i glukoza te se u „sustavu aktivnog mulja“ dodatno nalaze GAO. Takav slučaj je stvaran slučaj i broj GAO je dominantan u odnosu na PAO. Kako bi se to promijenilo, potrebno je ukloniti glukozu i sva organska onečišćenja kojima se hrane GAO te time povećati udio zastupljenih VFA. GAO nisu sposobni akumulirati fosfate na način na koji to rade PAO. Tek onda kada se takvi uvjeti ispune, proces teče istim smjerom kao u prvom-„idealnom“ slučaju. Važno je i za naglasiti da, kako bi aerobna faza postigla što veću učinkovitost, potrebno je ukloniti nitratne ione koji

su predstavnici vezanog kisika jer su inhibitori su prijenosa fosfata unutar/izvan stanice.<sup>13</sup>

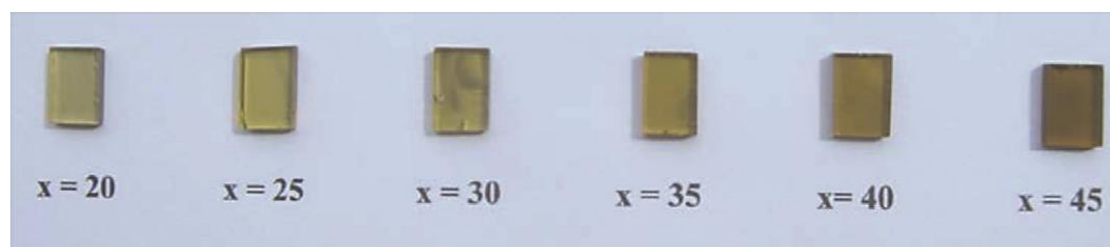
U eksperimentu u kojemu se provodi uklanjanje fosfata uz pomoć *Saccharomyces cerevisiae*, navedeno je da se dodatkom  $Mg^{2+}$  pospješuje prijenos fosfata u stanicu i njihovo vezivanje unutar iste. Razlog tome nije poznat, kao ni mehanizam reakcije, a do ove spoznaje je došlo jer se dodatkom istog iona prilikom korištenja bakterija može objasniti ovaj fenomen.<sup>23</sup>

### 3.3. Primjeri alternativne obrade industrijskog otpada

#### 3.3.1. Građevni otpad u proizvodnji stakla

Velik dio čvrstog otpada nastalog u termoelektranama, petrokemijskoj industriji, industriji ugljena i sl. koristi se nakon obrade u proizvodnji materijala za izgradnju cesta, ali i drugim granama industrije ili kao što je navedeno u ovome primjeru u proizvodnji stakla.<sup>24</sup>

S obzirom da lebdeći pepeo nastao spaljivanjem ugljena sadrži veliku količinu teških metala i silikata (masenog udjela,  $w > 50\%$ ), nije ga moguće koristiti za proizvodnju cementa, već je potrebno pronaći drugi način recikliranja. Zanimljiv primjer tome jest proizvodnja alkalno-borosilikatnog stakla koje najveću primjenu ima u separaciji nuklearnog otpada jer predstavlja zadovoljavajući izvor silikata. Opća formula lebdećeg pepela za proizvodnju alkalno-borosilikatnog stakla jest  $(80-x) B_2O_3:20 Na_2O:xSiO_2$  ( $x=20,25,30,35,40,45$ ).<sup>24</sup>



Slika 3.7. Promjena obojenja stakla za različite koncentracije lebdećeg pepela.

Za potrebe istraživanja, koristio se uzorak lebdećeg pepela iz industrije papira na Tajlandu. Kemijski sastav određen je spektroskopski, pomoću fluorescentnih X-zraka. Glavne komponente lebdećeg pepela jesu silicijev dioksid ( $SiO_2$ ), kalcijev

oksid (CaO), aluminijev oksid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) te željezov (III) oksid (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Masa za proizvodnju stakla sadrži osim lebdećeg pepela i ugljena, natrijev oksid (Na<sub>2</sub>O) te borov trioksid (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) koji su vrlo nestabilni pa dolaze u obliku natrijeva karbonata i borne kiseline. Smjesa se otapa u glinenoj peći, tijekom 3 sata pri 1100 °C, nakon čega se izljeva na čeličnu površinu i podvrgnuta je daljnjem ispitivanju. Lebdeći pepeo se može koristiti kao povoljan izvor silikata te kao aditiv, uz B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i fosforov pentoksid, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Zamjenom borovog trioksida<sup>V</sup>, raste maseni udio lebdećeg pepela, pa s time i molekularna masa samog spoja alkalno-borosilikatnog stakla, što se očituje u intenzitetu obojenja Homogena raspodjela željezovih iona daju karakterističnu boju stakla (slika 3.7.)<sup>24</sup>

### 3.3.2. Fermentacija plinova

Kompanija Lanza Tech koristi otpadne industrijske plinove (tablica 3.1.) u svrhu proizvodnje biogoriva i kemikalija koja su zdravija po okoliš. Danas, iako se obnovljivi izvori uvelike koriste i same tehnologije kojima se prerađuju i distribuiraju potrošačima, vrlo razvijene, zbog jeftinije i brže izvedbe ipak se kao izvori koriste derivati nafte i zemnog plina. Tehnologija koju ova kompanija koristi, zasniva se na pretvorbi ugljikovog dioksida u energetski bogatija goriva i kemikalije. Prednosti ovih procesa su ti što nemaju negativni utjecaj na vodu, hranu, tlo ili ostale segmente okoliša. Ključna stavka procesa jest korištenje mikroorganizama u procesima fermentacije ulazne sirovine u kvalitetan produkt.<sup>6</sup> Osnovna pretpostavka mehanizma fermentacije plinova jesu složene redoks reakcije iz kojih se dobiva acetil koenzim A, koji ima vrlo važnu ulogu u konverziji pojedinih spojeva u svrhu dobivanja potrebnih kemikalija i biogoriva<sup>6</sup>. Ovaj koenzim nastaje iz CO i H<sub>2</sub> koji su nastali Wood Ljungdhalovim procesom<sup>6</sup> ili elektrolizom vode, odnosno ugljikova dioksida, a električna energija dobiva se iz obnovljivih izvora. Ukratko, u Wood Ljungdhalovom procesu mikroorganizmi koriste vodik kao elektron donora, a ugljikov dioksid ima ulogu elektron akceptora. Pri tome iz CO<sub>2</sub> nastaje CO i HCOOH, pri čemu formilna skupina prelazi u metilnu skupinu, veže se s CO i koenzimom A te nastaje acetil koenzim A s ulogom prijenosa ugljikovih atoma u Krebsovom ciklusu iz kojeg se dobivaju alkoholi.<sup>6</sup>

---

<sup>V</sup> u općoj formuli se povećanjem masenog udjela lebdećeg pepela (x) smanjuje maseni udio B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Tablica 3.1 Izvori otpadnih plinova.

<b>Vodik, H<sub>2</sub></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Otpadna biomasa, postrojenja koja koriste klor-alkalne kemikalije, pri spaljivanju u pećima, ugljikovodični otpad</li> </ul>
<b>Ugljikov monoksid, CO</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bojila, kemijska, metalurška industrija, izgaranje goriva, kamionski prijevoz robe</li> </ul>
<b>Ugljikov dioksid, CO<sub>2</sub></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sagorijevanje fosilnih goriva, ugljena, čvrstog otpada, drvenog materijala, produkt kemijskih reakcija</li> </ul>
<b>Sumporovodik, H<sub>2</sub>S</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Otpadne plinske smjese, agrikultura, prehrambena industrija, obrada kože, obrada otpadnih voda, odlagališta</li> </ul>
<b>Metan, CH<sub>4</sub></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Proizvodnja i transport ugljena, obrada ulja i nafte, agrikulturni otpad, spaljivanje industrijskog otpada, rudnici ugljena</li> </ul>

Izlazni plinovi procesa u odnosu na konvencionalnu obradu sirovina za generaciju električne i toplinske energije imaju snižene emisije NO<sub>x</sub> za 40 %, dok su koncentracije lebdećih čestica i ugljikovog dioksida umanjene za 80 %, odnosno 33 % po proizvedenom MJ energije.

Kao dodatnu prednost potrebno je navesti i reciklažu procesne vode koja nije potrebna za navodnjavanje procesa, a koristi se u procesima pranja opreme (fermentatora). Također, cjelokupno postrojenje zauzima vrlo malu zemljišnu površinu te ga je zbog tog moguće instalirati blizu velikih industrijskih postrojenja, koja stvaraju velike količine otpadnih plinova, a nisu ih u mogućnosti u potpunosti obraditi.<sup>6</sup>

### 3.3.3. Fermentacija šećera iz otpadnih voda u svrhu dobivanja biogoriva

Fermentacijom šećera nastaju alkoholi. Kako bi se alkoholi proizveli iz obnovljivih izvora, u što bi se mogao klasificirati i industrijski otpad, potrebno je koristiti proučene mikroorganizme u mješovitim kulturama čime se poboljšava učinkovitost procesa. U izvoru se proučavaju supstrati otpadne vode koji služe kao nutritivni medij iz tvornica obrade celuloze (CEPW)<sup>7</sup> i tvornica obrade šećera (CSFW)<sup>8</sup>.

Otpadne vode ovih postrojenja imaju visoke vrijednosti KPK i BPK<sub>5</sub> jer sadrže visoke koncentracije organske tvari, primjerice ugljikohidrata koji služe kao hrana mikroorganizmima u biološkoj obradi, pri čemu mogu nastati korisni produkti.<sup>7,8</sup>

Prema dobivenim rezultatima, više etanola i butanola nastaje obradom otpadnih voda ovih tvornica, nego direktnom fermentacijom šećera glukoze (tablica 3.2). Iako manje od izvornog procesa, dodatkom pomoćnih nutrijenata, prethodna obrada ili korištenje mješovitih kultura dovode do proizvodnje kvalitetnijih produkata, kao što su biogoriva.<sup>7,8</sup>

Tablica 3.2. Količina nastalih metabolita pri fermentaciji u tvornicama šećera celuloze te direktno glukoze.

Izvor	CEPW	CSFW	Glukoza
<b>Butanol, g/L</b>	0,6	0,3	1,87
<b>Etanol, g/L</b>	0,4	0,3	0,86
<b>Maslačna kiselina, g/L</b>	2,5	0,9	6,47

Naglasak na korištenu vrstu bakterija *Clostridium beijerinckii* je taj što se ne podvrgava ikakvoj predobradi (hidrolizi) ili genetičkom inženjeringu, kao što je slučaj s *Clostridium saccharoperbutylacetonicum*.<sup>8</sup> Unosom dodatnih agenasa ubrzava se biokemijska reakcija pretvorbe tvari, ali se i potencijalno više onečišćuju otpadni tokovi vode te je važno naglasiti da je takav postupak manipuliranja organizmima zahtjevan i skup. Korištenjem bakterija *Clostridium beijerinckii* postignuta je brza pretvorba reaktanata u kompleksan produkt ABE (aceton, butanol i etanol), pri čemu u ovome eksperimentu nastaje vrlo malo acetona. Istraživanje je potvrđeno rezultatima u kojima se *Clostridium beijerinckii* navodi kao kultura koja je primjenjiva za obradu otpadnih voda CSFW i CEPW radi sadržaja odgovarajućih hranjivih tvari. Kao dodatna prednost se navodi i to što se ne koriste ljudske izvori prehrane i time se ne dovode u upit moralna načela.<sup>7,8</sup>

## **3.4. ZAKONODAVSTVO**

### **3.4.1. Zakon o zaštiti okoliša**

Ovim se Zakonom<sup>3</sup> uređuje sve ono što je povezano sa konceptom održivog razvitka u odnosu na okoliš, svi subjekti i dokumenti zaštite okoliša, politički i financijski instrumenti praćenja njegova stanja uz pravovaljan pristup informacijama javnosti te ostale važne stavke koje se tiču zakonodavstva usmjerenog na zaštitu okoliša. S obzirom na temu ovoga rada, izdvojene su neke od najvažnijih stavki, a tiču se navedene tematike. Pod člankom 16. naglašava se načelo „onečišćivač plaća“, što se odnosi na svakoga ponaosob, pri čemu se ističu industrije koje kao predstavnici velikog pritiska po okoliš imaju najveću odgovornost, ne samo za postrojenja, već i za otpad koji stvaraju, jer u konačnici ono može utjecati na širi spektar okoliša. Prema 95. članku ovoga Zakona definirane su obaveze operatera u svrhu cjelovite zaštite od onečišćenja u postrojenju i navodi se da je potrebno poduzeti sve potrebne mjere i aktivnosti radi sprječavanja onečišćenja te voditi računa da se ne uzrokuje znatnije onečišćenje, izbjegavati nastanak otpada i postiže njegova maksimalna uporaba što se isto odnosi i na energiju, dok se po prestanku rada postrojenja moraju poduzeti sve mjere zaštite u svrhu izbjegavanja rizika od onečišćenja okoliša bilo koje vrste. U članku 111. je rečeno kako je Ministarstvo odgovorno za osiguranje sukladnosti zatvaranja postrojenja okolišnom dozvolom, kojoj prethodi temeljno izvješće ukoliko djelatnosti postrojenja uključuju uporabu, proizvodnju ili ispuštanje opasnih tvari. Prestankom svih aktivnosti, operater je dužan provesti procjenu utjecaja na okoliš te ukoliko je utvrđeno znatno onečišćenje neke od sastavnice okoliša, istu je dužan sanirati. Kada se govori o graničnim emisijama propisanim za industrijska postrojenja (čl. 112.), prekoračene se moraju sanirati najbolje raspoloživim tehnikama, uzimajući u obzir da se na taj način ne propisuje poseban postupak nego održavanje vrijednosti u zadanim intervalima. Za analizu podataka o praćenju stanja zaštite okoliša nadležna je Hrvatska agencija za okoliš i prirodu, što obuhvaća sve podatke vezane uz emisije i imisije, dok je u slučaju donošenja odluke o provjeri istih nadležno Ministarstvo.

Upravo ovo pokazuje da je briga za zaštitom okoliša, a koja se indirektno povezuje s industrijskim utjecajima, složen sustav koji nalaže odgovornost svih onih



koji na bilo koji način sudjeluju u stvaranju otpada i njegovoj brizi. Uzimajući u obzir da industrijski otpadni tokovi, uz to što predstavljaju veliki rizik po okoliš, vrijedan su izvor sirovina u uporabi pa ih je potrebno tretirati prema smjernicama propisanim zakonom, direktivama i pravilnicima u smislu najprikladnijeg postupka za okoliš u kojemu se nalazi.

### **3.4.2. Zakon o održivom gospodarenju otpadom**

Ovim se Zakonom<sup>1</sup> propisuje obavezna uporaba otpada u skladu s navedenim odredbama, isključivo s otpadnim vodama. Na ovaj se način propisuje način zbrinjavanja otpada, njegovo prevoženje i obrada odnoseći se na sve kategorije otpada, pa tako i na industrijske otpadne tokove. Zakon se ne odnosi direktno na posebnosti u regulacijama otpadnih tokova već je to doneseno Planom i Strategijom gospodarenja otpadom Republike Hrvatske. Iako se zasniva na rješavanju problema komunalnog otpada, pretpostavlja se da se industrije kao rizični čimbenici, moraju same pobrinuti za vlastiti otpad, a pritom uzeti u obzir propisane smjernice za gospodarenje istim. Otpad nastao u industrijskim procesima i koji je potrebno pravilno zbrinuti navodi se pod pojmom proizvodnog otpada. Prema članku 7. u kojemu se navodi hijerarhija gospodarenja otpadom, u stavci vezanoj za sprječavanje nastanka otpada u industriji, propisuje se osim konvencionalnih mjera zbrinjavanja, poput ulaganja u razvoj i istraživanja čistijih tehnologija ili uključenje u provjerene sustave gospodarenja otpadom (Eco-Management and Audit Scheme, EMAS, i International Organisation for Standardization, ISO), više uključivanje potrošača od kojih i sama industrija ovisi. To se odnosi na provedbu raznih kampanja, promocija predviđenih simbola, ekonomičnijom i praktičnijom ambalažom, ali isto tako i promicanje svijesti o ponovnoj uporabi i/ili uporabi kroz gospodarske i obrazovne aktivnosti.

Gospodarenje otpadom se mora provoditi na najbolji raspoloživi način kojim se neće ugrožavati ljudsko zdravlje ili okoliš (čl.9.) nakon čega se mogu provoditi iduće aktivnosti:

- trgovanje otpadom
- sakupljanje otpada u reciklažnim dvorištima
- skladištenje vlastitog otpada
- energetska uporaba za to predviđeni otpad

Kako se otpad Republike Hrvatske, uključujući i industrijski otpad, uglavnom odlaže na odlagališta ili izvozi u one zemlje koje se aktivno bave obradom otpada, potrebno je navesti da se u niti jednim od zabrana ne spominje stavka o izvozu ili uvozu industrijskog (proizvodnog) otpada, čiji je potencijal daleko viši od komunalnog koji se u većini slučajeva koristi u energetske svrhe.

Prema tome, uviđa se potreba za prepoznavanjem iskoristivosti svih industrijskih otpadnih tokova, s naglaskom na čvrsti otpad i provođenje određenih zakonskih mjera koje se istoga tiču, kako bi se gospodarenje ovakvom vrstom otpada pravilno reguliralo.

### **3.4.3. Zakonodavstvo iz područja zaštite zraka**

Imajući u vidu da su industrije točkasti nepokretni izvori, treba napomenuti da takvi onečišćivači ispuštaju emisije štetnih plinova nastalih u postrojenjima kroz posebno oblikovane ispuste. Kako bi se postigla najveća moguća učinkovitost rada i certificiranost u skladu s postojećim instrumentima održivog razvoja, potrebno je u skladu s zakonima, propisno i na najbolje mogući način obraditi ispušne plinove i omogućiti oporabu istih. Zakonom o zaštiti zraka<sup>25</sup> iznose se, osim potrebnih mjera i aktivnosti te dokumenata vezanih uz očuvanje kvalitete zraka, smanjenje utjecaja na klimatske promjene i sprječavanje oštećenja ozonskog sloja i sl., potrebni planski dokumenti, načini izvještavanja i informiranja te sustav financiranja aktivnosti vezane uz ovu tematiku.

Kako bi se unaprijedila postojeća infrastruktura i procesi vezani uz pročišćavanje, a time i očuvanje zraka, Zakonom se iznosi da se financiraju sljedeće stavke:

- mjere za ublažavanje klimatskih promjena
- korištenje obnovljivih izvora s ciljem iskorištenja istih do 2020. godine
- istraživanje mjera za ublažavanje klimatskih promjena
- ekološki prihvatljivo zbrinjavanje CO<sub>2</sub> (hvatanje i geološko skladištenje)
- istraživanje i razvoj energetske učinkovitosti
- istraživanje i razvoj u području stakleničkih plinova

Svi onečišćivači okoliša, zajedno s industrijom, imaju obavezu biti upisani i podatke o onečišćenju unositi u Registar onečišćivača Europske Unije, Registar

onečišćivača okoliša (za Republiku Hrvatsku) te su svakome od njih, ovisno o količini proizvedenih emisija, dodijeljene kvote emisijskih jedinica s kojima imaju pravo trgovati. Granične vrijednosti emisija nepokretnih izvora<sup>26</sup> propisane su zasebno od ovog Zakona te moraju zadovoljiti sve zahtjeve propisane za to predviđenom Uredbom, a odnose se na emisije graničnih vrijednosti emisija otpadnih plinova, fugitivnih emisija, ukupnih emisija i ostalim zahtjevima Uredbe.

#### **3.4.4. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda**

Shodno navedenom da se u sklopu Zakona o održivom gospodarenju otpadom<sup>1</sup> izuzimaju aktivnosti i mjere vezane uz obradu otpadnih tehnoloških voda i njihovu svojevrsnu uporabu, Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda<sup>27</sup> propisuju se prvenstveno granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama, uvjeti i kriteriji za njihovo ispuštanje u vodene prijamnike uz isto tako propisane uvjete i kriterije što se odnose na njihovo prikupljanje i obradu te metodologiju obrade istih. U Zakonu o vodama iz 2009. godine navodi se da su pod pojmom tehnoloških voda sve one otpadne vode koje nastaju u tehnološkim postupcima i ispuštaju se iz industrijskih objekata za obavljanje bilo kakve gospodarske djelatnosti, osim sanitarnih otpadnih voda i oborinskih onečišćenih voda.

Tehnološke otpadne vode potrebno je, prema Pravilniku (čl.4.) prethodno obraditi čime se postiže sljedeće:

- sprječavanje oštećenja sustava javne odvodnje
- ne utječe se negativno na rad uređaja za pročišćavanje otpadnih voda
- najmanji učinak na okoliš prilikom ispuštanja u javni prijamnik
- adekvatna obrada i zbrinjavanje nastalog mulja
- zdravlje i sigurnost radnika

Daleko najvažnija stavka kojom se prati bilo koje onečišćenje jesu granične vrijednosti emisija, što se povezuje s kapljevitim i plinovitim tokovima otpada. Granične vrijednosti emisija otpadnih voda popisane su tablično, a iz njih će se izdvojiti najvažnije za tematiku ovoga rada. Ovisno o vrsti industrijskog postrojenja i popratnim procesima izdvojene su važnosti graničnih emisija otpadnih voda iz narednih postrojenja i objekata:

- za proizvodnju tekstila
- za proizvodnju drvenjače, vlakana i papira
- za proizvodnju i preradu stakla i mineralnih vagana
- kemijske industrije: organskih i anorganskih kemikalija i proizvoda, mineralnih gnojiva, farmaceutske industrije

Tablica 3.3. Granične vrijednosti za ukupni fosfor pojedinih industrija<sup>26</sup>

Vrsta industrije	Granične vrijednosti za ukupni fosfor, mg/L
Tekstilna industrija	1
Drvno prerađivačka industrija	2
Industrija stakla	2 (jezera)
Kemijska industrija - Proizvodnja organskih kemikalija i proizvoda	1,5
Kemijska industrija - Proizvodnja anorganskih kemikalija i proizvoda	1,5
Kemijska industrija - Proizvodnja mineralnih gnojiva	5
Kemijska industrija - Farmaceutska industrija	1,5

Kako je jedna od važnijih stavki ovoga rada upravo problem fosfata u okolišu, njihovo uklanjanje i potencijal povratka u proizvodni proces, bilo u obliku gnojiva ili biogoriva, u Pravilniku<sup>27</sup> su prikazane propisane granične vrijednosti emisija s naznakom procesa u kojima se koriste (tablica 3.3).

## **4. ZAKLJUČAK**

Na temelju saznanja o industrijskim otpadnim tokovima može se zaključiti sljedeće:

1. Koliko god industrijski tokovi predstavljaju velik rizik po okoliš, industrije s obzirom na politike poslovanja i zakone koji im se nameću, odgovorno upravljaju svojim tokovima.
2. U budućnosti postoji mjesta za razvoj novih tehnologija i postupaka obrade otpada, kao što i sam otpad predstavlja neiskorišteni potencijal u vidu sirovina.
3. U RH mjere upravljanja otpadom nastoje se uskladiti na najbolji mogući način, što proizlazi kao nužan uvjet zadovoljavanja direktiva Europske Unije i protokola kojih je potpisnica.
4. S obzirom da je Hrvatska zemlja velikog prirodnog bogatstva i zbog čega je nadaleko poznata, potrebno je svima onima koji svojim djelovanjem negativno utječu na okoliš, naročito industriji, ukazati na to da je održivi razvoj gospodarstva jedan od bitnih sastavnica očuvanja okoliša.
5. Promičući ekološku svijest, razvija se veliki potencijal u stvaranju novih načina i razvijanja pristupa otklanjanja stvorenih otpadnih tokova, odnosno smanjenja njegovih štetnih utjecaja.
6. Iako industrija u RH nije na razini EU te ne može biti usporediva u vršenju pritiska istog intenziteta na okoliš, potrebno je ulagati u njezin razvoj i poticanje proizvodnje, s čime dolazi i veća odgovornost u potrebi očuvanja okoliša i zadržavanja razvoja u održivim okvirima.

## 5. LITERATURA

1. Zakon o održivom gospodarenju otpadom, Narodne novine, NN 94/2013., 73/2017.
2. Pravilnik o katalogu otpada, Narodne novine, NN 90/2015.
3. Zakon o zaštiti okoliša, NN 80/2013, 75/2015, 12/2018.
4. Ašperger, D., et al, Analitika okoliša, 1. izdanje, HINUS, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2013., Zagreb.
5. Briški F., Zaštita okoliša, 1.izdanje, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Element d.o.o., 2016., Zagreb.
6. Liew, F., E.M. Martin, C. T. Ryan, H. D. Bjorn, Mihalcea, C., Kopke, M., Gas fermentation-A flexible platform for commercial scale production of low carbon fuels and chemicals from waste and renewable feedstocks, *Frontiers in Microbiology*, 7 (2016) 684.
7. Bajpai, P., Management of pulp and paper mill waste, 8. izdanje, Springer, 2015., Patiala.
8. Conwien, J., Boonvithaya, N., Chulaluksananukul, W., Glinwong, C., Direct production of butanol and ethanol from cane sugar factory wastewater by *Clostridium beijerinckii* CG1, *Energy Procedia*, International Conference on Alternative Energy in Developing Countries and Energy Economics, 79 (2015) 556-561.
9. [www.nepis.epa.gov](http://www.nepis.epa.gov) (pristup stranici: siječanj 2018.).
10. Ferreira, I., Pinho, O., Vieira, E., Tavela, J.G., Brewer's *Saccharomyces* yeast biomass: characteristics and potential applications, *Trends in Food Science and Technology*, 21 (2010) 77-84.
11. Nasir, A., Shamin Rahman, S., Mahboob Hossain, Md., Choudhury, N., Isolation of *Saccharomyces cerevisiae* from pineapple and orange and study of metals effectiveness on ethanol production, *European Journal of Microbiology and Immunology*, 7 (2017) 76-91.
12. Abioye, O.P., Afolayan, E.O., Aransiola, S.A., Treatment of pharmaceutical effluent by *Saccharomyces cerevisiae* and *Torulaspota delbrueckii* isolated from spoiled water melon, *Research Journal of Environmental Toxicology*, 9 (2015) 188-195.
13. Hrenović, J., Bakterije odgovorne za biološko uklanjanje fosfata iz otpadnih voda, *Hrvatske vode* 19 (2011) 133-200.
14. <https://www.livescience.com/17948-red-green-blue-yellow-stunning-colors.html> (pristup stranici 13. lipnja 2018.)
15. Filipović, I., Lipanović, S., Opća i anorganska kemija, drugi dio: kemijski elementi i njihovi spojevi, 8. izdanje, Školska knjiga, 1991., Zagreb.
16. Zrnčević, S., Farmaceutici i metode obrade otpadne vode farmaceutske industrije, *Hrvatske vode*, 24 (2016) 119-136.

17. Downing, A., J., The nitrogen:phosphorus relationship in lakes, *Limnology and Oceanography Journal.*, 37 (1992) 936-945.
18. Watanabe, T., Ozaki, N., Iwashita, K., Fujii, T., Iefuji, H., Breeding of wastewater treatment yeast that accumulate high concentrations of phosphorus, *Applied Microbioloy in Biotechnology*, 80 (2008) 331-338.
19. Mishra, B., Mishra, R.S., A study on use of industrial wastes in rural road construction, *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 4 (2015) 10389-10389.
20. Hrvatska gospodarska komora, Republika Hrvatska 2017. , ISSN 1846/9183.
21. [www.haop.hr](http://www.haop.hr) (podaci nisu dostupni na stranici, dobiveni su putem maila od zaposlenih u Agenciji\*) (pristup stranici siječanj 2018.).
22. Phesatcha, T., Tukkeeree, S., Rohrer, J., Determination of total phosphorus in wastewater using Caro's reagent and ion chromatography, *Application Note 254, Thermo-Fisher Scientific Inc.*, 2015.
23. Breus, N. A., Ryazanva, L.P., Suzina, N.E., Kulakovskaya, N.V., Valiakhemtov, A.Ya., Yashin, V.A., Sorokin, V.V., Kulaev, I.S., Accumulation of inorganic phosphates in *Saccharomyces cerevisiae* under nitrogen deprivation: stimulation by magnesium ions and peculiarities of localization, *Microbiology*, 80 (2011) 624-630.
24. Kanjanakul, P., Kaewkhao, J., Insiripong, S., Limsuwan, P., Kedkaew, C., Fabrication of alkali borosilicate glass using fly ash from industrial waste, *Procedia Engineering*, 8 (2011) 75-79.
25. Zakon o zaštiti zraka, NN 130/2010, 47/2014, 61/2017.
26. Uredba o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepretnih izvora, NN 87/2017.
27. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, NN 80/2013, 43/2014, 27/2015, 3/2016.

## **ŽIVOTOPIS**

Lucija Pustahija [REDACTED] Osnovnu školu pohađala je u Kastvu nakon koje je upisala Salezijansku klasičnu gimnaziju u Rijeci. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, studij Ekoinženjerstvo, upisuje 2015. godine. Slobodno vrijeme upotpunjava putovanjima, čitanjem knjiga te učenjem stranih jezika.